

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 MERCURY AND
MERCURY COMPOUNDS

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA
MER MEDITERRANEE PAR LE MERCURE ET
LES COMPOSES MERCURIELS

MAP Technical Reports Series No. 18

In cooperation with:



WORLD HEALTH ORGANISATION

UNEP

Athens, 1987

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 and WHO concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers or 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 et de l'OMS aucune prise de position quant au statut juridique des pays, 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: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987.

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

PNUE/PAM: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. No. 18 de la Série des rapports techniques du PAM, PNUE, Athènes, 1987.

This volume is the eighteenth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Report Series.

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

Ce volume constitue le dix-huitième 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 and its related protocols (also known as Barcelona Convention) 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 the protocols;
- indicators and evaluation of the effectiveness of the pollution prevention measures taken under the Convention and the protocols;
- scientific information which may lead to eventual revisions and amendments of the relevant provisions of the Convention and the protocols and for the formulation of additional protocols;
- information which could be used in formulating environmentally sound national, bilateral and multilateral management decisions essential for the continuous socio-economic development of the Mediterranean region on a sustainable basis.

The Contracting Parties to the LBS protocol, which entered into force in 1983, agreed to take all appropriate measures to prevent, abate, combat and control pollution of the Mediterranean Sea Area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories.

According to article 5 of the Protocol, the Parties undertake to eliminate pollution from land-based sources by the following substances which are listed in Annex I to the Protocol:

- organohalogen compounds
- organophosphorus compounds
- organotin compounds
- mercury and mercury compounds
- cadmium and cadmium compounds
- used lubricating oils
- persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension
- carcinogenic, teratogenic or mutagenic substances
- radioactive substances

For the achievement of the above goal, the Meeting of Experts for the Technical Implementation of the LBS Protocol (December, 1985) proposed that prior to recommending specific measures to the Parties, an "assessment document" should be prepared, during the 1986-1989 period, for each one of the group of substances listed above. According to the proposal, which was adopted by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention (September, 1987) such 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 mercury and mercury compounds, the first in a row of such documents, was prepared by the Co-ordinating Unit for the Mediterranean Action Plan, in close co-operation with FAO and WHO and was presented to the Fifth Meeting of the Working Group for Scientific and Technical Co-operation for MED POL (Athens, 6-10 April 1987) as document UNEP/WG.160/8. Based on this assessment document, a set of recommendations on mercury discharges were adopted by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution and its related Protocols (Athens, 7-11 September 1987).

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 avec les protocoles y relatifs (connue également comme Convention de Barcelone) 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.

Les Parties contractantes au protocole relatif à la pollution d'origine tellurique, qui est entré en vigueur en 1983, sont convenues de prendre toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution de la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

Conformément à l'article 5 du protocole, les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique par les substances énumérées à l'annexe I au dit protocole:

- composés organohalogénés
- composés organophosphorés
- composés organostanniques
- mercure et composés du mercure
- cadmium et composés du cadmium
- huiles lubrifiantes usées
- matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension
- substances cancérigènes, tératogènes ou mutagènes
- substances radioactives

Pour atteindre le but précité, la Réunion d'experts sur l'application technique du protocole relatif à la pollution d'origine tellurique (décembre 1985) a proposé que, avant de recommander des mesures spécifiques aux Parties, il soit établi, au cours de la période 1986-1989, un "document d'évaluation" pour chacun des groupes de substances énumérés plus haut. Selon cette proposition qui a été adoptée par la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (septembre 1987), des évaluations de ce type devraient comporter notamment des chapitres concernant:

- les sources, points d'entrée et quantités des polluants pour les rejets industriels, municipaux et autres effectués dans la mer Méditerranée;
- les niveaux de la pollution;
- les mesures juridiques, administratives et techniques existant au niveau national et international.

Le présent document consacré à l'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels, le premier d'une série de documents de cet ordre, a été rédigé par l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée, en étroite coopération avec la FAO et l'OMS, et il a été présenté à la Cinquième réunion du groupe de travail sur la coopération scientifique et technique pour le MED POL (Athènes, 6-10 avril 1987) sous la cote UNEP/WG.160/8. Se fondant sur ce document d'évaluation, une série de recommandations sur les rejets de mercure ont été adoptées par la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs (Athènes, 7-11 septembre 1987).

Table of Contents/Table des matières

<u>First part - English version</u>	<u>Page No</u>
I. ASSESSMENT OF MERCURY POLLUTION	
1. General facts on mercury and mercury compounds relevant to the marine environment and human health	5
2. Sources and inputs into the Mediterranean	7
2.1 Natural sources and their geographical distribution	7
2.2 Anthropogenic sources and their geographical distribution	12
3. Levels in the Mediterranean.	14
3.1 Data quality and intercalibration	14
3.2 Air	14
3.3 Sea water	17
3.4 Sediments	23
3.5 Biota	31
3.6 Organic mercury	62
3.7 Mercury/selenium relationship	63
3.8 Levels in ecosystems under the influence of natural mercury sources	68
3.9 Influences of releases from chloralkali and other industrial plants on the mercury concentrations in the marine environment.	78
4. Elements of the biogeochemical cycle of mercury	92
4.1 Transformation of mercury species	92
4.2 Uptake and release of mercury species by biota	100
4.3 Biogeochemical cycles	103
5. Effects of inorganic and organic mercury species on marine organisms and ecosystems	106
5.1 Phyto- and zooplankton	107
5.2 Macrophytes	107
5.3 Bacteria	107
5.4 Crustaceans	108
5.5 Molluscs	108
5.6 Fish	109
5.7 Marine mammals	110
5.8 Enclosed pelagic ecosystems	110

	<u>Page No</u>
6. Human exposure	111
6.1 Toxicokinetic properties and doses causing health effects	111
6.2 Marine food consumption patterns	112
6.3 Direct and indirect mercury intake through seafood	116
6.4 Mercury intake through food of non-marine origin	120
7. Risk assessment of mercury	121
7.1 Risk to marine biota	121
7.2 Risk to humans	122
8. Conclusions on the mercury assessment	124
II. CONTROL MEASURES	
9. Existing international and national controls and measures to prevent mercury pollution	129
9.1 Existing national provisions	129
9.2 Existing international provisions	132
10. Scientific rationale for establishing common control measures in the Mediterranean region	140
10.1 Scientific rationale for establishing intake restrictions and legal limits in seafood for the protection of human health	140
10.2 Scientific rationale for control measures to prevent risks to marine organisms and ecosystems	141
11. References	144
11.1 References cited	144
11.2 Other references considered	165

Deuxième partie - Version française

I. EVALUATION DE LA POLLUTION MERCURIELLE

1.	Données générales sur le mercure et les composés mercuriels ayant trait au milieu marin et à la santé humaine	173
2.	Sources et apports dans la Méditerranée	175
2.1	Les sources naturelles et leur répartition géographique	175
2.2	Les sources anthropogènes et leur répartition géographique	180
3.	Niveaux de mercure en Méditerranée	183
3.1	Qualité des données et inter-étalonnage	183
3.2	Air	184
3.3	Eau de mer	187
3.4	Sédiments	193
3.5	Biotés	201
3.6	Mercure organique	235
3.7	Relation mercure/sélénium	236
3.8	Niveaux enregistrés dans les écosystèmes soumis à l'influence de sources naturelles de mercure	242
3.9	Effets des émissions d'usine de chlore et de soude et d'autres installations industrielles sur les concentrations de mercure dans le milieu marin	253
4.	Eléments du cycle biogéochimique du mercure	267
4.1	Transformation des formes physico-chimiques de mercure	267
4.2	Fixation et libération de formes de mercure par les biotes	276
4.3	Cycles biogéochimiques	279
5.	Effets des formes de mercure inorganique et organique sur les organismes et les écosystèmes marins	283
5.1	Phytoplancton et zooplancton	284
5.2	Macrophytes	284
5.3	Bactéries	285
5.4	Crustacés	285

	<u>Page No</u>
5.5 Mollusques	286
5.6 Poissons	286
5.7 Mammifères marins	288
5.8 Ecosystèmes pélagiques clos	288
6. Exposition humaine	289
6.1 Propriétés toxicocinétiques et doses occasionnant des effets sur la santé	289
6.2 Profils de consommation des produits de la mer	290
6.3 Apport direct et indirect de mercure par les produits de la mer	295
6.4 Apport de mercure par les aliments d'une origine autre que marine	299
7. Evaluation du risque imputable au mercure	300
7.1 Risque pour les biotes marins	300
7.2 Risque pour l'homme	301
8. Conclusions sur l'évaluation du mercure	303
II. MESURES ANTIPOLLUTION	
9. Mesures et contrôles existant au niveau national et international afin de prévenir la pollution mercurielle	308
9.1 Dispositions nationales existantes	308
9.2 Dispositions internationales existantes	311
10. Justification scientifique de l'adoption de mesures antipollution communes dans la région méditerranéenne	320
10.1 Justification scientifique de l'instauration de restrictions de l'apport et de limites légales applicables aux produits de la mer en vue de protéger la santé humaine	320
10.2 Justification scientifique de l'instauration de mesures anti-pollution afin de prévenir les risques pour les organismes et les écosystèmes marins	321
11. Références	324
11.1 Références citées	324
11.2 Autres références prises en considération	345

ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE MEDITERRANEAN SEA
BY MERCURY AND MERCURY COMPOUNDS

With the present document an effort is made to summarize all available information on mercury pollution in the Mediterranean sea area.

Eventhough a lot of information has been accumulated there are still some gaps in our knowledge which require further work. Among them are the lack of reliable data on inputs, the analytical uncertainty of the measurements especially in seawater and the methylation of inorganic mercury.

Chapter I, which deals with the assessment of the state of pollution, provides information on the inputs in the Mediterranean and describes the nature and distribution of natural and anthropogenic sources. It also reviews the available data on levels in the various compartments of the environment (seawater, sediments, biota, etc), giving emphasis on those for marine organisms. In addition, it describes various processes taking place such as methylation of inorganic mercury, uptake and release of mercury, mercury/selenium relationship, etc. It also provides information on areas influenced by mercury sources. The chapter is concluded by the effects of mercury on marine organisms and communities as well as man.

Chapter II includes information on existing national and international controls and measures for the prevention of pollution by mercury and outlines the scientific rationale for the establishment of environmental quality criteria and controls and measures.

I. ASSESSMENT OF MERCURY POLLUTION

1. General facts on mercury and mercury compounds relevant to the marine environment and human health

Mercury, atomic weight 200.61, belongs to group IIB of the Periodic Table together with zinc and cadmium. Air in equilibrium with metallic mercury contains 5.5 mg Hg m^{-3} at 10°C and $13.2 \text{ mg Hg m}^{-3}$ at 20°C . Such high levels are never found in the atmosphere and, therefore, mercury in droplet form cannot occur in the environment (Matheson, 1979). Under equilibrium conditions the air over inorganic mercury salts can reach considerable concentrations. At equilibrium, mercuric sulphide reaches 100 ng Hg m^{-3} in dry air and $5000 \text{ ng Hg m}^{-3}$ when the relative humidity is close to 100%. Over mercuric oxide, dry air contains $2000 \text{ ng Hg m}^{-3}$, and over methyl mercury chloride solutions (0.04 to 0.08%) the air concentrations range from 140,000 to 900,000 ng Hg m^{-3} (Matheson, 1979).

Knowledge of the chemical forms or species of inorganic mercury in natural waters is largely due to thermodynamic calculations which predict that in practical terms mercury (I) does not exist. Redox conditions determine the valency state. Mercuric (Hg(II)) species will predominate in well-aerated, oxygen-containing waters ($E_h \sim 0.5 \text{ V}$). Hg^0 will be the main species under mildly oxidizing or reducing conditions, unless hydrosulfide or sulfide complexes of Hg(II) are stabilized by the presence of sulfide (Benes and Havlik, 1979). In sulfidic marine waters, in interstitial water of sediments and in waste waters, sulfidic complexes are to be expected. Mercury (II)sulphide, cinnabar, has a very low solubility (solubility product: 10^{-53} M , Hg(II) forms covalent bonds and is strongly coordinated with -SH ligands of biological molecules, especially proteins.

The emphasis on methyl mercury (MeHg) in the biogeochemical cycle has most probably distracted the attention from the fact that dissolved methyl mercury is not the dominant form of organic mercury in natural waters. CH_3Hg^+ occurs in aqueous solutions as an aquo complex $\text{CH}_3\text{-Hg-OH}_2^+$ with a covalent bond between mercury and oxygen. The cation behaves as a soft acid and has a strong preference for the addition of only one ligand. CH_3Hg^+ undergoes rapid coordination reactions with sulphur, phosphorus, oxygen, nitrogen, halogens, and carbon. The rate of the formation of Cl^- , Br^- , and OH^- complexes is extremely fast and is diffusion-controlled (Stumm and Morgan, 1981). Methyl mercury, like Hg(II) , forms strong bonds with sulfur, and it is very likely that all MeHg in biota is bound to the sulfhydryl groups of proteins. The organomercury-sulfide bond is, however, much less stable than the Hg-S bond and can be easily cleaved in acid solutions of pH 1. This is used to liberate methyl mercury from biological tissues prior to its analytical determination.

The CH_3Hg^+ unit itself is kinetically remarkably inert toward decomposition. Therefore, methyl mercury compounds once formed are not readily demethylated. The neutral species formed with CH_3Hg^+ are hydrophilic and lipophilic; thus they can readily pass through biological and non-biological boundaries. This, together with their broad tendency to form stable complexes quickly and the robustness of the CH_3Hg^+ unit characterizes some of the toxicological properties of methyl mercury (Stumm and Morgan, 1981).

The schemes proposed for the biogeochemical cycle of mercury show the dissolved inorganic and organic mercury as ions but in the actual environment the mercury species are associated with various ligands. In fact, Andren and Harriss (1975) observed that the dissolved mercury is associated with dissolved organic matter in water samples from the Mississippi Delta and the Florida Everglades. 46 to 82% of the total dissolved mercury was associated with fulvic matter type ligands of a molecular size fraction of less than 500 and about 8 to 16% was associated with four greater molecular size fractions. In less saline water (Salinity: $S = 4$) of the Everglades, with a higher load of dissolved organic matter, 38% of the dissolved mercury was associated with molecular size fraction of less than 500. Also Wallace (1982) found that 4 to 50% of the total mercury in coastal seawater were associated with surface-active dissolved or colloidal organic matter isolated from the water column of a controlled experimental system. More recently Suzuki and Sugimura (1985) found that the mercury in seawater was associated with organic matter of a molecular size of 9000.

2. Sources and inputs into the Mediterranean

The mercury concentrations in various compartments of the Mediterranean are derived both from natural and anthropogenic sources. Both sources have not been covered comprehensively because only few sources have received scientific attention and others have been detected during surveys, which however, do not cover the entire Mediterranean but only certain parts. The data available are, therefore, only partial and their identification depend on more sporadic observations than systematic surveys. French rivers in the Rhone basin had water concentrations ranging from $<1 \text{ ug Hg l}^{-1}$ to 4 ug Hg l^{-1} (Agence de Bassin Rhone, 1983).

2.1 Natural sources and their geographical distribution

Natural sources are mercury ores, soils, degassing of the earth's crust and the oceans, and emissions from volcanoes.

Mercury occurs naturally in the environment and is concentrated in geographic belts. Mercury deposits belong to one of the two Tertiary or Quaternary orogenic and volcanic belts: the Circumpacific and the Mediterranean-Himalayan belt (Fig.1). A more detailed figure of past and present mines of the Mediterranean shows the wide distribution of mercury in the Mediterranean basin (Fig.2). Published detailed surveys are rare but no doubt the mining companies possess extensive data from the prospecting for possible mercury mining sites. In addition, mercury concentrations higher than background, but too low for mining, may occur in many parts of the Mediterranean. Although a systematic survey of mercury levels in the Mediterranean has not been carried out, it is estimated that 65% of the world's mercury resources are located in the Mediterranean basin which occupies only 1% of the earth's surface (Table I).

A rough comparison of the watershed of the Mediterranean basin (Fig.3) and the locations of the mining areas (representing the mercury anomalies) shows that only the Almaden in Spain does not drain into the Mediterranean and the Konya in Turkey only partially (Fig.11). Their great influence on the mercury levels in sediments and biota for two areas (Mt. Amiata and Idrija) is discussed (section 3.8). For the other areas no data are as yet available, but an influence on the mercury concentrations in the adjacent marine environment can be foreseen and sediment concentrations should be checked.

The high volatility of many mercury species suggests that the atmospheric pathway is important in the biogeochemical cycle of mercury. Unfortunately no degassing rates over land or sea have been determined in the Mediterranean basin, and, therefore, to obtain at least some idea of the phenomenon, data from non-Mediterranean regions must be considered.

The major natural sources of atmospheric mercury are land and ocean degassing. Although a precise quantification is difficult, the following global values have been suggested by Matheson (1979): land degassing 17,800 t/year, open ocean degassing 7,600 t/year, coastal water degassing 1,400 t/year and volcanic activity 20 t/year. This estimate of emissions totals 26,820 t/year, which is higher than the 18,500 t/year quoted by Miller and Buchanan (1979). There is obviously considerable uncertainty attached to these estimates, particularly in accounting for recycling and in extrapolating to the global totals.

McCarthy et al. (1969) considered that mercury levels in soil concentrations were less important for the degassing rates than in the

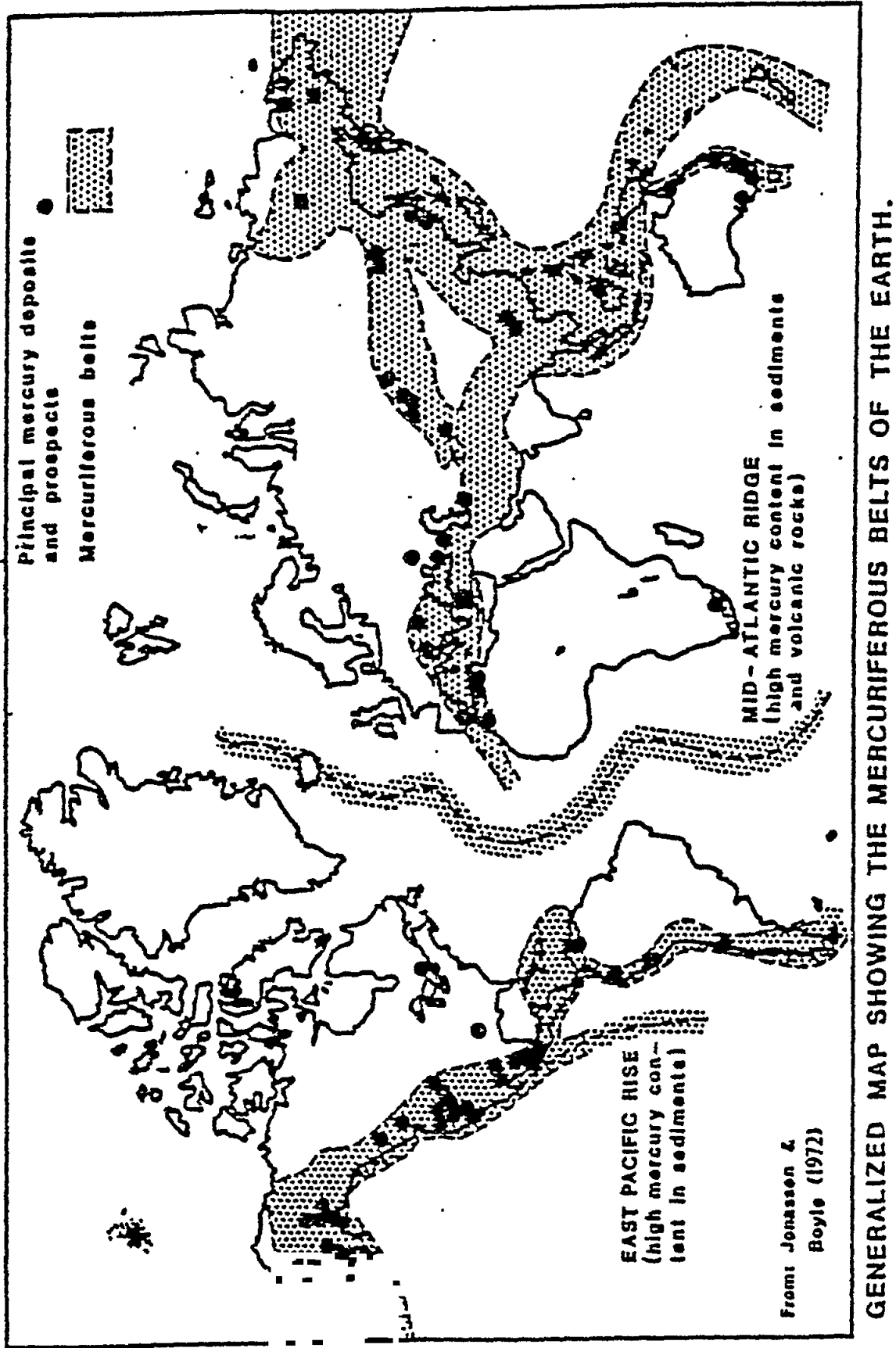


Figure 1. The mercuriferous belts of the earth (Australian Working Group, 1980).

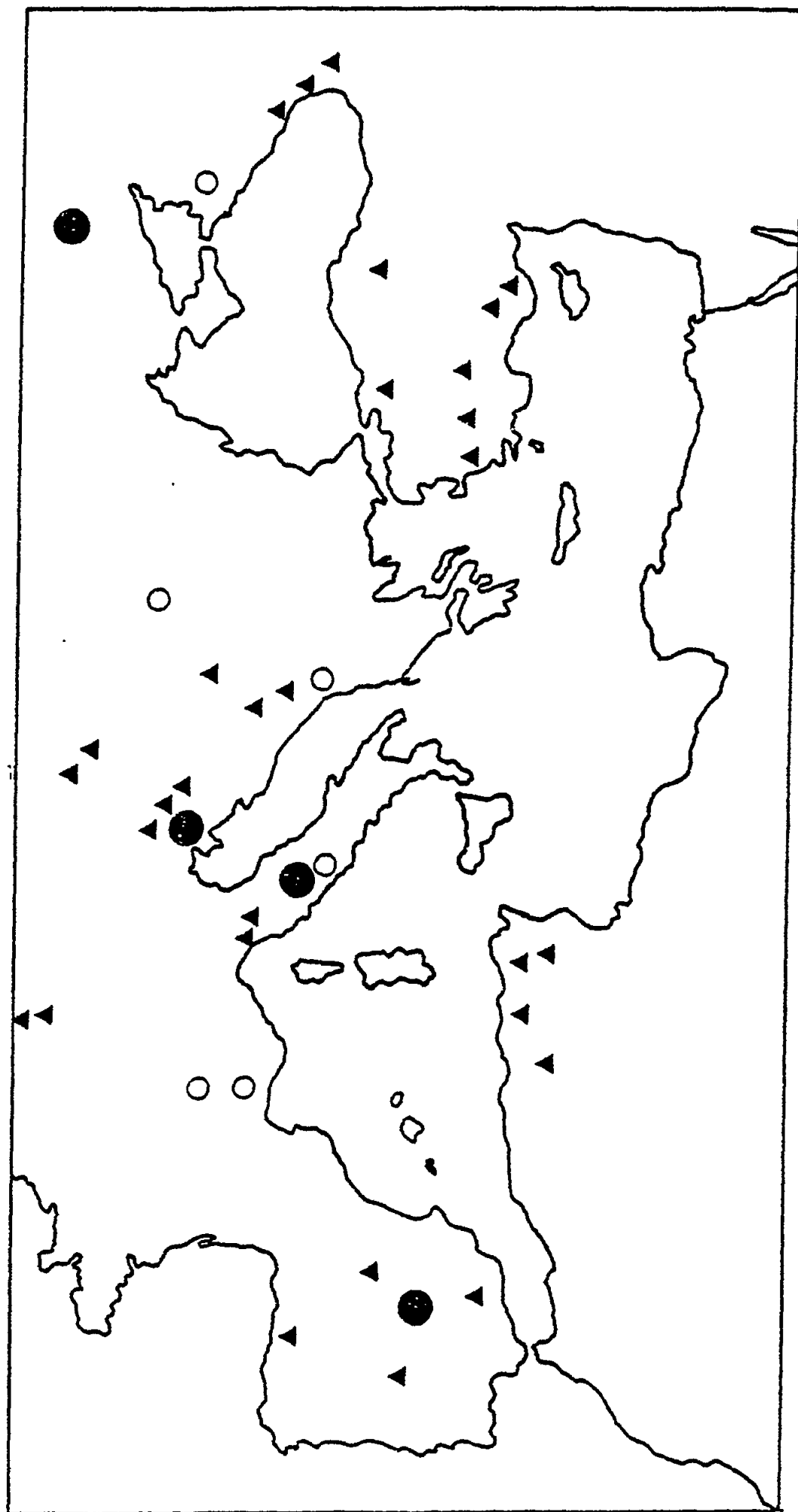


Figure 2. Locations of active and inactive mercury mines in the Mediterranean (courtesy Mt. Amiata Mining Company).

- very productive mines
- ▲ previously productive mines
- presence of mercury

Table I
Reasonable assured mercury resources and yearly
production of mercury in 1975
(Bernhard and Renzoni, 1977)

	Production (metric tons)	Reserves (tons)	ore grades (in %)
<u>Mediterranean:</u>			
Spain	1,622	87,000	1 -2
Italy	1,048 (*)	21,000	0.5-0.8
Yugoslavia	584	20,000	0.2-0.9
Algeria	458	?	?
Turkey	300	?	?
Tunisia	?	?	?
	> 4,012	> 128,000	
Total world	8,585	215,000	
<u>Mediterranean</u>			
in % of world	47	65	

(*) the Italian production was discontinued in 1978 because mining is no longer profitable.

underlying mineral deposits. He found degassing rates ranging from 0.64 ug Hg m⁻² day⁻¹ in areas without underlying mineral deposits to about 42 ug Hg m⁻² day⁻¹ over cinnabar veins. The author determined the mercury increase in oceanic air moving over 100 km of land and estimated the degassing rate of the soil around San Francisco to be about 4 ug Hg m⁻² day⁻¹. Considering that this soil contained about 5 times more mercury than the average soil the degassing rate for the US continent was estimated at 0.8 ug Hg m⁻² day⁻¹. Later this estimate was lowered to 0.3 ug m⁻² day⁻¹ (US EPA, 1975).

The natural mantle degassing processes emit elemental mercury vapour for the greater part. Methyl mercury is thought to have mainly biological origin (section 4.1).

Mercury emitted from volcanoes is a special source. Investigating with INAA (instrumental nuclear activation analysis) the emission of atmospheric particulate matter collected on Whatman 41 filter paper from the Etna, Buat-Menard and Arnold (1978) found a geometric mean of 0.25 ug Hg-T m⁻³ for three samples in the main plume (about 5 °C) and a geometric mean of 0.5 ug Hg-T m⁻³ in three samples taken from hot vents (greater than 300 °C).

Lindqvist et al. (1984) estimated that the total global deposition of mercury lies between 4 and 30 ug Hg-T km⁻² year⁻¹. Buat-Menard and Arnold (1978) and Arnold et al. (1983) made estimates for the Western Mediterranean: 50 ug Hg-T m⁻² year⁻¹ (flux of particle deposition: 1 cm sec⁻¹). According to these authors the higher values from the Mediterranean are mainly due to higher introduction in the atmosphere from the industrial sources of Western Europe and, to a lesser extent, inputs into the atmosphere from

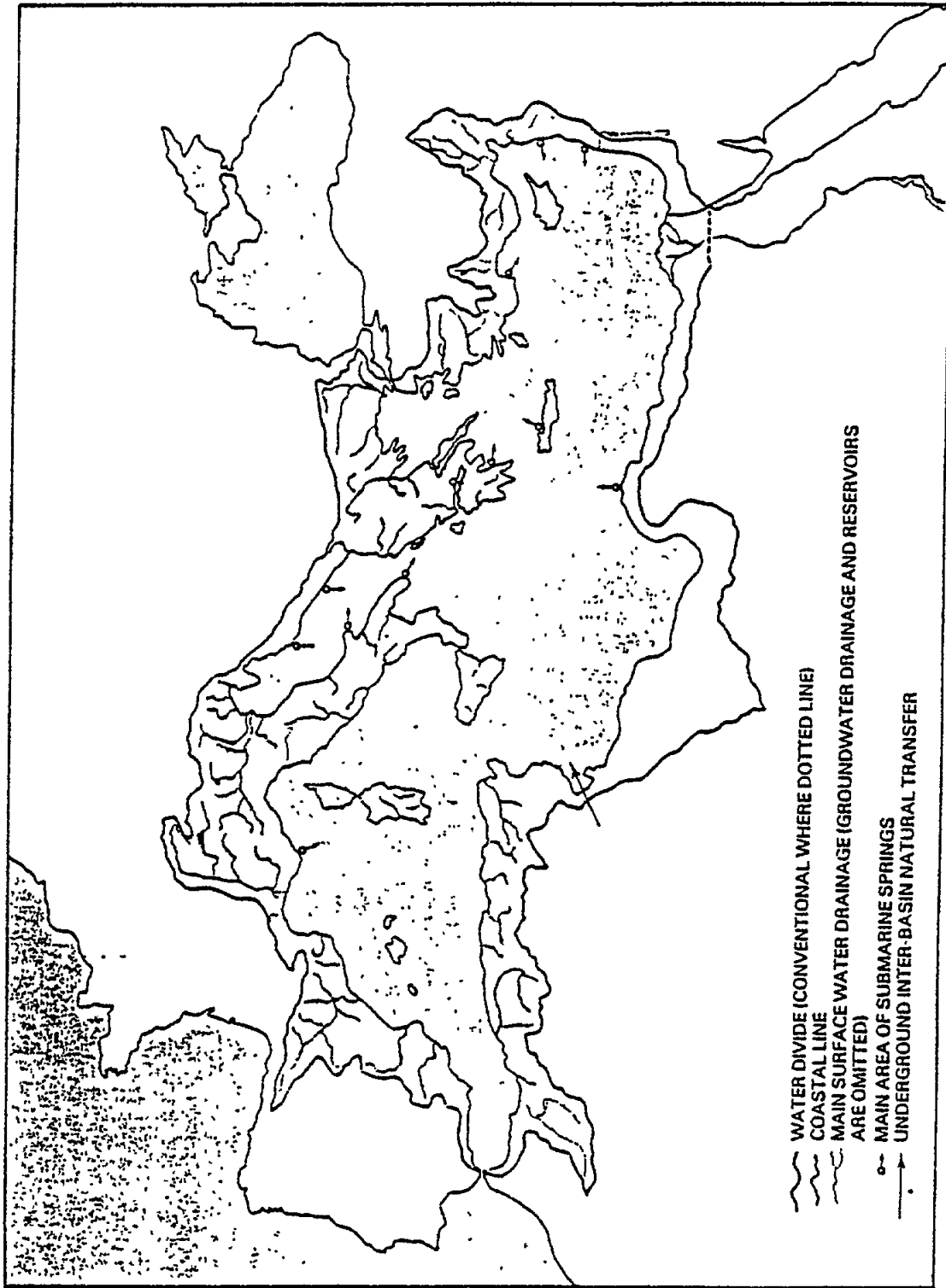


Figure 3. Conventional watershed of the Mediterranean (Ambroggi, 1977). The freshwater drainage area is about 1.8 million km² including only 30,000 km² of the Nile delta out of the 2.7 million km² of the Nile River basin.

volcanic activities. The possible higher degassing rates from the westerly situated geochemical anomalies (Almaden and surroundings) have not been considered by these authors.

The data on mercury levels in air over land and sea (section 3.2) are consistent with the hypothesis that the major source of atmospheric mercury is continental (Fitzgerald et al., 1983). The mercury is principally emitted into the air in the gas phase and probably mainly as elemental mercury and organo-mercury species, but perhaps also in other forms. Anthropogenic but also natural sources can considerably modify the relative abundance of different species, especially on a local scale. Over open ocean areas the air contains mainly inorganic mercury which most probably is mainly Hg^0 . The particulate fraction is about 100 to 1000 times smaller than the gaseous mercury and lies in the range of 0.4 to 2 pg $Hg\ m^{-3}$.

Finally, it should be noted that Ferrara et al. (1982) concluded from their observations on mercury concentrations in air and rainwater that the Mt. Amiata mercury anomaly has only a very limited influence on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean (section 3.2). Clearly, more data are needed to enable us to estimate the contribution of natural degassing fluxes and industrial inputs.

2.2 Nature and geographic distribution of anthropogenic sources

Anthropogenic sources are numerous and have been reviewed by Nriagu (1979). The mining activities in the Mediterranean countries are shown in Table I. In 1970, Italy exported 35% of its production, Spain 95% and Yugoslavia 90% (Nriagu, 1979) showing that the mercury is not necessarily dispersed in the country of production.

Mining wastes originate in the various mining areas (Fig.2) and the high mercury concentrations in some of the rivers in the Mt. Amiata area and in the Isonzo are caused by the discharge of these wastes. The high mercury levels in sediments in rivers not serving directly the mining outfalls must, however, be due to natural weathering processes.

The main anthropogenic sources of importance for the marine environment are:

- a) river runoff carrying anthropogenic wastes discharge into the river system,
- b) waste discharges directly into the marine environment, either as discharges as liquid effluents or through dumping (e.g. solid wastes, sewage sludge), and
- c) atmospheric inputs of anthropogenic origin

In the framework of MED POL-Phase I, an assessment of the total pollution inputs from land-based sources was attempted (project MED POL X, UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984) which included also very approximate estimates on the mercury input from various sources (Table II). It must be pointed out however, that in many cases it was necessary, because of lack of data, to make extrapolations based on a very small and unevenly distributed data base. Therefore, the estimates may not even be correct in their orders of magnitude. More data are urgently needed and since it has been shown that even large anthropogenic sources have only a limited influence (section 3.9), future data should be presented on a local basis rather than for the whole Mediterranean or large areas. MED POL X is now repeated to collect more recent and accurate data.

Examples of anthropogenic releases from chlor-alkali plants, petrochemical plants and from sewage outfalls which raised sediment concentrations are discussed in section 3.4 and 3.9. Chlor-alkali plants have been studied in Italy, Yugoslavia, Israel and Egypt. Details on some discharges are discussed in section 3.9. Similar sources exist certainly in other areas and especially all major sewage outfalls are potential sources for mercury. The sewage outfall of Naples at Cuma, where no mercury build-up in the adjacent sediment was observed, can be considered an exception. Sewage sludge can contain high amounts of mercury (5 to 30 mg Hg-T kg⁻¹ DW) with low amounts of methyl mercury; less than 1% (Van Faassen, 1975). The dumping of these sludges can, therefore, be easily responsible for high mercury levels in coastal sediments for which no apparent land-based source can be held responsible.

Atmospheric emissions from anthropogenic sources are less than those from natural sources; reported ratios vary between 1 to 4 and 1 to 30 (Miller and Buchanan, 1979). However, on a local basis anthropogenic emissions can certainly be of considerably greater significance than natural emissions (see Lindqvist *et al.*, 1984).

The contribution of anthropogenic atmospheric inputs into the Western Mediterranean are discussed in section 2.1 and examples of atmospheric emissions in section 3.2.

Table II
Estimates on inputs of mercury in the Mediterranean
(UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984)

Region	Originating in coastal zones				carried by		total t/year
	domestic		industrial		rivers		
	t/year	% total	t/year	% total	t/year	% total	
I	0.04	2	0.6	24	1.8	74	2.5
II	0.28	1	2.7	8	30	91	33
III	0.04	1	0.2	7	2.5	92	2.7
IV	0.12	1	1.1	10	9.5	89	10.7
V	0.08	>0	0.5	1	40	99	41
VI	0.03	>0	0.16	2	9.6	98	9.8
VII	0.03	2	0.16	9	1.5	88	1.7
VIII	0.05	>0	0.2	2	14	98	14.3
IX	0.01	>0	0.05	1	7	99	7.1
X	0.07	1	1.2	17	5.6	82	6.9
Total	0.75	0.6	6.87	5.4	121.5*	94	129.7

* in this amount 32 metric tons were considered as "background"
The Mediterranean regions are shown in Fig.11

3. Levels in the Mediterranean

3.1 Data quality and intercalibration

One of the major problems encountered in the determination of mercury levels in air, sea water, sediment and biota is the uncertainty in the accuracy and precision of chemical measurements (quality control). While the uncertainty of precision can be overcome by analysing an adequate number of subsamples of the original sample, the determination of accuracy presents a formidable problem, especially since it is not sufficient to determine accurately the total amounts of mercury in samples of various matrices but, more important, the exact amount of different key species of mercury.

Recognizing that insufficient analytical quality control may jeopardize the success of the MED POL projects, FAO/UNEP accepted the recommendation of the 1975 Expert Consultation to sponsor an analytical quality control programme (MED POL XI "Intercalibration of analytical techniques and common maintenance service") in collaboration with the IAEA's International Laboratory for Marine Radioactivity at Monaco (FAO/UNEP, 1975). ILMR prepares and distributes sediment samples and samples prepared from various marine organisms for intercalibration exercises (e.g Fukai et al. 1978; IAEA, 1978, 1985). Certified reference standards (US National Bureau of Standards (NBS)) and reference samples from the European Economic Community (EEC) were also used by workers from the Mediterranean area. Unfortunately, no standard or reference material exists for methyl mercury. Also there are no intercalibration standards which could be used for mercury analysis at the low levels found in sea water, rainwater and air. The two Canadian sea-water references (Marine Analytical Chemistry Standards Programme, National Research Council of Canada, Ottawa) do not report data for mercury. This is regrettable since, due to the extremely low mercury concentrations in sea water, rainwater and air, the uncertainty of the data available is very high (see also discussion in section 3.3).

Intercalibration has two important aspects: participation increases the confidence in the analytical data published and it also improves the analytical technique used, since very often errors in the analytical procedures can only be detected through a participation in an intercalibration or a comparison with a certified standard. Topping (1983) describes the experiences gained during several intercalibration exercises in the framework of the ICES monitoring programmes. The distribution of standard metal solutions revealed that some analysts used wrong working standards. Adjusting for these differences in standards reduced the range of submitted means of the intercalibration samples. Comparing the range of means submitted by laboratories which had participated in the first three exercises showed a decrease of the interlaboratory coefficient of variation (CV) from 35 to 5%. Lower levels of mercury in the two samples of the fourth intercalibration again increased, however, the CV to 33 and 50%. The International Laboratory of Marine Radioactivity (Monaco) distributed several biological intercalibrations samples in the framework of the MED POL programme. The CV in the different matrices ranged from 4 to 40% (Fukai et al., 1978; IAEA, 1978, 1980, 1985).

3.2 Air

When evaluating mercury concentrations in air, the different behaviour of the various mercury species must be taken into consideration. Although soluble and particulate mercury usually account for less than 1% of the total mercury (Fitzgerald et al., 1983) these two mercury species are mainly

responsible for the transport of mercury from the atmosphere to the earth's surface. Particles are easily washed out by rain or - to a lesser extent - scavenged by dry deposition. Often reference is made to "marine aerosol". This term is defined by Buat-Menard (1983) as: a variable mixture of all classes of particles (0.1 μm to 50 μm in diameter) found in the marine atmosphere consisting of modified marine and continental source materials.

The number of mercury determinations in Mediterranean air are limited and come mostly from Tuscany and the Ligurian coast. Breder et al. (1983) and Breder and Flucht (1984) (a smaller subset of the same data are also mentioned in Ferrara et al., 1983) compare mercury concentrations in air taken at ground level and on board a zeppelin a few hundred metres above the ground from different locations in Italy (Table III). They collected the mercury present in air on small-diameter gold wire eliminating particulate matter with a 0.45 μm pore size filter. The "gaseous Hg" determined by these authors is, therefore, operationally defined. This procedure has shown good collecting efficiency for non-particulate mercury species such as gaseous elemental mercury, methyl mercury, dimethyl mercury, and mercuric chloride (Braman and Johnson, 1974; Seiler et al., 1980).

From Table III it is evident that near the Tuscan coast the air has lower mercury concentrations than in rural areas in Tuscany and much lower levels are observed in "normal rural areas" than in the rural areas of the Monte Amiata Hg anomaly. Examples of more detailed measurements are given in Breder and Flucht (1984). Anthropogenic influences are shown in urban areas and near the Solvay chlor-alkali plant. The extremely high value of 1244 ng Hg m^{-3} observed over Genoa during the 1980 airship cruise could not be confirmed either on the ground or during the 1981 cruise (Breder and Flucht 1984). The levels determined on 12 to 14 October 1980 over the sites from Diano Marina to Genoa were repeated on 15 October 1980 during rain. This reduced the mean levels from 3.7 ng Hg m^{-3} to 2.4 ng Hg m^{-3} . In Table III the overall mean is given, but it was not possible to reconstruct the data, so, where possible, the means of Table III were calculated from the data given by Breder and Flucht (1984). The other means were cited directly from Breder and Flucht (1984). Breder et al. (1983) found, however, that the high levels of the Solvay plant were very localized. Background levels were already restored 4 to 5 km from the plant. Revisiting the site in 1981 showed the mercury distribution in more detail. Levels from Florence to the Solvay plant were significantly higher than levels from other areas. High levels (430 ng m^{-3}) were observed in air collected from the exhaust of the ventilation confirmed either on the ground or during the 1981 cruise (Breder and Flucht, 1984). The levels determined on 12 to 14 October 1980 over the sites from system of a cinnabar mine which had been closed two years prior to sampling. The authors were surprised to find that the mercury concentration in the air at a distance of only 200 metres from hot steam wells was reduced to one third of the concentration near the wells.

Also interesting are the levels found on Mont Blanc and Vesuvius. It may be worthwhile pointing out that two teams, Breder and collaborators and Ferrara and collaborators, have been collecting data in the Tuscan region, often on the same sites, hence there is some confirmation of the data obtained. Ferrara et al. (1982) also showed that the mercury concentration in urban areas may have a marked diurnal variation, not easily attributable to industrial activities. These authors also report 0.2 to 0.3 ng Hg m^{-3} in aerosol and rainwater (Table IV) from an urban area. Rainwater collected early in a storm had higher mercury levels than rainwater collected later in the storm because the early rain washes out particles and scavenges mercury.

Table III
 "Gaseous mercury" (ng m^{-3}) in the atmosphere of
 different locations from NW Italy.
 (Data from Breder et al., 1983 and Breder and Flucht, 1984)

	n	mean	range	
Tyrrhenian Sea (several km off coast)	200	2.1	0.9- 2.7	
Italian Riviera (more than 0.5 km off coast)	21	3.3	1.1- 9.9	STP
Ligurian beach (Fiascherino)	150	6.0		STP
Mont Blanc (3842 m)	5	5.9		STP
(2300 - 3400 m)	15	11		
Tuscany (rural area)	115	4.0	1.2- 6.3	
Mt. Amiata (Hg anomaly)	130	15.0	8.2-86.3	
Hg mine exhaust (Abbadia S. Salvatore)	5	480		
near hot steam wells	14	88		
200 m downwind of wells	?	15		
geothermal power plant (Larderello)	5	8.3		
Livorno (urban area)	300	10.1	2.2-31.5	
Genoa (urban area)	29	8.3	1.8-71.0	
Florence (urban area)	7	16.1	7.1-28.0	
La Spezia (urban area)	17	19.8		
Different sites, Tuscany	12	21.1		
<u>Rosignano Solvay</u> <u>chlor-alkali plant</u>				
ground level	67	22.1	12.1-35.5	
250 m above plant	6	22.5	20.0-26.5	
150 m above chimney	2	73.2		
Vesuvius	3	94		

STP: values corrected for standard pressure and temperature Note: a limited set of the same data is published in Ferrara et al. (1982). In Breder et al. (1983) and Breder and Flucht (1984) some data are the same, but it is not always possible to identify which are the identical ones.

Table IV
 Mercury concentration (ng l^{-1}) in rainwater from an
 urban area (Ferrara et al., 1982)

	Particulate		Dissolved Hg					
	Hg-T mean	range	Hg-T mean	range	reactive mean	range	organically assoc. mean	range
Early rain	41	(10 - 500)	25	(21 - 35)	11	(6 - 21)	14	(9 - 18)
Late rain	8	(4 - 12.5)	9.5	(6.6 - 14)	2.5	(1.5 - 4.5)	7.5	(3.5 - 11.5)

Shani and Haccoun (1976) compared air pollution in the city of Beer-Sheva (Israel) with an unpolluted desert area 40 km south of this city. The authors did not find any significant difference. The three measurements made ranged from 1.8 to 4 ng m⁻³.

Particulate mercury levels are generally a few percent of the gaseous levels and, therefore, concentrations observed by Arnold *et al.* (1983) agree with the data from Ferrara *et al.* (1982), Breder *et al.* (1983) and Breder and Flucht (1984). In the course of two cruises Arnold *et al.* (1983) investigated the trace metal concentrations in marine aerosols. They found high enrichment factors (EF) similar to values observed in the North Atlantic (Table V). They attributed the high EF to anthropogenic inputs from countries bordering the northern Mediterranean. Natural degasing was not considered by these authors.

Table V
Mercury concentrations (ng m⁻³) in aerosol in the Western Mediterranean (Phycemed 81), around Sicily (Etna 80) and in the North Atlantic (Arnold *et al.*, 1983)
(EF: enrichment factor rel. to aluminium)

Etna 80		Phycemed 81		North Atlantic	
mean	EF	mean	EF	mean	EF
0.1	560	0.24	910	0.065	450

Note: EF = $\frac{\text{(element conc./Al conc.) in sample}}{\text{(element conc./Al conc.) in earth's crust}}$

3.3 Sea water

The reported concentrations for total mercury (Hg-T) have been decreasing in recent years mainly due to the fact that analytical procedures have improved and more attention has been given to sample contamination. No data on methylmercury concentrations exist for the Mediterranean and only very few exist on a world-wide basis (Fujita and Iwashima, 1981; Egawa *et al.*, 1982; Yamamoto *et al.*, 1983). Their values range from 0.03 to 6% of the total mercury present (Table VI).

Several authors have determined "reactive mercury" i. e. the mercury which reacts with the reagents for flameless mercury determination (in general after the sea water sample has been acidified with HCl for conservation during storage). "Reactive Hg" represents those mercury species that are readily reducible with stannous chloride at the sample pH. These species include dissolved inorganic Hg species, labile organo-Hg associations and mercury that is readily leachable from any particulate matter present (Gill and Fitzgerald, 1985). Obviously, these data cannot be compared with the concentrations obtained with analytical procedures that determine Hg-T which include also stable organo-Hg associations and mercury in particulate matter. The mercury species in sea water are only operationally defined and more work on the actual species present in sea water are urgently needed.

Table VI
Selected mercury concentration (ng l⁻¹) in sea water
from the Mediterranean and other regions

	n	mean	range	location	sampling depth	reference
<u>Mediterranean</u>						
<u>open sea:</u>						
Hg-T	3	92	62 - 110	Gibraltar	15 - 300	Robertson <u>et al.</u> , 1972
Hg-T	47	10 M	5 - 17	NW Medit.	25 - 2500	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-Td	4	25	20 - 30	Tyrrhenian	0 - 5	Fukai & Huynh-Ngoc, 1976
Hg-Td	54	7.2	1.4 - 19.2	Tyrrhenian	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-T	2	120	90 - 140	Cyprus	15 - 300	Robertson <u>et al.</u> , 1972
Hg-R	56		0.1 - 50	W-Mediter.	0 - 3000	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1985
Hg-R	89	2	0.5 - 10	Ligurian	0 - 100	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1986
Hg-Rd	46	2.9	0.5 - 5.9	Tyrrhenian	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-A	7	20	8 - 32	NW Medit.	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	46	10	3 - 23	NW Medit.	25 - 2500	Aston <u>et al.</u> , 1986
Hg-A	10	26	10 - 40	Tyrrhenian	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	6	30	5 - 80	Ionian-Cent	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	3	40	15 - 80	Aegean	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	4	16	12 - 20	S. Levantine	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-P	41	2.3	0.3 - 8	Tyrrhenian	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-P	36	1.4	0.7 - 1.9	W-Ligurian	?	Buat-Menard <u>et al.</u> , 1981
<u>coastal areas:</u>						
Hg-T	31	70	12 - 280(*)	Estuaries Tuscan riv.	0	Breder <u>et al.</u> , 1981
Hg-T	19	2.25	1.4 - 5.6	N-Tyrr. coa.	0	Barghigiani <u>et al.</u> , 1981
Hg-Td	24	6.3	1.4 - 8.0	Tyrrh. coast	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-Td		46		Tyrrh. coast		Alpha <u>et al.</u> , 1982
Hg-Td		93		Ionian coast		Alpha <u>et al.</u> , 1982
Hg-T		6.5		Ionian coast		Brondi <u>et al.</u> , 1986
Hg-T	20	9.6	1.7 - 12.2	Tuscan coast	0	Seritti <u>et al.</u> , 1982
Hg-R	46	1.5	0.5 - 9	Villefr. B.	?	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1986
Hg-R	16	2.0	0.5 - 2.5	Tyrrh. coast	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-E	6	350 M	240 - 520	Thermaikos G.	0	Fytianos & Vasilikiotis, 1983
Hg-E	4	340 M	210 - 370	Kavala Gulf	0	
Hg-P	20	3	0.4 - 3.6	Tuscan coast	0	Seritti <u>et al.</u> , 1982
Hg-P	13	3.4	1.5 - 8.0	Tyrrh. coast	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
<u>Non-Mediterranean</u>						
<u>open sea:</u>						
Hg-T	47	2.2	+1.0	N-Atlantic	0 - 1730	Olafson, 1983
Hg-T	?		2 - 8	Atlantic	0	Slemr <u>et al.</u> , 1979
Hg-T	2		3.8 - 3.9	Japan Sea	0	Fujita and Iwashima, 1981
Hg-T	17	14	8 - 24	WN Pacific	0	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-T	45		3.6 - 20.5	WN Pacific	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-T	56	5.8	+ 2.2	Bering Sea	0 - >500	Nishimura <u>et al.</u> , 1983
Hg-T	139	5.6	+ 1.8	Pacific	0 - >500	Nishimura <u>et al.</u> , 1983

Table VI (cont.)

	n	mean	range	location	sampling depth	reference
Hg-T	87	4.8 \pm 1.6		Japan Sea	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983
Hg-T	27	5.2 \pm 1.9		E+S China S.	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983
Hg-T	33	4.4 \pm 2.2		Indian Ocean	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983
Hg-R	73	1.5 \pm 0.7		N-Atlantic	0 - 1730	Olafson, 1983
Hg-R	16 ~	1.0	0.4 -	2.0 NW-Atlantic	0 - 1000	Gill and Fitzgerald, 1985
Hg-R	81		0.9 -	6.2 North Sea	0	Baker, 1977
Hg-R		1.7 \pm 0.7		S Iceland		Olafson, 1983
Hg-R	16	0.5	0.3 -	0.7 N-Atlan. st.	0 - 4750	Dalziel and Yeats, 1985
Hg-R	16	0.4	0.26-	0.7 Sargasso st.	0 - 2600	Dalziel and Yeats, 1985
Hg-R	24	4.1 \pm 1.0		Gulf Stream	250- 4460	Mukherji and Kester, 1979
Hg-R		8	\pm 4	Gulf Stream	C - 750	Fitzgerald, 1975
Hg-R	13 ~	0.35	0.23-	0.4 N-Pacific	0 - 4000	Gill and Fitzgerald, 1985
Hg-R	?	0.5 \pm 0.2		Hawai-Tahiti	0	Fitzgerald <i>et al.</i> , 1983
Hg-R	52	5	3.9 -	5.6 Japan Sea	0 - 1200	Matsunaga <i>et al.</i> , 1975
Hg-P	2		1.2 -	1.5 Japan Sea	0	Fujita and Iwashima, 1981
Hg-P	16	0.5 M	0.5 -	0.9 WN Pacific	0	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-P	28		0.2 -	0.8 WN Pacific	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-Or	17	6.8 M	3.6 -	11 WN Pacific	0	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-Or	45		1.7 -	9.1 WN Pacific	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983
MeHg	5	0.3 M	0.1 -	0.9 Japan Sea	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg-P	2		0.2 -	0.2 Japan Sea	0	Fujita and Iwashima, 1981

coastal areas:

Hg-T	?	7.9	3.4 -	22 "UK seas"	0	Baker, 1977
Hg-T	15		0.07-	0.8#Puget Sound	0 - 5	Bloom and Creselius, 1983
Hg-T	4	5.1	3.2 -	7.4 Suruga B.Jap	0	Fujita and Iwashima, 1981
Hg-T	3	12.4 M	6.3 -	16 Japan coast	0	Yamamoto <i>et al.</i> , 1983
Hg-R	27		0.1 -	0.3#Puget Sound	0 - 5	Bloom and Creselius, 1983
Hg-P	5	2.3 M	1.8 -	11.4 Suruga B.Jap	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg	5	0.2 M	0.2 -	0.4 Suruga B.Jap	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg-P	5	0.3 M	0.2 -	0.3 Suruga B.Jap	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg	3	0.1 M	0.04-	0.16Japan coast	0	Yamamoto <i>et al.</i> , 1983

Hg-T: total Hg

Hg-Td: total dissolved Hg (membrane filtered)

Hg-A: ASV, unfiltered at pH 2

Hg-E: ammonium pyrrolidine dithiocarbamate extracted with methyl-isobutyl-ketone

Hg-R: reactive Hg (in acidified sample ?)

Hg-P: particulate Hg (membrane filtered)

MeHg: methyl mercury

Hg-Or: organic mercury

M: median

(*) levels too high (Stoeppler 1984, pers. com.)

?: data unknown

#: range of means

+: standard deviation

Data of mercury concentrations in sea water from the Mediterranean are few; the validity of many of the older data is doubtful and even for recent data it is not clear which mercury species or groups of mercury species have been determined. Furthermore, several different methods have been used for which it is not clear which fraction of the mercury species present in the sea water was determined. At present the fraction of the Hg-T determined by each analytical procedure can only be operationally defined. This makes it impossible to compare results obtained by different authors and it is also not clear if the same analytical procedure will determine the same fraction of mercury species in different water masses. Hence, the results are not comparable and the data published can only give an idea of the order of magnitude of the mercury concentrations determined. In Table VI an attempt has been made to characterize to some extent the "operational species" involved and to illustrate the analytical differences in the methods used.

It is now believed that the mercury concentrations in open sea will range from fractions of ng Hg-T l⁻¹ to ng l⁻¹ (Bruland, 1983). However, one should not be inclined to accept the lowest values as the more accurate. Not all "mercury methods" determine total amounts and mercury adsorbs easily to surfaces. In addition, many mercury species are highly volatile. Hence involuntary losses during sampling, storage (only in glass bottles) and analysis are just as likely to occur as additions caused by sample and reagent contamination, or during analysis in Hg-contaminated laboratories. The lack of a sea water standard at ng Hg l⁻¹ levels allows no estimation on the accuracy of the data presented and makes a comparison of data from different authors practically impossible.

The seawater concentrations reported for the Mediterranean vary over a wide range (Table VI). The oldest data are from Robertson *et al.* (1972) and are much higher than the recent data. But also in recent data, the means for total mercury (Hg-T) of different authors range from 7 to 25 ng Hg-T l⁻¹ with ranges from 1 to 30 ng Hg-T l⁻¹. For many areas, especially of the eastern and southern Mediterranean no data exist. The different operationally defined mercury species have also wide ranges. It may be worthwhile noting that it is general practice to acidify seawater samples for storage. This means that if unfiltered open-sea samples are analysed, the acidified samples most likely have concentrations near total mercury concentrations. Means of Hg-T from non-Mediterranean areas range from 2 to 14 ng l⁻¹ with some values up to 24 ng Hg-T l⁻¹. Also the levels reported for other operationally defined mercury forms vary widely both in the Mediterranean and in other regions. So even if one is willing to accept the mercury levels, no differences between Mediterranean and non-Mediterranean mercury concentrations can be established from the data because the range of means for the Mediterranean vary by a factor of about four and the range of means from other areas by a factor of seven.

The vertical distributions of "reactive Hg" in the Strait of Gibraltar and other stations of the western Mediterranean are of interest (Fig.4). In the Strait of Gibraltar, the salinity wedge at about 90 m depth corresponds to a mercury maximum. Does this mean that high salinity Mediterranean sea water has a higher mercury concentration than low salinity Atlantic water? In all three figures, stations SRG1, SRG2, SRT and SRS1 have high surface mercury concentrations. The meaning of these high surface concentrations is not clear. The authors suggest that the mercury levels in the Atlantic are higher than in the Mediterranean because of these high surface levels. These observations do not fit with the lower mercury levels observed in pelagic fishes from the Strait of Gibraltar (section 3.5.5) which would indicate low mercury concentrations in sea water and food of these fishes.

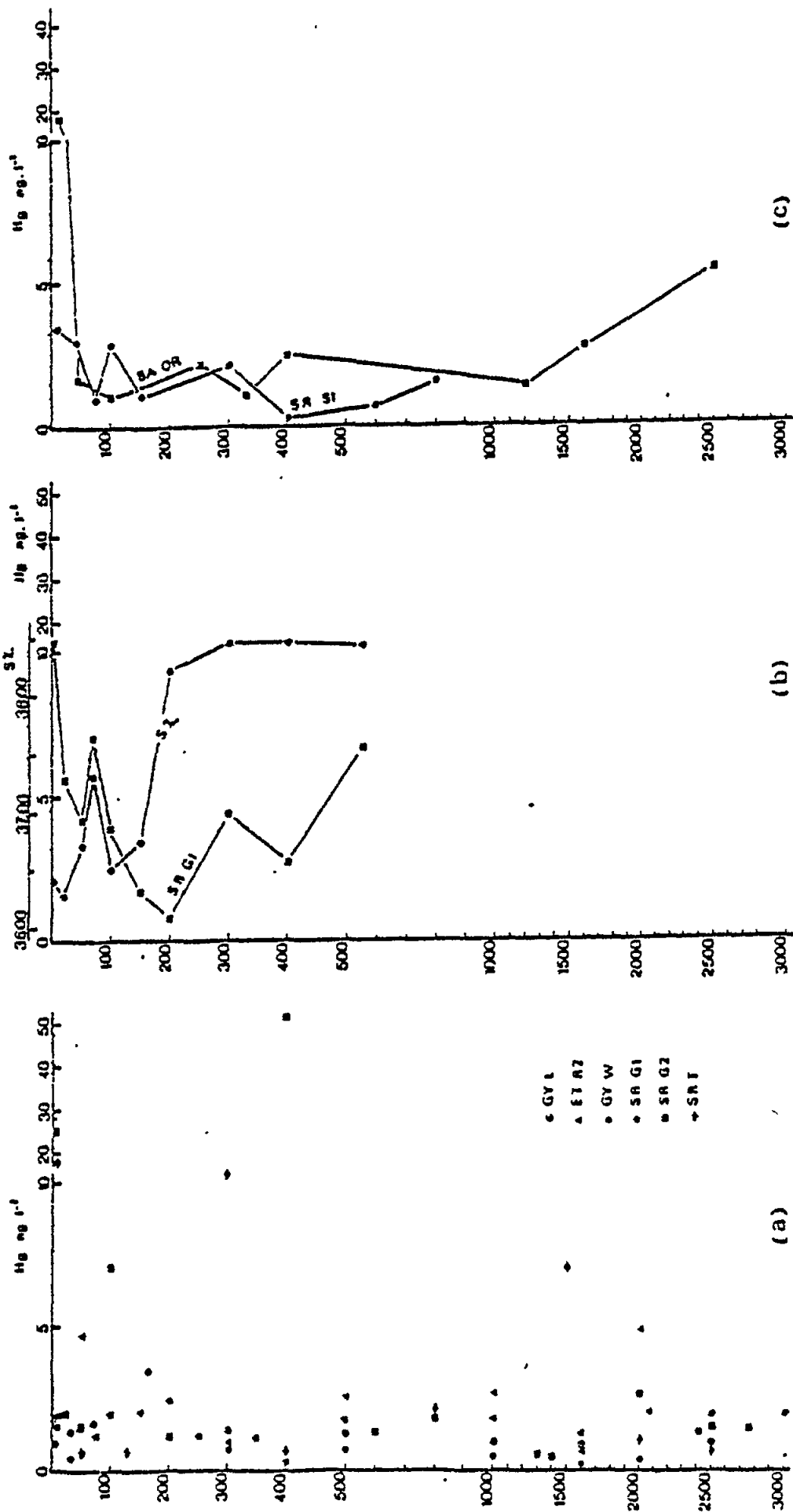


Figure 4. Vertical distribution of mercury. (a) in the western Mediterranean basin; (b) in the Straits of Gibraltar; (c) in the Strain of Sicily and eastern basin (Copin-Montegut et al., 1986).

Levels in coastal areas are strongly influenced by natural and anthropogenic sources (section 3.8 and 3.9). The data from Barghigiani et al. (1981) and Seritti et al. (1982) may give an idea of the possible (operationally defined) species of mercury (Table VII):

- (i) in coastal zones without a strong influence of natural sources (north of the Arno River),
- (ii) under the influence of natural sources (south of the Arno and south of Livorno, and the area under the influence of the Hg anomaly: stations 6 and 7,
- (iii) under anthropogenic sources (around the Solvay chlor-alkali plant and the industrial area north of Livorno.

Except for the concentrations around the Solvay plant and the Orbetello Lagoon no exceptional high values are observed (Table VII). Also high mercury levels were not found in both sampling times. Clearly sea water concentrations are less indicative for pollution sources than sediments (section 3.8 and 3.9).

The input of mercury (among other trace elements) into the lagoon of Venice from 23 outlets was investigated by Bernardi et al. (1983). In two outlets on which data were presented the mercury concentrations ranged from not detected to 26 ug l⁻¹ with a mean of 1.7 ug l⁻¹ (the Dese river) and from 45 ug to 410 ug l⁻¹ with a mean of 170 ug l⁻¹ (Silone Canal). These are certainly high levels. The authors estimated the input into the lagoon through the Dese river as 0.17 MT/y (metric tonnes/year). For the Silone Canal no figures were given since the authors think that "the available data refer to extreme situations and are, therefore, not suitable when calculating the mean". Certainly, if the data on the water concentrations are correct, the input of mercury through the Silone Canal into the Venice lagoon must be enormous.

Table VII
Concentrations (ng l⁻¹) of different fractions of mercury in sea-water samples collected in May/August 1980 and May/June 1981 from the western Italian coast (Seritti et al., 1982)

No.	location	year	Hg-T	Hg-R	(Hg-T)-(Hg-R)	Hg-P
1	Gombo	1980	3.5	1.0	2.5	8.5
		1981	5.2	1.0	4.1	1.5
2	Arno, mouth	1980	1.7	0.5	1.2	36.4
		1981	6.8	1.9	4.9	79.6
3	Tirrenia, beach	1980	2.2	0.5	1.7	13.7
		1981	2.8	0.7	2.1	1.0
4	Livorno, harbour	1980	1.7	0.4	1.3	44.6
		1981	3.6	1.3	2.3	10
5	Solvay	1980	4.9	1.4	3.5	10.3
		1981	12.2	2.2	10.0	4.1
6	Albenga, mouth	1980	1.9	0.5	1.4	27
		1981	4.4	0.8	3.6	5.4
7	Orbetello Lagoon	1980	3.6	0.6	3.0	14.2

Table VII (cont.)

No.	location	year	Hg-T	Hg-R	(Hg-T)-(Hg-R)	Hg-P
		1981	10.5	1.3	9.2	4.5
8	Livorno,	1980	6.3	3.1	6.2	0.95
	off-shore	1981	6.5	1.9	4.6	1.2
9	Gorgona Island	1980	8.1	3.6	4.5	0.5
	off-shore	1981	3.2	1.0	2.2	0.5
10	Capraia Island	1980	6.1	2.9	3.2	0.3
	off-shore	1981	3.8	1.3	2.5	0.4
11	Corsica,	1980	6.6	3.4	3.2	1.1
	off-shore	1981	4.7	1.9	2.8	0.9

Hg-T = total,
 Hg-R = reactive
 Hg-P = particulate

3.4 Sediments

Not many data on open-sea sediment concentrations have been collected in the Mediterranean Sea (Table VIII). In considering these data one has to bear in mind that the analytical procedures differ between authors. In addition, even authors of recent papers have not reported whether they have checked their analytical procedures against sediment reference standards now available from IAEA, National Bureau of Standards and others. The use of different pretreatments (extraction methods) by the various authors make the results not strictly comparable, but the order of magnitude can be assumed to be right. The few data available today show that 0.05 to 0.1 mg Hg-T kg⁻¹ DW may be considered a typical background value for the Mediterranean. Industrial sources (see section 3.9) and the frequent natural geochemical anomalies in the Mediterranean (see section 3.8) influence the mercury distribution in the marine sediments adjacent to these sources. Near river mouths, due either to anthropogenic or natural sources, sediments show higher levels. Where distribution patterns emerged the data have been discussed individually anticlockwise around the Mediterranean coasts.

Obiols and Peiro (1981) investigated the mercury levels in sediments off the Ebro delta. Later Peiro *et al.* (1983) studied, among other elements, the distribution of mercury in more than 70 sediment samples between Barcelona and the Gulf of San Jorge. Off the Ebro mouth and off Tarragona high mercury levels were observed showing concentrations higher than 1 mg Hg kg⁻¹ DW offshore of Tarragona. Between the Ebro delta and Tarragona, concentrations vary between background levels and 1 mg Hg kg⁻¹ DW. Where investigated, a gradient decreasing versus northeast was observed in front of the Ebro delta and one decreasing from Tarragona southeastwards. The mercury content in sediments north of Barcelona, near the mouth of the river Besos and near the Barcelona sewage outfall, showed high levels of mercury only in the surface layers near the sewage outfall (Cros Miguel and Garcia Rey, 1980). This high concentration decreases both in deeper sediments and away from the coast.

Table VIII
Selected mercury concentrations (mg kg⁻¹ DW) in
"open-sea" sediments

depth	n	mean	range	location	reference
2720	1	0.26		Alboran	Robertson <i>et al.</i> , 1972
?	51	0.23	0.01 - 0.64	E-Gulf Lions	Arnoux <i>et al.</i> , 1983
?	43	0.11	0.01 - 0.27	W-Gulf Lions	Arnoux <i>et al.</i> , 1983
?	14	0.24	0.07 - 0.38	NW Mediterranean	Arnoux <i>et al.</i> , 1983
?	17	0.13	0.16 - 0.57	SW Mediterranean	Arnoux <i>et al.</i> , 1983
93 - 1715	9	0.1 M	0.05 - 0.24	Tyrrhenian	Selli <i>et al.</i> , 1973
390 - 3520	4	0.1 M	0.05 - 0.16	Tyrrhenian	Selli <i>et al.</i> , 1973
5 - 1195	20	0.1 M	0.07 - 0.97	Adriatic	Selli <i>et al.</i> , 1973
64 - 888	2		0.05 - 0.1	Adriatic	Selli <i>et al.</i> , 1973
12 - 1200	38	0.05	0.01 - 0.16	Adriatic	Kosta <i>et al.</i> , 1976
2360	1	0.3		S off Crete	Robertson <i>et al.</i> , 1972

M = median

The French Mediterranean coast has received considerable attention. Mercury concentrations were studied in the Marseille area (Fig.5) and in the adjacent open-sea region (Arnoux *et al.* 1981, 1983a, 1983b). The Etang de Berre, especially in the southern part where most industrial plants are located showed high mercury concentrations (Fig.6). The highest levels were detected in 1981 in the north (up to 3.8 mg Hg kg⁻¹ DW). In the Gulf of Fos the 63 u fraction of the sediments contained concentrations of up to 6 mg Hg kg⁻¹ DW, but the highest levels were observed near the sewage outfall of Marseille at Cortiou where concentrations up to 16 mg Hg kg⁻¹ DW have been recorded. These concentrations, however, level off to less than 1 mg Hg kg⁻¹ DW at about 3 km from the outfall. The mercury gradient from the mouth of the Rhone to the ports north of Marseille shows a considerable increase in mercury concentrations towards Marseille. These high sediment levels are probably caused in part by wastes discharged into the Rhone and in part by pollution caused by the industries located in and around Marseille. For comparison, the highest levels observed in the Gulf of Lions had 0.63 mg Hg kg⁻¹ DW (mean 0.175 mg Hg kg⁻¹ DW) and the BIOMEDE cruises in the Western Mediterranean showed that the maximum concentration was 0.57 mg Hg kg⁻¹ DW with a mean of 0.18 mg Hg kg⁻¹ DW (Fig.7).

Rapin *et al.*, (1979) investigated the mercury levels in the 63 u fraction of coastal sediments from St. Tropez to Cap Ferrat. High levels up to 12.6 mg Hg kg⁻¹ DW were observed in the ports of Cannes and Villefranche, while offshore levels approached background values. Flatau *et al.*, (1983), determining the mercury levels in unfractionated sediments between 10 and 100 m depth found values ranging from 0.01 to 0.052 mg Hg kg⁻¹ DW with a median of 0.014 mg Hg kg⁻¹ DW. These levels are background levels. The very high levels found by Rapin *et al.* (1979) in the ports of Cannes and Villefranche are certainly unusual and the sources causing such high concentrations need to be identified.

The investigations on the sediment concentrations along the western Italian coast will be discussed together with their sources in sections 3.8 and 3.9.

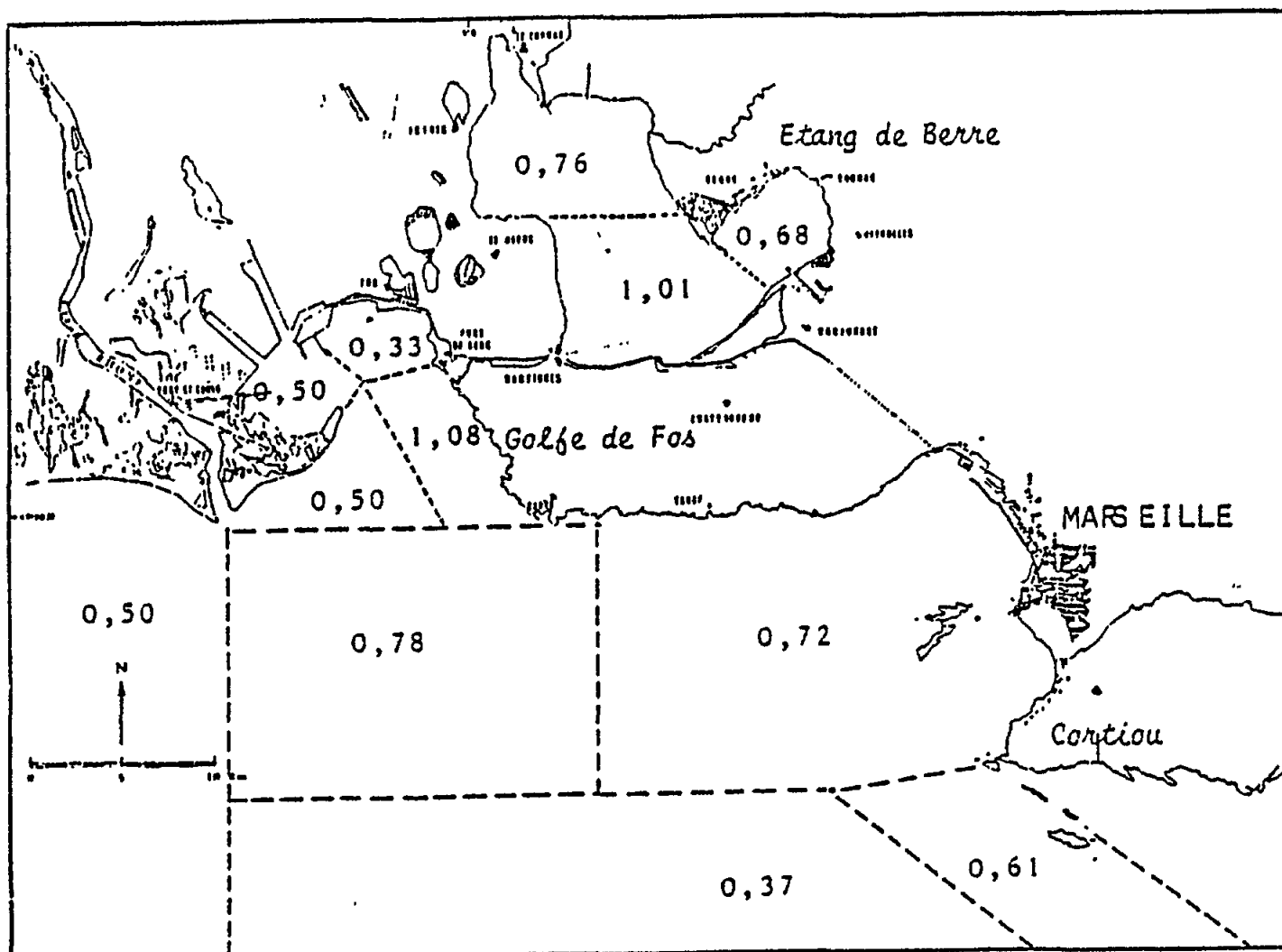


Figure 5. Mean mercury concentrations (mg kg^{-1} DW) in sediments near Marseille (Arnoux et al., 1983).

The mercury distribution in sediments of the Gulf of Naples has been studied by Baldi et al. (1983). They found high levels near Naples and other towns in the gulf (Fig.8). The vertical mercury distribution in the cores showed higher mercury levels in the surface layers of the sediments (Fig.9) indicating continuous releases of mercury into the marine environment. It is noteworthy that near Cuma where the main sewage outfall of Naples is located the mercury levels in the sediments are near background. This is certainly a

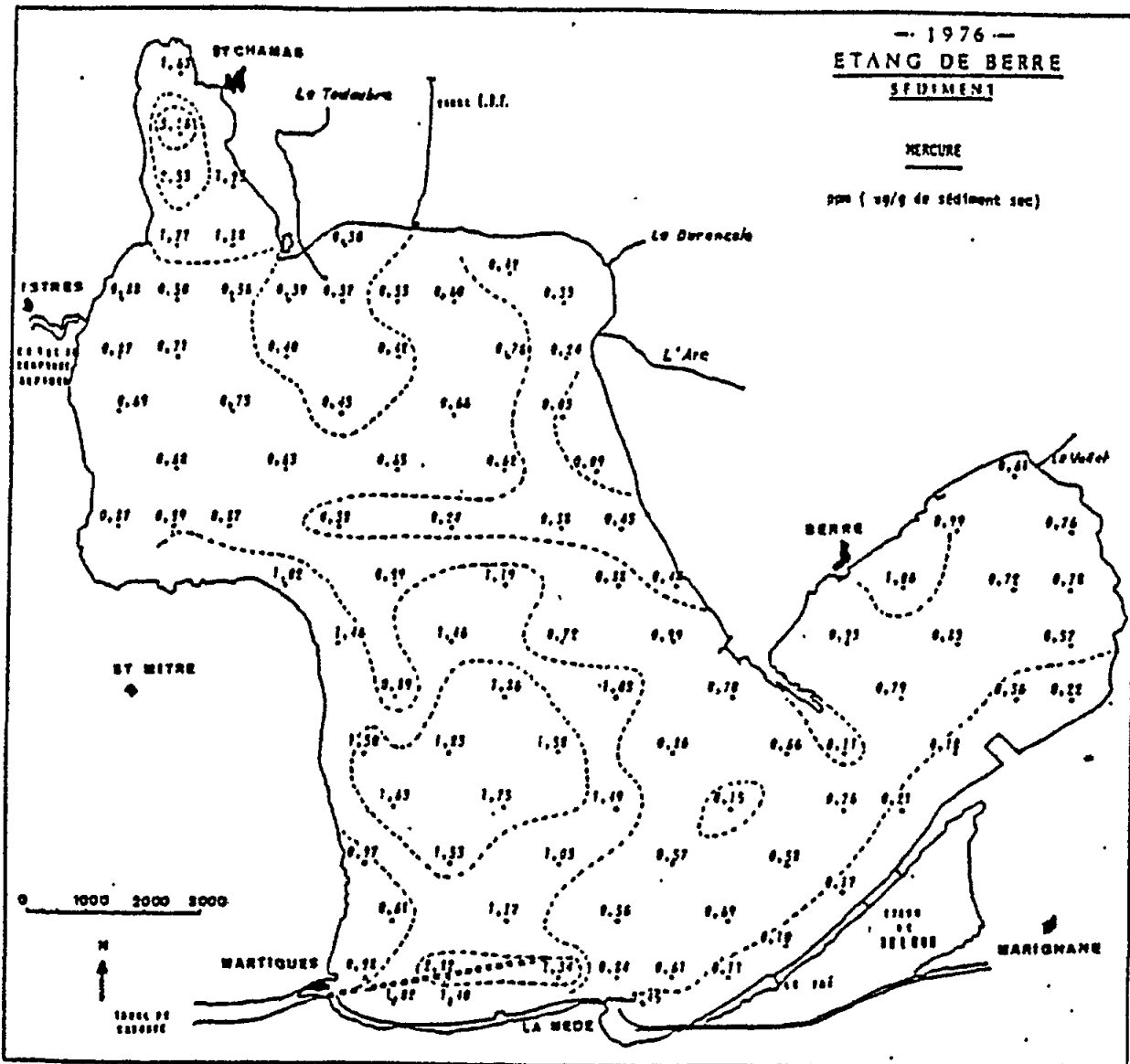


Figure 6. Mercury concentrations (mg kg^{-1} DW) in the Etang de Berre (Arnoux et al., 1981).

remarkable difference to the high mercury concentrations observed near Tarragona, Barcelona, Marseille, Athens and Tel-Aviv (see below) and the reasons for this difference are not clear.

Angela et al. (1981) and Donazzolo et al. (1984) studied the mercury levels in sediments from the Gulf of Venice (Fig.10). The authors state that the high levels at some distance from the port entrances and the granulometric composition of the sediments strongly indicate that the high concentrations are caused by direct dumping of wastes.

The situation in the Gulf of Trieste and in the Kastela Bay (Split) is discussed in section 3.8.

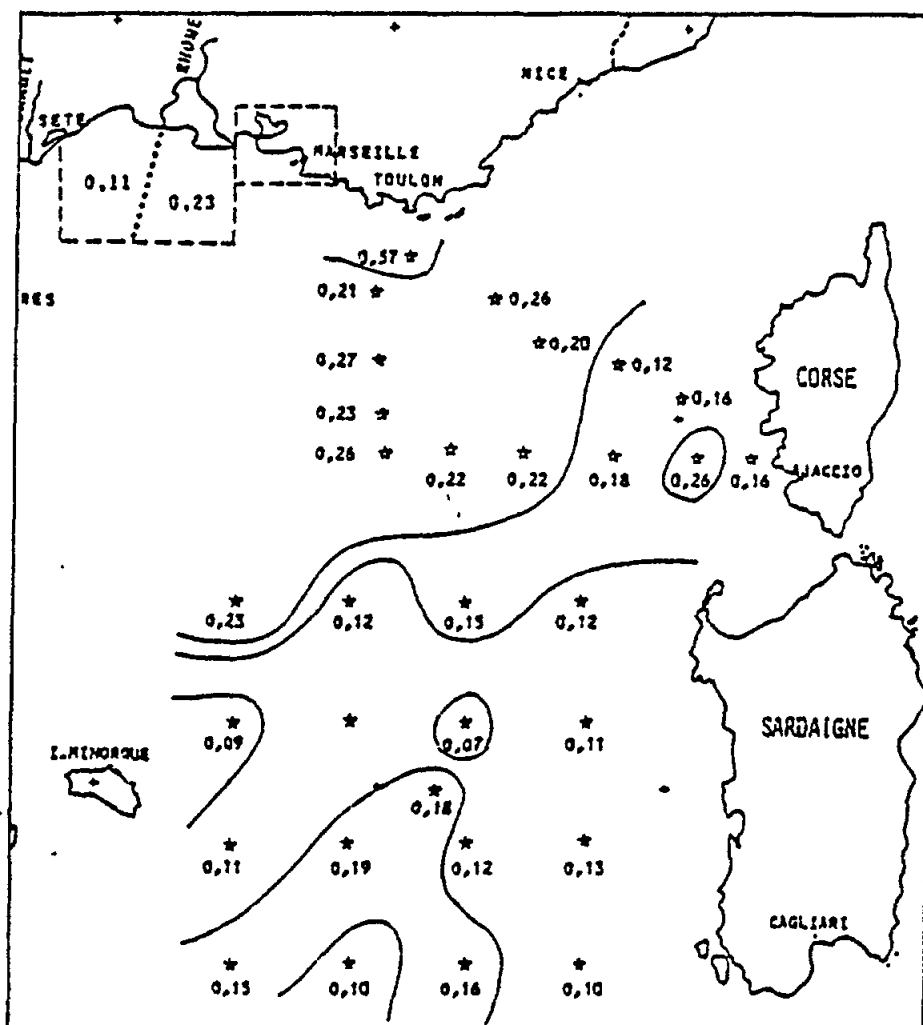


Figure 7. Mercury levels in sediments (mg kg^{-1} DW) in the Western Mediterranean (Arnoux *et al.*, 1983).

The sewage of Athens is discharged into the Saronikos Gulf. Investigating the distribution of mercury and other trace elements in sediment samples from this outfall area, Grimanis *et al.*, (1977) found 9 to 10 mg Hg kg^{-1} DW at the entrance of the Piraeus Harbour and 2 to 3 mg Hg kg^{-1} DW at the sewage outfall. The dominant dispersal path was directed south-eastwards and southwards. At about 10 km distance from the outfall the mercury levels in the sediments were again at about background levels.

Salihoglu and Yemenicioglu (1986) determined mercury and methyl mercury in river deltas and harbours along the Turkish Levantine coast. The mercury concentrations in samples collected near Mersin and in the harbour of Mersin were at background levels. Five to 20 % of the Hg-T was methyl mercury.

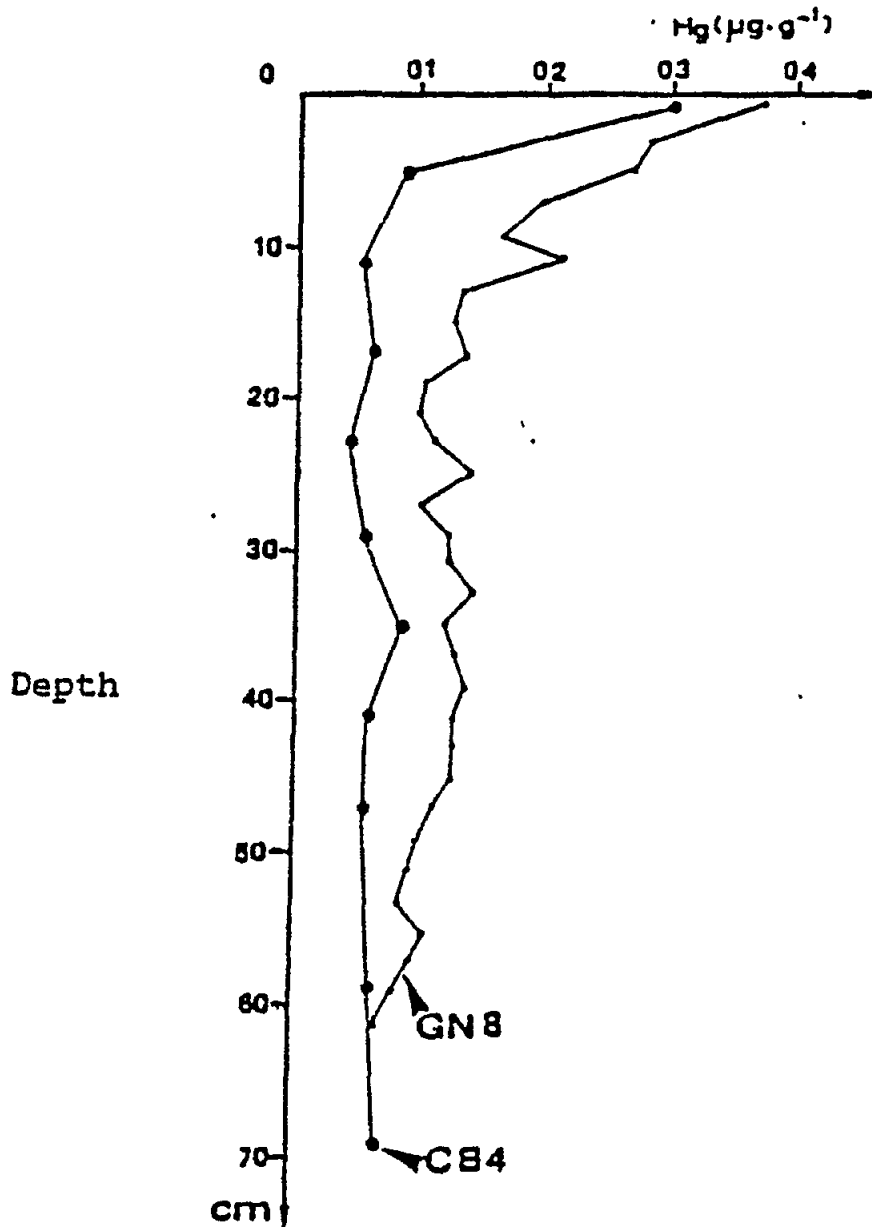


Figure 9. Mercury in the cores from the Gulf of Naples (GN8) and the Tuscan coast (CB4) (Baldi, 1986).

Amiel and Navrot (1976) investigated the mercury distribution adjacent to the sewage outfall of Tel-Aviv-Yafo. Significant quantities of trace elements (Ag, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) together with mercury were found in the sediments. Mercury concentrations decreased from about 0.5 mg Hg kg⁻¹ DW to background levels (~ 0.1 mg Hg kg⁻¹ DW) at a distance of about 1700 m. Hornung and collaborators studied the influence of mercury releases from a chlor-alkali plant situated in the Bay of Haifa. These data and the influence of mercury sources near Alexandria are discussed in section 3.9.

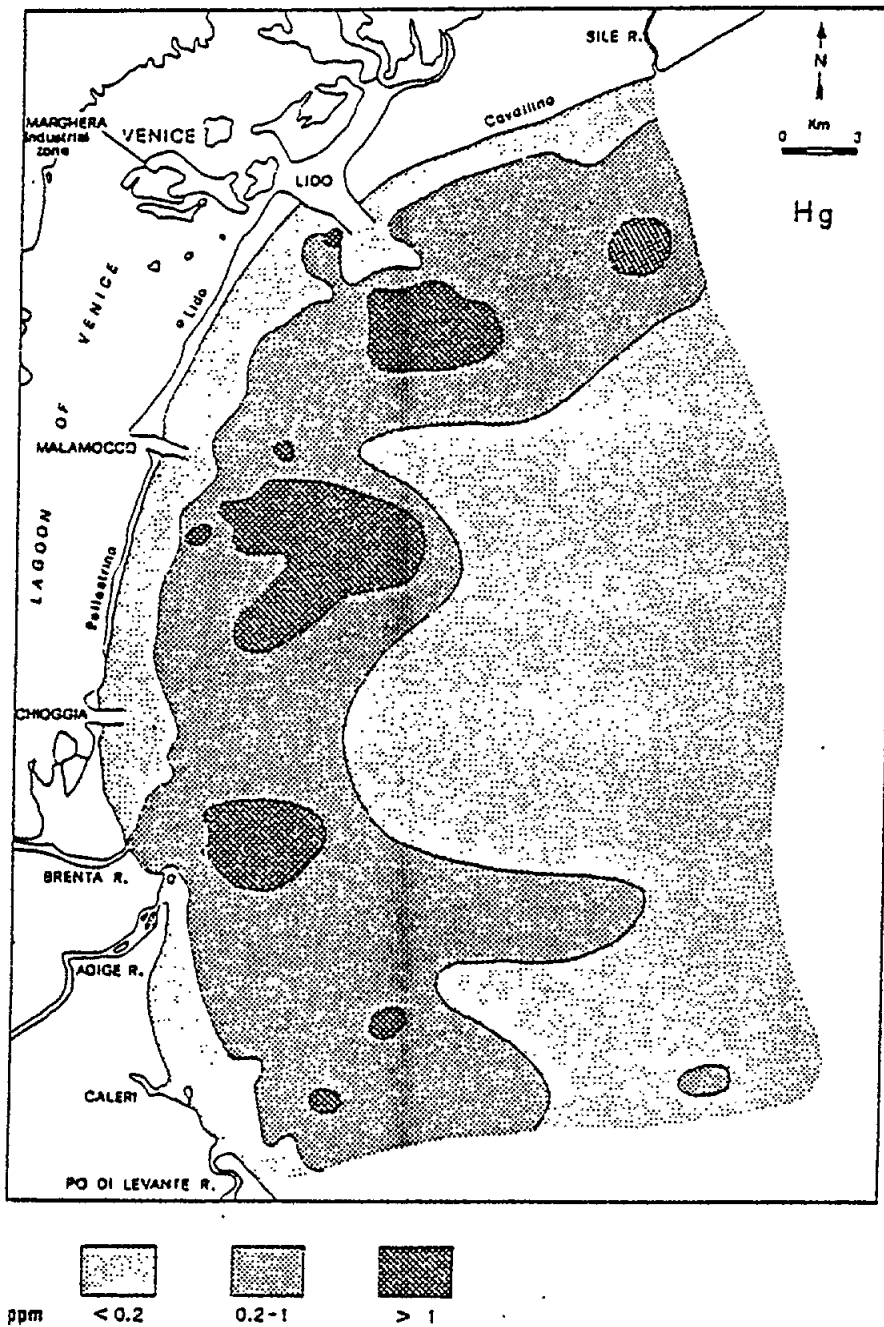


Figure 10. Mercury concentrations in sediments along the coastline of Venice (Donazzolo et al., 1981).

3.5 Biota

It is well known that mercury is an accumulative trace element, i. e. the body concentrations of mercury increase with age of the specimen. Mercury concentrations in an organism depend on environmental factors such as the concentration of mercury in sea water and its food-chain position and, in particular, on the chemical species of mercury to which the organism is exposed (see section 4.2). Various biological species may have different mercury concentrations and also different biological tissues have different mercury concentrations. In addition, the relative distribution of various chemical species of mercury differ between biological species and their tissues and organs. This means that it is difficult to compare the mercury concentration of different biological species, and for a comparison of mercury concentrations in marine organisms the relation between mercury concentration and size (age) in the specimens of the same biological species and the same tissues must be known. Data on the mercury concentration in marine organisms without age or size data have very limited use. If the sample selected is representative of the size distribution of the species in a catch or on the fish market it may still be useful for an estimate of the frequency distribution (abundance) of mercury concentration in the seafood consumed; but rarely have samples been selected with this purpose in mind (e.g. Paccagnella et al., 1973).

Due to the difficulties in determining exact mercury concentrations in biological tissues the Hg/size relationship is statistically more significant at higher Hg body and tissue concentrations. The best correlation is exhibited by tuna (Fig.12), but also other marine organisms of different taxonomic groups show similar size/Hg concentration relationships (Fig.13-20). Further examples can be seen in other figures (see section 3.8 and 3.9). The only exceptions so far reported concern mussels (see section 3.5.4). In general, only total Hg (Hg-T) concentrations are reported. However, recently a few data on methyl mercury concentrations in Mediterranean marine organisms have been published (see below). Because the physiological behaviour of various mercury species is very different (see section 4.2), detailed information on the chemical species of mercury in marine organisms is urgently needed for a more precise prediction of the mercury levels in marine foods.

The largest uniform data base on Hg-T concentrations in the Mediterranean were collected in the framework of the UNEP/FAO pilot project on baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II) (MAP Tech.Rep.Ser. No 2). The participants in this project were aware that certain criteria had to be established in order to make the survey efficient. First of all, all participants had to intercalibrate with the reference materials distributed by IAEA (see section 3.1). Since different species and specimens of the same species of different size cannot be compared and also different tissues of the same specimen may have different mercury concentrations, the results of the monitoring exercise could only be comparable if the size range and the tissues to be analysed were specified. Wide distribution in the Mediterranean of the species to be monitored was one of the criteria for selecting the species to be monitored:

Mussels (Mytilus galloprovincialis): shell length 4-5 cm; soft parts of individual or a composite sample of 10 mussels without palleal fluid and

Striped mullet (Mullus barbatus): fork length 10-15 cm; fillets of individual specimens or a composite sample of the fillets of 6 specimens.

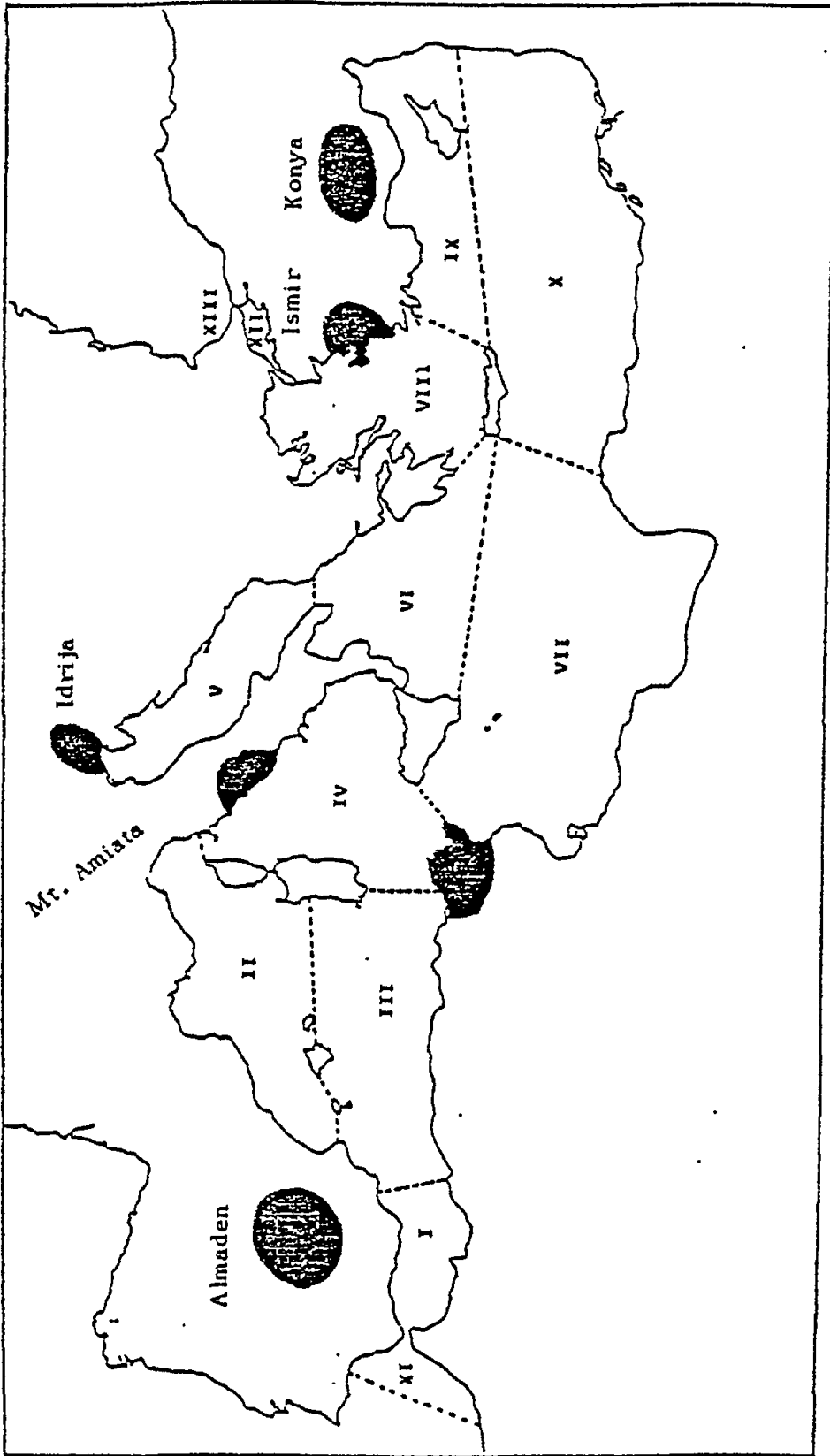


Figure 11. MED-POL areas and mercury mining areas (data from UNEP, 1980).

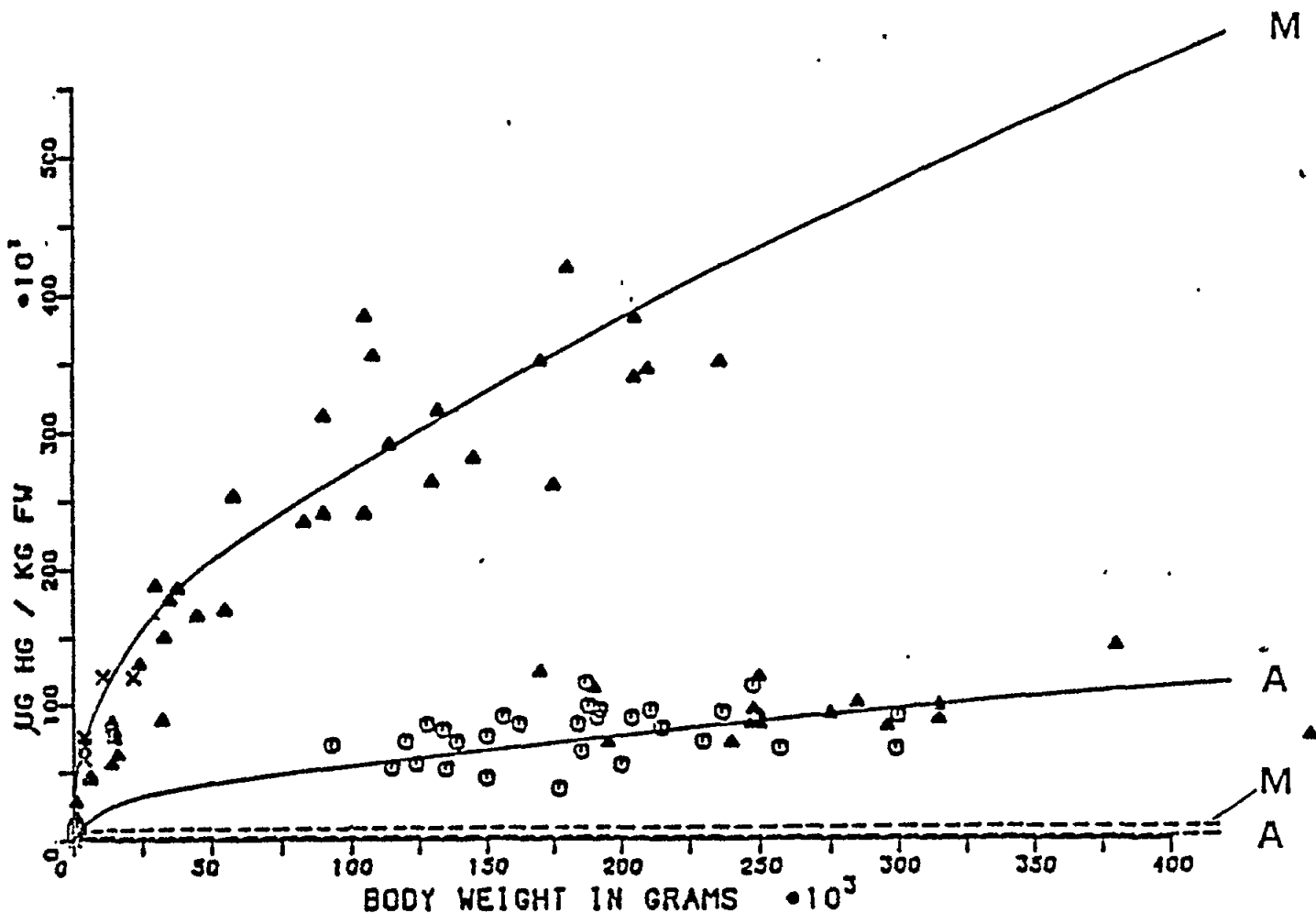


Figure 12. Total mercury concentrations in Thunnus thynnus from the Strait of Gibraltar (○), Tyrrhenian Sea (▲) and Spanish coast (x). The continuous line shows total Hg concentrations calculated by a model; intermittent line shows inorganic Hg concentration calculated by a model. M: prediction for Mediterranean tuna, A: prediction for Atlantic tuna. (Bernhard, 1985).

Since high mercury concentrations had been reported for tuna and swordfish it was recommended to analyse specimens of the bluefin tuna (Thunnus thynnus) whenever available and regardless of size.

In retrospect, the data collected would have been more informative, if the participants had been asked to establish "mercury concentrations versus size" relationships, because, the differences in mercury levels are much easier to establish if their "Hg concentration/size" relationship is compared rather than the levels in specimens of the same size.

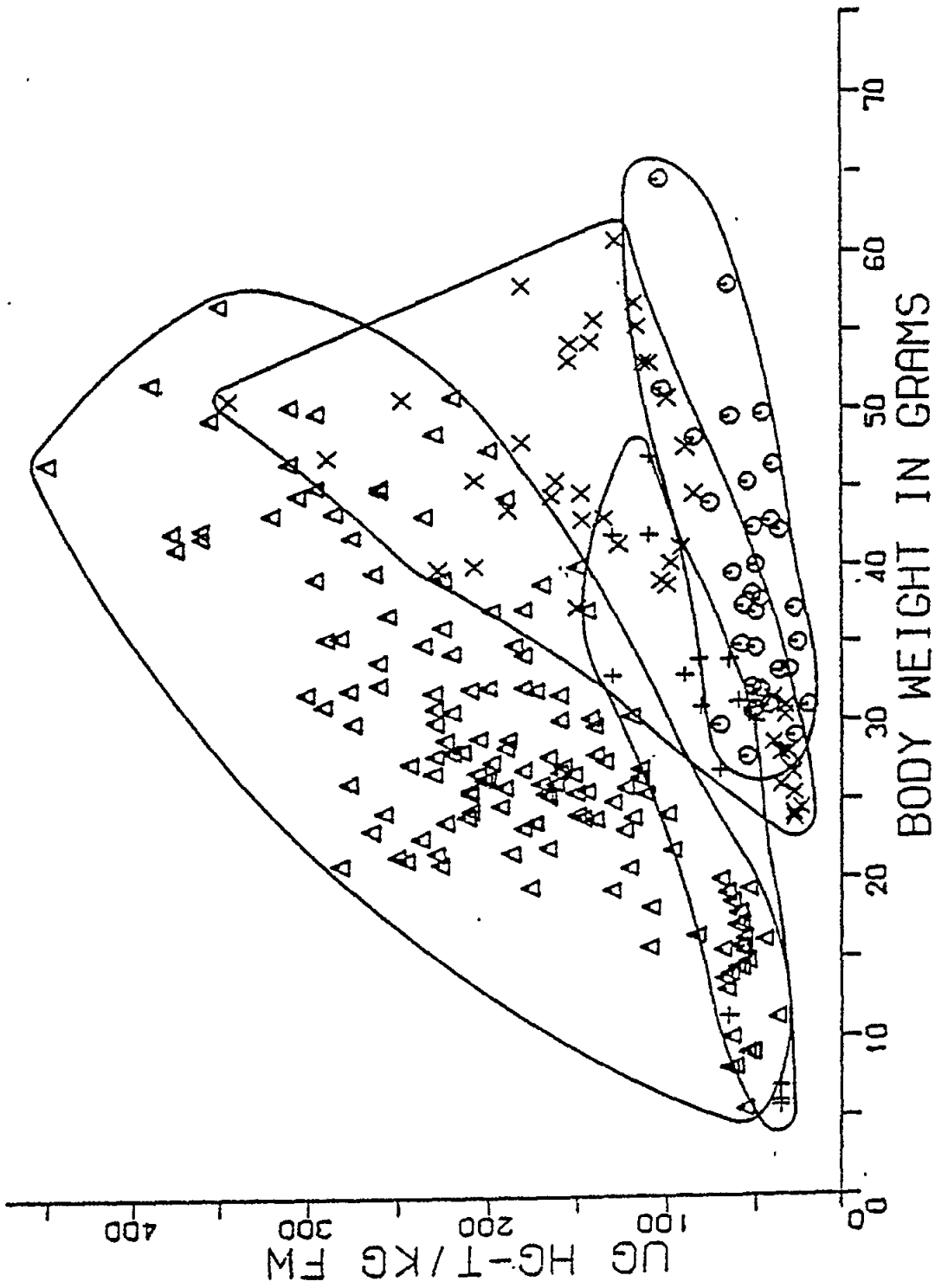


Figure 13. Total mercury concentrations in *Sardina pilchardus* from the Strait of Gibraltar (O), Tyrrhenian Sea (Δ), Sanremo (+) and Fano (x). (Data from Stoeppler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

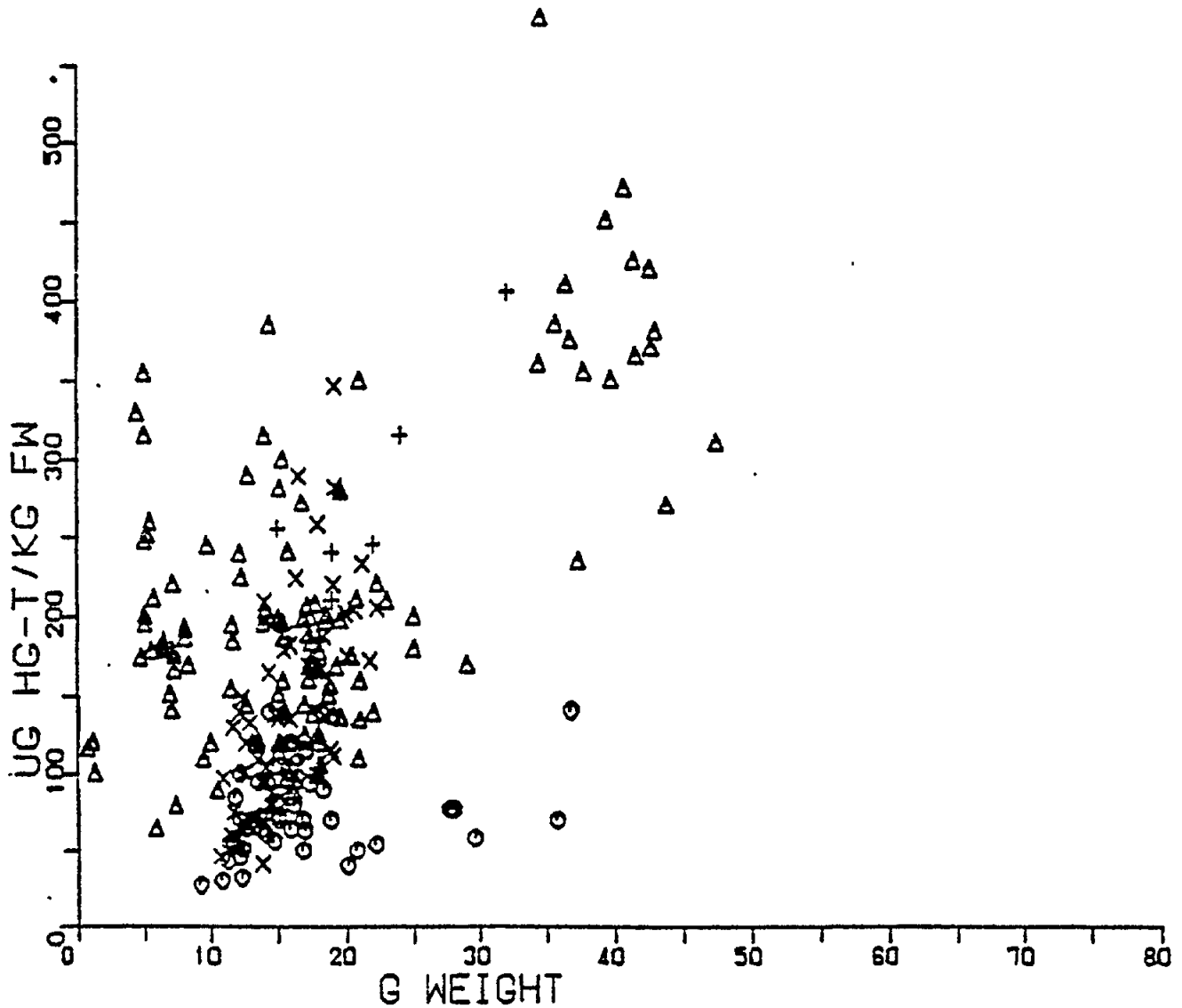


Figure 14. Total mercury concentrations in Engraulis encrasicolus from the Strait of Gibraltar (o), Tyrrhenian Sea (Δ), Sanremo (+) and Fano (x). (Data from Stoepler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

Stimulated by the MED POL pilot project many other species of marine organisms have also been analysed for mercury (Table IX) and in many cases their "Hg concentration/size" relationship was established. The data of these analyses were transmitted to FAO and are preliminarily summarized in UNEP/FAO/WHO, (1983) and in MAP Technical Reports No. 9. Subsequently individual workers have published their results in the open scientific literature. Since it is very difficult to identify the single data in the individual publications after they have been summarized in the UNEP documents and since, on the other hand, data limited to only mercury concentrations

Table IX
Mercury levels in various Mediterranean marine organisms (Nauen et al., 1980)

Besides the number of different single data sets ('number of data'), the number of samples they represent is given in brackets. Mean concentration of mercury and standard deviation (s) refer to single unweighted data. Numbers after a species name represent different Mediterranean areas based on GFCM classification

Name	Number of data (Number of samples analysed)	Average Hg concentration (ug kg ⁻¹ FW)	s	Range
<u>Anguilla anguilla</u>	4 (11)	184	141	20 - 304
<u>Aporrhais pes pelecani</u>	2 (11)	125	120	40 - 210
<u>Arnoglossus laterna</u>	1 (10)	170		
<u>Argyrosoma regium</u>	1	340		
<u>Atherina hepsetus</u>	10	86	37	23 - 130
<u>Boops boops</u>	26 (60)	128	93	12 - 432
<u>Boops salpa</u>	5 (8)	61	97	3 - (230)
<u>Callinectes sapidus</u>	1	170		
<u>Carcinus mediterraneus</u>	15 (50)	223	124	(50)- 500
<u>Conger conger</u>	10 (16)	278	199	(74)- 650
<u>Dentex dentex</u>	6	385	100	220 - 480
<u>Dentex gibbosus</u>	11	138	21	99 - 178
<u>Dicentrarchus labrax</u>	3 (15)	313	64	(240)- (360)
<u>Diplodus sargus</u> 37.4	2 (11)	90	28	(70)- (110)
<u>Diplodus sargus</u> 37.3	22	265	205	35 - 697
<u>Donax trunculus</u>	45 (383)	226	237	35 - 909
<u>Eledone moschata</u>	13 (19)	486	392	(80)- 1330
<u>Engraulis encrasicolus</u>	105 (952)	150	65	(21)- 320
<u>Epinephelus guaza</u>	1	450		
<u>Epinephelus aeneus</u>	8 (9)	257	95	99 - 397
<u>Euthunnus alletteratus</u>	3 (4)	3670	3208	50 - 6160
<u>Flatfish</u>	9 (17)	252	197	13 - 642
<u>Gobius niger</u>	1	120		
<u>Gobius sp.</u>	97 (121)	131	140	17 - 1148
<u>Hexanchus griseus</u>	6 (256)	1075	721	(250)-(2000)
<u>Homarus gammarus</u>	1 (10)	290		
<u>Lithognathus mormyrus</u>	7 (18)	209	142	34 - 466
<u>Loligo vulgaris</u>	8 (20)	258	219	12 - 606
<u>Lophius piscatorius</u>	26 (32)	502	805	23 - 3941
<u>Lysmata semicaudata</u>	6 (42)	264	353	16 - 935
<u>Maena sp.</u>	14 (18)	153	101	30 - 390
<u>Merlangius merlangus</u>	4	172	53	100 - 220
<u>Merluccius merluccius</u>	60 (167)	232	229	25 - 850
<u>Micromesistius poutassou</u>	5 (14)	258	118	(100)- 400
<u>Mugil cephalus</u>	17 (32)	135	85	50 - 319
<u>Mugil auratus</u>	57 (74)	216	806	1 - 5600
<u>Mullus barbatus</u>	768 (2143)	635	887	2 - 7050
<u>Mullus barbatus</u> 37.3	26	139	142	40 - 260
<u>Mullus barbatus</u> 37.4	32	115	126	6 - 668
<u>Mullus surmuletus</u>	229 (259)	95	62	15 - 510
<u>Mullus surmuletus</u> 37.4	6	123	142	4 - 380
<u>Mustelus mustelus</u>	3 (10)	430	286	200 - 750
<u>Myliobatis aquila</u>	1 (5)	100		

Table IX (cont.)

Name	Number of data (Number of samples analysed)	Average Hg concentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW)	s	Range
<u>Mytilus galloprovincialis</u>				
	37.4 184 (>>184)	92	108	16 - 919
	37.3 7	93	111	20 - 342
	37 441 (> 441)	153	534	4 - 7000
<u>Nephrops norvegicus</u>	238	1024	576	40 - 3000
<u>Oblada melanura</u>	1 (7)	150		
<u>Octopus vulgaris</u>	12 (18)	182	144	86 - 600
<u>Orcynopsis unicolor</u>	2	1900	28	1880 - 1920
<u>Pagellus acarne</u>	12	170	88	32 - 337
<u>Pagellus erythrinus</u>	119 (236)	204	112	53 - 805
<u>Pagellus bogaraveo</u>	1 (12)	320		
<u>Pagrus pagrus</u>	5	212	329	40 - 800
<u>Palaemon serratus</u>	22	431	383	62 - 1625
<u>Pandalus borealis</u>	3 (64)	123	60	60 - 180
<u>Parapenaeus longirostris</u>	51 (511)	415	410	110 - 2500
<u>Pecten jacobaeus</u>	1 (8)	40		
<u>Penaeus kerathurus</u>	18 (67)	108	113	8 - 477
<u>Platichthys flesus</u>	5	115	91	31 - 250
<u>Portunus pelagicus</u>	1	11		
<u>Raja alba</u>	1 (7)	60		
<u>Raja asterias</u>	1 (5)	290		
<u>Sarda sarda</u>	41	837	621	228 - 2300
<u>Sardina pilchardus</u>	16 (54)	159	99	70 - 380
<u>Sardinella aurita</u>	22	66	39	10 - 144
<u>Saurida undosquamis</u>	156 (263)	152	109	42 - 649
<u>Scomber sp.</u>	26 (45)	198	119	73 - 700
<u>Scorpaena sp.</u>	22 (42)	295	480	10 - 2175
<u>Scyliorhinus canicula</u>	3 (12)	473	168	290 - 620
<u>Scyllarus arctus</u>	6	204	202	67 - 600
<u>Sepia officinalis</u>	31 (45)	150	156	24 - 800
<u>Serranids</u>	2 (32)	190	71	140 - 240
<u>Solea vulgaris</u>	9 (34)	118	151	40 - 510
<u>Sparus auratus</u>	3 (18)	147	32	110 - 170
<u>Sphaeronassa mutabilis</u>	1 (7)	50		
<u>Sphyræna sphyraena</u>	10 (24)	257	181	81 - 700
<u>Sprattus sprattus</u>	7 (14)	142	76	40 - 242
<u>Squalus acanthias</u>	6	1455	344	890 - 1900
<u>Squilla mantis</u>	8 (19)	362	211	100 - 654
<u>Thunnus alalunga</u>	16 (24)	245	114	60 - 399
<u>Thunnus thynnus (canned)</u>	13 (65)	246	178	80 - 320
<u>Thunnus thynnus (fresh)</u>	228 (1085)	924	903	20 - 6290
<u>Todarodes sagittatus</u>	12	96	75	12 - 240
<u>Trachinus sp.</u>	6 (17)	206	224	90 - 660
<u>Trachurus mediterraneus</u>	74 (153)	149	165	8 - 955
<u>Trachurus trachurus</u>	4 (15)	360	341	80 - 848
<u>Trigla sp.</u>	7 (26)	139	54	80 - 240
<u>Upeneus moluccensis</u>	130 (> 130)	426	288	38 - 1122
<u>Uranoscopus scaber</u>	16 (20)	195	88	71 - 363
<u>Venus gallina</u>	5 (15)	74	36	15 - 114
<u>Xiphias gladius</u>	14 (39)	613	650	45 - (2000)
<u>Zeus faber</u>	5 (10)	117	198	11 - 470

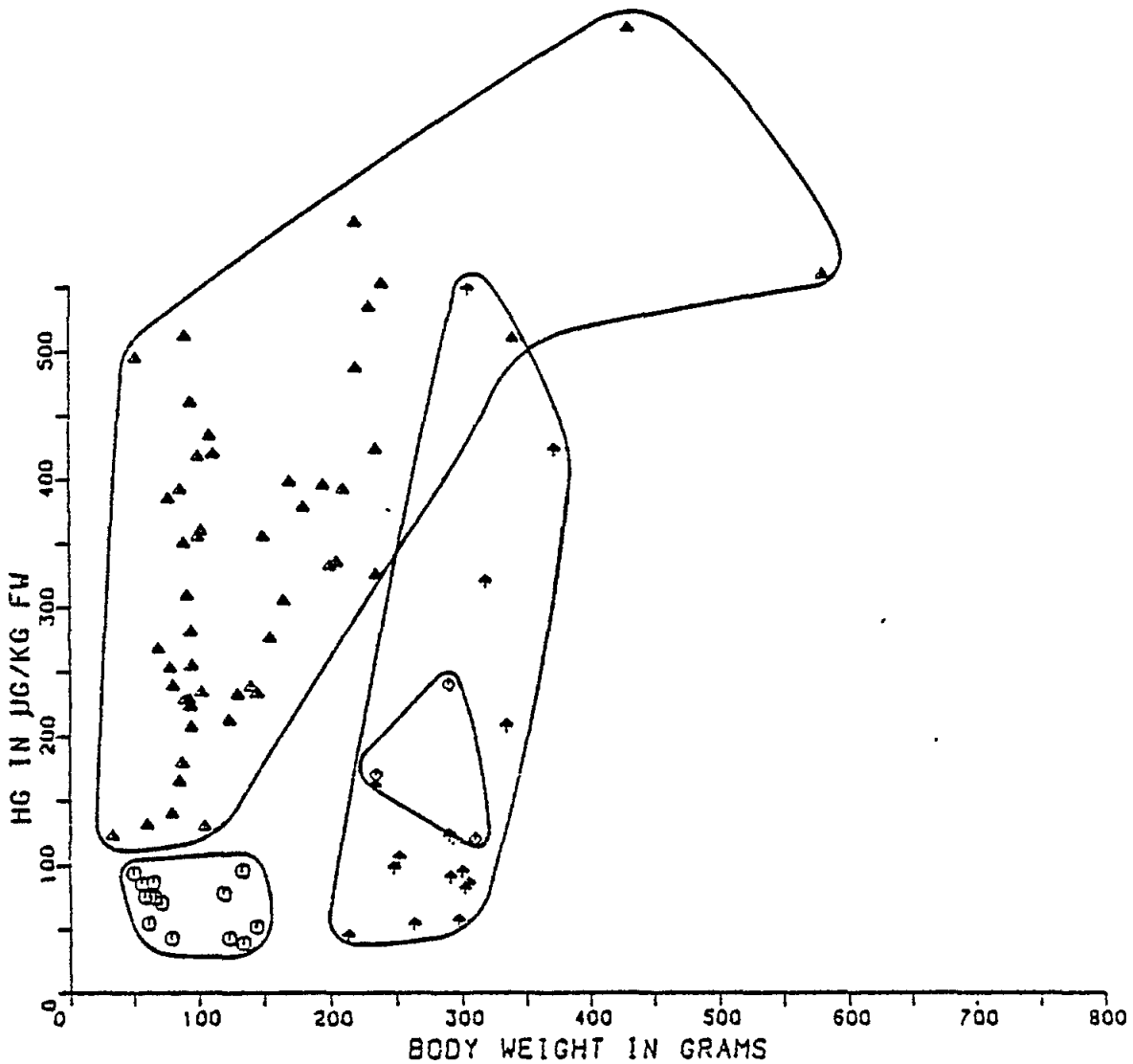


Figure 15. Total mercury concentrations in Scomber scomber and S. japonicus from the Strait of Gibraltar (◉), Tyrrhenian Sea (Δ), Helgoland (◊) and Schevingen (♣). (Data from Stoeppler et al., 1979).

without data on size can only give a very approximate idea of the mercury levels present in the marine organisms, it was preferred to use the table which appears in UNEP/FAO/WHO, (1983) and to treat individual data published in scientific journals only if they contain collateral biological or ecological data which can explain phenomena of the mercury accumulation, retention and release.

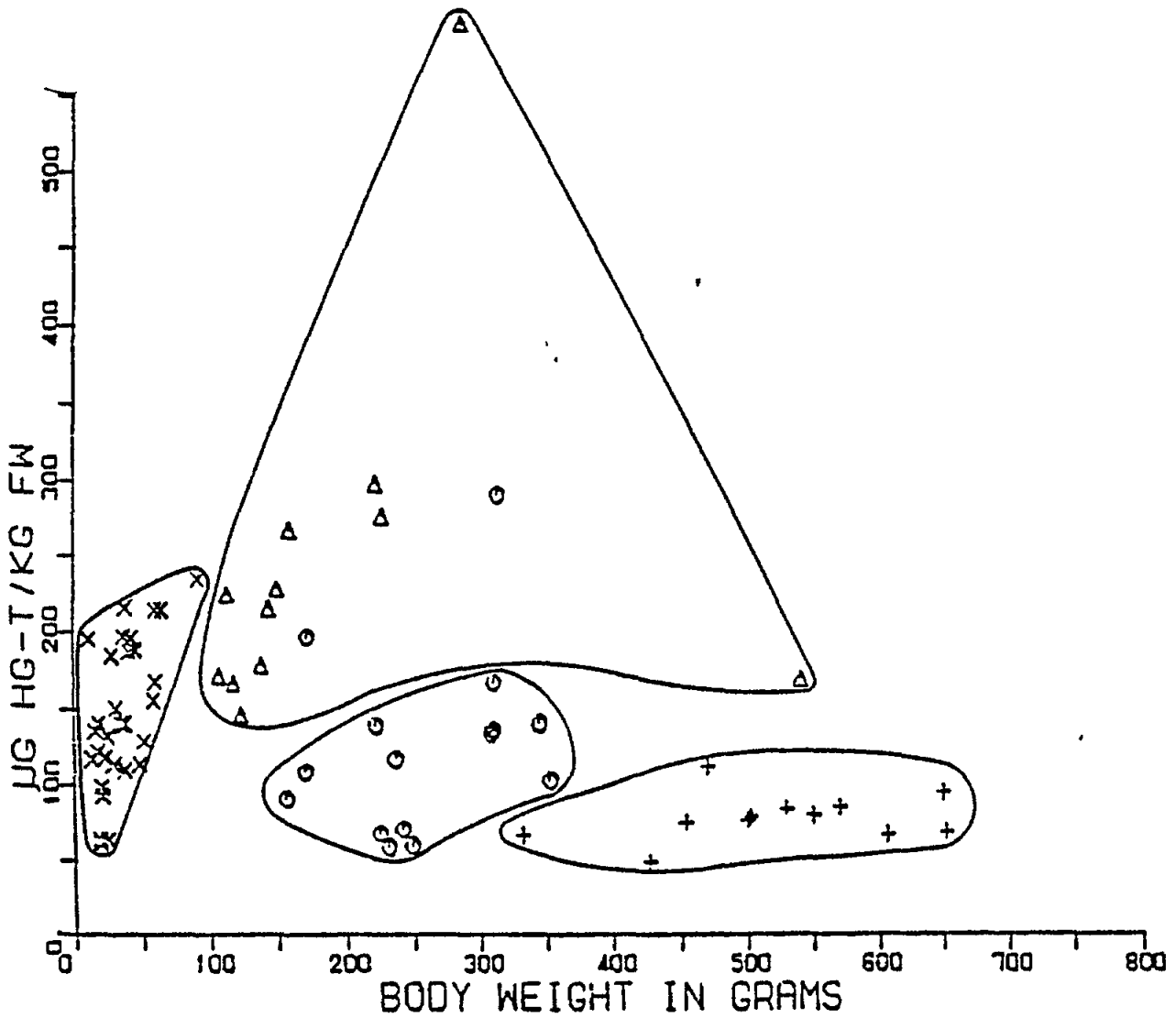


Figure 16. Total mercury concentrations in *Sepia vulgaris* from the Ostend (●), Chioggia (x), Tyrrhenian Sea (Δ) and Schevingen (+) (Data from Stoepler et al., 1979).

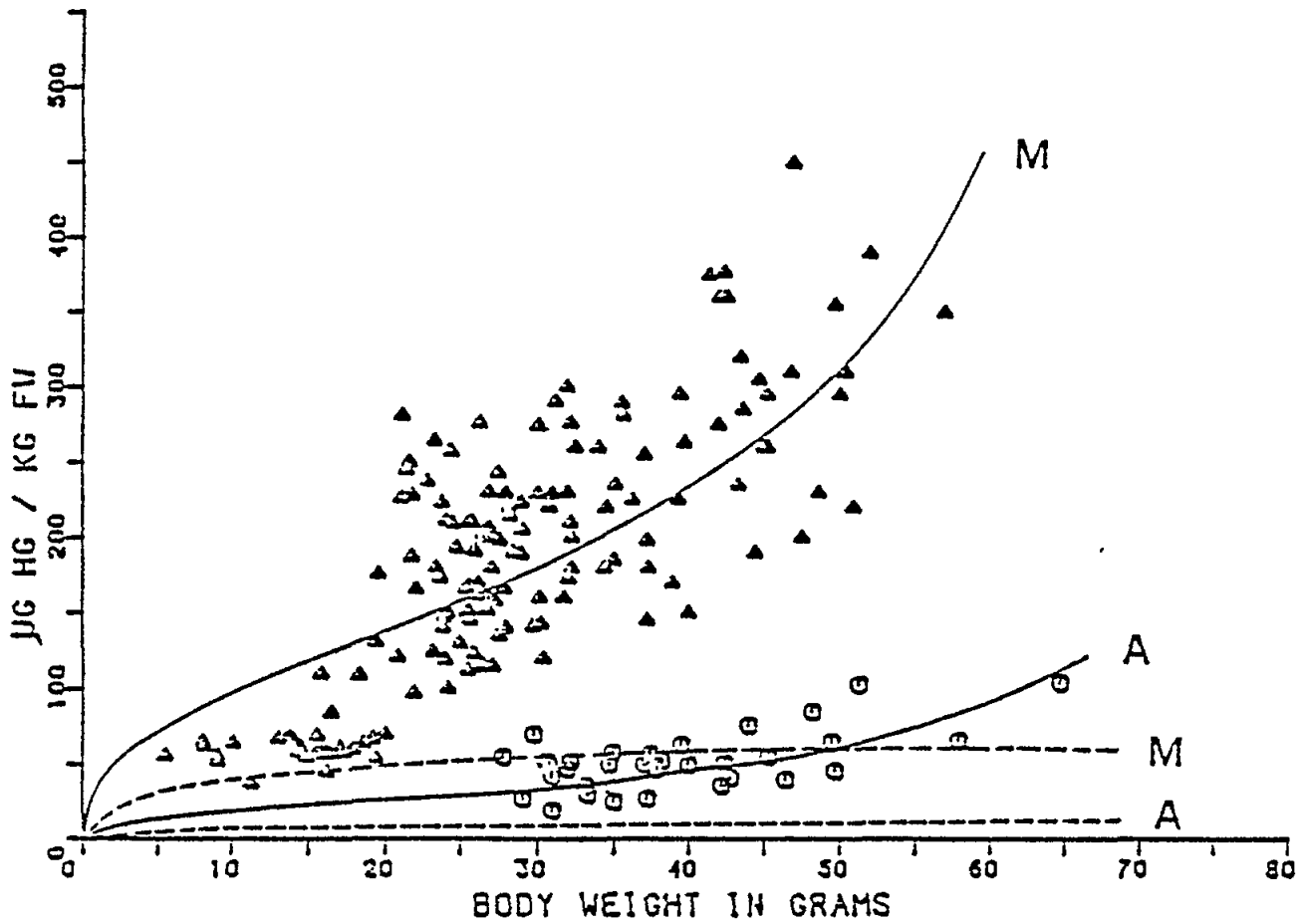


Figure 17. Total mercury concentrations in Sardina pilchardus from the Strait of Gibraltar (●) and Tyrrhenian Sea (Δ). The continuous line shows total Hg concentrations calculated by a model; intermittent line shows inorganic Hg concentration calculated by a model. M: prediction for Mediterranean tuna, A: prediction for Atlantic tuna. (Bernhard, 1985).

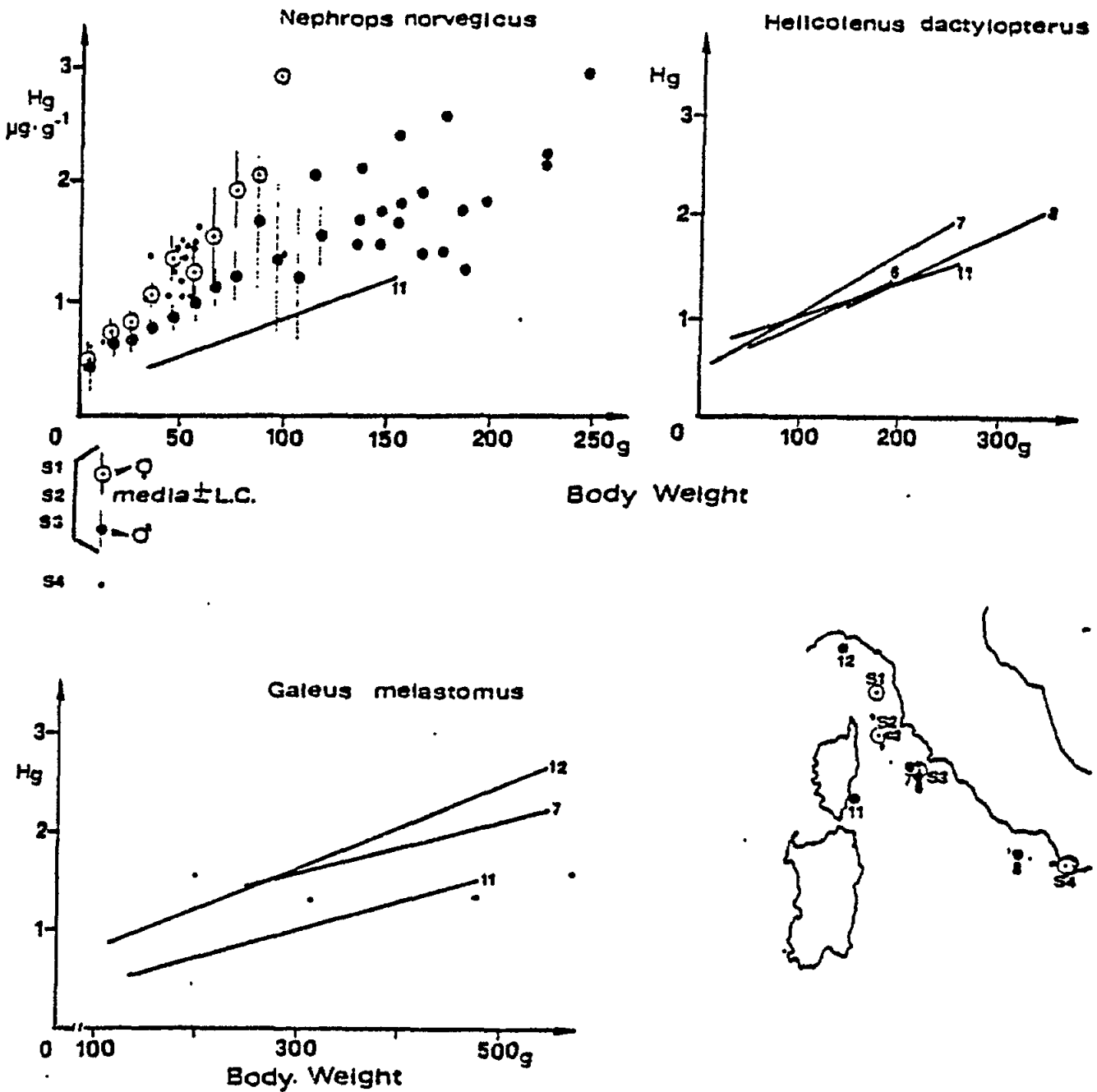


Figure 18. Mercury concentration vs. size in benthic crustaceans from remote sampling areas in the Ligurian and Tyrrhenian Seas (Baldi, 1986). Numbers in the graphs indicate sampling stations in the map. The data points in the figure for *N. norvegicus* refer to sample location S1 to S3. Full circle = male; open circle with dot = female.

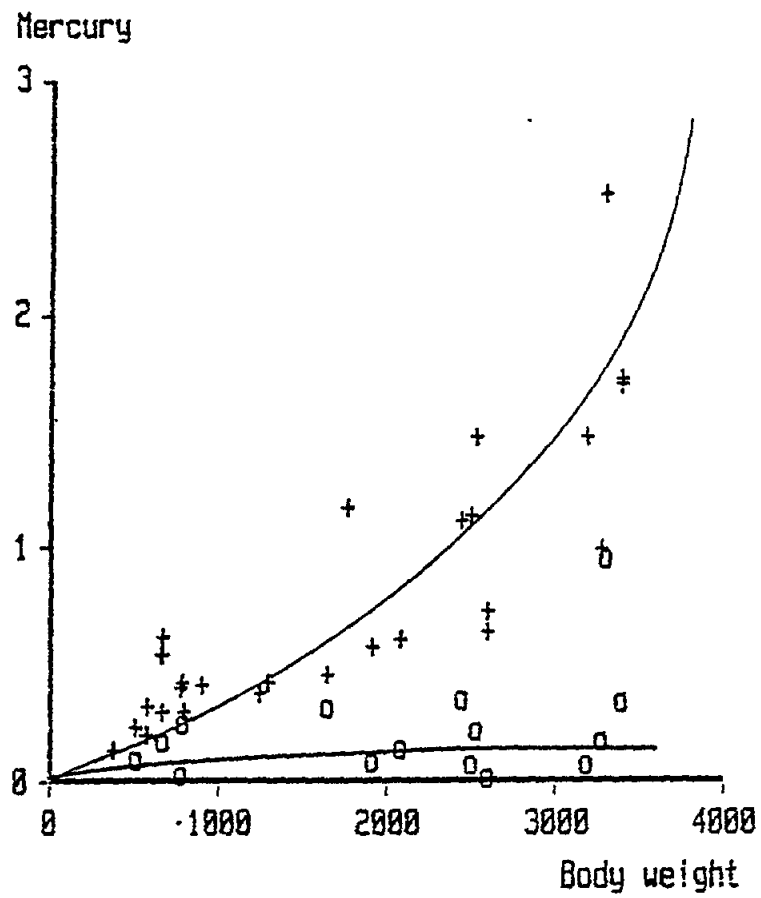


Figure 19. Total (+) and inorganic (o) mercury (mg kg^{-1} FW) in dark muscle of Sarda sarda versus weight (g) (Capelli et al., 1986). Curves fitted by eye.

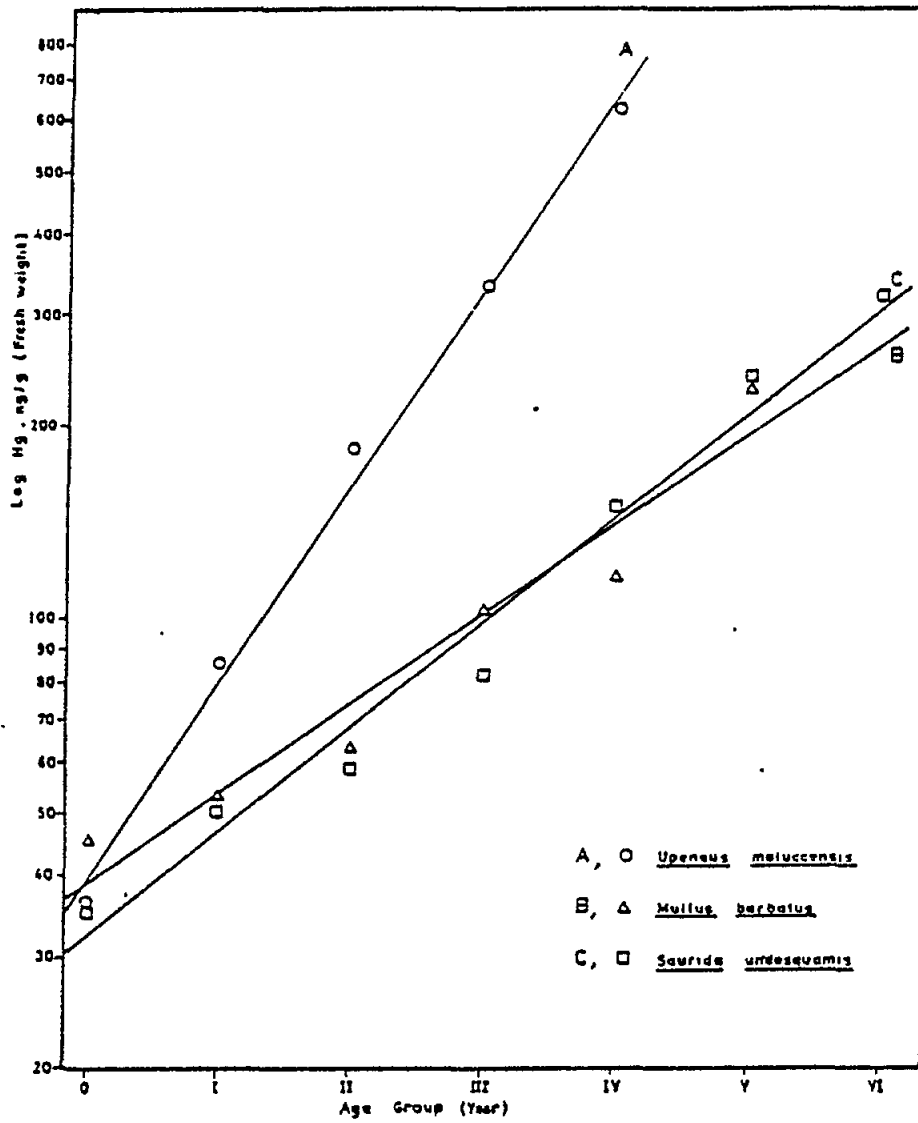


Figure 20. Mercury concentration vs age in Upeneus moluccensis, Mullus barbatus and Saurida undosquamis (Aydogdu et al., 1983).

3.5.1 Plankton

Few data have been published on mercury concentrations in plankton organisms (Tables X and XI). The samples in Table X are all plankton net samples containing mixed species of phytoplankton and zooplankton i.e. a mixture of algae, herbivorous, omnivorous and carnivorous species and, therefore, their value is very limited. The most extensive data are from Fowler (1985a) with 19 samples from the Aegean sea to Gibraltar collected with a mesh size net of 60 μm and 13 samples over the same distance collected with a mesh size net of 132 μm . In other areas nets with other mesh sizes have been used (60 to 500 μm). All mercury concentrations are given without data on the taxonomic species composition. Depending on the mesh size of the net, samples contain a varying mixture of phytoplankton and zooplankton species. In general, nets with smaller mesh size contain phytoplankton species larger than copepods. In addition, many factors, (e.g. clogging, towing speed, net avoidance) not controllable in hauls with normal plankton nets, determine how much and what plankton species present in the sea water are actually collected. Therefore, samples taken with the commonly used plankton nets will not be representative of the actual plankton population present. Phytoplankton organisms are underestimated because many smaller organisms pass through the meshes of the nets, not to mention bacteria- and microphytoplankton which can be smaller than 1 μm in diameter. But also zooplankton is misrepresented because nauplies and copepodites will pass through the 180 μm mesh size nets and many species can avoid the slowly towed nets (Bernhard , 1973). Obviously the species composition of net samples taken with different mesh size nets will vary widely and therefore, mercury concentrations in samples taken with nets of different mesh size are not comparable. This great variability is reflected in the wide variation of the mercury concentrations which range from 15 to 560 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1} \text{ DW}$ in the samples from the Mediterranean and from about 100 to 1100 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1} \text{ DW}$ in selected samples from other areas, excluding the high levels from the Adriatic and the Minamata Bay. This means that Hg-T means vary by a factor of more than 40 in the Mediterranean and by a factor of 10 in the data from other areas. Even comparing plankton samples taken with nets having the same mesh size show ranges varying by a factor of 4 to 9.

It is unfortunate that so little attention has been given to the mercury concentration in individual phytoplankton and zooplankton species. Plankton serves as food for the higher trophic levels and therefore, it is of great importance to obtain information on the concentrations of different chemical mercury species in phytoplankton and zooplankton, but these must be measurements on single plankton species. Since the life span of zooplankton ranges from weeks to years, data on mercury concentration versus developmental stages are needed to evaluate the dynamics of the accumulation and release of mercury species by these organisms which present the first levels of the marine foodchain. Some species like Euphausiids have a life span of four to five years (Mauchline, 1980) which are comparable to that of sardines and anchovy and data on the relative distribution between inorganic mercury and methyl mercury are needed to understand their role in the dynamics of the accumulation and release of mercury species in the marine foodchain of which they form part (see section 4.2).

The very few data, some with information on the size of the specimens, available on individual plankton species are shown in Table XI. The data in this and the previous Table X show that mercury concentrations in plankton are enriched as compared to sea water (Table VI) by a factor of 1000 to 5000, showing that the enrichment from sea water to plankton (zooplankton and phytoplankton) is the highest among all trophic levels examined.

Table X
Selected mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in
mixed plankton samples from the Mediterranean

Mesh size (in μm)	n	dry weight			location	ref.
		mean	min	max		
60	19	100	30	260	Aegean-Gibraltar	a
132	13	130	60	265	Aegean-Gibraltar	a
60	2		36	180	SE-Mediterranean	a
280	3	180 M	160	560	SE-Mediterranean	a
280	4	25	18	34	E-Mediterranean	a
80	2		63	115	Ionian	a
280	2		39	40	Ionian	a
60	2		50	65	Tyrrhenian	a
280	2		36	41	Tyrrhenian	a
500	5	33	15	78	NW-Mediterranean	a
220	38	105	20	130	Adriatic	b
250	7	290	160	440	Aegaeon, coasts	c
333	3	2860	1860	4230	Adriatic, open	d

M = median

a: Fowler, 1985a

b: Kosta *et al.*, 1978

c: Zafiroopoulos and Grimanis, 1977

d: Vucetic *et al.*, 1974

Table XI
Mercury concentration $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ DW in plankton species

Species	length sample		mean	min	max	location	ref.
	cm	n					
<u>Acartia clausi</u>	?	8	290	30	240	Elefsis Bay (Greece)	a
<u>Euphausia spp.</u>	?	8	140	30	240	Mediterranean	b
	1	3	80	55	100	East-Ionian-Tyrrh.	c
	1.5-2	3	175	150	190	East-Ionian-Tyrrh.	c
	>2	1	240			East-Ionian-Tyrrh	c

a: Zafiroopoulos and Grimanis, 1977

b: Fowler *et al.*, 1976

c: Fowler, 1985a

Fowler and his colleagues (Fowler 1985a, 1985b, Aston and Fowler 1985, Aston et al., 1986) have recently maintained that no difference exists between plankton from the Mediterranean and plankton from other oceans. In fact the published data on plankton do not show any differences between Mediterranean plankton and plankton from other oceans. This is mainly due to the fact that net plankton is a mixture of organisms belonging to the first and higher trophic levels of the foodchain and that the composition of the species in a sample can be quite different to each other. In order to compare plankton organisms it is not sufficient to compare mixed plankton samples but, like in larger marine organisms, size versus mercury concentration relationships must be compared. In fact, Fowler (1985a) has shown with some very limited data that the mercury concentration of euphausiids, as expected, increases with size (Table XII). Euphausiids of one cm length contain on the average 80 ug Hg-T kg⁻¹ DW, those of 1.5 - 2 cm length 175 and euphausiids longer than 2 cm, 240 ug Hg-T kg⁻¹ DW.

The only data on organic mercury in plankton are from Aboul-Dahab et al., (1986). They found in 32 mixed plankton samples that about 20% of the Hg-T was organic Hg; range 13 to 42%.

3.5.2 Seaweeds

Only a few data exist for seaweeds. In a polluted site Capone et al. (1986) determined Hg-T ranging from 22 to 550 ug Hg-T kg⁻¹ FW. In the green alga Cladophora 40% of the Hg-T was methyl mercury. Salihoglu and Yemencioğlu (1986) determined Hg-T and methyl mercury in the macro-algae Caulerpa prolifera. They found a mean (n = 17) of 67 ug Hg-T kg⁻¹ DW (FW/DW ~ 10) with a standard deviation of about 17. Methyl mercury made up about 10 % of Hg-T.

3.5.3 Crustaceans

The mercury levels observed in crustaceans from the Mediterranean (Table XII) are surprisingly high when compared with other crustacean species from the ICES area which mainly covers the North Sea (Table XIII). In the Mediterranean area II and IV mean levels of about 1100 ug Hg-T Kg⁻¹ FW have been observed in Nephrops norvegicus (Norway lobster). In the other areas for which data exist, the means are already much reduced. The uneven distribution of samples over the Mediterranean, most samples having been taken near the mercury anomaly of Mt. Amiata (area IV) and in the Gulf of Genoa (area II), gives the impression that in all Mediterranean areas such high levels should be expected. More data, especially on Hg concentration/size relationships from all areas are needed for a realistic comparison.

Baldi (1986), summarizing the results obtained by the scientists working in the Istituto di Biologia Ambientale (Siena) showed that, similarly to other marine organisms, N. norvegicus also exhibits the typical "Hg concentration/size" relationship (Fig.18). Females have higher mercury levels than males of the same weight. These crustaceans are caught at depths of between 300 and 700 m. Also Capelli and Minganti (1986) found in the Gulf of Genoa that in N. norvegicus mercury levels increase with length. It is interesting that high mercury levels are found in benthic crustaceans from areas away from industrial sources (Table XIV). Very similar "Hg concentration/size" relationships to those of N. norvegicus were observed in some of these species (H. dactylopterus and G. melastomus).

Table XII
Mean levels (ug Hg-T kg⁻¹ FW) in samples
(n) of crustaceans from the Mediterranean. Data
from MED POL II pilot project. (Nauen et al., 1980)

area	species	n	mean	range
II	<u>Nephrops norvegicus</u>	129	1080 (!)	350 - 3000
IV	<u>Nephrops norvegicus</u>	86	1110 (!)	60 - 2900
VI	<u>Nephrops norvegicus</u>	7	290	190 - 360
VIII	<u>Penaeus kerathurus</u>	10	175	75 - 475
	<u>Carcinus mediterraneus</u>	13	215	115 - 345
IX	<u>Penaeus kerathurus</u>	7	20	10 - 50
XII	<u>Parapenaeus longirostris</u>	3	300	270 - 350

(!): value above 500 ug Hg-T kg⁻¹ FW
Sampling areas are shown in Fig.11

Table XIII
Mercury (ug kg⁻¹ FW) in crustaceans (whole body) from the Atlantic.
(median of means and ranges of means)

	mean	range	location	references
brown shrimp	110	50 - 230	North Sea	ICES, 1974
brown shrimp	140	70 - 390	North Sea	ICES, 1977b
brown shrimp	80	30 - 300	North Sea	ICES, 1977c
deep sea shrimp	25	20 - 30	W. Greenland	ICES, 1977a

Table XIV
Mercury concentrations (ug Hg-T kg⁻¹ FW) in benthic
organisms from remote areas at about 500 m depth
(Renzoni and Baldi, 1973)

sampling area species	n	body weight in grams		ug Hg-T kg ⁻¹ FW		Hg/weight correlat.
		mean	range	mean	range	
35 km west of Isle Giglio						
<u>Aristeus antennatus</u>	12	5.1	2.5 - 5.1	750	400 - 800	+
<u>Helicolenus dactylop.</u>	15	130	20 - 280	1100	500 - 1180	+
<u>Hoplostestus medit.</u>	14	80	48 - 110	1800	1100 - 2600	+
<u>Lophius budegassa</u>	2		360 - 9000		1350 - 2750	+
SW of Isle St. Peter (SW Sardinia)						
<u>Aristeus antennatus</u>	28	35	20 - 60	1200	450 - 2100	+
<u>Centrophorus granil.</u>	3	980M	460 - 1150	1100	800 - 2100	
<u>Lophius budegassa</u>	3	660M	580 - 740	930M	670 - 1000	

Table XIV (cont.)

sampling area species	n	body weight in grams		ug Hg-T kg ⁻¹ FW		Hg/weight correlat.
		mean	range	mean	range	
NW Isle Asinara (NW Sardinia)						
<u>Aristeus antennatus</u>	10	27M	12 - 80	560	190 - 1200	
<u>Galeus melastomus</u>	4	300M	155 - 450	800M	570 - 2200	
<u>Helicolenus dactylop.</u>	8	100	45 - 2200	650	370 - 1200	
20 km north off Solenzara (Corsica)						
<u>Galeus melastomus</u>	13	320	120 - 480	1000	480 - 1300	+
<u>Nephrops norvegicus</u>	15	110	35 - 160	350	250 - 1250	+

M = median

3.5.4 Molluscs

Mytilus galloprovincialis or, in the few locations where not available, other mussels of the same genera, was one of the "obligatory monitoring species" in the MED POL II pilot project. As can be seen from Table XV Hg-T concentrations vary widely. This is due to the fact that sessile filter-feeder mussels are exposed to local environmental mercury concentrations which are easily influenced by natural or anthropogenic sources. In fact, the great variation in mercury concentrations within a distance of only 92 meters from a source (Fig.21) shows how the mercury concentrations in a sessile organism can change within very small distances (Leonzio et al., 1981). In using mussels for monitoring of trace elements this must be taken into consideration and the composite sample taken from various sites located at some distance from each other. Even greater variability would probably be observed if the concentration of single mussels and not those of composite samples had been reported. The mercury level determined in a homogeneous composite sample is equal to the mean value of individual specimens. Therefore, in Table XV the mean value represents the mean of "composite means" of the entire monitoring period and "min" and "max" are the minimum and maximum of "composite means" observed during the monitoring period in composite samples of more than 10 individual mussels of a standard size range.

Not all molluscs accumulate mercury (or other trace metals) to the same extent. As can be seen from Table XVI molluscs collected in the same area can reach very different levels. Food-chain relationships could be the main cause. But the reasons for the differences are not easy to identify. All molluscs in this table are filter-feeders consuming inorganic and organic particles. Venus and Tapes inhabit sandy bottoms and have low mercury levels, while Mytilus and Ostrea, living in the infralittoral zone attached to hard substrates or on hard gravel or rocky bottoms, have higher levels. The highest level is reached by Ensis which lives deeply burrowed in low-depth muddy sand beaches in the infralittoral zone. It would be interesting to analyse gastropods which prey on other molluscs. They should have higher levels than the filter-feeder they prey on. Unfortunately no size measurements are supplied with the chemical data so differences may also be due to different age.

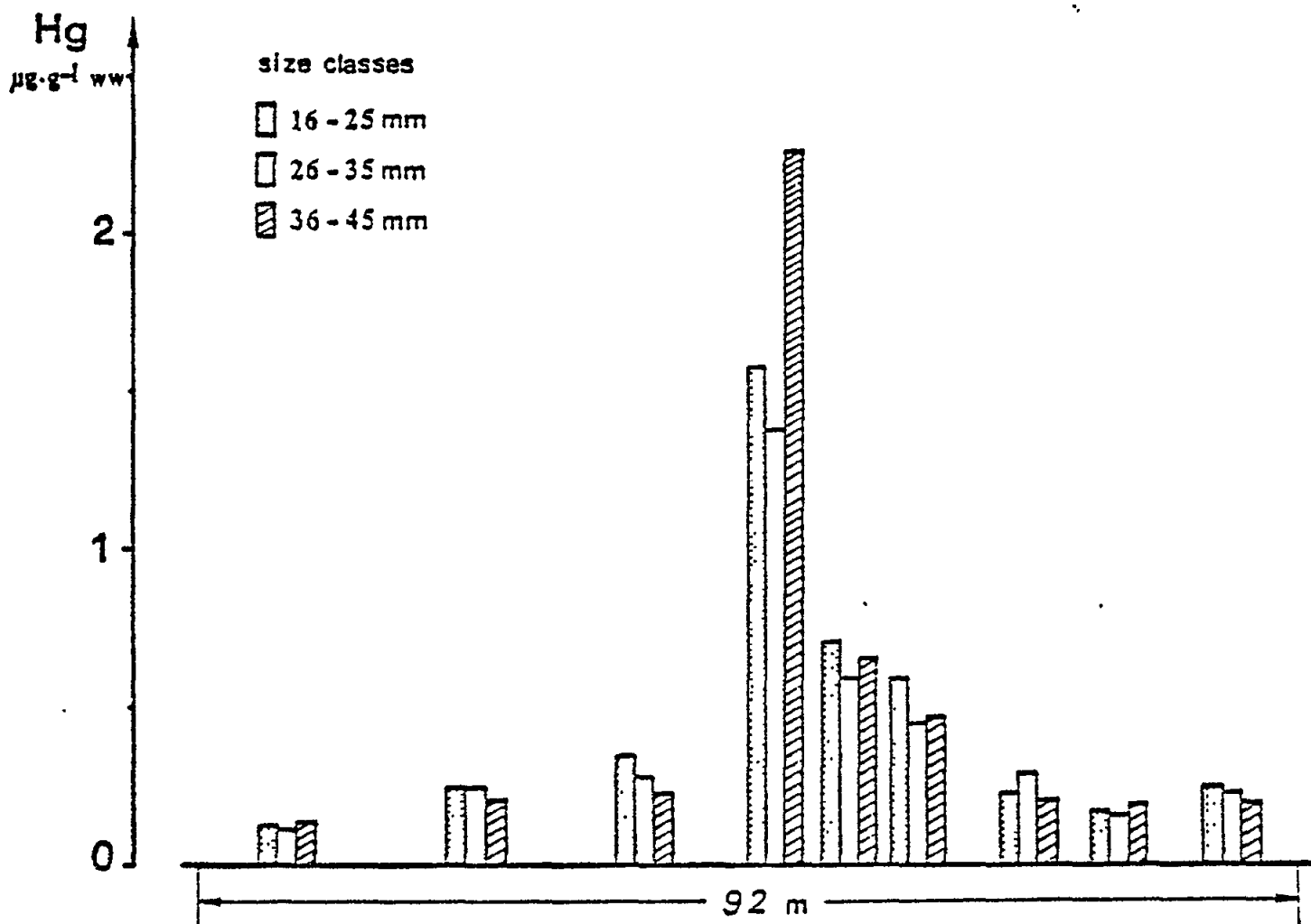


Figure 21. Variation of Hg concentrations in *Mytilus galloprovincialis* collected within a distance of 92 m from a source of mercury.

The Hg-T values shown in Table XV can be compared with the *Mytilus edulis* mercury determinations carried out in the framework of the ICES monitoring exercises (Table XVII). Examining the data in these two tables shows that the ranges of mercury levels for mussels from the Mediterranean are much wider than those from the ICES area. In one area, the Adriatic Sea (area V), the mean of 26 composite samples is 870 ug Hg-T kg⁻¹ FW and the maximum is 7000 ug Hg-T kg⁻¹ FW.

Recent data on mussels (*M. galloprovincialis*) are interesting showing that the methyl mercury (Najdek and Bazulic, 1986) and total mercury (Tusnik and Planinc, 1986) in mussels from the Yugoslav coasts decreased with increasing dry weight of the specimens. These observations are different from those made in other marine organisms where generally the mercury concentrations increase with weight. Also Hornung and Oren (1980/81) found a negative correlation between Hg-T and shell length in *Donax trunculus* from Haifa Bay. So far no explanation has been given.

Table XV
Overall averages of levels of mercury in composite samples (n) of molluscs. Data from MED POL II pilot project, (Nauen et al., 1980).

area	species	n	mean	range
II	<u>Mytilus galloprovin.</u>	37	70	15 - 400
III	<u>Perna perna</u>	192	76	20 - 370
IV	<u>M. galloprovincialis</u>	59	240	25 - 1260 (!)
V	<u>M. galloprovincialis</u>	26	870 (!)	25 - 7000 (!)
VI	<u>M. galloprovincialis</u>	12	75	35 - 145
VII	<u>Lithophaga lithophaga</u>	5	165	80 - 290
VIII	<u>M. galloprovincialis</u>	175	105	5 - 920 (!)
IX	<u>M. galloprovincialis</u>	4	37	20 - 50
	<u>Donax trunculus</u>	42	210	35 - 910 (!)
XI	<u>M. galloprovincialis</u>	3	190	20 - 290
XII	<u>M. galloprovincialis</u>	3	160	140 - 170

(!): value above 500 ug Hg-T kg⁻¹ FW
Sampling areas are shown in Fig.11

Table XVI
Mercury concentrations (ug kg⁻¹ DW) of the soft part of molluscs from the coastal waters of the western part of the Saronikos Gulf between Megara and Salamis Island. All samples were collected between 0 and 12 m depth. (Papadopoulou and Kanas, 1976)

species	Hg conc.
<u>M. galloprovincialis</u>	210
<u>Venus verrucosa</u>	22
<u>Glycymeris glycymeris</u>	15
<u>Ensis ensis</u>	2350
<u>Meretrix chionae</u>	73
<u>Ostrea edulis</u>	320
<u>Tapes decussatus</u>	290

Coefficient of variance 10%

For Sepia officinalis Hg-T concentrations increase with size and the concentrations in specimens from the Tyrrhenian Sea are higher than concentrations in specimens from Ostend and Schevingen. Comparable levels of sepias from the Chioggia (Adriatic Sea) are higher than the ones from the Tyrrhenian (Fig.16).

Table XVII
Mercury concentrations (ug Hg-T kg⁻¹ FW) in Mytilus edulis from the ICES areas

mean	range	location	reference
50M	20 - 130	Norway/Netherl./England France, coast (1975)	ICES, 1977c
50M	<20 - 70	UK/Netherl./France, coast (1976)	ICES, 1977c
50	10 - 100	Canadian coast	ICES, 1980

M = median,

3.5.5 Fish

Due to its nearly ubiquitous distribution in the Mediterranean, the striped mullet (Mullus barbatus) was chosen as the species to be monitored for mercury. Since its mercury concentration is related to size (see below), the length of the specimens was prescribed. However, in this preliminary summary of the data obtained in the MED POL II pilot project, not all participants reported on M. barbatus of the prescribed size and hence the data shown in Table XVIII are not strictly comparable. From these data it appears that the M. barbatus of areas II and IV have higher mercury levels than those of other areas. The same results have been already observed for N. norvegicus. Data published before MED POL II and summarized by Bernhard and Renzoni (1977) have already shown that M. barbatus can have high mercury levels (Table XIX).

The first data, showing that mercury concentrations were higher in pelagic fishes from the Mediterranean than in the same species from the Atlantic, were published in the early seventies (Thibaud, 1971; Cumont et al. 1972). These data were later confirmed by data obtained in a collaboration between the Istituto di Biologia Ambientale (Siena), Institut fuer Angewandte Physikalische Chemie (Juelich, RFT) and ENEA, La Spezia (Baldi et al., 1979; Renzoni et al., 1979; Stoeppler et al., 1979) (Table XX). The three groups intercalibrated with each other and in addition made extensive use of reference materials supplied by NBS and IAEA (e.g. Stoeppler et al., 1979). Comparing general data from the North Atlantic with those from the Mediterranean show that in general Mediterranean fishes have higher mercury levels (Tables XVIII to XXI). In fact only the means of the mercury levels in plaice from the Atlantic are higher than 500 ug Hg-T kg⁻¹ FW, while several of the Mediterranean species do exceed this level. Table XXI reports on median and range of means while the other tables give means and ranges of individual values (individual specimens and composite samples).

There exist now data for several species which allow the comparison of mercury concentrations versus weight of specimens. The clearest evidence comes from the mercury concentrations in bluefin tunas. Fig.12 shows two distinct populations: a "high-mercury" and a "low-mercury" population. The small tunas collected north of Sicily, medium size tunas from the Adriatic and from the Ligurian Sea as well as part of the large tunas caught in the tuna traps situated in Sicily and Sardinia belonged also to the "high-mercury" population. Another group of tunas belong to the "low-mercury" population. Note that these tunas were caught partly in the Strait of Gibraltar and partly off Sicily and Sardinia. The migration pattern of bluefin tuna can explain

the origin of these two tuna populations. Fisheries biologists studying these migration patterns have maintained for some time that Atlantic tunas enter the Mediterranean for spawning and leave again through the Strait of Gibraltar (e.g. Sara, 1973). "Tonnare" set to trap tunas entering the Mediterranean at Gibraltar catch these fishes from April to the beginning of May. The "tonnare" of Sicily and Sardinia catch tunas in May to June and the "tonnare" set to catch outgoing tunas in the Strait of Gibraltar catch tunas from July to August. Records kept for more than one and a half century illustrate the regularity of this migration. Tunas trapped in "tonnare" in Sicily and Sardinia caught both "low Hg" tunas and "high Hg" tunas. But samples obtained in the Strait of Gibraltar showed that the tunas caught in "tonnare" set to trap tunas entering the Mediterranean belonged only to the "low-mercury" population (Renzoni et al., 1979). Likewise, tuna caught in traps set to catch outgoing tunas belong exclusively to the "low-mercury" population. This confirms that only "low Hg" tunas enter and leave the Mediterranean. Also additional data published in the literature confirmed this observation. Establier's (1972) tunas caught in Barbate (Strait of Gibraltar) belong only to the "low-mercury" population while tunas caught in March along the north-east coast of Spain belong only to the "high-mercury" population (Ballester et al., 1978). Recently Thibaud and Gouygou (1979) has analysed several hundred tunas from the French Mediterranean coast and found that, with two exceptions, all belonged to the "high Hg population".

Table XVIII

Averages of mercury concentrations in fishes (ug Hg-T kg⁻¹ FW) according to UNEP sampling areas (Nauen et al., 1980, modified).

area	species	n	mean	range
II	<u>Engraulis encrasicolus</u>	37	140	20 - 300
	<u>Mullus barbatus</u>	262	590 (!)	15 - 5600 (!)
	<u>M. surmuletus</u>	5	260	70 - 510 (!)
	<u>Sarda sarda</u>	14	1000 (!)	290 - 2300 (!)
	<u>Thunnus thynnus</u>	176	1100 (!)	20 - 6290 (!)
	<u>Xiphias gladius</u>	1	150	
III	<u>M. surmuletus</u>	204	90	30 - 230
IV	<u>E. encrasicolus</u>	44	157	65 - 380
	<u>M. barbatus</u>	195	1440 (!)	60 - 7050 (!)
	<u>Thunnus alalunga</u>	8	215	90 - 336
V	<u>M. barbatus</u>	6	190	100 - 390
VI	<u>E. encrasicolus</u>	11	145	55 - 270
	<u>M. barbatus</u>	13	190	45 - 330
	<u>T. alalunga</u>	8	275	60 - 400
VII	<u>M. barbatus</u>	11	165	30 - 280
	<u>Trachurus mediterraneus</u>	5	345	80 - 955 (!)
VIII	<u>Merluccius merluccius</u>	10	315	60 - 840 (!)
	<u>Mugil auratus</u>	16	350	85 - 2500 (!)
	<u>M. cephalus</u>	3	165	70 - 300
	<u>M. barbatus</u>	127	175	15 - 1400 (!)
	<u>T. thynnus</u>	7	370	70 - 890 (!)
	<u>Tr. mediterraneus</u>	3	340	320 - 365
	<u>X. gladius</u>	8	280	85 - 755 (!)
IX	<u>Boops salpa</u>	3	10	5 - 15
	<u>Boops boops</u>	5	135	40 - 430
	<u>Mugil auratus</u>	39	170	1 - 5600 (!)

Table XVIII (cont.)

area	species	n	mean	range
	<u>M. barbatus</u>	6	55	2 - 90
	<u>M. barbatus</u>	168	140	30 - 475
	<u>M. surmuletus</u>	13	35	1 - 80
	<u>Upeneus moluccensis</u>	7	200	100 - 430
	<u>Dentex dentex</u>	6	385	220 - 480
	<u>D. gibbosus</u>	12	140	100 - 180
	<u>Epinephelus aeneus</u>	4	250	100 - 400
	<u>M. merluccius</u>	6	150	31 - 260
	<u>Pagellus acarne</u>	7	190	70 - 340
	<u>Pagellus erythrinus</u>	112	205	55 - 805 (!)
X	<u>Saurida undosquamis</u>	143	135	40 - 650 (!)
	<u>Sphyraena sphyraena</u>	7	165	80 - 245
	<u>Tr. mediterraneus</u>	48	95	10 - 415
	<u>U. moluccensis</u>	120	440	40 - 1120 (!)
XI	<u>M. surmuletus</u>	5	150	15 - 380
	<u>T. thynnus</u>	1	550 (!)	
XII	<u>M. merluccius</u>	3	815 (!)	780 - 850 (!)
	<u>M. barbatus</u>	3	215	210 - 230
	<u>P. erythrinus</u>	3	220	210 - 225
	<u>Tr. mediterraneus</u>	3	345	340 - 350

(!) = levels above 500 ug Hg-T kg⁻¹ FW
 Sampling areas are shown in Fig.11

Similar, but not so clear cut, differences in mercury levels have been observed in anchovy, mackerel and sardines (Fig.14, 15 and 13). These species are also pelagic. In all three species the specimens from Gibraltar, but also mackerel from the North Sea (from Schevingen and Helgoland), have lower concentrations than the specimens from the Mediterranean. In the Adriatic Sea, near Fano, lower mercury concentrations than in the Tyrrhenian Sea have been observed. The levels in specimens from Sanremo - Monaco lie between the Fano and the Tyrrhenian Sea ones. Similar differences were observed for the mollusc Sepia officinalis (Fig.16).

As already mentioned above, this review limits the discussion of mercury levels to the lists compiled by FAO(GFCM)/UNEP, because it is impossible to identify single mercury concentrations in scientific publications and separate them from the FAO(GFCM)/UNEP lists. Therefore, only a few data which have some significance for the general understanding of the biogeochemical cycle of mercury will be discussed below.

Studying the concentrations of total and organic mercury, Capelli et al. (1983, 1986) found that in the fish S. sarda, total mercury correlates significantly with weight and length; organic mercury ranged from 65 to 97% (median: 85%). In a more recent publication the predictions on the distribution between inorganic and methyl mercury made for the tuna model (Buffoni et al., 1982; Bernhard, 1985) could be confirmed with the data on S. sarda (Capelli et al., 1986), i. e. that the accumulation of inorganic mercury increase in the S. sarda until the fish reaches a certain length and then remains constant while methyl mercury continues to increase with specimen size (Fig.19).

Table XIX
Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) and length (cm) in
Mullus barbatus and M. surmuletus from the Mediterranean
(Bernhard and Renzoni, 1977)

sample location	n	Hg concentration		fork length		ref.
		mean	range	mean	range	
<u>Mullus barbatus</u>						
Strait of Gibraltar	10n	280	50 - 615 (!)	16	12.5 - 21.5	a
Ebro - Blanes	18H	190 M	110 - 3450 (!)		9 - 20	b
La Spezia - Carrara	66n	130	20 - 760 (!)	12	8.5 - 16.5	a
Off river Arno	51n	220	60 - 900 (!)	12.2	10.5 - 18	c
North of Isle Elba	41n	1450 (!)	500 - 3700 (!)	13.2	11 - 16.5	c
Piombino, market	1H	3000 (!)		20		d
Orbetello, market	1H	1300 (!)		19		d
Isle Monte Cristo	22n	500 (!)	180 - 1750 (!)	17.4	14 - 23	c
Talamone coast	19n	200	55 - 335	14.1	13.5 - 16	c
South of Isle Giglio	61n	775 (!)	100 - 2500 (!)	13.5	9.5 - 18	c
Off North Sardina	15n	230	80 - 405	15.1	13.2 - 20.5	a
Civitavecchia to						
Reggio Cal. markets	6H	310 M	120 - 680 (!)	17 M	14 - 22	d
Trieste, market	1H	160				d
Chioggia - Pescara,						
markets	6H	250	140 - 1050(!)			d
Off Pescara	2n		55 - 145		9 - 14	f
Coast of Israel	3H	220 M	50 - 290	14 M	11 - 16	g
Isle Pilau, Tunis	10n	240	90 - 560 (!)	13.4	10.5 - 17	a
<u>Mullus surmuletus</u>						
Golf of Cadiz	2n		80 - 80		18 - 21	e
Strait of Gibraltar	4n	280	190 - 390	18.4	16.5 - 21.5	a
Ebro - Blanes	3H	180 M	160 - 500		10 - 20	b
Vada (Livorno)	6n	630 (!)	+ - 600			c
Off North Sardina	6n	150	60 - 320	~12		a
Trapani, market	8n	90	70 - 110	14.8	14 - 15.5	c

sample size: H = composite sample, n = individually analysed samples,
M = median, (!) = levels above $500 \mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW

References: a: Stoeppler et al., 1979 b: Ballester et al., 1978,
c: Renzoni and Baldi, 1973 d: Ciusa et al., 1973,
e: Establier, 1973 f: Caracciolo et al., 1972

Aydogdu et al. (1983) investigated mercury concentrations in the fishes Upeneus moluccensis, Saurida undosquamis and M. barbatus. No difference in mercury content between males and females of the same size were detected. For all three species a significant correlation of mercury level with size was observed (Fig.20). The authors point out that the mercury levels increased more with size in U. moluccensis than in S. undosquamis, although S. undosquamis feeds on U. moluccensis. Certainly the food-chain of S. undosquamis needs checking. According to FAO species identification sheets S. undosquamis "is a carnivorous species feeding mostly on fish such as anchovy and red mullets (Fischer, 1973). Hornung et al. (1984), citing unpublished data from Zismann, state that in the stomach of S. undosquamis, residues of E. encrasicolus (anchovy), Sardinella aurita and Macrura species (decapods) have been found. U. moluccensis is not mentioned, although the areas investigated

Table XX
Mercury concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) in some pelagic
fishes from the Mediterranean and the Atlantic
(Bernhard and Renzoni, 1977)

Species	n	Hg concentration		size in cm		sample location	
		mean	range	mean	range		
<u>Engraulis</u>	(1H)	50		(12	-13)	NW African coast	
<u>encrasicolus</u>	(1H)	110		(13.7-15)		NW African coast	
	(1H)	60		(11	-12.5)	Gulf of Cadiz	
	(3H)	400 M	(130- 660)	(15	-16)	Tyrrhenian	
	(2H)		(280- 480)	?		R. Calabria	
	(2H)		(160- 300)	?		Trieste (?)	
	(1H)	240		?		St. Benedetto	
	(2n)		(160- 160)	(13	-14)	Off Pescara	
	(6n)	310	(100- 400)	(11	-15)	Off Bisceglie	
	(9H)	140	(70- 215)	14.7	(12.2-16.5)	Off Rovinj	
<u>Sardina</u>	(2H)		(50- 70)	(11.5-15.5)		NW Africa	
<u>pilchardus</u>	(5H)	50 M	(50- 70)	(14	-16.5)	NW Africa	
	(7H+5n)		(20- 760)	(10	-20)	NE Spain	
	(4n)	175 M	(110- 315)	14 M	(9	-18)	Off Pescara
	(13n)	160 M	(36- 400)	(11	-19)	SW Adriatic	
	(10H)	430 M	(200- 870)	?		W Adriatic	
	(11H)	100	(40- 135)	15.5	(12.9-17.7)	Off Rovinj	
<u>Sardinella</u>	(5-7H)	80 M	(30- 120)	(11.2-17.2)		Israeli coast	
<u>aurita</u>							
<u>Scomber colias</u>	(1H)	80		(31	-31.5)	NW Africa	
<u>S. scomber</u>	(3n)	100		(25	-28)	Cadia	
	(4n)	360 M	(100- 500)	(25	-30)	NE Spain	
	(3H)	580 M	(250- 680)	(28	-32)	Tyrrhenian	
<u>Thunnus</u>	(6n)	720 M	(460- 910)	205 M	(200-270)	Cadiz	
<u>thynnus</u>	(3n)	1700 M	(1650-2650)	150 M	(140-200)	Ebro delta	
	(25n)	850 M	(> 10-1750)	(160-220)		SW Sardinia	
	(155n)	1650 M	(> 10-3250)	(80-220)		SW Sardinia	
	(2n)		(480- 560)	?		R. Calabria	
<u>Xiphias</u>	(5n)	1300 M	(1000-2000)	large		Off Cadiz	
<u>gladius</u>	(4n)		(1200-2450)	?		Off R. Calabria	

M = median; H = composite sample; n = number of individual analysed in homogenate sample or individual sample; FW = fresh weight

Table XXI
Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in some fish (muscle)
Selected data from ICES areas and Mediterranean.
Median of means and range of means

	median	range	location	references
<u>plankton feeder</u>				
herring	40	20-240	N.Sea	ICES, 1974
herring	20	10- 35	N.Atl.	ICES, 1977a
herring	40	10- 23	Irish coast	ICES, 1980
"typical"	40			
sardine	60	6- 80	N.Atl.	ICES, 1977a
sardine	250	150-390	Medit.	UNEP, 1980
sprat	65	60-140	Irish c.	ICES, 1980
capelin	10	10- 30	N.Atl.	ICES, 1977a
<u>feed on invertebrates</u>				
cod	100	30-480	N.Sea	ICES, 1974
cod	100	60-300	N.Sea	ICES, 1977a
cod	40	40- 50	N.Atlantic	ICES, 1977a
cod	260		Irish Sea	ICES, 1980
cod	140	70-370	Irish Coast	ICES, 1980
cod	70	50-140	NW-Atlantic	ICES, 1977a
cod	80	70- 90	NW Atlantic	ICES, 1980
"typical"	100			
<u>feed on crustaceans and fish</u>				
hake	90	30-130	N.Atlantic	ICES, 1977a
hake	30-850		Medit.	UNEP, 1980
haddock	50	20- 60	Irish coast	ICES, 1980
haddock	50		NW Atlantic	ICES, 1980
whiting	80	30- 90	Irish coast	ICES, 1980
Greenl.halibut	40	30- 50	N.Atlantic	ICES, 1977a
plaice	90	20-260	N.Sea	ICES, 1974
plaice	120	20-500	N.Atlantic	ICES, 1977a
plaice	25	10- 80	Irish coast	ICES, 1980
"typical"	90			
sole	150	50-320	N.Atlantic	ICES, 1977a

by Aydogdu et al. (1983) and Zismann are relatively near to each other. A seasonal fluctuation of the mercury levels was observed in U. moluccensis which is brought into association with mercury inputs from rainfall and the application of mercurial pesticides. It would be interesting to model this pathway in order to see if the amounts introduced into the sea from these two sources are sufficient to increase seasonally the mercury level in this fish.

3.5.6 Marine birds

The data on mercury levels in marine birds are still very few and very unevenly distributed over the Mediterranean area. The mercury levels determined in tissues of sea-birds from different sites in the Mediterranean are shown in Tables XXII, XXIII and XXV. Additional mercury levels are shown together with selenium levels in Table XXVIII. The birds caught in the highly polluted Lagoon of St. Gilla near Cagliari (Fig.22) had much higher concentrations than those from the remote lagoon Corru-e'-s'-ittiri further north in Sardinia. Birds from the Lagoon of Marano in the northern Adriatic had intermediate levels. The highest levels were observed in the liver and kidney. The fish-feeding Phalacrocorax carbo (cormorant) had higher mercury levels only in the St. Gilla Lagoon but in the Lagoon of Marano the mercury concentrations in the diversified feeder P. nigricollis (black-necked grebe) were higher (see below the influence of food-chain position on mercury levels). The different ages of the birds may be one reason. Also, the time of sampling has an influence on the mercury concentrations observed.

Table XXII
Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in eggs of
marine birds (Larus and Anas) (Bijleveld et al., 1979)

species	n	mean	range	sampling location
<u>L. audouinii</u>	3	760	630 - 950	Chafarinas I.
<u>L. audouinii</u>	4	1120	879 - 1390	Balearics
<u>L. audouinii</u>	1	1200		Balearics
<u>A. monachus</u>	1	150		Balearics

Table XXIII
Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in
different tissues of Larus (marine bird) (Vannucci et al., 1978)

species	n	mean	range	sampling location
<u>L. ridibundus</u>				
muscle	5		950 - 1800	Tyrrhenian coast
liver	5		1320 - 2300	Tyrrhenian coast
kidney	5		620 - 1400	Tyrrhenian coast
brain	1	650		Tyrrhenian coast

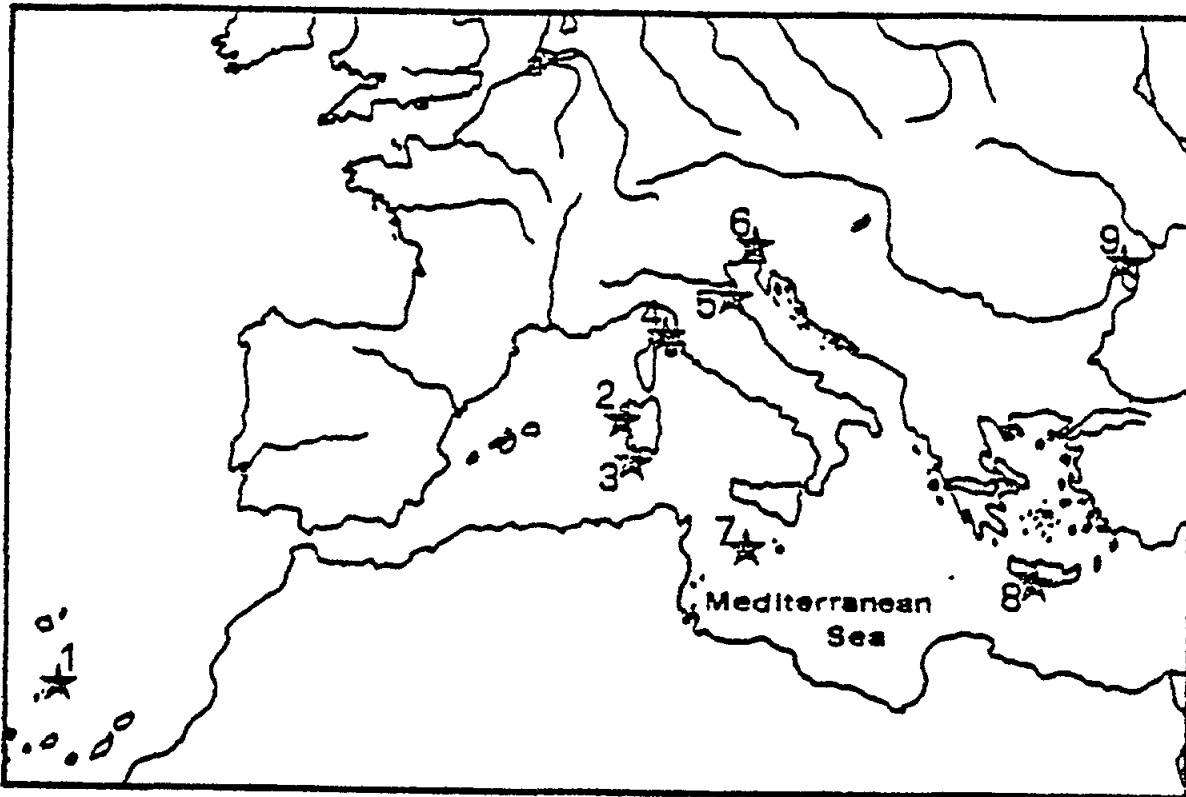


Figure 22. Sampling locations of marine birds collected by Renzoni's group (Leonzio et al., 1986) 1=Selvagens Island (Madeira) 2=S. Gilla Lagoon (Cagliari) 3=Mistras Lagoon 4=Isle Elba 5=Comacchio 6=Marano Lagoon (Grado) 7=Linosa Island 8=Dagonada (Crete) 9=Danube delta.

Table XXIV
Bird species monitored for mercury according to their feeding habits (Leonzio et al., 1986)

Primary consumers (almost no fish in their diet)	<u>Anas platyrhynchos</u> <u>Fulica atra</u> <u>Himantopus himantopus</u>
Secondary consumers (low fish content in their diet)	<u>Podiceps nigricollis</u> <u>Egretta garzetta</u> <u>Larus ridibundus</u> <u>L. genei</u> <u>L. argentatus</u> <u>Gelochelidon nilotica</u>
Tertiary consumers (high fish content in their diet)	<u>Procellaria diomedea</u> <u>Phalacrocorax carbo</u> <u>P. pygmeus</u> <u>Pelecanus onocrotalus</u> <u>L. audouinii</u> <u>Sterna hirundo</u> <u>S. albifrons</u>

Table XXV
Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in eggs and
liver of Mediterranean birds (Leonzio *et al.*, 1986)

	primary consumer			secondary consumer			tertiary consumer		
	n	mean	SD	n	mean	SD	n	mean	SD
Selvagens, Madeira									
eggs							24	400	\pm 185
liver							3	2440	\pm 460
Mistras									
eggs							6	1580	\pm 1000
liver							3	2180	\pm 2000
S. Gilla									
eggs				7	610	\pm 365	6	7760	\pm 4740
liver	2	5760		14	18800	\pm 13080	7	39420	\pm 19680
Elba									
eggs				25	585	\pm 345	16	2140	\pm 680
liver				4	1340	\pm 160			
Comacchio									
eggs	3	160	\pm 20	32	295	\pm 110	29	770	\pm 630
liver				4	2320	\pm 1680			
Marano									
eggs	10	150	\pm 150	21	440	\pm 110	22	2040	\pm 700
liver				8	1880	\pm 440	3	8480	\pm 8580
Linosa									
eggs							5	1300	\pm 380
liver							5	17240	\pm 19840
Dagonada									
eggs							2	1060	
liver							5	14960	\pm 10180
Danube, delta									
eggs	4	60	\pm 20	21	155	\pm 80	29	820	\pm 400

Note: the data have been converted into fresh weight by dividing dry weight by a factor of 5. Some of these summarized data are shown individually in Table XXVIII. The sample locations are shown in Fig.22

Birds collected shortly before their departure (April) from the Lagoon of Marano to their breeding areas in northern and central Europe had higher mercury levels (and chlorinated hydrocarbon levels) in their liver than birds collected shortly after their return from the north (October) in the lagoon. During the six months of their absence from the lagoon they had lost about 75% of the mercury previously accumulated in the liver and then regained about 85% of the original levels during the next six months of their presence in the lagoon. The data are not strictly comparable because the birds were not

tagged. This is also illustrated by the fact that the April 1983 levels are not equal to the ones of April 1984, but the data show nevertheless that the biological half-time of mercury in the liver of these birds must be relatively short.

Renzoni and his collaborators have grouped all their previous data according to the birds' foodchain relationships (Leonzio *et al.*, 1986). The authors distinguished between primary consumers which have almost no fish in their diet, secondary consumers with a low content of fish and tertiary consumers with a high percentage of fish in their diet (Table XXIV). The results show that both in eggs and liver tertiary consumers have higher mercury levels than secondary consumers which in turn have higher levels than primary consumers (Table XXV). The lowest levels are observed in birds from a non-Mediterranean area (Madeira). The highest levels are found in eggs and livers of birds feeding in the highly polluted S. Gilla Lagoon (section 3.9). The mercury anomaly of Mt. Amiata influenced the levels, as it does those of fishes, in the birds from Elba. The birds from Marano (Grado) could be influenced by the Idrija mercury anomaly, but, in the other locations too, high mercury levels have been observed. A comparison of the mercury levels in the muscle tissue of the birds would probably have been more indicative than in liver and eggs since both these tissues are more subject to fluctuations in the mercury intake. Furthermore, it would be advantageous that data on birds could be compared with the mercury levels in the muscle of other marine organisms. When data of the same species and tissues are available the specimens from non-Mediterranean sites had much lower concentrations than the Mediterranean specimens (Fig.23).

3.5.7 Marine mammals

Remarkably high mercury concentrations were observed in dolphins, porpoises and whales from the Mediterranean and the Atlantic (Table XXVI). The concentrations in the liver are especially impressive (maximum value: circa 1 g Hg kg⁻¹ FW). Here again smaller animals of the same species have lower concentrations. Mercury concentrations in muscle tissue are higher than in lipids. Organs such as the liver, heart, spleen and kidney have the highest concentrations. The limited data on specimens of the same species seem to indicate that also here the mercury concentrations in Mediterranean specimens are higher than in the specimens from the Atlantic. In the liver of marine mammals low methyl mercury percentages (2 to 10% of Hg-T) are found. This may indicate a demethylation in the liver.

Table XXVI
Mercury concentrations (ug Hg-T kg⁻¹ FW) in pelagic mammals from the Mediterranean and the Atlantic (Bernhard and Renzoni, 1977)

sample location Species	sex age	size cm	concentration in			sample location and date
			muscle	fat	liver	
<u>Atlantic:</u>						
<u>Phoncena phocoena</u>	M adult	172	6750	770	61000	Rochelle (V/1972)
<u>Delphinus delphis</u>	F young	125	890	710	900	Ile de Re (VII/1972)
	F adult	140	600	20	980	Pyrenees Atl. (VII/1973)
	F adult	165	910	27	1430	Pyrenees Atl. (IV/1973)
	M adult	185	1840	220	220	Landes (VII/1973)
	F adult	210	6250	2650	4850	Gironde (V/1972)
	M >15 y	220	2180	2780	66700	Tropic Atl. 1975

Table XXVI (cont.)

Mediterranean:						
<u>D. delphis</u>	M >12 y	205	1450	3900	604000	Mediterranean 1973
<u>Stenella coeruleo.</u>	F adult	168	1950	1800	39850	Iles d'Hyeres (II/1973)
	M adult	210	23800	6000	344900	Lavandou (Var) (IV/1973)
<u>Grapus priseus</u>	F adult	300	16000	1700	905000	Cacalastre (Var)
<u>Tursiops truncata</u>	?	140*	41000	-	-	Pescara (1971)
	M 6-18m	160	2200	310	14600	Mediterranean (1973)
	M >25 y	330	24000	4400	293000	Mediterranean (1973)
Atlantic:						
<u>Globicephala melaena</u>	F young	300	640	50	900	Gironde (IV/1972)
	M adult	490	5300	860	860	Charente (VIII/1972)
Mediterranean:						
<u>G. melaena</u>	F adult	390	13100	1290	670000	Cros de Cagne (Alp. Mar.) (VII/1973)
<u>Physeter catodan</u>	M ?	800	4050	3150	-	Bonifacio (Cors.) (XII/1972)

*) size in kg

M = male; F = female; y = year; m = month

(Data compiled from Thibaud and Duguay (1973), Martoja and Viale (1977) and Caracciolo et al., (1972)

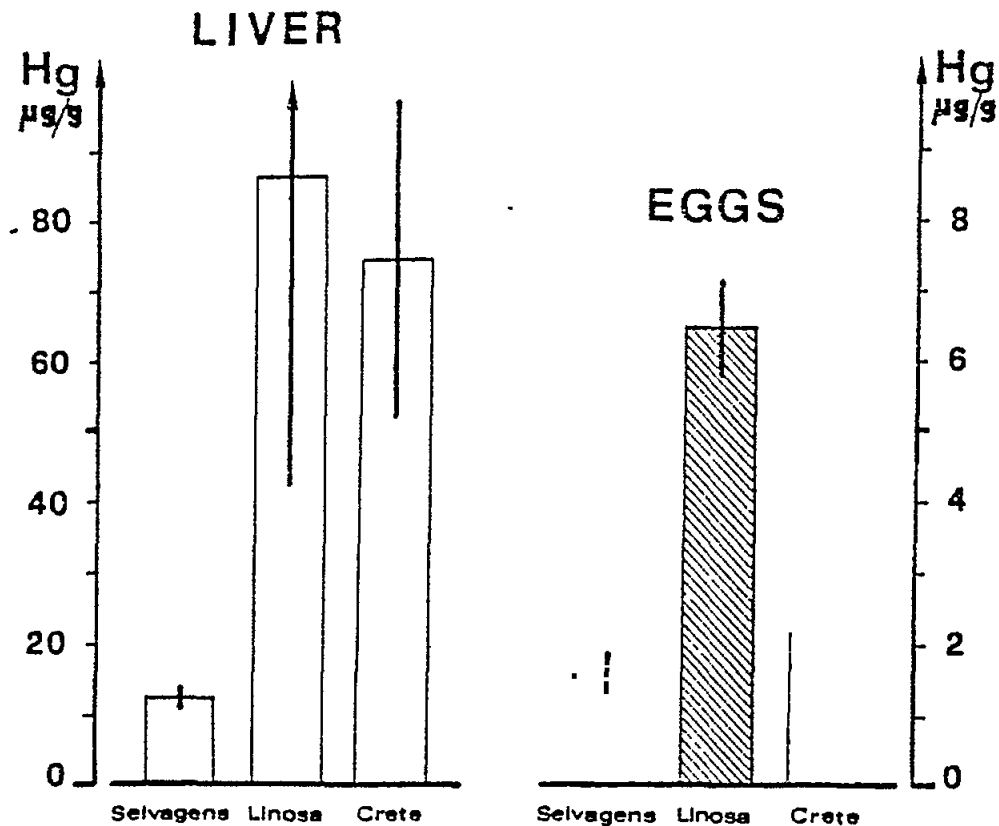


Figure 23. Mercury concentrations in liver and eggs of C. diomedea from Madeira (Selvagens), the Isle of Linosa (Sicilian Channel) and Crete (Leonzio et al., 1986). For locations see Fig.22.

3.6 Organic mercury

Despite its great importance not many data exist on organic mercury in Mediterranean biota. Aboul-Dahab et al. (1986) found in 32 mixed plankton samples that about 20% of the Hg-T was in the organic form (range 13 to 42 ug Hg-T kg⁻¹ FW). Capone et al. (1986) determined that in the green alga Cladophora from a contaminated site 40% of the Hg-T was methyl mercury. Salihoglu and Yemenicioglu (1986) determined Hg-T and methyl mercury in the macro-algae Caulerpa prolifera. They found a mean (n = 17) of 67 ug Hg-T kg⁻¹ DW (FW/DW ~ 10) with a standard deviation of about 17. Methyl mercury made up about 10% of Hg-T.

Mikac et al. (1985) and Tusek-Znidaric et al. (1983) observed that the percentage of Hg-T as methyl mercury was lower in mussels from a contaminated site than in mussels from an uncontaminated site (see section 3.9). Unusual results were obtained by Najdek and Bazulic (1986). These authors found that the methyl mercury concentration decreased with increasing size of the mussels (see section 3.5.4).

Capone et al. (1986) found that in the crustacean Gammarus 62% of the Hg-T was methyl mercury. In the crustaceans Penaeus kerathurus and Portunus pelagicus Salihoglu and Yemenicioglu (1986) found that 99% of the Hg-T was methyl mercury. Capelli et al. (1986) observed that the organic mercury in shrimps (Nephrops norvegicus) from the Gulf of Genoa was positive correlated with weight and averaged about 60%.

In fishes from the Ligurian Sea, Capelli et al. (1986) found positive correlations with weight in Boops boops, Merluccius merluccius and Scomber scombrus. The mean percentage of organic mercury ranged from 58% to 67%. Capone et al. (1986) determined that in the fishes Aphanius and Anguilla 90% and 54% of the Hg-T respectively was on the average organic mercury. The low percentage in Anguilla is somewhat surprising. Salihoglu and Yemenicioglu (1986) found methyl mercury percentages to be high in the fish Mugil auratus, Mullus barbatus, and Saurida undosquamis (95 to 100%); only in Upeneus moluccensis the percentage was 60%. Capelli et al. (1986) investigated Hg-T and organic mercury in Sarda sarda. In this fish the organic mercury increased with size reaching in the largest specimens (~4 kg FW) about 95% of the Hg-T.

Thibaud (1986) showed that in 100 muscle samples of the bluefin tuna from the Mediterranean methyl mercury (and Hg-T) increased with body weight of the tuna to about 75% of Hg-T while selenium levels remained almost constant.

Halim et al. (1986) present some interesting results. In the flesh of six fish species (M. barbatus, S. vulgaris, B. boops, S. pilchardus, E. alleteratus, R. halavi) the organic mercury concentrations in flesh range from about 70 to 85% of the Hg-T and the concentration of organic mercury in these organisms increased with body weight (Aboul-Dahab et al., 1986); but in the liver of these fishes the percentage of organic mercury is only about 7 to 23%. Eganhouse and Young (1978) found only an average of 9.6% methyl mercury in the liver of the Dover sole (Microstomus pacificus).

These data are in accordance with the observations that the methyl mercury percentage increases with the trophic level of the organism and that methyl mercury increases during life time. The exceptions (mussels) observed need further study. In other oceans, the bulk of mercury in fish occurs as methyl mercury (Westoeoe and Ohlin, 1975). Virtually all the mercury in large

predatory fish such as swordfish is also present as methyl mercury (Freeman et al., 1978), although merlin is an exception with only 10% of the Hg-T as methyl mercury in muscle tissue (Shultz et al., 1976).

3.7 Mercury/selenium relationship

The findings that selenium acts antagonistically to mercury and that in some organs of man and marine organisms high mercury levels are associated with high selenium concentrations has stimulated the simultaneous collection of mercury and selenium concentrations in marine organisms and their environment. Kosta et al. (1975) and Koeman et al. (1975) have shown that for man and for marine mammals in some tissues (liver and kidney) the Hg/Se molar ratio can be about one, examining, however, other marine organisms and other organs the molar ratio is in general far from one (Tables XXVII and XXVIII). Only in some bird tissues (liver and brain), molar ratios near to one have been observed (Fig.24). Loenzio et al. (1982) have recently found that in the fish Mullus barbatus the sum of mercury plus selenium expressed in moles are linear-related to length (age) of the fish (Fig.25 and 26). It seems that even relatively low mercury levels were "compensated" with additional high selenium levels. Recalculating earlier data from Freeman et al. (1978), Loenzio et al. (1982), could show that the sum of molar Hg + Se concentrations in the Atlantic swordfish is also positively correlated with length. It would be interesting to investigate this phenomenon in more species to see if it is general.

Table XXVII
Mercury and selenium concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) in marine organisms from the Mediterranean

	n(*)	Hg		Se		Hg/Se	
		mean	range	mean	range	ratio	ref.
Plankton							
Adriatic S.	H22	130	50 - 680	3700	1900 - 6400	0.01	a
<u>N. norvegicus</u>							
Adriatic S.	5	1650	1100 - 2600	1430	390 - 2700	0.47	a
<u>Murex sp.</u>							
Adriatic S.	H2	30	15 - 45	48	390 - 2700	0.25	a
<u>M. galloprov.</u>							
Monaco	H1	330		890		0.15	b
Kastella B.							c
polluted	5H10	10000M	7850 - 20400	980M	820 - 2100	4	
MeHg		28M	14 - 43	same sample			
Ciove, unpoll.	5H10	400M	300 - 750	530M	480 - 1210	0.3	c
MeHg		16M	9 - 30	same sample			
Strunjan,							c
unpolluted	4H10	50M	30 - 90	900M	500 - 1270	0.02	
Elefsis Bay							d
	H10	150	63 - 215	405	310 - 550	0.15	
<u>Ostrea edulis</u>							
Adriatic S.	H1	40		610		0.03	a
<u>Octopus vulgaris</u>							
Adriatic S.	1	70		370		0.07	a

Table XXVII (cont.)

<u>Mustelus vulgar.</u>								
Adriatic	3	1850	890 - 3550	460	410 - 550	1.6	a	
<u>Raja clavata</u>								
Adriatic	1	670		450		0.6	a	
<u>Torpedo marmorata</u>								
adult								
Adriatic S.								
liver	1	1150		1980		0.2		
kidney	1	400		670		0.2		
tail muscle	1	650		260		1		
<u>Torpedo marmorata</u>								
young liver	2	165	150 - 180	225	220 - 230	0.3		
tail muscle	2	200	180 - 220	350	280 - 420	0.2		
<u>M. barbatus</u>								
Kissamos Gulf	H2	62		185		0.13		
Gera Gulf	H4	69		350		0.08		
Saronikos G.	H288	290		470		0.24		
<u>M. surmuletus</u>								
Kissamos G.	H5	80		180		0.17	d	
<u>P. acarne</u>								
Kissamos G.	H6	30		450		0.03	d	
Gera Gulf	H11	137		340		0.16		
Antikyra G.	H2	180		770		0.1		
<u>Boops boops</u>								
Kissamos Gulf	H10	20		430		0.02	d	
Antikyra Gulf	1H	110		1030		0.04		
<u>Serranus scriba</u>								
Gera Gulf	1	230		170		0.5	d	
<u>S. cabrilla</u>								
Antikyra Gulf	H10	130		550		0.1	d	
<u>S. scorfa</u>								
Antikyra	1	360		750		0.2	d	
<u>E. guaza</u>								
Kissamos Gulf	1	270		620		0.2	d	
<u>D. annularis</u>								
Gera Gulf	H3	120		530		0.1	d	
<u>P. erythrinus</u>								
Adriatic coast	2	660	470 - 860	560	480 - 640	0.45	e	
Gera Gulf	H2	48		470		3.8	d	
<u>Mugil labeo</u>								
Gera Gulf	H2	490		120		1.6	d	
<u>Maena smaris</u>								
Gera Gulf	H3	140		570		0.1	d	
<u>C. conger</u>								
Antikyra Gulf	H6	250		880		0.1	d	
<u>T. mediterraneus</u>								
Kissamos Gulf	H2	70		370		0.1	d	

n(*): H followed by a number n stands for composite sample of n specimens

M = median

a = Kosta et al., 1978

b = Fowler et al., 1976; Fowler and Benayoun, 1977

c = Tusek-Znidaric et al., 1983

d = Grimanis et al., 1981, 1977

e = Stegnar et al., 1979

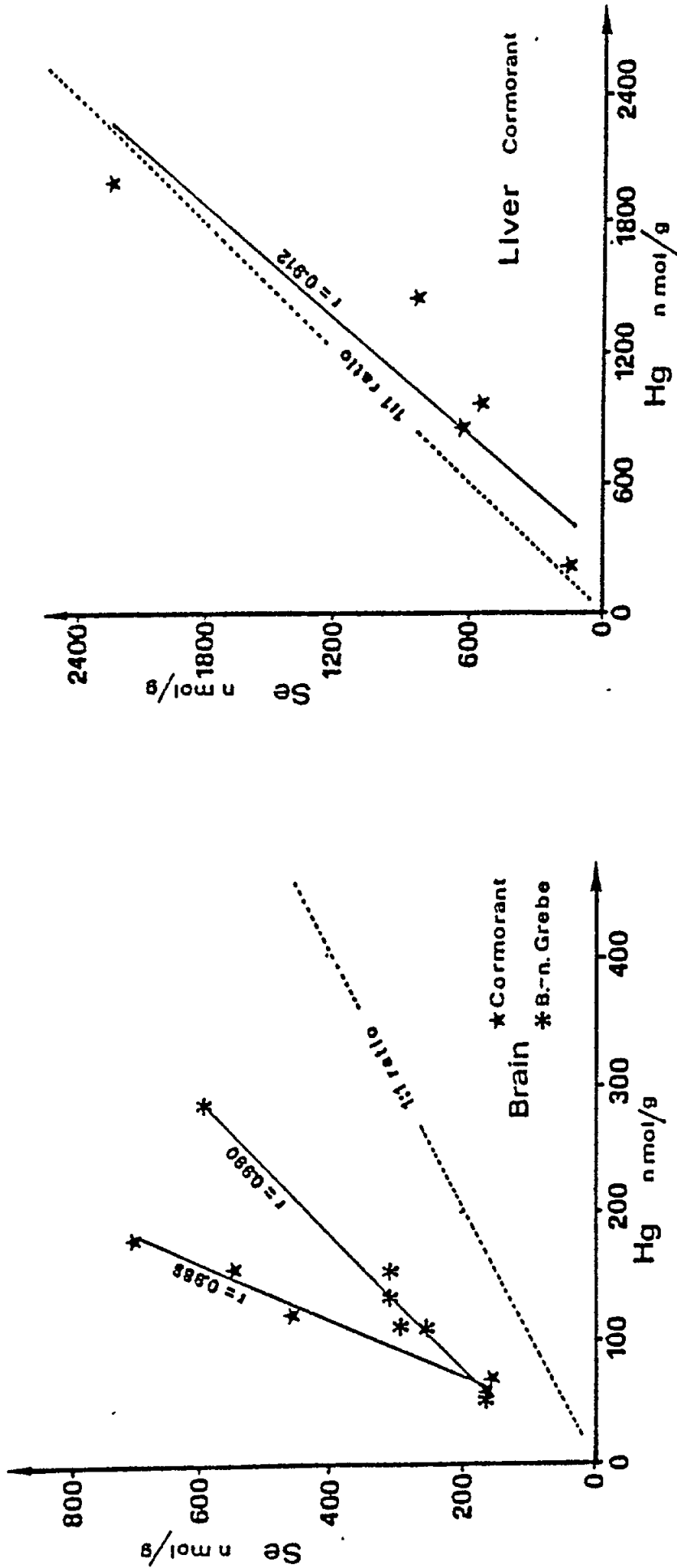


Figure 24. Relationship between selenium and mercury molar concentrations in brain and liver of marine birds (Cottiglia et al., 1983)

Table XXVIII
Mercury and selenium concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) and Hg/Se molar ratio in marine birds (Cottiglia et al., 1983) and their eggs (Renzone et al., 1984)

	n	Hg-T mean SD	Se-T mean SD	molar Hg/Se of mean value
<u>Eggs:</u>				
<u>L. argentatus m.</u>	4	(545 +- 185)	(515 +- 215)	0.4
<u>E. garzetta</u>	9	(530 +- 130)	(950 +- 100)	0.2
<u>N. nycticorax</u>	8	(320 +- 50)	(1080 +- 450)	0.1
<u>S. hirunda</u>	22	(2030 +- 710)	-	
<u>R. avosetta</u>	5	(125 +- 35)	(210 +- 60)	0.2
<u>L. ridibunda</u>	17	(350 +- 130)	(480 +- 160)	0.3
<u>G. nilotica</u>	15	(250 +- 110)	(300 +- 95)	0.3
<u>S. hirundo</u>	13	(450 +- 230)	(505 +- 350)	0.4
<u>S. albifrons</u>	16	(1350 +- 960)	(440 +- 125)	1.2
<u>L. genei</u>	33	(445 +- 160)	(560 +- 435)	0.3
<u>G. nilotica</u>	7	(3045 +-1325)	(1410 +- 530)	0.85
<u>S. albifrons</u>	6	(6850 +-4665)	(500 +- 335)	5.4
<u>S. albifrons</u>	6	(1670 +-1040)	(240 +- 90)	2.7
<u>Adults:</u>				
<u>Phalacrocorax carbo</u>				
S. Gilla				
fat	7	(700 +- 400)	(1000 +- 1000)	0.3
uropy. gland	7	(4400 +- 250)	(1200 +- 880)	1.4
muscle	7	(6750 +- 2000)	(1750 +- 1000)	1.5
brain	7	(5100 +- 2600)	(3700 +- 4350)	0.5
liver	7	(39400 +- 23675)	(10900 +- 11750)	1.4
kidney	7	(27575 +- 17000)	(6600 +- 6550)	1.6
<u>Podiceps nigricollis</u>				
S. Gilla				
fat	14	(430 +- 235)	(924 +- 925)	0.2
uropy. gland	7	(4845 +- 1950)	(2900 +- 1830)	0.7
muscle	7	(5800 +- 1925)	(2300 +- 1830)	1
brain	7	(5425 +- 2120)	(3545 +- 1490)	0.6
liver	7	(18795 +- 13085)	(4220 +- 2034)	1.8
kidney	7	(14980 +- 7130)	(4955 +- 4095)	1.2
<u>Phalacrocorax carbo</u>				
Lagoon of Marano				
fat	3	(200 +- 95)	(545 +- 710)	0.1
uropy. gland	3	(1450 +- 1230)	(865 +- 750)	0.7
muscle	3	(2515 +- 2445)	(1175 +- 1000)	0.9
brain	3	(1730 +- 1550)	(1190 +- 395)	0.6
liver	3	(8485 +- 8575)	(7540 +- 9570)	0.4
kidney	3	(8430 +- 3680)	(3300 +- 845)	1
<u>Podiceps nigricollis</u>				
Lagoon of Marano				
fat	5	(230 +- 60)	(605 +- 725)	0.2
uropy. gland	5	(2050 +- 700)	(1050 +- 850)	0.8

Table XXVIII (cont.)

	n	Hg-T		Se-T		molar Hg/Se of mean value
		mean	SD	mean	SD	
muscle	5	(2325 +- 770)	(890 +- 200)	1		
brain	5	(2980 +- 740)	(1100 +- 610)	1		
liver	5	(11580 +- 2280)	(3115 +- 355)	1.5		
kidney	5	(7010 +- 1380)	(2150 +- 710)	1.3		
<u>Phalacrocorax carbo</u>						
Lagoon of Corru-e'-s'ittiri						
fat	3	(82 +- 80)	(205 +- 120)	0.2		
uropy. gland	3	(380 +- 250)	(335 +- 95)	0.5		
muscle	3	(545 +- 40)	(250 +- 250)	0.9		
brain	3	(545 +- 410)	(250 +- 75)	0.9		
liver	3	(2190 +- 2000)	(515 +- 170)	1.7		
kidney	3	(2030 +- 1440)	(565 +- 145)	1.4		

Note: concentrations in brackets are FW estimations derived from DW concentrations assuming FW/DW = 5

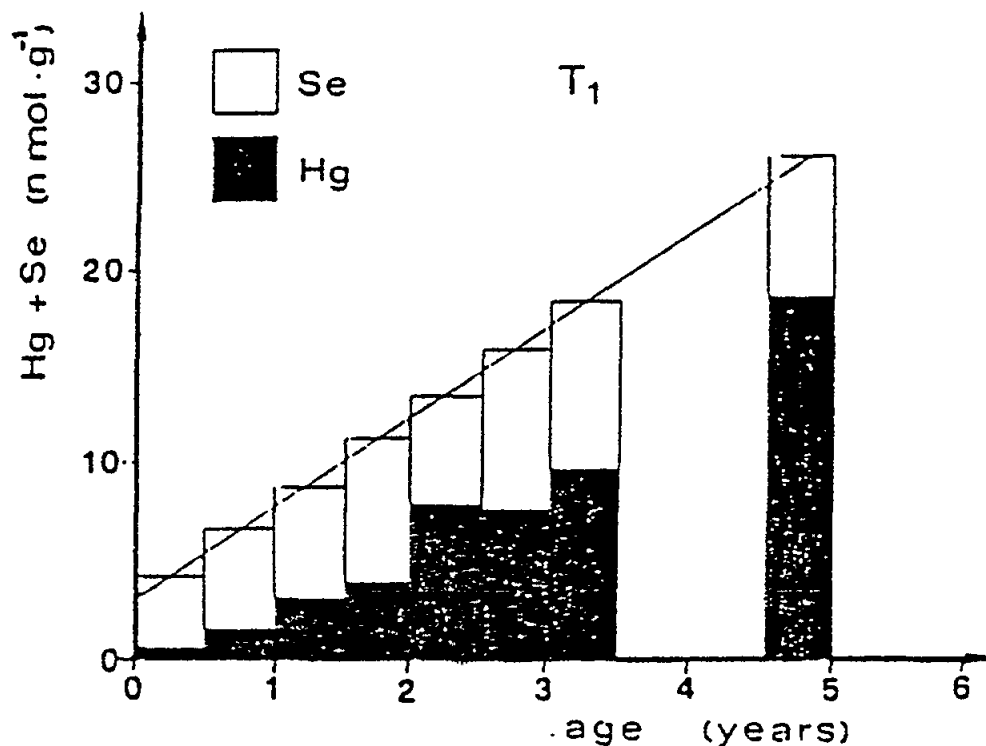


Figure 25. Mercury and selenium in Mullus barbatus from an area high in mercury (Leonzio et al., 1982).

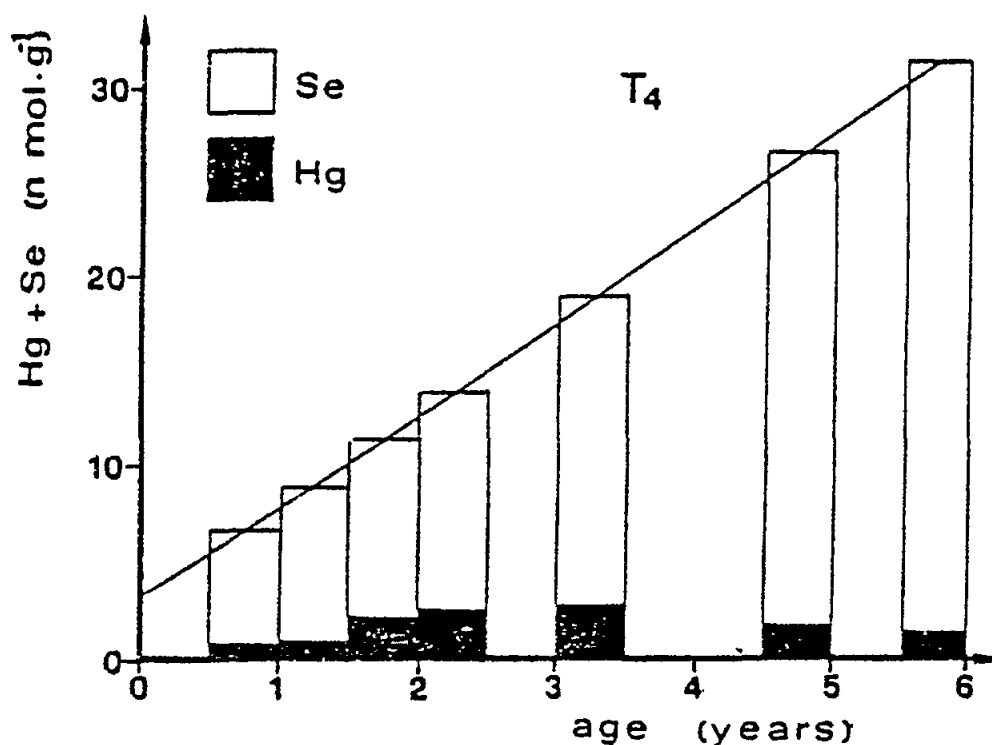


Figure 26. Mercury and selenium in Mullus barbatus from an area low in mercury (Leonzio et al., 1982).

3.8 Levels in ecosystems under the influence of natural mercury sources

Levels higher than background were observed in various components of the marine environment near well-known mercury anomalies of the Monte Amiata area. Dall'Aglio (1974) investigated this anomaly showing clearly that the sediments of rivers draining the anomaly contained sediments with high mercury levels (Fig.27). The water of these rivers had high mercury concentrations only near the mining area e.g. in the water of the upper part of Paglia river which flows into the Tiber. Downstream from the mining area the mercury concentration in the river water diminished rapidly, because the dissolved mercury is readily absorbed by sediment and suspended matter. Near the coastline, the mercury concentrations in the river water fell below $0.05 \mu\text{g Hg l}^{-1}$, which was the detection limit of Dall'Aglio's method. Contrary to the river water concentrations, the mercury concentrations in the river sediments remain high right down to the coast; mostly over 5 mg Hg kg^{-1} DW of sediment. All rivers south of Livorno and north of Civitavecchia showed similar high mercury concentrations in their sediments. Much less mercury is contained in the sediments of the rivers Arno and its tributary Serchio. The high mercury levels observed in the upper part of the Serchio river are due to mercury contamination from the felt and leather industry situated there. The mercury concentrations along the Tuscan and Ligurian coasts have been investigated by Baldi and Bargagli (1982, 1984). Fig.28 and 29 show clearly the input of Hg-rich sediments into the coastal zone and their subsequent

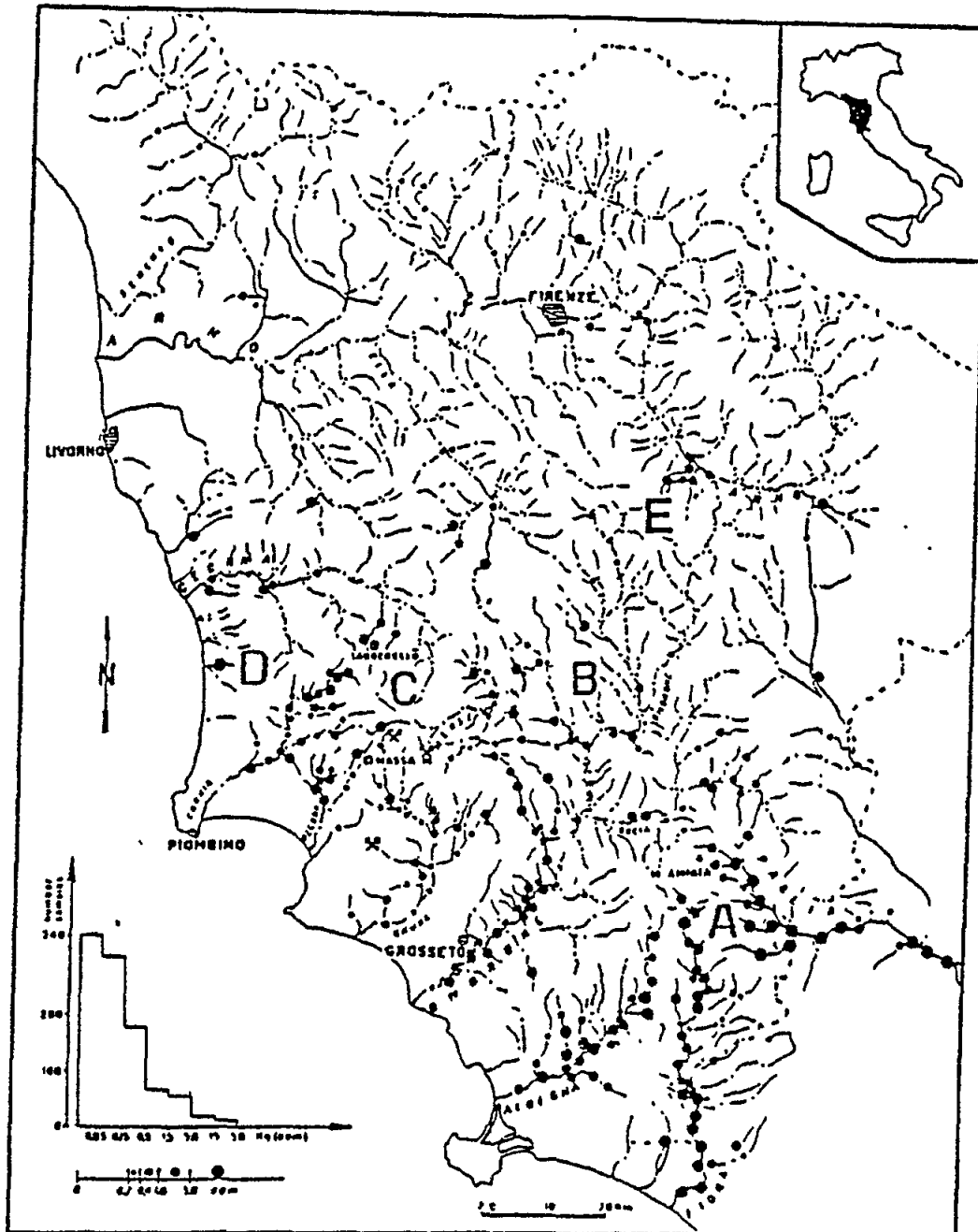


Figure 27. Distribution of mercury in river sediments around the mercury anomaly of Mt. Amiata (Tuscany) (Dall'Aglio, 1974).

mixing with marine sediments low in mercury. The plumes of the rivers draining the cinnabar deposits and the ores containing mercury showed the highest concentrations. Higher than background levels were observed along large portions of the inner continental shelf. High levels were also found in the sediments of the delta of the Tiber. Partly, these high values in the Tiber sediments are probably due to the sediments transported downstream from the Mt. Amiata anomaly through the Paglia river, a tributary of the Tiber, and partly due to industrial activities around Rome (Melchiorri *et al.*, 1983). The mercury concentrations in the sediments of the river mouths along the Ligurian-Tuscan coast have been confirmed by Breder *et al.* (1981).

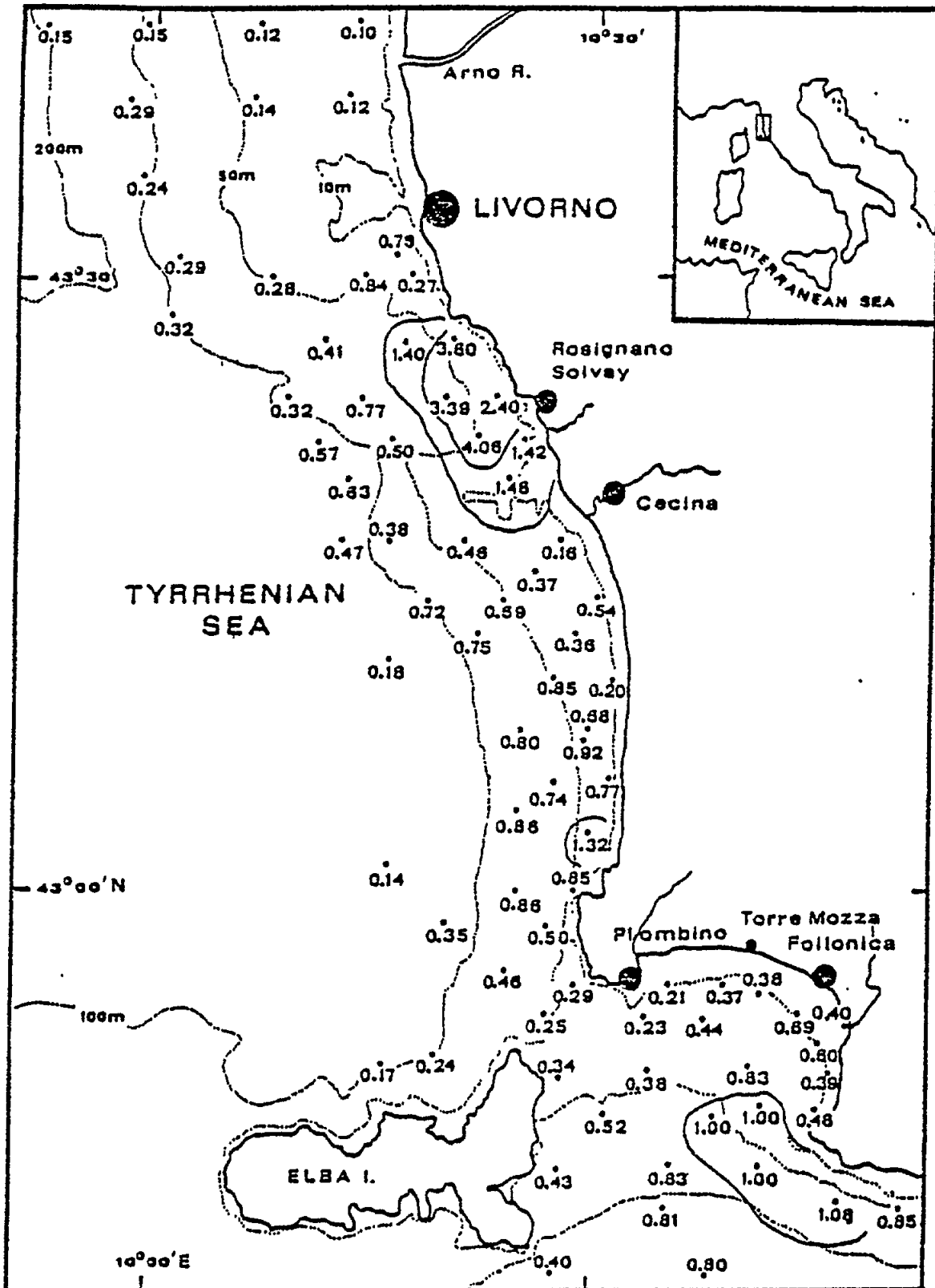


Figure 28. Distribution of mercury (mg Hg-T kg⁻¹ DW) in surficial sediments from the western Italian coastline between the Arno and Follonica (Baldi and Bargagli, 1984).

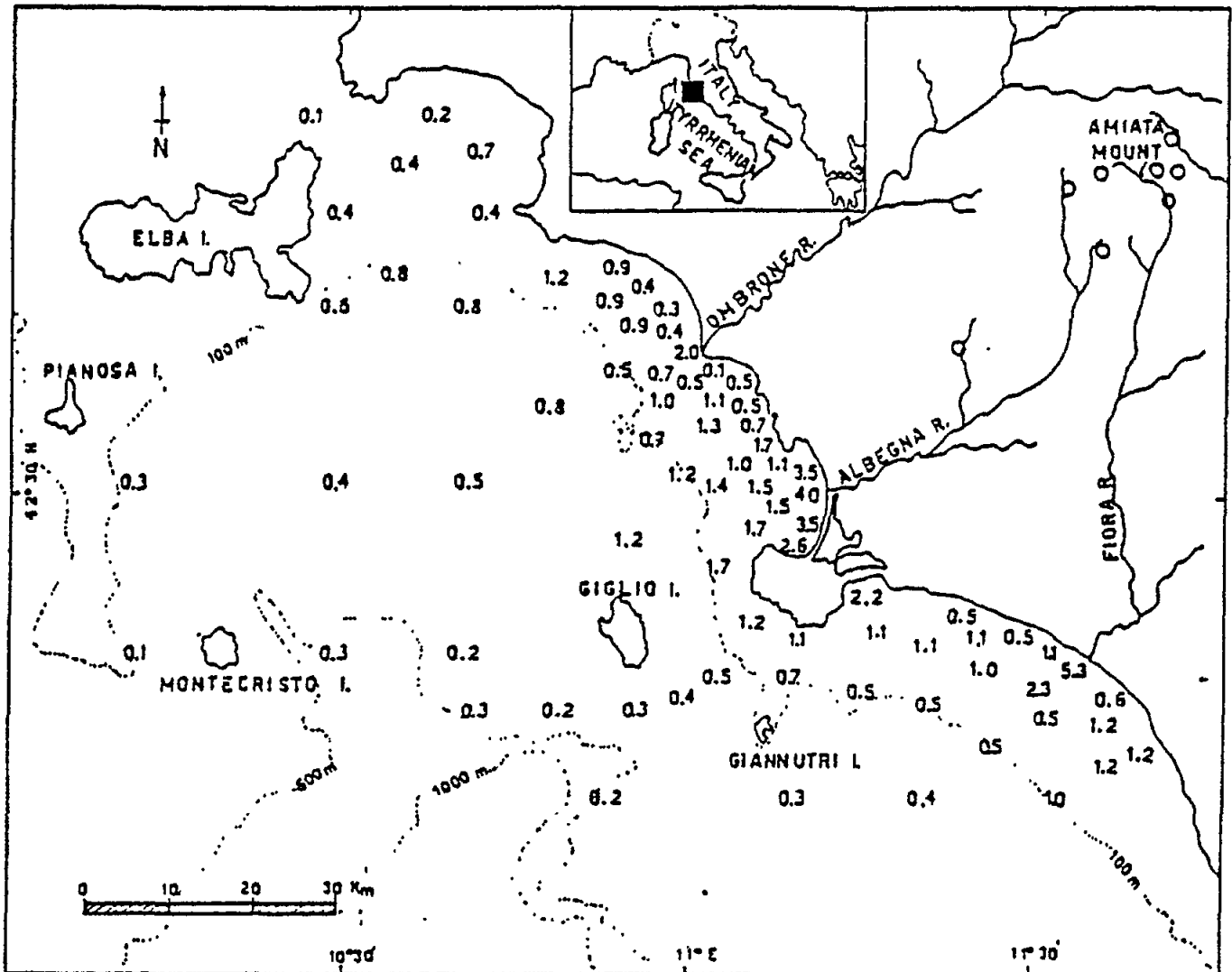


Figure 29. Distribution of mercury (mg Hg-T kg⁻¹ DW) in surficial sediments from the western Italian coastline from Elba to the river Fiora (Baldi and Bargagli, 1982). Note the locations of the cinnabar mines (o).

The vertical mercury distribution within the sediments from the Mt. Amiata area and the Gulf of Naples in two cores shows higher mercury concentrations in the upper 10 cm of the cores than below (Fig.29).

Different extracting methods yielded different mercury concentrations, but did not change the horizontal mercury distribution pattern significantly (Baldi and Bargagli, 1982). It was interesting to note that mercury is more leachable (applying acid extraction) in the river mouths, and that areas directly adjacent to the river mouths had higher Hg-T concentrations than further away. The leachability also increased with distance from the

coastline, i.e. with greater depth (Fig.30). In fact, near the shoreline the sediments, which are not influenced by the river plumes, contained only up to about 4% of leachable mercury. At depths greater than 40 metres the leachability increased greatly to reach 30 to 70%.

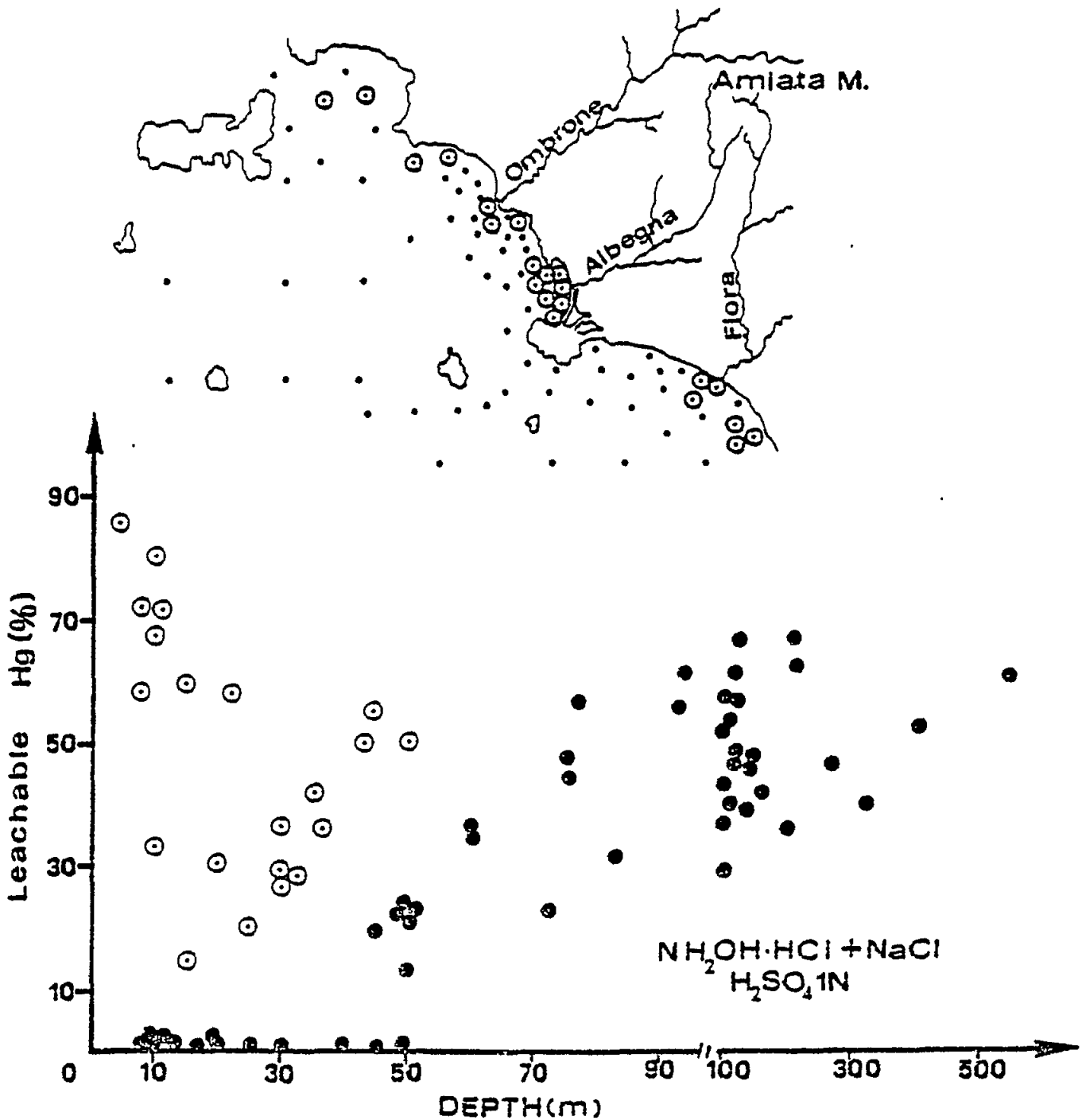


Figure 30. Percentage of acid-leachable (weakly bound) mercury in sediments affected by the Hg anomaly of the Mt. Amiata region (Baldi 1986). Note: circles with a dot mark are sediments which have been collected in Posidonia beds and had an unusually high content of organic matter.

The influence of elevated mercury sediment levels and the bioavailability of mercury present in these sediments have been investigated surveying the concentration of mercury in M. barbatus. M. barbatus feeds mostly on small bottom-living invertebrates (i. e. worms and crabs). While doing so, it burrows through the sediment ingesting part of the sediment on its way. Often its stomach and intestines are found containing mud and sand. Comparing the mercury concentrations versus size distribution in the fillet of M. barbatus caught along the Tuscan coastline, showed that the mercury concentrations increase more with size near the Isles of Elba, of Giglio and Gorgona Island than off the Talamone river and the Gulf of Salerno, the latter being a control area (Fig.31A). At the same time the authors observed that in

- T1 Gorgona I.
- T2 Elba I.
- T3 Giglio I.
- T4 Argentario NE
- T5 Salerno G.

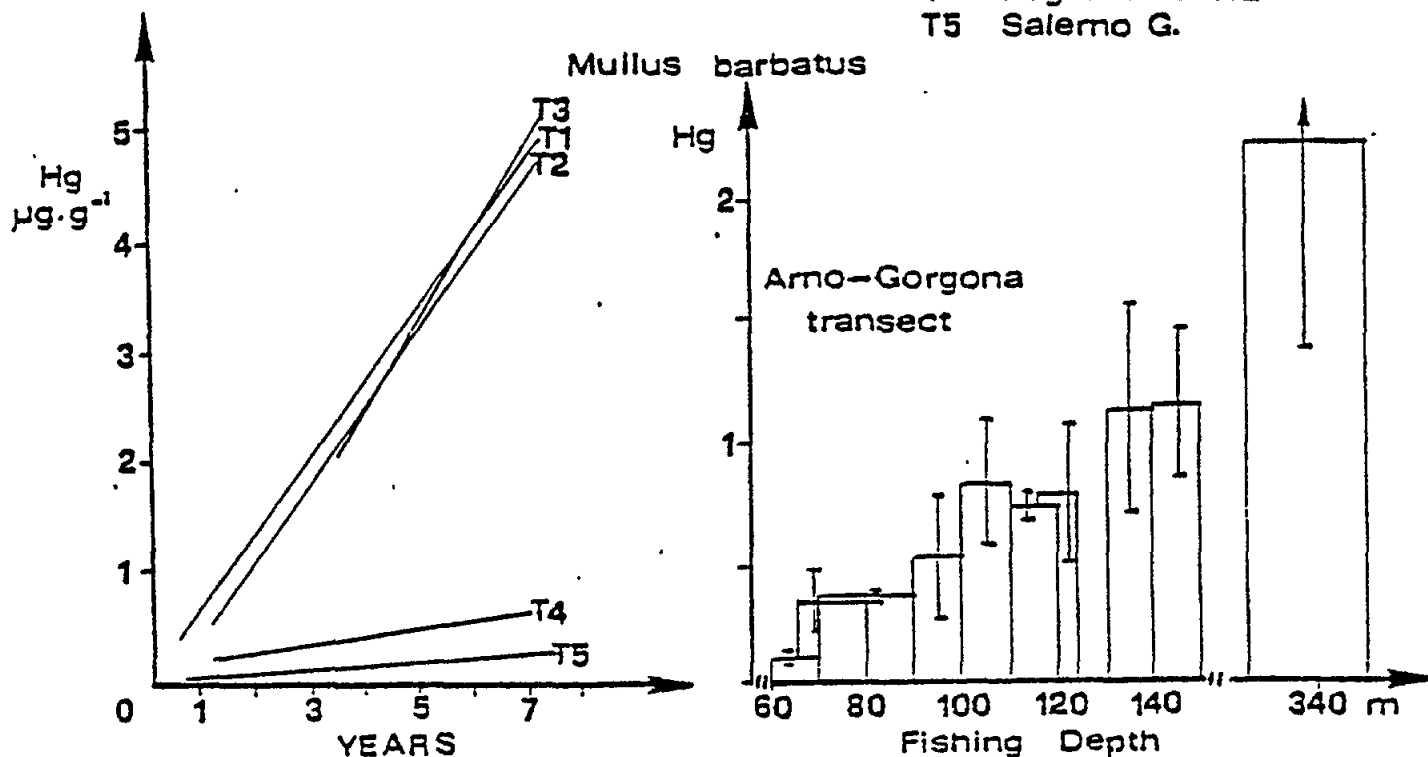


Figure 31. (A) Correlations of mercury concentrations versus age (years) in Mullus barbatus from different locations of the western Italian coast and (B) mercury concentrations in specimens of the same size versus fishing depth along a transect offshore of the river Arno (Baldi, 1986). Locations: T1: offshore Arno river mouth; T2: north of Elba; T3: west of Isle Giglio; T4: offshore Albenga River mouth; T5: Gulf of Salerno.

a transect from the mouth of the Arno river to the Gorgona Island, the mercury concentrations in specimens increased with depth (Fig.31B). Apparently two parameters are causing the mercury enrichment in the fish: one is the distance from the coast and the other the distance from the mercury anomaly. The higher mercury levels in the fish with distance from the coast could result from the greater availability (leachability) of mercury in sediments from greater depths (see above). Also the relatively low mercury concentrations in the fish near the Talamone river may be due to low availability (leachability) of mercury as has been observed in the river mouths of Ombrone, Flora and Albenga. It would be interesting to study the leachability in the Arno-Gorgona transect.

The comparison with another species showed that Scorpaena porcus, which inhabits "littoral waters amongst rocks and seaweeds and feeds mainly on small fishes such as gobies and blennies, but also on crustaceans and other invertebrates" (Fischer, 1973), had a different mercury distribution pattern. The mercury concentration versus size relationship did not show any significant differences between the fish caught near the Talamone river mouth and the Giglio Island, but the relationship increased more rapidly near the Solvay chlor-alkali plant at Rosignano (Fig.32). Probably, the different food-chains of M. barbatus and S. porcus may supply an explanation.

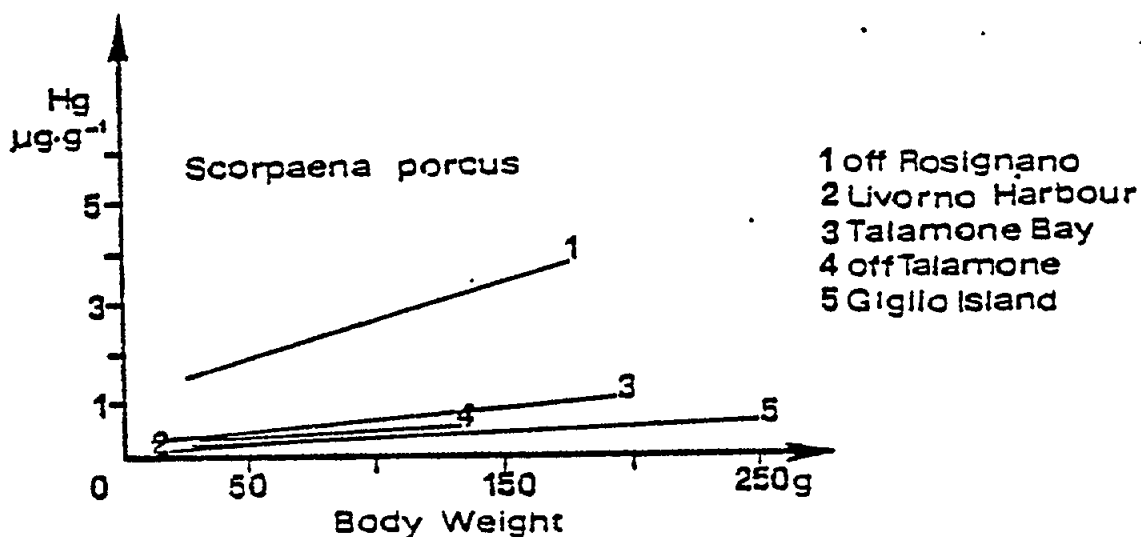


Figure 32. Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in Scorpaena porcus from the western Italian coast (Baldi, 1986).

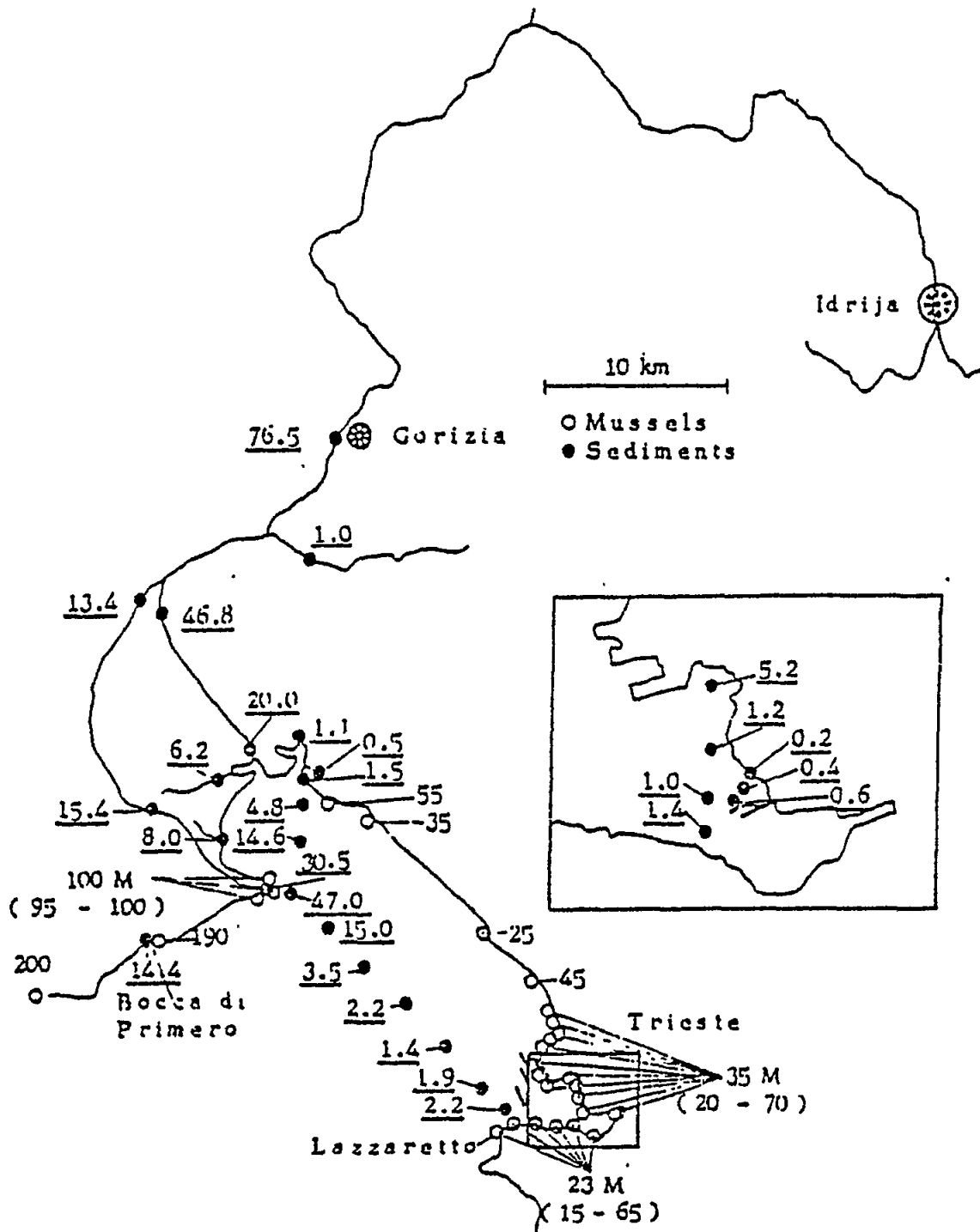


Figure 33. Mercury concentrations ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ DW) in sediments of the river Isonzo (Soca) and in marine sediments (underlined values) as well as in *Mytilus* ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) from the Gulf of Trieste (Majori *et al.*, 1967, modif.).

Much higher than background levels have been observed near another mercury anomaly. The Idrija anomaly drains through the Isonzo (Soca) river into the Gulf of Trieste (Fig.33 and 34). In river sediments, concentrations as high as 76.5 mg Hg-T kg⁻¹ DW were found near Gorizia. Downstream from Gorizia all sediments showed very high levels. From the river mouth where sediment concentrations up to 50 mg Hg-T kg⁻¹ DW were observed, the mercury concentrations in the sediments decreased rapidly towards the city of Trieste (2 mg Hg-T kg⁻¹ DW) and the open Adriatic Sea. In the inner port of Trieste the mercury levels are slightly above background. Higher seawater concentrations were also observed in the mouth of the river (0.16 to 0.2 ug Hg l⁻¹) than in the open Adriatic (0.01 to 0.21 ug Hg l⁻¹). However, in the light of recent ideas on true seawater concentrations these values must be considered with caution (see section 3.3).

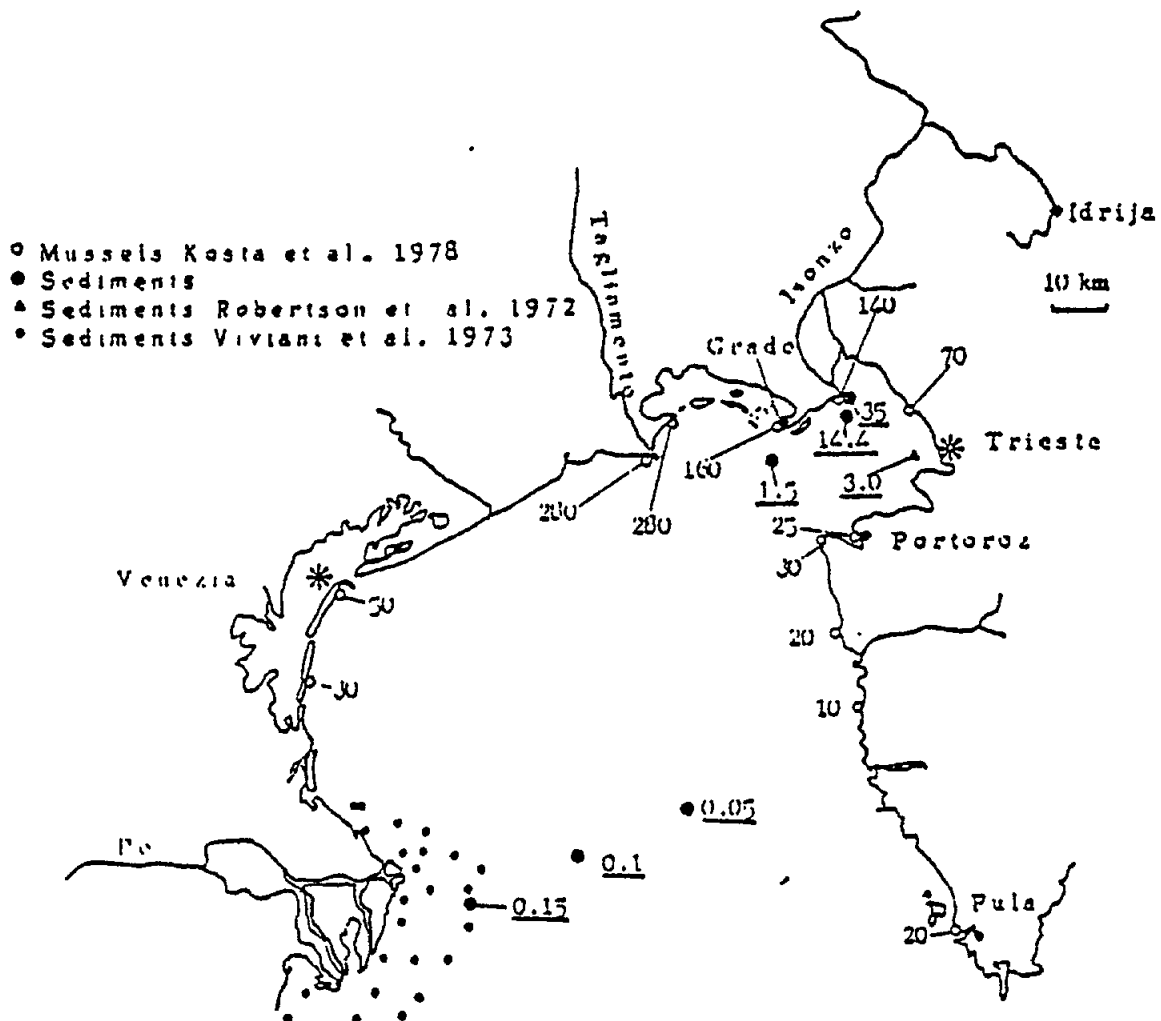


Figure 34. Mercury concentrations (ug Hg-T kg⁻¹ DW) in sediments of the river Isonzo (Soca) and in marine sediments (underlined values) as well as in *Mytilus* (ug Hg-T kg⁻¹ FW) from the Gulf of Trieste. Sediment levels in the Po delta: 0.4 (0.07 to 0.97 mg Hg-T kg⁻¹ DW). (Review: Bernhard and Renzoni, 1977; data from Kosta et al., 1978; Robertson et al., 1972; Viviani et al., 1973).

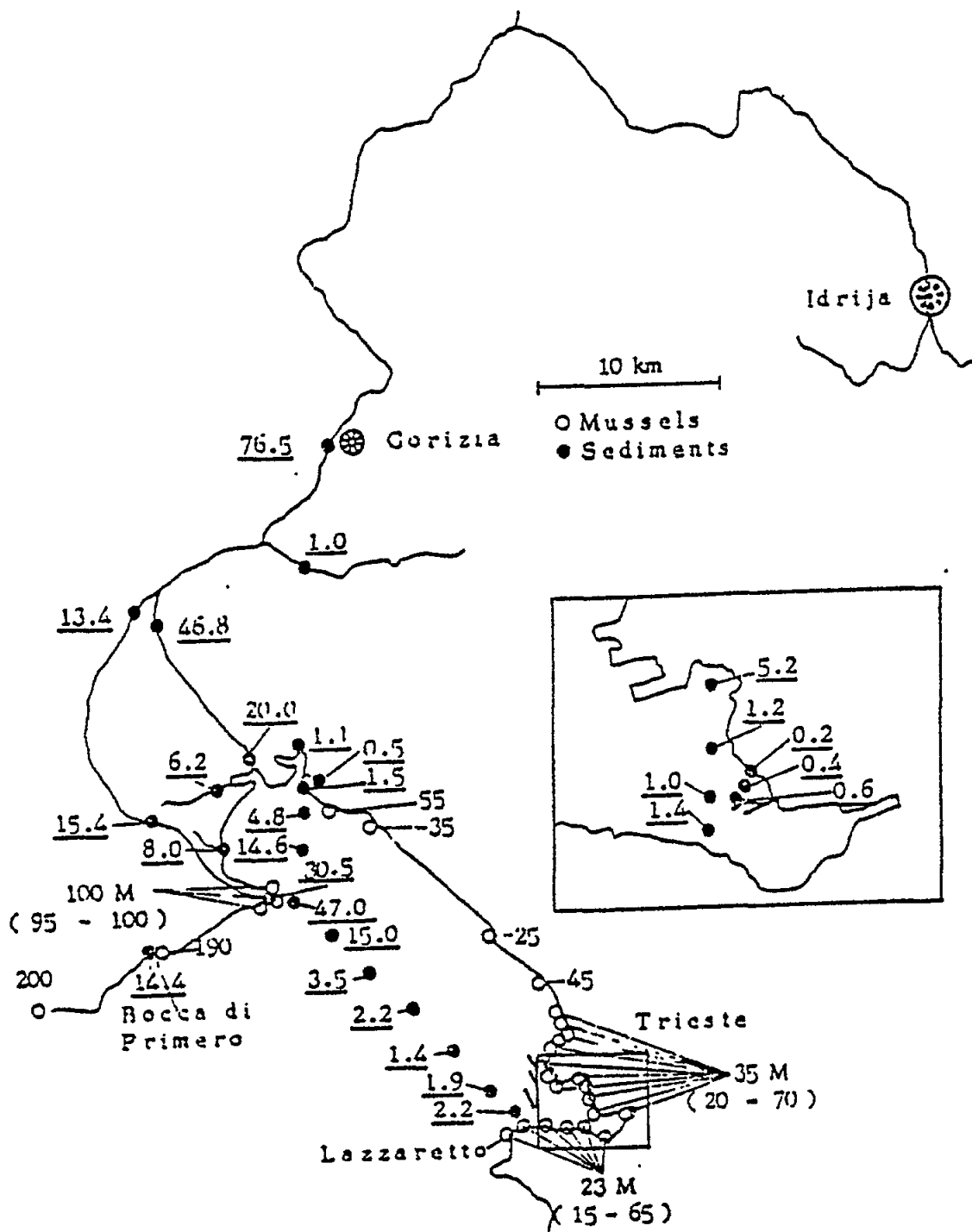


Figure 35. Accumulation and loss of mercury versus time by *Mytilus* transplanted from a high-Hg-environment (Primero) to a low-Hg-environment (Lazzaretto) and vice-versa in the Gulf of Trieste (Majori *et al.*, 1967, modif.).

In the Gulf of Trieste the anticlockwise current carries the mercury discharged from the Isonzo river towards the Italian coast. Mussels on the Yugoslav coast have significantly lower mercury levels than mussels from the Italian coast (Fig.33 and 34). However, the influence is limited to about 100 km west of the river mouth of the Isonzo. Mussels from the Lido of Venice already have background levels again. Majori et al. (1967) verified this observation with an in situ experiment (Fig.35). Mytilus grown in the low level area of Lazzaretto were transplanted to the higher level area, Bocca di Primero. After the transplantation, mercury was quite rapidly accumulated. Levels similar to those of the locally cultivated mussels were reached within one to three months. A transplantation in the opposite direction showed a much lower mercury release over a period of five to six months. The difference in the chemical species of mercury discharged from the Isonzo may be the reason for this apparently low uptake by marine biota in the Gulf of Trieste as compared with the uptake near the Mt. Amiata anomaly.

Unfortunately similar investigations have not been carried out near the other mercury anomalies.

3.9 Influences of releases from chlor-alkali and other industrial plants on the mercury concentrations in the marine environment

Anthropogenic releases have been investigated in several areas of the Mediterranean. Beginning in 1973 Renzoni and collaborators studied the influence of the mercury releases from the outfall of the Solvay chlor-alkali plant situated about 20 km south of Livorno near Rosignano (see Fig.27 for location). They investigated the mercury levels in sea water, sediments, biota and in humans consuming seafood from this area (Renzoni et al., 1973; Renzoni, 1977; Bacci et al., 1976, 1986). The authors have estimated that up to the beginning of 1974 the plant had discharged into the adjacent coastal area about 15 MT/y (metric tons/year) of mercury in wastes together with about 100,000 MT/y of white solids, mainly carbonates. This means that in the first 30 years of the plant's activity several hundreds of tons of mercury were discharged together with other wastes. In fact, the sea floor near the outfall is covered with white solids. At the beginning of 1974 the Solvay plant started treating its effluents and as a result the release was reduced in 1975/76 to 300-400 kg Hg/y and later to the present levels of about 3 kg Hg/y (Bacci et al., 1986).

Fig.36 summarizes the results obtained in 1973, i. e. before the effluent treatment. The highest concentrations for sea water and sediments of all stations examined were observed 2.5 km south of the outfall (station R 4). The mercury concentrations in limpets (Patella) and the crab (Pachygrapsus) were only slightly higher than at the next stations. At about 10 km north and south (stations R 1 and R 6) the sediment (sand) and the crab contained only slightly higher concentrations than the background levels (stations R 7 to R 10). In April/May 1975 and May/June 1976 (i. e. 15 to 16 months and 26 to 29 months, respectively, after the beginning of the effluent treatment) the body levels in the limpet, in the crab and in two fish species were again examined. As can be seen from Table XXIX the mercury concentration in the crab decreased by 80% while in the other marine organisms by 20 to 30%. Also the mercury concentration/size relationship in the fish S. porcus illustrates clearly the reduced level in the environment of the Solvay plant after effluent treatment (Fig.37 and the curve for 1973 in Fig.31). Note the different inclination of the regression curve of 1973 from the 1975 and 1976 curves which shows that specimens collected in 1975 had lower mercury concentrations than specimens of the same size collected in 1973.

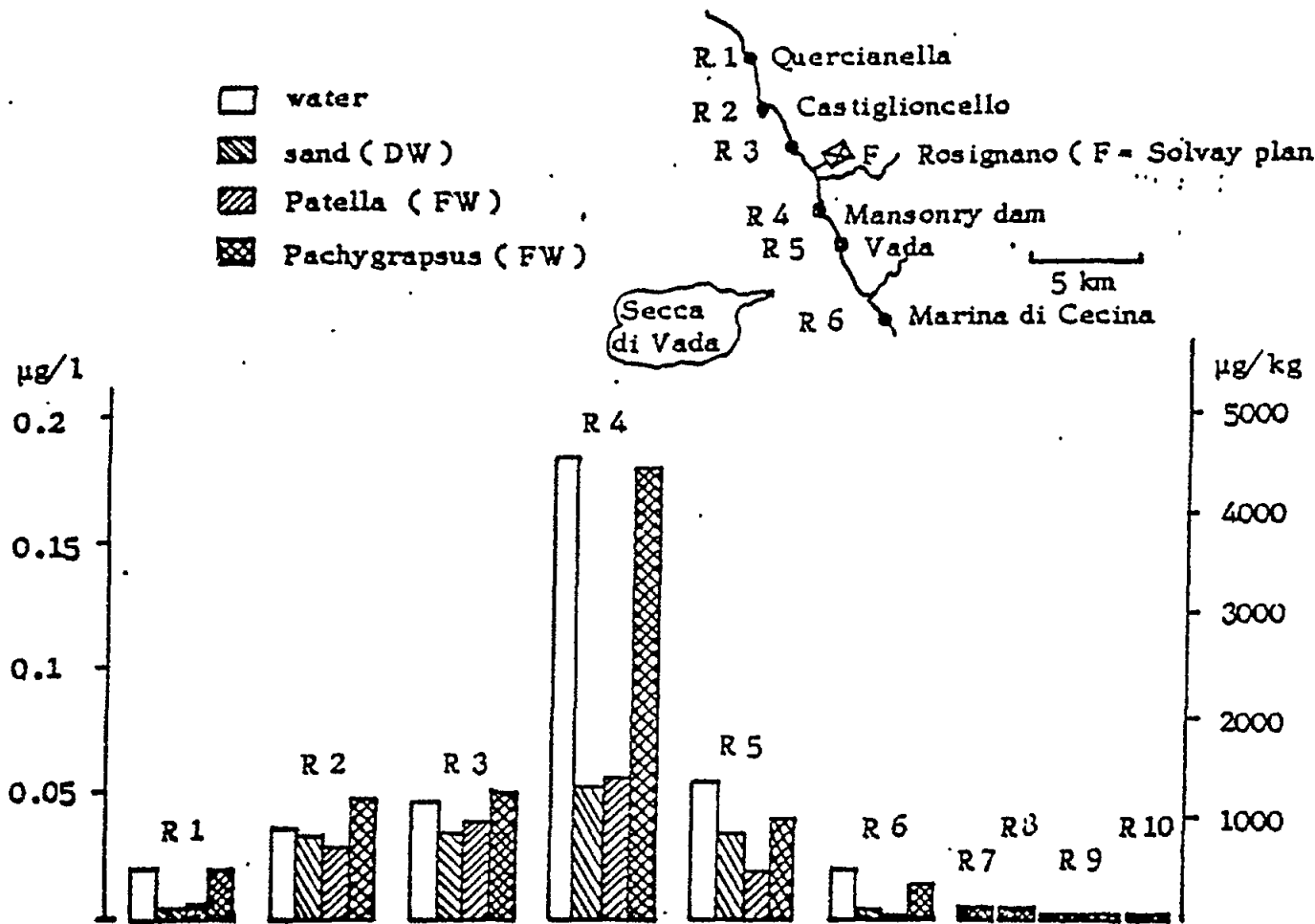


Figure 36. Mercury concentrations in sea water, sediments, *Patella* sp. and *achygrapsus* from the outfall area of the Solvay chlor-alkali plant in 1973 before the installation of a mercury waste treatment and in *Patella* and *Pachygrapsus* from several other Mediterranean sites as controls (R 7: Fiumicino, R 8: Montecarlo, R 9: S. Stefano, R 10: Talamone) (Bernhard and Renzoni, 1977).

A recent survey (1981/82) of the area still showed high mercury levels in sediments around the Solvay plant (Fig.27). Bacci et al. (1986) obtained a core at a distance of about 3 km SW of the Solvay effluent outfall at 25 m depth. This core was analysed for calcium carbonate and Hg-T (Fig.38). The depth profile shows an interesting vertical distribution of both parameters. Taking into consideration the operational data of the Solvay plant and assuming a constant sedimentation rate, the authors explain the changes in the vertical distribution of mercury and calcium carbonate in relation to the industrial activity in the Solvay plant. The lower part of the profile shows

Table XXIX
Mercury concentration ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}\text{ FW}$) and percentage decrease in the mercury concentration from 1973 to 1976 in marine organisms before and after the installation of a mercury effluent treatment in the Solvay chlor-alkali plant (Renzoni, 1977).

species	1973			1975			1976			% decrease
	n	mean	SD	n	mean	SD	n	mean	SD	
<u>Pachygrapsus</u>										
<u>marmoratus,</u>										
whole body	50	4470	2770	39	1870	670	66	960	300	78.5
<u>Patella</u>										
<u>coerulea,</u>										
visceral mass	45	5920	1740	42	5040	1870	67	4510	200	23.8
foot	45	620	180	42	650	220	68	490	490	23.8
<u>Serranus scriba</u>										
white muscle	13	4640	1780				16	3460	310	25.3
<u>Scorpaena</u>										
<u>porcus,</u>										
white muscle	50	2610	950	49	1470	270	50	1800	600	31

background levels both of calcium carbonate and mercury. A first increase in the calcium carbonate content of the sediment core is associated with the beginning of the ammonia production of the plant in 1914. The first mercury peak at about 35 cm depth is associated with the beginning of the operation of the chlor-alkali plant in 1940 which, however, due to the war, reduced output soon afterwards. After the war, the plant resumed production with the consequent release of wastes which accrued until 1973. There after mercury releases were reduced. Using the mercury concentrations in different organisms and applying a one-compartment model to these data, Bacci et al. (1986) estimated a "recovery time" starting from 1973 that ranged from 13 to 24 years (Table XXX; Fig.39). The high "recovery time" derived from the two fish is explained by the assumption that fish contain higher amounts of methyl mercury than the invertebrates. The biological half-time of inorganic mercury is in the order of 30 days while that of methyl mercury in the order of years (see section 4.2).

Four similar cases are under study in Sardinia, Yugoslavia, Israel and Egypt. Several authors investigated the mercury contamination of the lagoon of S. Gilla (Cagliari). The S. Gilla Lagoon receives industrial wastes from a chlor-alkali and petrochemical plants ("Pet" in Fig.40), from ore processing industries ("Ore") and other industries besides sewage. The lagoon has an area of about 11 km² and connects with the sea (Gulf of Cagliari) through a 140 m wide channel. The average depth is only 1 m. For more than 20 years it has received mercury mostly in fine metallic particulates and in flakes of inorganic sulphide from the chlor-alkali plant. Sarritzu et al., (1983) found in all sediment samples from the lagoon mercury levels above 1 mg Hg-T kg⁻¹ DW and near the outfall of the petrochemical plant an enormously high 300 mg Hg-T kg⁻¹ DW. The mercury concentration was still 5 mg Hg-T kg⁻¹ DW at 1 km away from the outfall showing that quite a large area has been highly contaminated with mercury. Cottiglia and collaborators (Cottiglia et al., 1985; Capone et al., 1986; Porcu and Masala, 1983; Cottiglia et al., 1983)

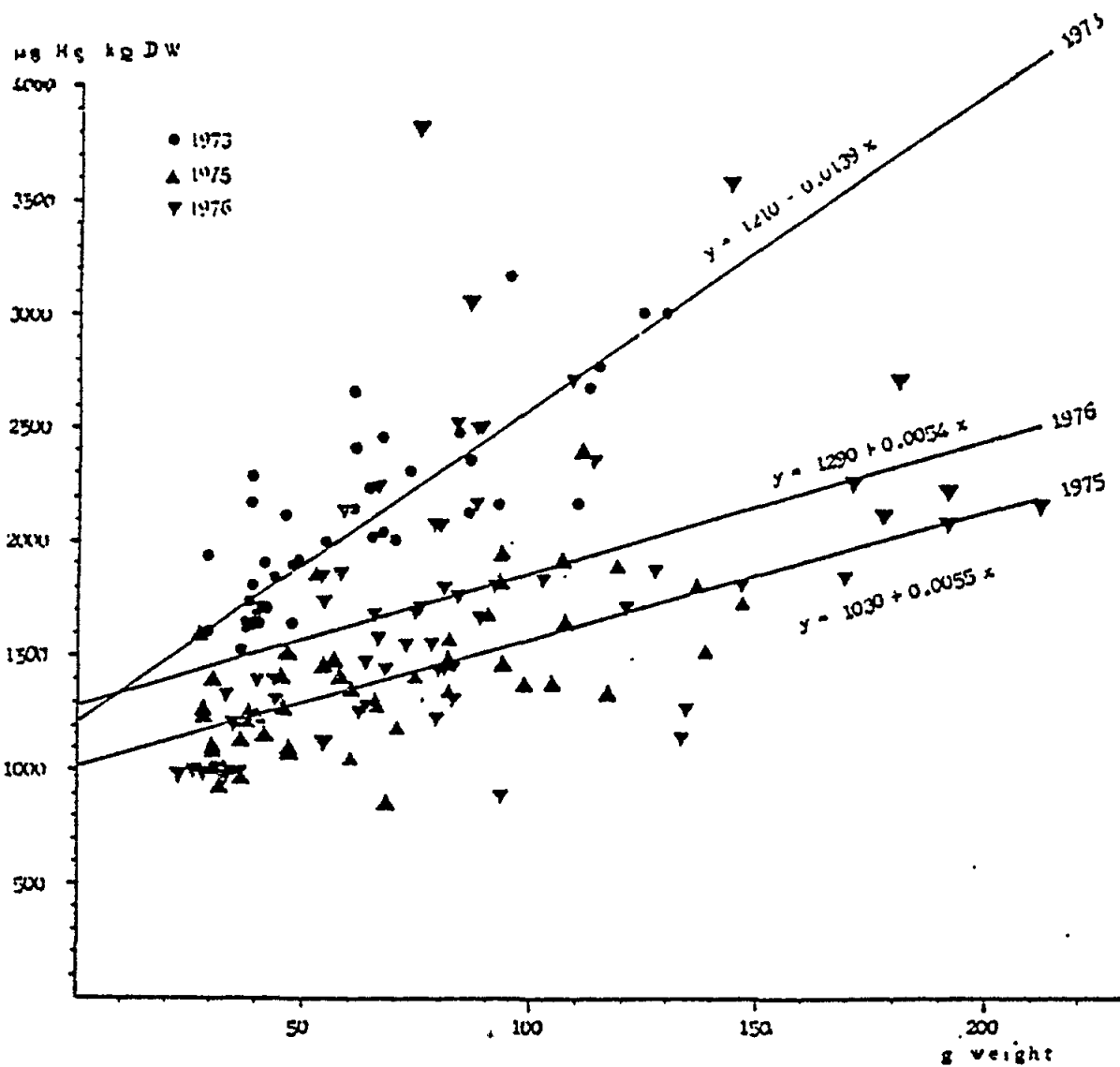


Figure 37. Mercury concentration versus weight in *Scorpaena porcus* from the banks of Vada before (1973) and after (1975 and 1976) waste treatment began in the Solvay chlor-alkali plant (Renzoni, 1977).

investigated the mercury levels in sediments of the lagoon and in the Gulf of Cagliari and the mercury concentrations in various marine organisms, including birds (see section 3.5.6). Cottiglia and collaborators divided the lagoon into four parts: a highly Hg-polluted area (R), a less Hg-polluted area (S), a low-polluted area (B) and the entrance of the lagoon (A) (Fig.40). Contu *et al.* (1985) have investigated the remobilization of mercury in these sediments using different extraction procedures. As can be seen from Table XXXI only very strong extraction methods can liberate more than 1 to 5% of the mercury present in the sediments. It is interesting to note the great difference between samples taken in January and April 1981. Despite the fact that only a few percent of mercury can be mobilized, on examining the data of Table XXXII

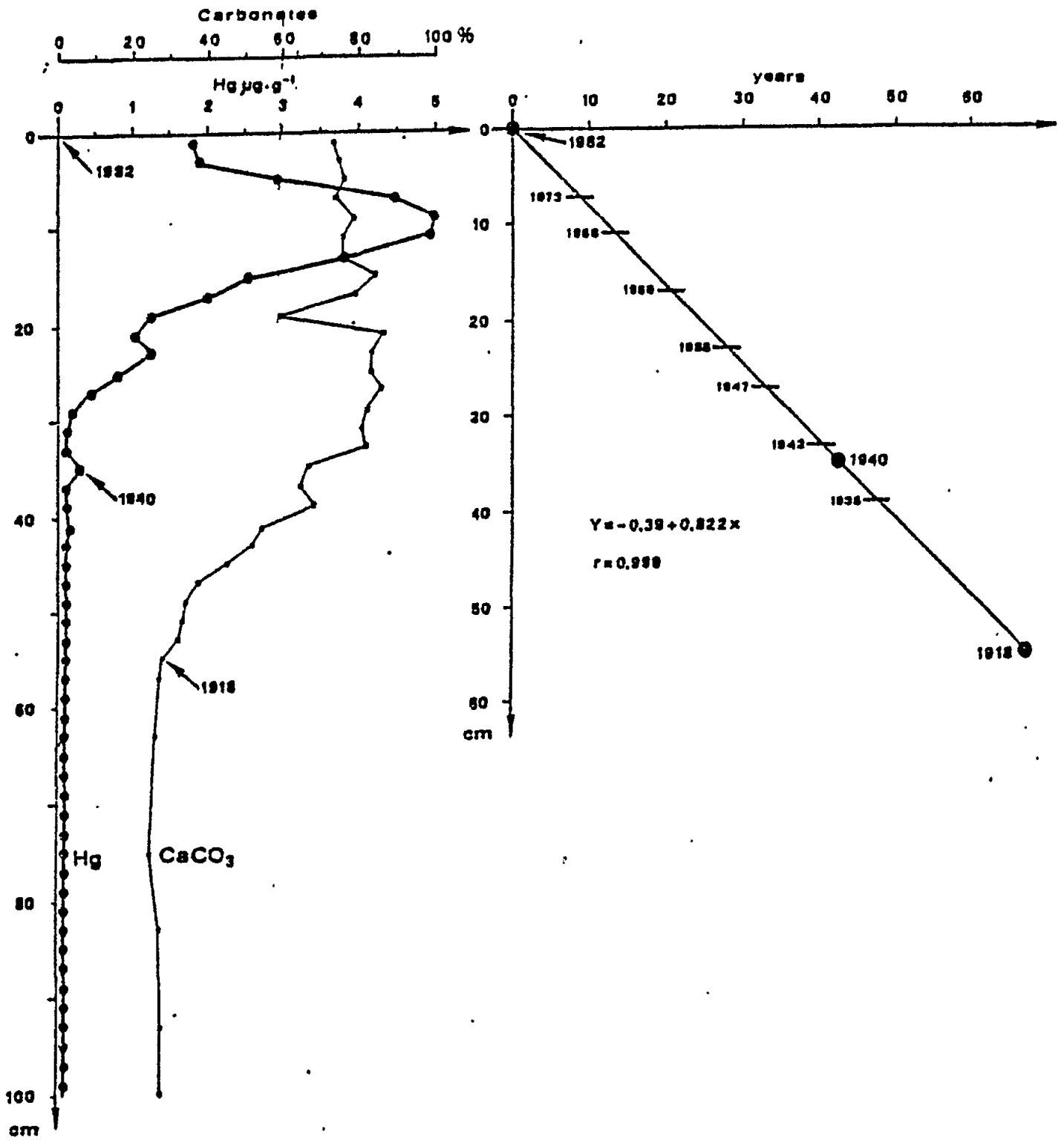


Figure 38. Profiles of mercury and carbonate concentrations in a sediment core taken near the Solvay chlor-alkali and estimation of the sedimentation rate (Bacci et al., (1986).

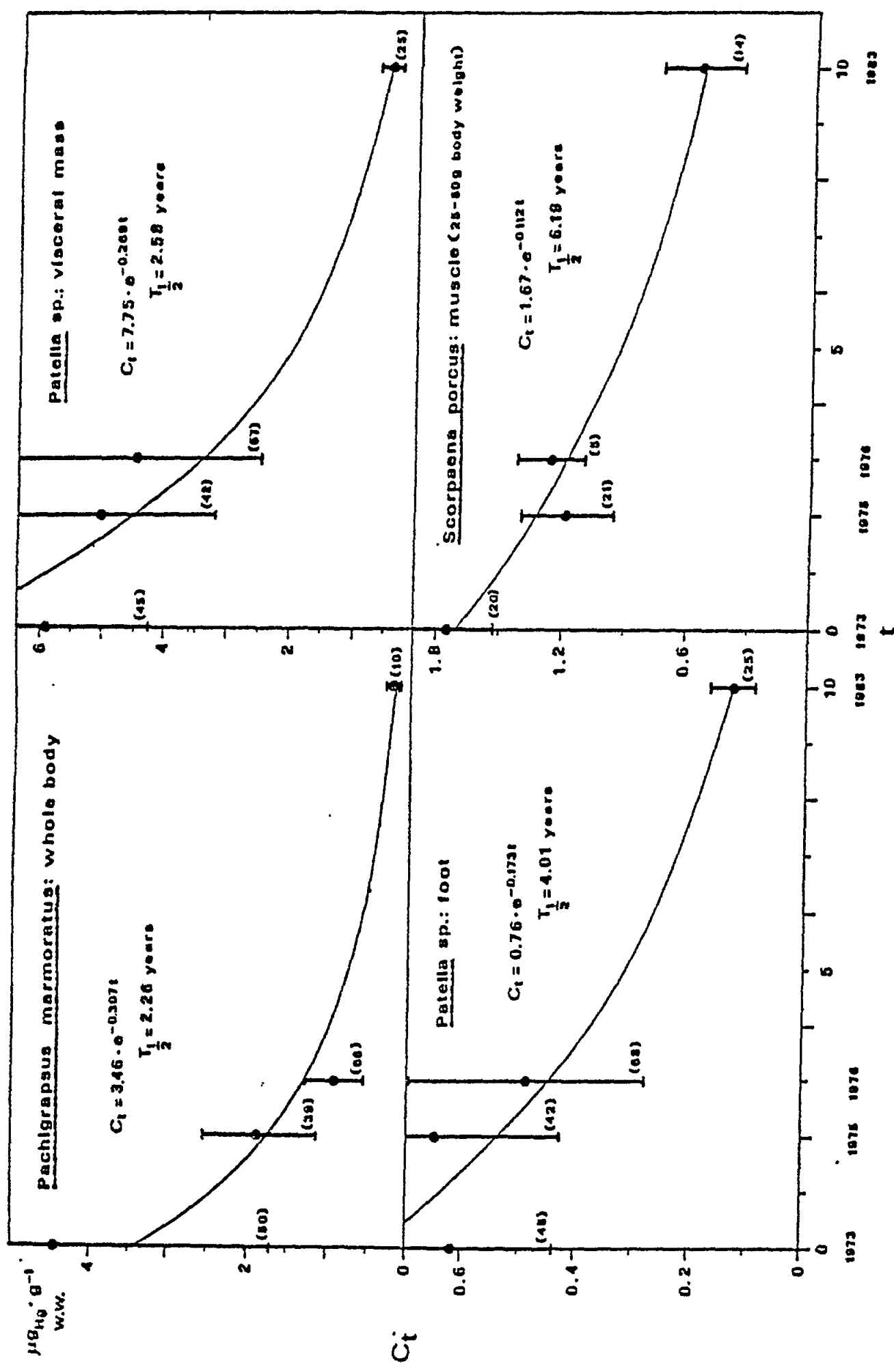


Figure 39. Recovery trends estimated from different "bio-indicators" in the Solvay outfall area (Bacci et al. 1986).

Table XXX
Reference area level and estimation of "recovery time"
of the outfall area of the Solvay chlor-alkali plant to
reach this reference level (Bacci et al., 1986)

species	n	mean mg Hg-T	SD kg ⁻¹ FW	recovery time (years)
<u>Pachygrapsus</u>				
<u>marmoratus</u> , whole body	11	33	13	15.2
<u>Patella sp.</u> visceral mass	30	208	51	13.4
<u>Scorpaena porcus</u> muscle (25-50 g weight)	17	124	39	23.2
<u>Coris julis</u> muscle (60-90 g weight)	8	340	160	23.8

Table XXXI
Percentage of mercury extracted with different extraction procedures
in relation to extraction with HF/HNO₃/HClO₄ from the top one-cm layer
of sediment samples (<100 mesh) collected in the S. Gilla Lagoon
in January and April 1981 (Contu et al., 1985)

station	percentage of HF/HNO ₃ /HClO ₄ extraction							
	4 N HNO ₃ + 0.4 N HCl		0.5 N HCl		1 N NH ₂ OH.HCl + 25% CH ₃ COOH		0.05 N EDTA	
	Jan	April	Jan	April	Jan	April	Jan	April
1	58	17	4.7	6.5	1.9	2	1	1.3
2	90	84	8.1	4.8	4	0.9	0.1	0.6
3	25	74	1.5	5.8	2.5	3.4	3.1	2.6
4	14	10	0.9	1.1	7.7	3.8	1	1
5	25	49	2.4	6.6	11.5	7.4	1.8	1.6
6	55	14	1.8	2.4	3.8	2.7	1.2	1.4
7	34	27	2.6	3.7	6.2	3.2	1.5	1.1

one is surprised how little the high mercury levels in the sediments of the different zones influence the concentrations in the various biota. The levels in the biota collected in area (R) are higher, but only slightly higher than in the other areas; certainly not as high as one would expect from the sediment levels. Bioavailability is without doubt a major factor as already suggested for the data observed in the Gulf of Trieste (section 3.8). The greatest effect of mercury pollution is seen on the birds (Table XXIII). The influence of sediment concentrations on levels in marine organisms was also studied in four experimental tanks filled with sediments containing different amounts of mercury: one with sediments and biota from an uncontaminated lagoon (S. Giusta) and three with sediments from the S. Gilla Lagoon containing different mercury concentrations. The results obtained after 18 months clearly showed the influence of the mercury concentrations in the sediments on

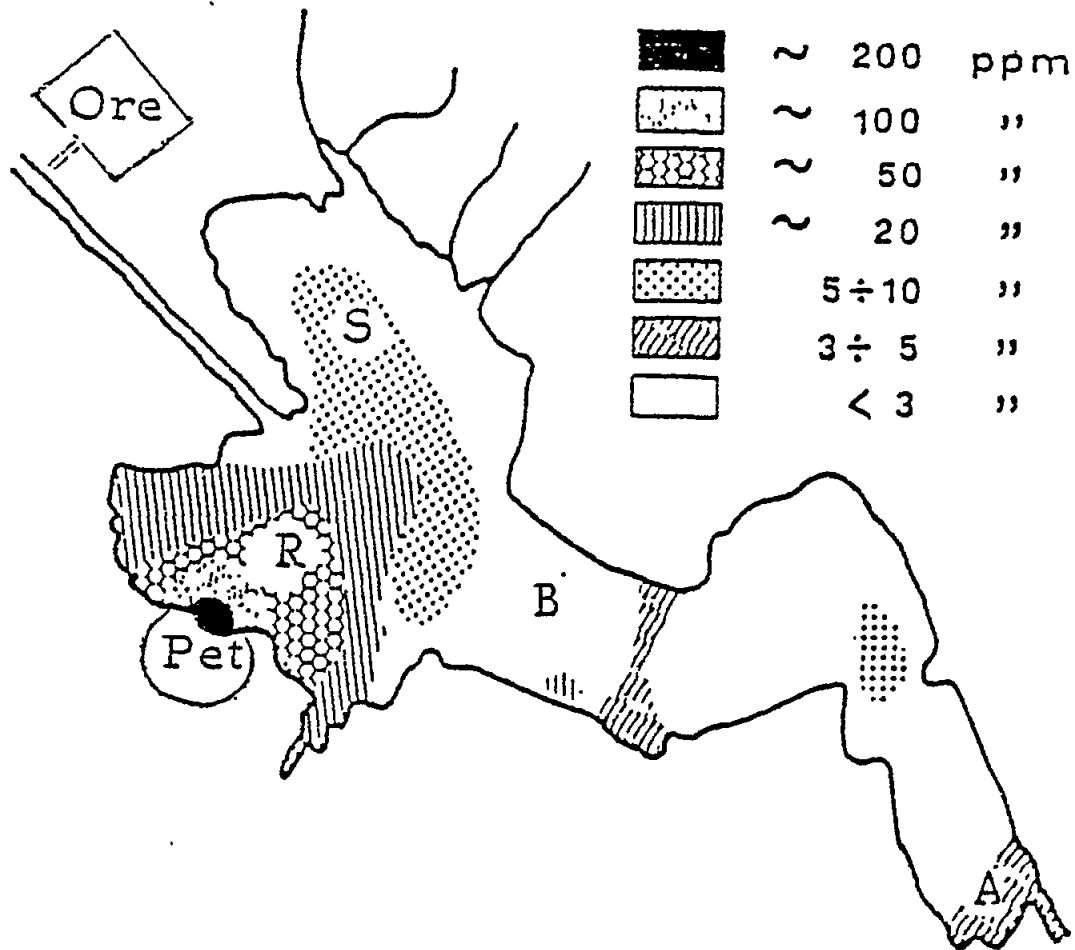


Figure 40. Mercury concentrations in the surficial sediments of the S. Gilla Lagoon (Cagliari). A: entrance from the Gulf of Cagliari; Pet: petrochemical industry; Ore: ore processing industry; B, S, R: different zones in the lagoon (Porcu and Masala, 1983, modif.).

the biota. The highest influence was observed on Anquilla sp. Certainly the age and food-chain position of the three species examined influenced the relative levels reached (Fig.41).

In Yugoslavia, the sediments near the PVC and chlor-alkali plant situated in the Kastela Bay (Split) showed high mercury levels: 8.5 mg Hg kg⁻¹ DW maximum concentration at the nearest point determined (Stegnar et al., 1981). The plant has been in operation since 1950. During 1950 to 1985 2 MT Hg/year are estimated to have been released into the Kastela Bay with an effluent concentration of about 0.1 mg l⁻¹ and the same amount into air. From 1986 the output to the marine environment has been reduced to about 50 kg Hg year⁻¹ with an effluent concentration of 0.01 mg Hg l⁻¹. In the surface layer of the sediments the contamination from the plant is easily detectable (Fig.42). In the subsurface layer of the sediment the mercury levels are about background. Mussels collected near the plant also showed much higher levels than mussels from a remote control location (Table XXXIII). Returning to the same site in 1982 and 1983 Tusek-Znidaric et al. (1983) again

Table XXXII

Average mercury concentration ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ FW) in some benthic macrophytes, crustaceans, molluscs and fishes from various areas of the S. Gilla Lagoon. (Data selected from Porcu and Masala (1983) and Capone *et al.*, 1986).

areas	<-- A -->		<-- B -->		<-- R -->		<-- S -->	
	n	Hg	n	Hg	n	Hg	n	Hg
<u>Ulva</u>	4	22	3	200	3	300	1	40
<u>Enteromorpha</u>	3	85	3	65	3	210	3	50
<u>Cladophora</u>	2	145	1	140	1	80	1	160
<u>Gracilaria</u>	5	154	3	310	7	550	2	185
<u>Ruppia, leaves</u>	1	50	3	40	1	70	2	20
<u>Ruppia, rhizomes</u>	2	75	3	10	2	225	2	20
<u>Gammarus</u>	6	110	5	125	9	385	5	90
<u>C. mediterraneus</u>		560		580		640		460
<u>M. galloprovinc.</u>		220		380		420		-
<u>N. diversicolor</u>		90		70		1350		-
<u>M. surmuletus</u>		45		70		1350		-
<u>D. labrax</u>		1400		1100		2200		-
<u>M. cephalus</u>		180		200		210		200
<u>E. encrasicolus</u>		-		2000		-		-
<u>S. pilchardus</u>		-		670		-		-
<u>Solea vulgaris</u>		200		70		420		-

collected sediment and mussel samples near the chlor-alkali and PVC industry and from remote sites. The Hg-T concentration in mussels taken near the plant was 25 times higher than in mussels collected in a remote site (Ciove) in the same region, but, interesting enough, the methyl mercury concentration in the mussels from the contaminated site was only 1.75 times that of the remote site indicating that little or no MeHg has been transformed from the mercury released.

Table XXXIII

Mercury and selenium concentrations ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) in mussels (soft parts) from the Kastela Bay (Stegnar *et al.*, 1981).

	mean	range	
Hg-T	9600	4600 - 17400	near PVC & chlor-alkali plant
Se-T	600	200 - 1600	near PVC & chlor-alkali plant
Hg-T		300 - 400	uncontaminated site (Trogir)
Se-T		300 - 400	uncontaminated site (Trogir)

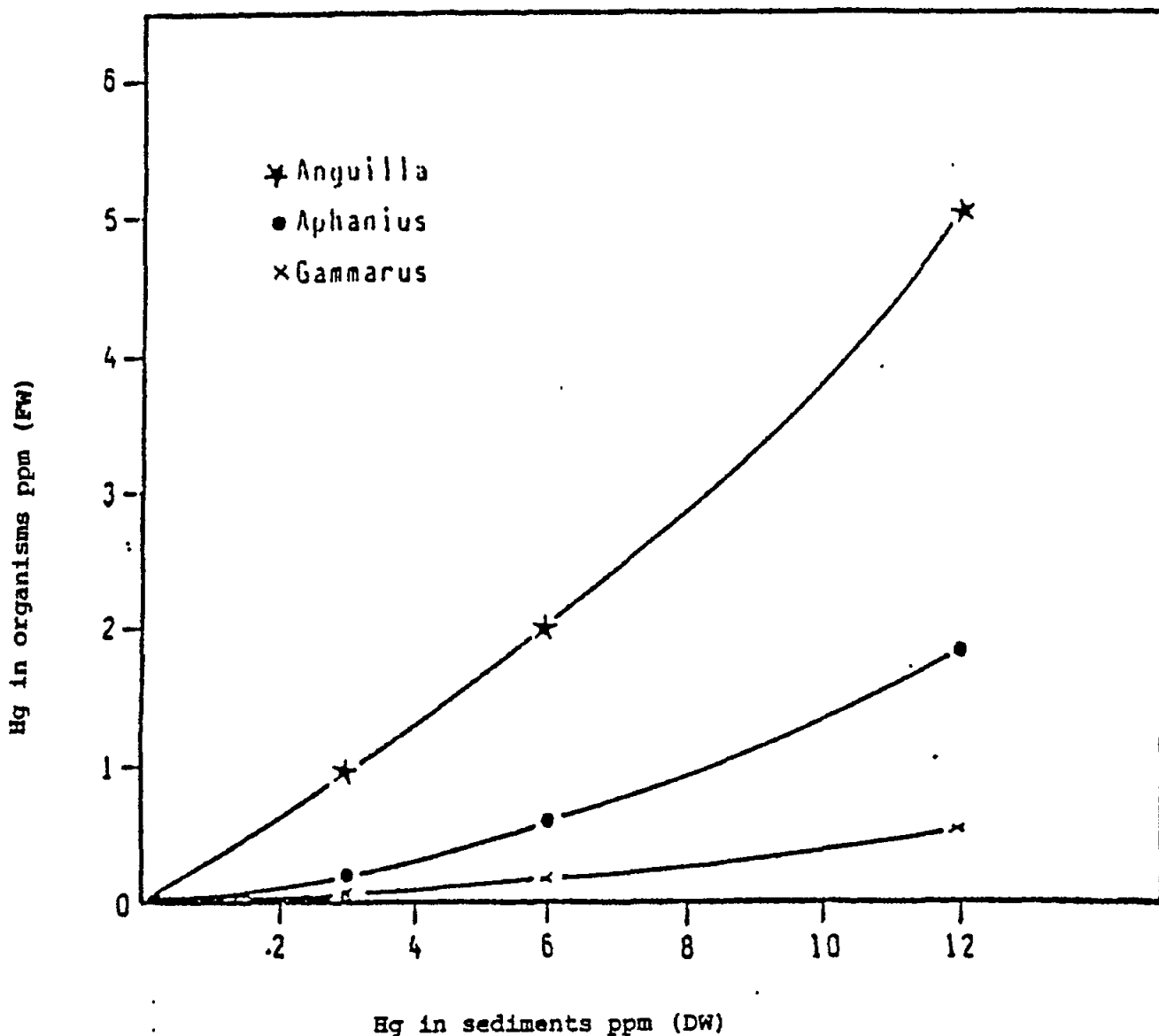


Figure 41. Relationship between mercury concentrations in sediments and biota obtained from tank experiments (Cottiglia et al., 1984).

In Israel, Hornung and collaborators (Hornung et al., 1984, Hornung, 1986) investigated the release of mercury from a chlor-alkali plant and its influence on the mercury levels in sediments and biota. Sediment concentrations were high near the plant's outfall and decreased going away from it. At 20 km from the source, background levels were again reached. Likewise, the mercury concentration decreased in benthic organisms. Fig.43 shows the correlation of mercury levels in three invertebrates (a crab, a bivalve and a gastropod) with that of the sediments collected at the same sites as the organisms. The carnivorous gastropod showed higher mercury levels in the same locations than the bivalve. Similar correlations were observed for several other species.

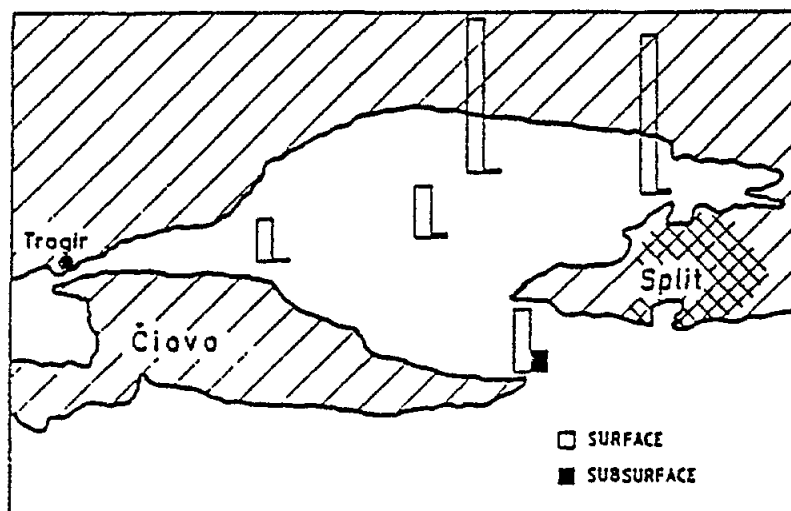


Figure 42. Ratio of mercury concentrations in surface and subsurface layers of sediments from the Kastela Bay (Stegnar et al., 1981).

The impact of yet another chlor-alkali plant and an agricultural drain south-west of Alexandria was studied by El-Rayis et al. (1986) and El-Sayed and Halim (1979). El-Rayis et al. (1986) estimated that more than 3.7 kg Hg day⁻¹ were released into the El-Mex Bay from these two land-based sources. In the agricultural drain, the main source, most of the mercury is in particulate form while the chlor-alkali plant discharged mainly dissolved mercury (Table XXXIV). This is different from what has been observed in discharges from the Solvay plant and from the sources in the S. Gilla Lagoon. Dissolved and particulate mercury increased near stations 2a and 3a (Fig.44) to a greater degree in the bottom water with higher salinity and near the chlor-alkali plant which discharged only 1/4 of the amount of dissolved mercury of the Umum agricultural drain. In both stations particulate mercury in the sea-water samples is higher than the dissolved mercury. At the outer stations (e.g. 2b and 3b) both particulate and dissolved mercury are also higher in the bottom waters than in the surface layers. In the sediments from the shoreline near the outfall of the chlor-alkali plant, levels ranged from 11 to 15 mg Hg-T kg⁻¹ DW (El-Sayed and Halim, 1979). Stations 2a and 3a in the bay had the highest levels (Table XXXV). Relatively high levels were also found near the Eastern Harbour of Alexandria. High plankton values are found only near the Umum drain (station 3a and 4c), near the chlor-alkali plant (station 2c) and near the Eastern Harbour (station 5c). Also the mercury levels in several fish species were higher in the Mex Bay than in other areas along the Alexandria coast (El-Sokkary, 1981).

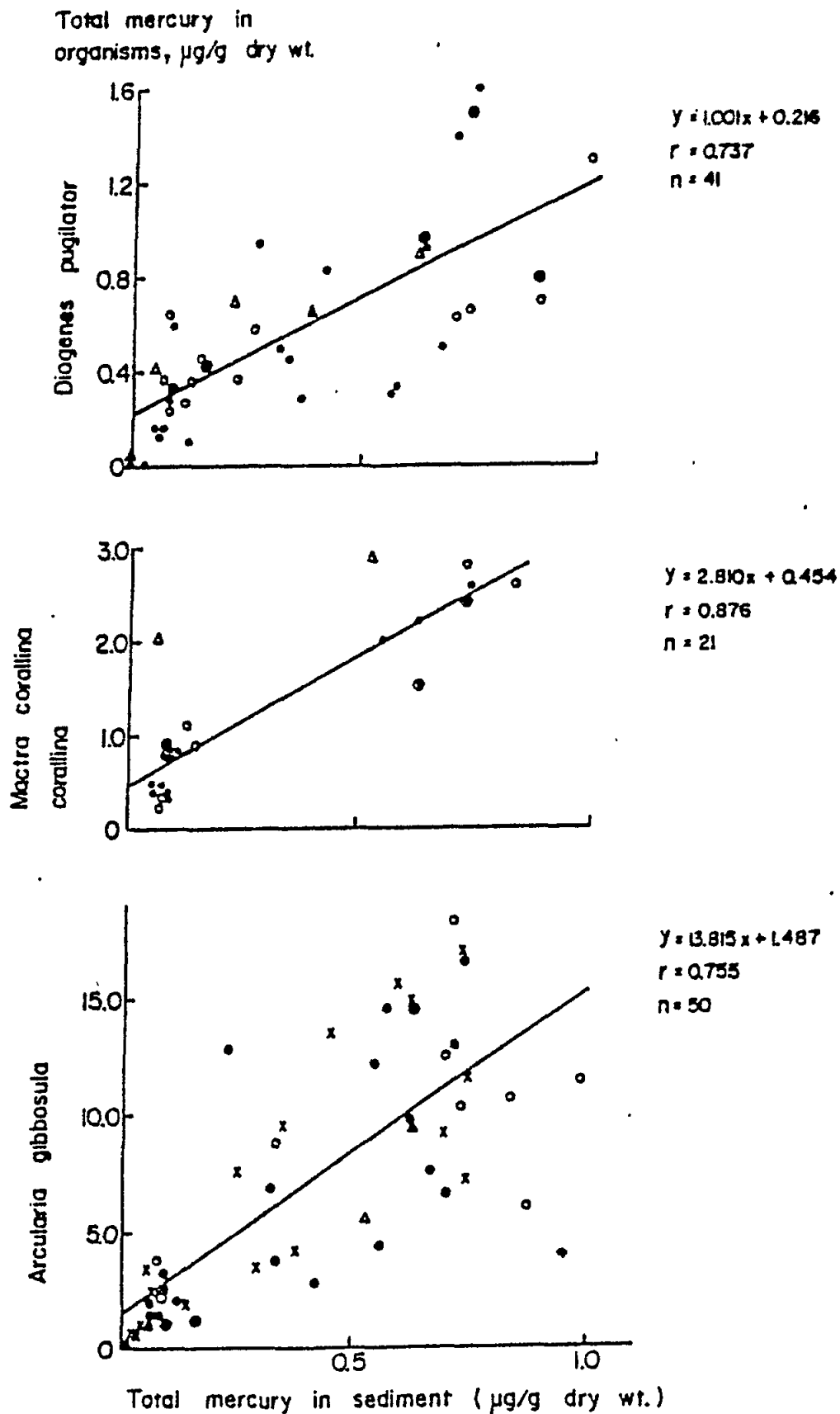


Figure 43. Relationship between mercury concentrations in three benthic organisms and surficial sediments from the coast of Israel (Hornung, 1986). Note: each point represents Hg levels in organisms and sediments sampled on the same date. Symbols: Δ = July 1980 \circ = July 1981 \bullet = Sept 1981 \circ = May 1982 \times = Nov/Dec 1982.

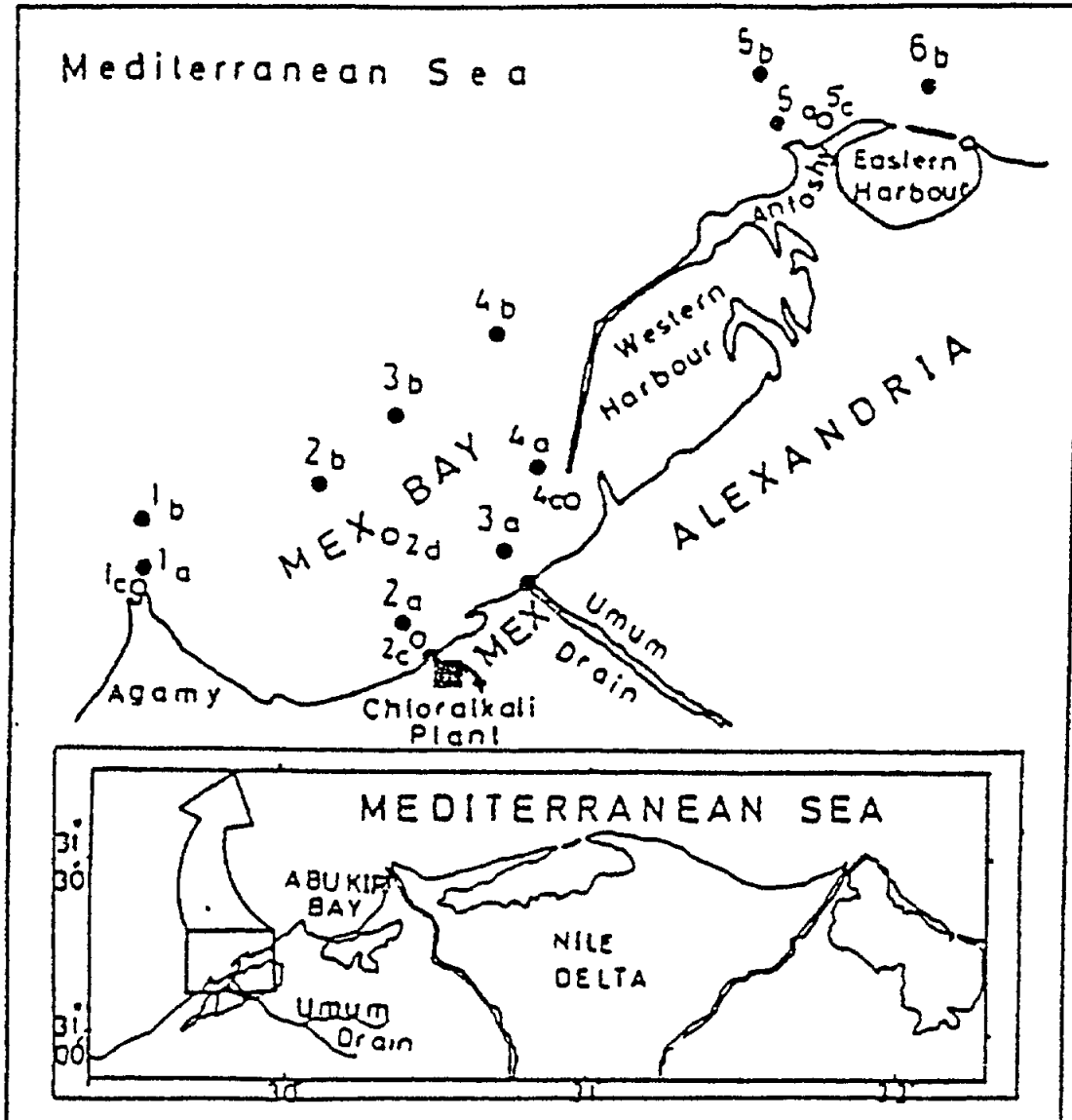


Figure 44. Sampling stations in the coastal area of Alexandria (El-Rayis et al., 1986).

Table XXXIV
Average mercury amounts (g day^{-1}) discharged by two land-based sources into the El-Mex Bay (El-Rayis et al., 1986)

	chlor-alkali plant	agriculture drain Umum
Dissolved Hg	76.9	336
Particulated Hg	27.7	3276
Hg-T	104.6	3612
Grand total		$\sim 3720 \text{ g Hg-T day}^{-1}$

Table XXXV
Mercury in sediment and plankton samples from El-Mex Bay (El-Rayis et al., 1986)

stations	sediment $\text{mg Hg-T kg}^{-1} \text{ DW}$	mixed plankton $\text{ug Hg-T kg}^{-1} \text{ FW} *$
1a	0.9	100
2a	8.3	135
3a	10.7	235
4a	5.4	165
5a	-	135
1b	0.3	115
2b	3.2	110
3b	2.4	105
4b	1.5	85
5b	2.5	100
6b	1.3	90
1c	-	70
2c	-	200
2d	-	120
4c	-	185
5c	-	160

*) The authors report $\text{ug g}^{-1} \text{ FW}$ but it must be $\text{ug kg}^{-1} \text{ FW}$

4. Elements of the biogeochemical cycle of mercury

4.1 Transformation of mercury species

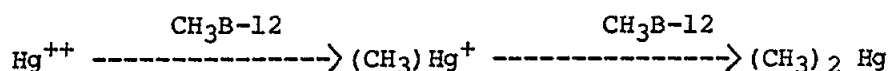
The transformation processes of mercury have received considerable attention because in the abiotic environment (ore, air, soil, sediment etc.) mercury is predominantly present in its inorganic species while in many marine organisms, in particular, most of the mercury occurs as methyl mercury. Also the Minamata incident poses the problem of the origin of methyl mercury which caused the disaster. One hypothesis on its origin suggests that the inorganic mercury released by the chemical factory was transformed to methyl mercury by microorganisms resident in the marine sediments.

The various mercury species have different pathways and routes in the environment. All known pathways have been studied in experimental set-ups, but the ecological and environmental significance of each single route of the biogeochemical cycle of mercury is still very uncertain. In the past, more emphasis has been placed on biological mediated processes than on non-biological with the microbiological ones attracting the greatest attention.

Natural foci of mercury dissemination are usually considered to be ore (HgS) and non-mercury ore deposits such as lead, arsenic and tin, which are of igneous origin and contain traces of mercury. Natural weathering and man's exploitation of these deposits as well as the use of mercury in chloride and caustic soda production, in paper production, in mercury containing fertilizers, etc. have introduced and still introduce many different forms of mercury in the environment. According to Fig.45 the major pathways of the mercury cycle are mediated by microorganisms; however, in a closer examination of the experimental set-ups used to study the transformation of mercury species and the interpretation of field observations show that other abiotic pathways could also play a role. The most important limitation in the transformation experiments is the extremely high inorganic mercury concentrations used. For example, additions of 5 to 100 mg of inorganic mercury salts per kg sediment are usual in these investigations. For comparison, background concentrations of mercury in sediments range from 0.02 to 0.05 mg Hg-T kg⁻¹ DW of sediment. The very high mercury concentrations used in the experiments are selective for mercury resistant bacteria and it is not clear if these organisms also carry out the mercury methylation under environmental conditions, since mercury resistance can be induced by high mercury concentrations (Robinson and Tuovinen, 1984).

4.1.1 Mercury transformation by bacteria and the origin of methyl mercury

Since it has been shown that Hg⁺⁺ can be methylated in vitro and extracellularly by enzymatically produced methylcobalamin (CH₃B-12) and non-enzymatic methylation of mercury by the cell-free extract of a methanogenic bacterium can be carried out with methylcobalamin as a donor for methyl groups, the following methylation mechanisms are proposed to occur in bacteria:



The first methylation step is 6000 times faster than the second one (Ehrlich 1981; Summers and Silver, 1978).

However, not all microbial cells can synthesize B-12 and, what is more important, the B-12 independent strains cannot methylate Hg⁺⁺. The cobalamine used in methylating must, therefore, be either excreted from these

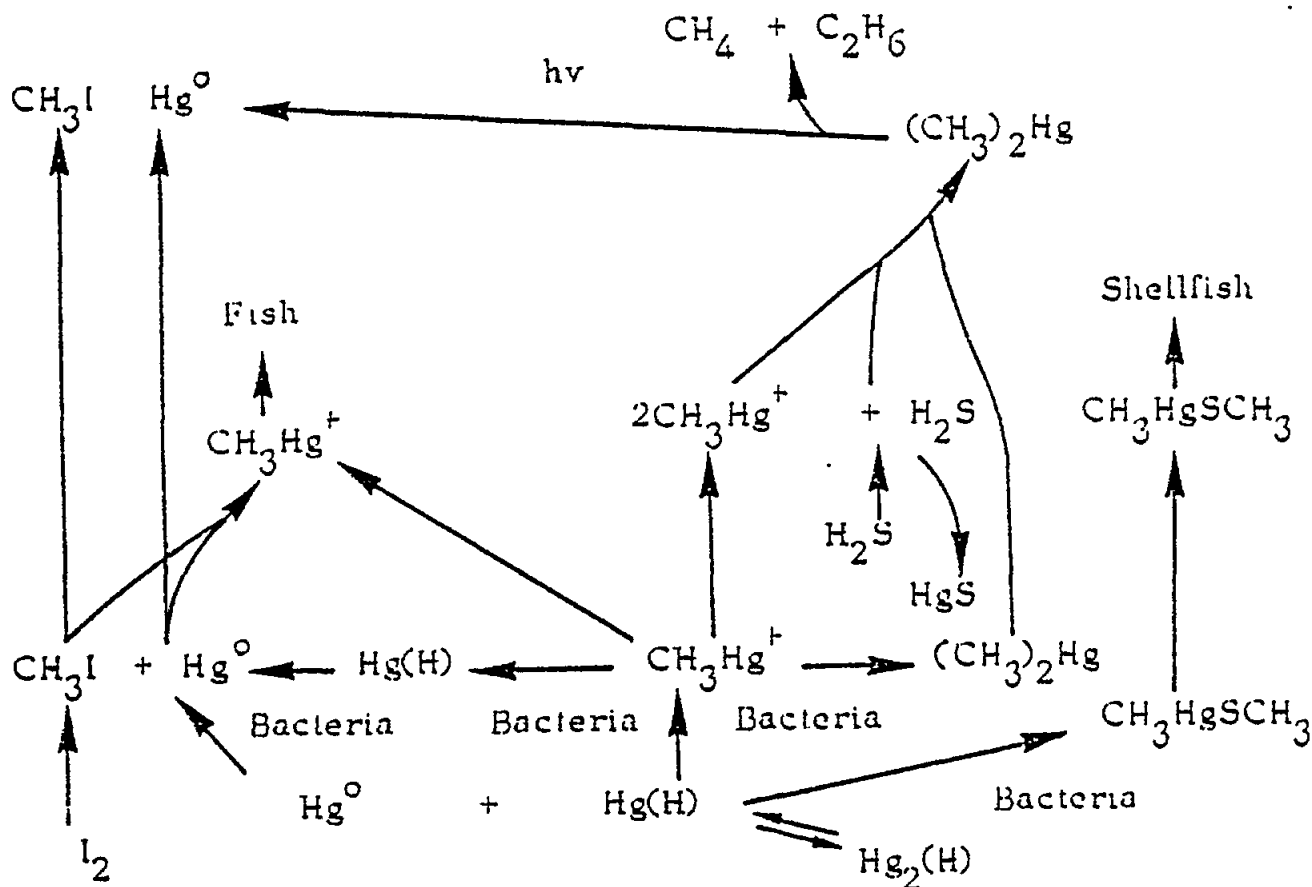


Figure 45. The mercury cycle (Wood and Wang, 1983).

cells or released on cell lysis. Other bacteria, such as *E. coli* which require B-12 for growth, can accumulate B-12 and methylate it to methylcobalamine so that they can use methyl-B-12 for methyl transfer reactions. It is assumed that both bacteria and fungi methylate in this way (Wood and Wang, 1983; Silver, 1984).

The difference between B-12-dependent and independent strains is illustrated by the difference in methylation capacity of *Clostrium cochlearium*. The B-12-dependent strain of the anaerobic *C. cochlearium* can methylate Hg(II) salts to CH_3Hg^+ using methyl-vitamin B12 ($\text{CH}_3\text{B-12}$). The B-12-independent strain of *C. cochlearium* cannot methylate mercury salts. Both strains transport Hg(II) into the cells at the same rate, but the B-12-independent strain is inhibited by at least a 40-times lower concentration of Hg(II) than the B-12-dependent strain. Wood and Wang (1983) suggested that the dependent strain uses biomethylation as a mechanism for detoxication because methyl mercury is volatile. However, one should keep in mind that Hg^0 is also volatile and much less toxic than methyl mercury.

The uncertainty in the importance of methylation versus transformation and subsequent volatilization of Hg^0 is also illustrated in the results obtained with single strains of bacteria isolated from freshwater and marine environments. Vonk and Sijpesteijn (1973) showed that pure cultures of Hg-resistant bacteria (*P. fluorescens*, *M. phlei*, *B. megaterium*, *E. coli*, *E. coli* W/B12, *A. aerigenes*, *A. aerigenes* W/B12) could aerobically methylate

HgCl₂. A. aerogens and E. coli also methylated mercury anaerobically but at a lower rate. Hamdy and Noyes (1975) isolated Hg-resistant strains from freshwater sediments. Fourteen were gram-negative short rods belonging to the genera Escherichia and Enterobacter, and six were gram-positive cocci (3 Staphylococcus sp. and 3 Streptococcus sp.). These authors found such large variability in the methyl mercury production of a Hg-resistant E. aerogenes strain, both under aerobic and anaerobic conditions, that no difference in the aerobic or anaerobic production rate could be established. In two Hg-resistant strains isolated from water and sediments of Chesapeake Bay, mercury volatilization was plasmid-mediated (Olson et al., 1979; Barkey et al. 1979). In one strain, mercury volatilization appeared to be chromosomally mediated. All other strains tested could transform Hg⁺⁺ to Hg⁰. In media containing 10 mg HgCl₂ l⁻¹ under aerobic conditions, 21.5 to 87.2% of the mercury was volatilized within 24 h to Hg⁰; under anaerobic conditions 12.7 to 17.8% was volatilized. Mercuric reductase genetically encoded in plasmids mediated the volatilization. Six out of 24 Hg-resistant strains (the majority were Pseudomonas) could methylate HgCl₂. Three of these strains contained plasmids. Only two strains could produce methyl mercury under either anaerobic or aerobic conditions. A strain of C. cochlearium which could decompose dimethyl mercury was also isolated (Pan-Hou et al., 1980). This ability was cured with acridine dye and recovered by conjugation of the cured strain with the parent strain. The cured strain then showed the ability to methylate Hg⁺⁺. Plasmids play an interesting role in methylation and demethylation in that they control the mercury biotransformation in two opposite directions of a single bacteria strain:

- without plasmids --> methylation
- with plasmids --> demethylation

Blair et al. (1974) isolated several Hg-tolerant bacteria from Chesapeake bay. Although most of them produced only Hg⁰, one obligate anaerobe strain generated both Hg⁰ and CH₃Hg⁺. One of the facultative anaerobes produced both Hg⁰ and CH₃Hg⁺ under anaerobic conditions but only Hg⁰ under aerobic conditions. Another facultative anaerobe produced anaerobically only Hg⁰ and one of the species transformed mercury species aerobically.

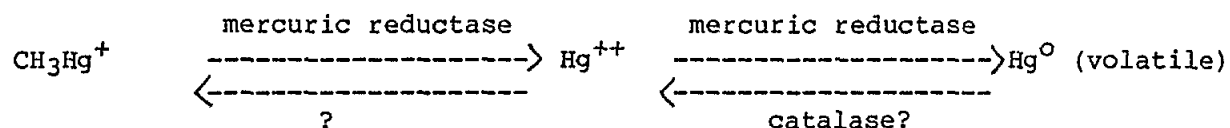
Sprangler et al. (1973) found that 30 bacterial cultures isolated from freshwater could aerobically degrade methyl mercury and 21 cultures could anaerobically degrade methyl mercury. Billen et al. (1974) showed that methyl mercury was decomposed, anaerobically and aerobically, in the presence of bacterial cultures obtained from river sediments. Furukawa et al. (1969) demonstrated that a bacteria strain (Pseudomonas sp.) from soil could decompose CH₃HgCl to methane and Hg⁰. From these data it seems that more bacteria species are capable of reducing mercury salts to metallic mercury than to methyl mercury and many bacteria are also able to decompose methyl mercury.

At present it is believed that once methyl mercury is released from the microbial system into the surrounding water, it enters the aquatic foodchain either as dissolved methyl mercury associated with organic matter or particles.

As discussed above, a wide range of bacteria can oxidize Hg⁰ to Hg⁺⁺. However, the enzymes responsible for this oxidation have not yet been identified but it is very likely that the ubiquitous catalase (present in bacteria and animal tissues) may be involved (Silver, 1984).

The reduction of methyl mercury to Hg⁺⁺ and to Hg⁰ are both catalysed by enzymes coded in the DNA of bacterial plasmids and transposons

and are not coded in normal bacterial chromosomes of Hg-resistant strains of micro-organisms isolated from soil, freshwater and marine environments (Silver, 1984; Wood and Wang 1983). The processes and the enzymes responsible are the following:



In the estuarine environment, the reduction of sulfate by *Desulfovibrio* species to produce hydrogen sulfide is important in reducing CH_3Hg^+ concentrations by S^{2-} -catalysed disproportionation to volatile $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ and insoluble HgS :



Hydrogen sulfide is extremely effective in volatilizing and precipitating mercury in aqueous environments. This reaction mobilizes metals from the aquatic environment into the atmosphere, but will occur only in organically polluted lakes, rivers, coastal zones, estuaries and salt marshes where *Desulfovibrio* species have access to sulfate under anaerobic conditions.

The formation of methyl mercury is favoured by, at least, partially aerobic conditions in nature, owing to the fact that H_2S , which is produced in natural anaerobic environments, converts Hg^{++} to HgS . The HgS is not convertible to CH_3Hg^+ without prior conversion to a soluble salt or to Hg^0 (Ehrlich, 1981).

4.1.2 Mercury transformation by phytoplankton and seaweeds

The great attention given to the transformation of mercury species by bacteria has diverted interest from other micro-organisms. It seems that unicellular algae can volatilize mercury. Ben-Bassat and Mayer (1975) trapped volatile forms of mercury transported by bubbling air into a saturated iodine solution in KI. They observed that during a 9-day experiment the culture solution containing 10 μM HgCl_2 without algae lost 22% of the mercury present at the beginning of the experiment while about 75% of the same mercury was lost when the medium was inoculated with *Chlorella* populations ranging from 300 million to one thousand million cells l^{-1} . Later, Betz (1977) also observed that in a culture of the marine *Dunaliella tertialerta* an increase of volatile mercury absorbed on charcoal coincided with the maximum concentration of chlorophyll *a*. The experimental design was not optimal and in neither experiment was the nature of the volatile mercury investigated, but, nevertheless, experience shows that micro-organisms other than bacteria and fungi can also transform mercury species.

Seaweeds such as kelp produce iodine and it has been shown that methyl iodide can be synthesised by a reaction between molecular iodine and methyl-B-12 (Wood, 1975). Significant concentrations of methyl iodide are present in surface sea waters. This is an excellent methylating agent and is capable of methylating Hg^0 . It is possible that this plays an important role in the formation of methyl mercury in open ocean waters isolated from sediments by the thermocline.

4.1.3 Batch and *in situ* experiments

Many authors have added mercury salts to freshwater and marine sediments and determined the net methyl mercury production (Bisogni, 1979). In these

experiments, sediments have been used to which high amounts of inorganic mercury were added. Usually the experiments lasted 10 to 50 days but some were extended to several months. Because of the high mercury concentrations (selective for Hg-resistant bacteria) and long incubation times used, the results of these experiments cannot easily be extrapolated to natural conditions. Furthermore, under natural conditions other mercury species will be present other than these mercury salts added. There is still another point which has to be taken into consideration. In none of the experiments a distinction between methylation and demethylation processes was possible; therefore, all methyl mercury levels observed are the net result of methylation and demethylation.

Olson and Cooper (1976) experimenting with San Francisco Bay sediments found that under anaerobic conditions the methyl mercury concentration in the sediments was higher than under aerobic conditions (Table XXXVI). Higher methyl mercury concentrations were also observed in sediments with higher organic matter content. After 30 days, under anaerobic conditions, only about 0.1% of the 100 mg HgCl₂ kg⁻¹ added to the sediment and 0.8% of the 10 mg HgCl₂ kg⁻¹ sediment were transformed into methyl mercury. In sediments with the lowest organic content, to which 10 mg HgCl₂ kg⁻¹ was added, no methyl mercury could be detected. Autoclaved and non-autoclaved sediment samples without mercury additions, served as control. It is interesting to note that, with the exception of sediment A, none of the controls produced any methyl mercury neither under aerobic nor under anaerobic conditions and also sediment type A produced methyl mercury only under anaerobic conditions. The non-autoclaved sample of this sediment produced about four times more methyl mercury than the autoclaved sample. This raises the question why no methyl mercury was produced in the controls except under anaerobic conditions. It is also possible that the amount produced was below detection limits.

Similar experiments were carried out on autoclaved and untreated sediments from an anthropogenic-contaminated area in the Haifa bay. Large amounts of mercury (100 ug Hg-T l⁻¹) added with the bacteria medium to the flasks containing the sediments did associate with the sediment and with the surface of the glass flasks. Methyl mercury was observed both under aerobic and anaerobic conditions in the medium above the sediment (Table XXXVII). The methyl mercury in the sediment was not determined and hence these results are not directly comparable with the experiments discussed above.

Table XXXVI
Estimate of the net amount of methyl mercury produced in three types of sediments from the San Francisco Bay
(data from Olson and Cooper, 1976)

sediment type	HgCl ₂ added mg kg ⁻¹ DW	net production in ng g ⁻¹ dry sediment/day	
		aerobic	anaerobic
A	10	1.5	2.5
	100	1.5	5
B	10	0.2	1.3
	100	0.3	2
C	10	ND	0.6
	100	0.5	0.8

Nd = not detected

Table XXXVII
Levels of methyl mercury found in the medium above the
sediments in percentage of the original added Hg amounts
(data from Berdicevsky *et al.*, 1979)

conditions	Hg in medium ug l ⁻¹	MeHg in medium in % of total added after		
		2nd	5th	12th day
anaerobic	100	77	100	5.2
	3100	-	3.2	0.08
	10100	-	0.07	0.008
aerobic	100	-	-	4.2
	10100	-	-	0.12

Although the data are incomplete, they seem to show that the percentage of methyl mercury formed in the medium decreased with increasing mercury concentration and with the time of exposure. Unfortunately, the methyl mercury in the sediments was not determined. The same authors also observed that under anaerobic conditions the addition of 1 mg HgCl₂ l⁻¹ already reduced the growth of the natural population present in the sediments, while under aerobic conditions a reduction in growth was only observed at concentrations greater than 5 mg HgCl₂ l⁻¹. In order to show that bacteria were necessary for the production of methyl mercury, the authors added Hg-resistant bacteria strains to autoclaved seawater/sediment media. Autoclaved medium without bacteria served as control. Very small amounts of methyl mercury i.e. 0.01% to 0.04 of the mercury added at the beginning of the experiment could be detected. Only in the media with bacteria obviously these results can only serve as a rough indication of what might happen in the environment, since the system also contained, besides sediments, organic substances of the growth medium, and consequently the effective concentration in the solution was certainly lower than the level predicted from the mercury additions. The reduction of methyl mercury production with duration of the experiment also seems to indicate that the bacteria fauna changed considerably. In fact, toxic effects (40 to 60 % inhibition) were observed at 1 ug Hg l⁻¹ in natural populations from Chesapeake Bay (Olson and Cooper, 1976).

Recently Compeau and Bartha (1984) investigated the influence of redox, pH and salinity on the transformation of mercury species in estuarine sediments using reactors to control and continuously monitor several parameters. They observed that both salinity and Eh (mV) influenced mercury methylation. After 16 days, sediments spiked with 100 mg HgCl₂ kg⁻¹ sediment, the concentration of methyl mercury reached a steady state between methylation and demethylation (Table XXXVIII).

These observations clearly show a reduction in methylation both with salinity and with passing from anaerobic to aerobic conditions. After these first 16 days another spiking with 100 mg HgCl₂ kg⁻¹ sediment slurry produced a doubling of the steady-state methyl mercury concentration. During the experiment, volatilization was minimal. Adding 1 mg of MeHg kg⁻¹ of sediment under anaerobic conditions (- 220 mV) showed that demethylation was higher (double) at a salinity of 25‰ than at a salinity of 4‰, but under aerobic conditions (+ 110 mV) the demethylation was practically the same as that under anaerobic conditions and a salinity of 2.5‰.

Again the high additions of HgCl_2 have most probably produced artefacts so that these experiments supply only limited amounts of useful information.

Table XXXVIII
Influence of salinity and redox potential on the net formation of methyl mercury (Compeau and Bartha, 1984)

Eh (mV)	salinity ‰	mg MeHg kg ⁻¹ sediment	methylation in % of Hg-T in sediment
- 220	4	260	0.25
- 220	25	150	0.16
+ 110	4	70	0.07
+ 110	25	50	0.05

The in situ experiments of Bothner et al. (1980) are of great interest. These authors placed a bell jar in a contaminated site (station 3A) and another in a relatively uncontaminated site (station 3) on the sediment surface in Bellingham bay (Northern Puget Sound, Washington). Station 3A was situated about 100 m from the outfall of a chlor alkali plant and station 3 at 700 m. The area of station 3A also received wastes from a sewage outfall and from a pulp and cardboard mill. At station 3 the conditions in the sediment were aerobic down to about 20 cm. At station 3A the sediments were anaerobic, but the water circulation above the sediment surface maintained oxidizing conditions. The mercury concentrations in the sediment and the interstitial water at station 3A were much higher than those at the uncontaminated station 3. In the experiments, Hg-free air was passed through the bell jar; volatile mercury in its different (operational defined) forms was determined in the passing air stream as well as dissolved mercury in the water above the sediment. Placing a glass plate under the bell jar in order to isolate the water contained in the bell jar from the mercury coming from the sediment served as a blank. In both stations no volatile mercury from the sediment could be detected since "blank" and "sample" gave statistically equal results. In both conditions, about 1 ng Hg h⁻¹ was carried with the air stream into the mercury traps, so it is clear that the mercury was stripped from the water and did not originate in the sediments. On the other hand, the dissolved mercury in the sea water contained in the bell jar of station 3A showed a marked increase over the "blank". The flux from the sediment to the water above the sediment was not measurable at station 3 probably because of the small concentration difference between the mercury in the interstitial water (0.03 ug l⁻¹) and in the overlying water (0.01 ug l⁻¹). It is interesting to note that 50 to 75% of the volatile mercury was Hg⁰ and that the increase in the dissolved mercury in the bell jar at station 3A strangely enough had no measurable effect on the amount of volatile mercury produced, although the concentration of soluble mercury had increased from 30 to 120 ng Hg l⁻¹. From these data the authors estimated a flux of 600 ng cm⁻² year⁻¹ from the sediments to the sea water above. If one assumes a concentration of about 40 ug Hg g⁻¹ sediment then the sediment should contain about 70 ug Hg cm⁻³ (FW = 0.7 DW; specific gravity 2.5). That means that during one year, 0.8% of the mercury in the first cm of the sediment was lost to the water as soluble mercury. A second experiment, in which unfortunately the flux of volatile mercury was not determined but one bell jar

was kept under oxygen limitation, showed that the concentration of dissolved mercury in sea water above the sediment increased more in the oxygen-limited conditions than in the previous oxygenated arrangement.

4.1.4 Mercury transformation by higher marine organisms

The data on methylation in higher organisms are still conflicting. The indigenous microflora of isolated intestines of six fresh water fishes could methylate mercury under anaerobic conditions (Rudd et al., 1980). Likewise, pike and walleye intestine contents methylated a larger fraction of ^{203}Hg than those of white fish and suckers. On the other hand, Pentreath (1976a, b) could not detect organic radioactive mercury after plaice or the worm Nereis were kept in sea water containing $^{203}\text{HgCl}_2$. Brook trout could not methylate Hg (II) compounds, nor could their tissues or organs. Also pure bacteria cultures isolated from the intestine of tuna did not methylate inorganic mercury (Pan-Hou and Imura, 1981) but some of these pure cultures, which had a higher mercury resistance, could demethylate methyl mercury. The intestinal flora of rats can methylate HgCl_2 , but no methylation occurs through cow rumen microflora. Most of the mercuric compounds passed through unchanged, only a small amount was reduced to Hg^0 . (Thayer and Brinckman, 1982). It seems that only microorganisms (including those in fish intestine) can methylate mercury.

The liver of marine mammals has been indicated as a site for demethylation because methyl mercury is present at low concentrations but experimental evidence is still missing.

$\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ has been found in shellfish from the Minamata Bay (Uchida et al., 1961) although it has not yet been identified definitively in shellfish from other areas.

4.1.5 Abiotic mercury transformation

Several abiotic methylation mechanisms of mercury species have been reported. Methyl mercury can be formed from Hg(II)-salts and acetic acid by abiotic means, e.g. transalkylation with methyl tin or tetramethyl-lead or photochemically with UV and visible light (Ehrlich, 1978). DeSimone (1972) observed that water-soluble methylsilicon compounds can react with Hg^{++} to yield methyl mercury.

Photomethylation using methanol, ethanol, acetic and propionic acid produced methyl mercury from mercuric chloride (Akagi et al., 1977). An amount 0.1% of the total HgCl_2 present was transformed into methyl mercury in 20 hours. Hayashi et al. (1979) also observed photomethylation of inorganic mercury when aliphatic amino acids were irradiated with UV light for 4 hours. The formation of methyl mercury was not related to the alkyl residues of the amino acids. Photolysis of glycine and phenylglycine did not yield alkyl-mercury compounds indicating that the formation of the methyl mercury was due to an apparent fragmentation of the alkyl residues of the amino acids during photolysis. Creatine and even lead and tin gasoline additives have also been reported to methylate mercury (Tanaka et al., 1978).

Both humic and fulvic acids have the ability to methylate inorganic mercury, albeit under conditions which are far removed from those found in the natural environment. Nagase et al. (1982) investigated several factors which influence mercury methylation by humic acids (HA). Temperature, Hg concentration and HA concentration have considerable influence. If one

attempts an extrapolation to natural environmental conditions, i.e. 20 °C, 1 ng Hg l⁻¹ and 1 mg HA, one would obtain the following in 3 days at pH 7. Starting from the influence of temperature (because, as can be easily verified, the standard conditions of the various experiments do not all give the same results) one obtains:

at 20 °C, 6 mg HA yield 2 ug MeHg l⁻¹ at a concentration of 750 mg Hg l⁻¹

or

6 mg HA methylate 0.0003% of the inorganic mercury present in 3 days

or

1 mg HA l⁻¹ methylate 0.00006% of the inorganic mercury per day

or 1 mg HA l⁻¹ methylate 0.006% of the inorganic Hg year⁻¹.

This is a very small amount of methyl mercury indeed. Model experiments under conditions which are near those found in the natural environment, especially at much lower mercury concentrations, are needed to confirm this extrapolation.

4.2 Uptake and release of mercury species by biota

Since only a few experiments have been carried out on Mediterranean species, therefore, it was necessary to also consider results on species from other areas in order to gain an understanding of the dynamics of uptake and release of mercury species.

Fisher et al. (1984) compared heat-treated cells (45 °C) of unicellular algae with live cells using radioactive inorganic mercury diluted in different concentrations of stable inorganic mercury and comparing the concentration factors. Easily bound radioactivity was removed from the filtered cells by washing the cells with 0.0001 M EDTA. For all four algae studied, the degree of mercury association with the cells was directly proportional to the external mercury concentration; this was expected since the internal mercury concentrations were not regulated. As the cells divided to produce new cells the total particulate mercury content increased but the mercury concentration per cell remained constant. Heat-killed cells accumulated larger amounts of mercury than living cells. The authors interpreted this to mean that the mercury is adsorbed non-metabolically. However, it is not clear if the cell surface has not been altered by the heat treatment. In fact Glooschenko (1969) had already observed that formaline killed diatoms accumulated more mercury than live cells, most probably because the surface of the cells had been changed by the formaline treatment. Also Davies (1976) concluded that mercury is taken up by passive diffusion.

Results with freshwater planktonic organisms indicate a very rapid elimination of methyl mercury, with a biological half-time T_b of about three days (Huckabee et al., 1979). This is most probably due to biological dilution.

The uptake of mercury by molluscs has been studied by Cunningham and Tripp (1975), Fowler et al. (1978), Miettinen et al. (1970), Unlu et al. (1970) and Wrench (1978). Working on Mediterranean species Fowler et al. (1978) investigated the uptake from food and water and release (loss) of radioactive-labelled HgCl₂ and methyl mercury by mussels (M. galloprovincialis) and shrimp (Lysmata seticaudata). In mussels, the uptake of methyl mercury from sea water was greater than that of HgCl₂, but the great variability of the data did not result in a statistically significant

difference. The data also showed that the uptake of methyl mercury from water is not an important route into the mussels. When both labelled water and labelled food (phytoplankton for the mussels and mussels for the shrimps) were offered, after 35 days the mussels had accumulated about twice as much radioactive methyl mercury as $HgCl_2$ and the shrimps had 10 times more methyl mercury than $HgCl_2$. This shows that methyl mercury is accumulated easier than inorganic mercury, the relative amounts accumulated depending, of course, on the amount of labelled food offered. The loss of radioactivity from mussels and shrimps (labelled both from water and food) in clean sea water in the laboratory and in cages situated in the natural environment showed that the mussels lost the inorganic mercury and methyl mercury faster under in situ conditions than in the laboratory. Probably more food was available under in situ conditions. But strangely enough, the methyl mercury was lost by mussels under in situ conditions faster than the $HgCl_2$. Unfortunately the authors did not report whether the in situ mussels had grown more than the "laboratory" mussels. In shrimps no difference was noted.

biological half-times in days

		MeHg	HgCl ₂
mussels	<u>in situ</u>	63	82
	in lab	380	140
shrimps	<u>in situ/lab</u>	530	110

The validity of the results on mussels and shrimps depends on the assumption that the mercury species were not transformed during the experiments. This was not checked, only the radioactivity was determined and no attempt was made to distinguish between organic and inorganic radioactive mercury. Summarizing also the results from other authors in molluscs the biological half-times for inorganic mercury range from 20 to 40 days and for methyl mercury from 150 to 1000 days. Without information on the metabolic activity during loss experiments it is difficult to compare the results.

Experimental studies of uptake, accumulation and loss of methyl mercury and inorganic mercury in two species of flatfish (plaice and thornback ray) both from water and from food have been carried out by Pentreath (1976a, 1976b, 1976c, 1976d). Uptake of inorganic mercury by plaice from water only was directly proportional to the water concentration up to $3 \mu g Hg l^{-1}$. The loss occurred with a T_b of 190 days. A similar T_b was observed in the thornback ray. However, when exposed to methyl mercury in sea water no measureable loss in the ray could be detected. When mercury was fed to plaice in the form of radioactive labelled worms (Nereis) the uptake efficiency for inorganic mercury was low (3 to 14%), while the efficiency for methyl mercury was very high (80 to 100%). The loss of inorganic mercury was quite rapid (T_b s from 30 to 60 days) and the loss of methyl mercury was very slow (T_b s from 275 to 325 days). Also the tissue distribution of the two mercury forms was very different. When the fish were exposed to methyl mercury, the methyl mercury was partitioned strongly into the muscle, as has been observed in fish sampled from the field. On the other hand when the fish were exposed to inorganic mercury the inorganic mercury was largely found in the body organs. These results are consistent with the diet being the major source of methyl mercury, almost complete uptake of methyl mercury from the food, and little or no demethylation and subsequently little or no elimination from the organism. For inorganic mercury, the uptake efficiency is poor, and may be due to low absorption and fairly rapid metabolism in the liver as well as to rapid excretion.

The uptake of mercuric sulphide from sediments by freshwater fish has been studied (Gillespie and Scott, 1971). Although uptake from control sediments ($0.024 \text{ ug Hg kg}^{-1} \text{ DW}$) was appreciable, fish exposed to sediments containing $50 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ DW}$ as mercuric sulphide accumulated still higher amounts of mercury.

No data exist on the uptake and loss of mercury by marine birds and mammals.

Another approach has been adopted by Buffoni *et al.* (1982) and Bernhard (1985). These authors have used a relatively simple model of a pelagic food-chain (sea water, plankton, sardine, tuna), based on general data available on mercury metabolism (section 4.2) and specific mercury concentration in pelagic marine organisms from the Mediterranean and the Strait of Gibraltar. Since data on mercury concentration in natural phytoplankton and zooplankton versus size are lacking, the authors used a concentration factor for the first trophic levels (plankton). It should be noted that this way the first part of the model is static and only the part of the model which deals with the uptake by sardines and by tuna is dynamic.

As discussed in section 3.5.5 the bluefin tunas caught in the Western Mediterranean can be divided into two distinct populations according to their mercury concentrations: one "low-mercury population" and a "high-mercury population". Likewise, sardines (and other pelagic fishes) from Gibraltar and the North Sea have lower mercury levels than specimens of the same species caught in the western Mediterranean.

On the basis of their modelling simulations the authors could explain the differences in the mercury concentrations observed in the two bluefin populations and how the Hg-T can increase with the size of the organisms, how at the same time the percentage of methyl mercury can grow both in the individual species and with the level of the food-chain. In addition, the model showed that it is not necessary to assume that higher organisms can methylate mercury because the difference in the uptake and loss kinetics between methyl mercury and inorganic mercury are sufficient to explain the high methyl mercury enrichment observed in older specimens and in species located in the higher trophic levels. Simulating different growth rates in the "low-mercury-tuna" showed that only an eight to ten times reduction in the growth rate could produce mercury levels which were similar to those obtained in the high mercury-tunas. Although different growth rates of 10 to 20% have been reported for anchovies from different parts of the Mediterranean such a reduction cannot occur in nature (Demir, 1965). The data on growth of tuna from the Atlantic and the Mediterranean reported by Sella (1924), Rodriguez-Roda (1957), Tiews (1960), Scaccini (1965), Sara (1973) and Mather (1974) differ insignificantly from each other. The model also predicted that the mercury concentrations in the sardines depended on the mercury concentrations in the sea water and hence the mercury concentrations in the sea water should be higher (about five times) in the (western) Mediterranean than in the Atlantic or that the amount of organic mercury should be higher in the (western) Mediterranean than in the Atlantic but that this difference would not show up due to the uncertainty of the data. This prediction has recently been criticized by Aston and Fowler (1985) on the grounds that sardine is not a typical tuna food. The authors observed during a fishing contest near Monaco that all small tunas caught had exclusively euphausiids in their stomachs. In addition, they maintain that seawater concentrations of mercury in the Mediterranean and the Atlantic are the same. Scaccini (1965) summarizing the biology of *Thunnus thynnus* explains that very small tuna feed on micro- and macro-plankton, larger tunas feed on many different pelagic

species such as sardines, anchovy, scomber spp, but also molluscs such as sepia, squid and crustaceans. In the model, the sardine was taken as a typical food item and because extensive mercury data existed for this species. Like all models it needs verification which in part has already taken place by the findings of Capelli *et al.* (1986), (Fig.19) who found that the distribution of inorganic and organic mercury in *Sarda sarda* occurs as predicted for the tuna. Similar distribution has recently been observed for the sardine (Cerrati *et al.*, 1986). In addition, the static part of the model. i. e. the model's first trophic levels need dynamic modelling since at present it is based only on concentration factors.

4.3 Biogeochemical cycles

The uncertainties in many mercury concentrations and the lack of data on fluxes allow only a qualitative general description of possible pathways and sinks (Zafiroopoulos, 1986). The heterogenic distribution of mercury in the geological formations of the land surrounding the Mediterranean does not seem opportune to attempt a general description of the entire Mediterranean. It seems more appropriate to attempt to describe the biogeochemical cycle in general terms and illustrate the possible pathways on an example of an area of the Mediterranean.

The most important sources of mercury for the marine environment are the rivers and atmosphere. The mercury in the atmosphere originates from degassing of the land and of the sea, and emissions of volcanoes (section 3.2). The degassing over mineral deposits (Hg geochemical anomalies) should be considerably higher than over land with a background concentration and the degassing over land has shown to be higher than over the ocean. The large majority of mercury in the atmosphere is Hg^0 . Soluble and particulate mercury constitutes about 1% of the Hg-T, but these fractions are the most important fluxes from atmosphere to the sea and land through wet and dry deposition. Anthropogenic mercury species will also contribute to these natural sources and according to their origin may contain small amounts of organic mercury. Organic mercury is also thought to be released from natural sources.

The mercury naturally present in soil and minerals will be solubilized during weathering by abiotic and biotic processes and transported by rivers and land run-offs into the sea. Most of the inorganic and organic mercury will be bound to organic dissolved matter or associated with particles (either as suspended matter or in the bedload sediments). The high sediment concentrations in the rivers draining natural geochemical anomalies and the higher than background mercury concentrations in sediments of the adjacent coastal areas illustrate this transport route. In estuaries, mercury is partially mobilized from the particulate matter. The larger mercury containing particles are deposited near the river mouth while the lighter particles are transported further into the sea. At the same time inorganic mercury and the organic mercury produced biotically and abiotically in the river system and which is bound to organic dissolved matter will be released into the sea water and taken up by marine organisms, mainly autotrophs. These autotrophs will then pass on both inorganic and organic mercury along the foodchain. During the path through the foodchain the different uptake efficiencies and release half-times of inorganic and organic mercury enrich the organic mercury (methyl mercury) with respect to inorganic mercury (section 3.5.5 and 4.2) resulting both in higher total and organic Hg concentrations in older specimens and in species occupying higher trophic levels (sections 3.5.5, 3.5.6 and 3.5.7). The inorganic mercury will increase

during the growth of an organism to a certain relative amount until the uptake and release will attain a dynamic equilibrium at which the concentration of the inorganic mercury will remain about constant and the increase in Hg-T will be entirely due to the increase in methyl mercury. Faecal materials and dead organisms will sink in the water column and after partially cycling through various detritus feeders and bacteria will reach the bottom sediments. There, mercury associated with inorganic and organic particles and contained in organisms will cycle through the benthic fauna and finally be deposited and adsorbed in the sediment.

In the sediment, a complicated process mediated by microorganisms will transform inorganic mercury into monomethyl and dimethyl mercury (section 4.1). The monomethyl and dimethyl mercury produced in the sediments is believed to be released into the sea water and taken up by biota. At present it is not known whether an abiotic process in the sediments or in the water column can also produce organic mercury species. The volatile dimethyl mercury passes through the sea water column into the atmosphere where it is decomposed by sun light.

Baldi (1986) has proposed a scheme of such a biogeochemical cycle for the Tyrrhenian Sea with indications on the concentrations of mercury in the various compartments (Fig.46).

The available data to date do not allow us to be more specific about biogeochemical cycles in the Mediterranean.

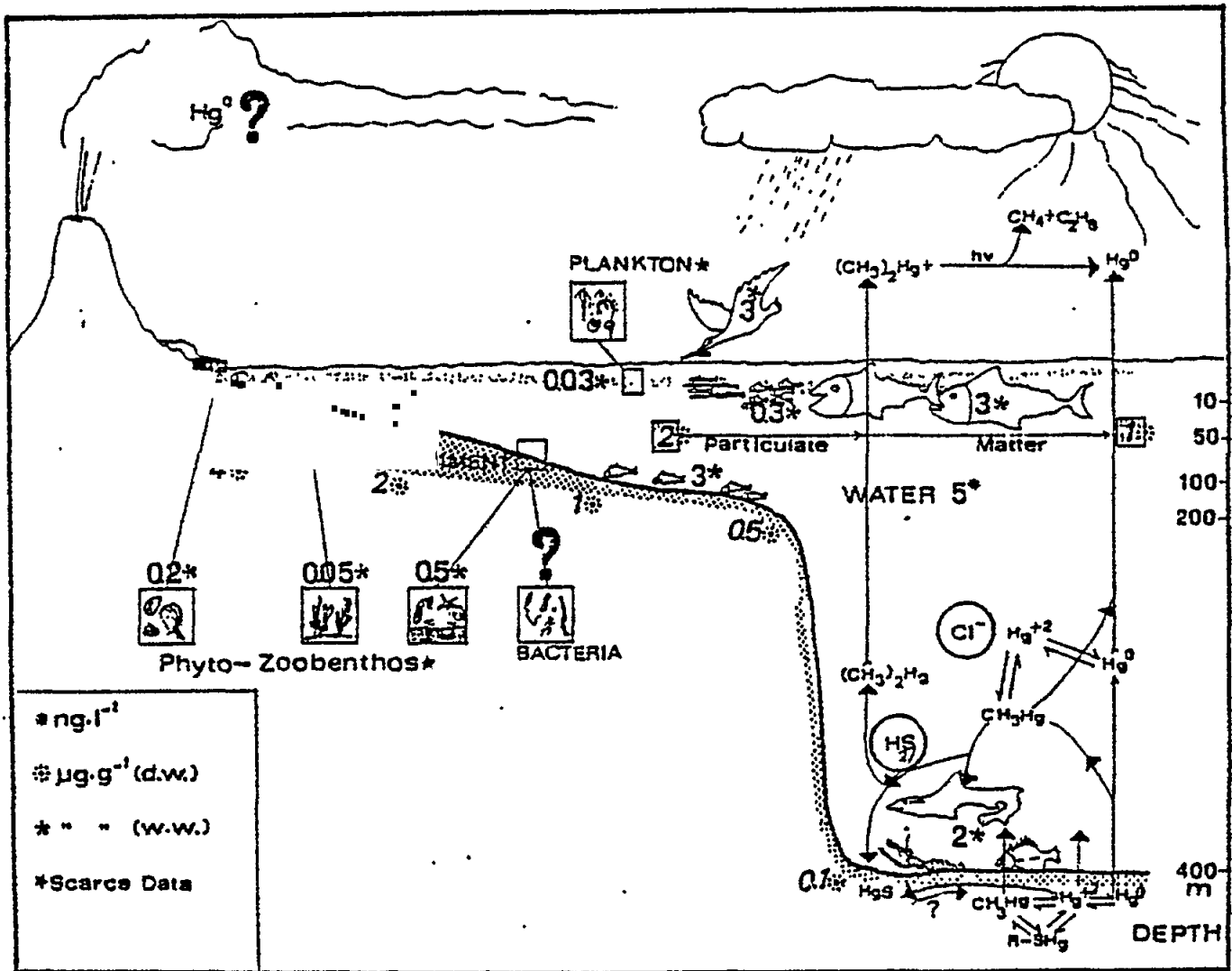


Figure 46. The biogeochemical cycle of mercury (Baldi, 1986).

5. Effects of inorganic and organic mercury species on marine organisms and ecosystems

From the point of view of fishery management the effects of pollutants on marine organisms and their habitat must allow an acceptable level of productivity. From the point of view of environmental protection, major alterations of the marine environment can not be accepted. Not mere survival of important organisms but the maintenance of truly viable populations is required which can only be guaranteed if successful reproduction can be achieved (Perkins, 1979). This means that in order to assess the effects of pollutants, information on their effects not only on adults but also on reproduction, development and growth rates are needed. Many biological effects of pollution may not show up in the short-term bioassay test for acute toxicity since the effects are slow to develop or slow to produce a general debility that interferes with some of the normal life functions of the organism instead of killing it directly during the short-term exposure. The fact that organisms which survived the short-term exposure die later after being transferred into clean non-toxic water is also indicative for the short-comings of short-term exposures for estimating water quality. Long-term exposure to sublethal concentrations are necessary to estimate the reproductive success, growth rate, alterations in the life span, adaptations to environmental stresses, feeding habits, migration pattern, changes in physiological and biochemical functions, predisposition to diseases etc. (Water Quality Criteria, 1972; Perkins 1979). The practice of using short term acute exposure (LD-50 bioassay) to estimate long-term effects by applying an application factor is also questionable. Moreover, in LD-50 bioassays the organism is exposed only to one route of entry, namely the direct pathway from water and the effects of pollutants through the organism's food is completely neglected. However, even if appropriate data are available for a single species' reactions to pollutants during a life cycle their effects on ecosystems cannot be easily predicted. Natural changes of ecosystems are not well enough understood to distinguish between the effects of specific pollutants and changes occurring naturally. Only under certain circumstances, changes on natural ecosystems due to specific pollutant effects can be identified. The effects in large enclosed ecosystems can help to understand the possible effects of pollutants but their application has so far been restricted to pelagic environments. At present, there seem to be no adequate data available to assess the general risk of mercury on marine biota and ecosystems.

Evidence presented in section 4.2 shows that the uptake of mercury in marine organisms depends both on the chemical species of mercury and on the route of entry into the organism. Organisms which belong to the first trophic level such as algae and aquatic plants take up inorganic and organic mercury directly from the surrounding sea water. Since the first trophic level enriches mercury by a concentration factor of about 5000 over the concentration in sea water, the uptake of higher trophic levels should occur primarily through the foodchain. Methyl mercury is an accumulative pollutant with a near 100% uptake efficiency and very long retention times (Tb of years) while the uptake efficiency of inorganic mercury is less than 10% and its Tb in the order of tens of days. This means that older organisms, contain more mercury as methyl mercury. Since organisms belonging to high trophic levels generally feed on larger fish than organisms in lower trophic levels, the distribution between inorganic mercury and methyl mercury in the predator tissues will shift from inorganic mercury towards methyl mercury making the intake of methyl mercury through the foodchain of increasing importance in higher levels of the foodchain.

Data on chronic and sublethal effects of mercury are limited for the Mediterranean species and therefore, data from other regions are also considered.

5.1 Phyto- and zooplankton

Davies (1978) reviewed the effects of 'heavy metals' on phyto- and zooplankton organisms. Unfortunately, in the majority of cases the effective concentrations are unknown since neither the resulting concentration was measured nor the effect of chelating substances and in culture media were taken into consideration. If the phytoplankton organisms are tested in batch culture the effective concentration of mercury in the sea water is reduced markedly during the first days and most of the mercury is associated with the algae (Smith, 1983). Later, during growth the cell number of the algal population increases and consequently the mercury concentration/cell decreases rapidly reducing the internal and external exposure concentration. Without chelators the lowest nominal effective concentrations observed ranged from 0.02 and 0.35 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$. However, even without chelators some algae can withstand much higher mercury concentrations ranging from 1 to 10 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$. The greater tolerance is due to a reduced uptake of mercury (Davies, 1976). But apparently also different strains of the same species have different tolerances. Dunaliella tertiolecta tested by Davies (1976) was 1000 times less sensitive than the same species examined by Sick and Windom (1975). A comparison of the effects of HgCl_2 and methyl mercury showed that an inhibition of C-14 uptake in natural phytoplankton populations began at less than 0.1 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ for MeHg and at 1 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ for HgCl_2 (Knauer and Martin 1972). For comparison, Holderness et al. (1975) observed that the growth of freshwater green alga Coelastrum microporum was not inhibited at concentrations of 0.8 $\mu\text{g MeHg l}^{-1}$. Inhibition started only at 3 $\mu\text{g MeHg l}^{-1}$. In zooplankton organisms 2 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ decreased the faecal pellet production during the first 2 days, but not in successive days (Reeve et al., 1977) probably because the effective mercury concentration had decreased in the meantime.

5.2 Macrophytes

Fucales (seaweeds) exposed in a continuous flow system to concentrations of mercury ranging from 0.9 to 1250 $\mu\text{g Hg(as HgCl}_2) \text{ l}^{-1}$ showed that at the lowest concentrations tested no effects could be detected on the growth of vegetative apices. A small reduction of growth as compared with controls occurred at concentrations greater than about 10 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ (Stroemgren, 1980).

5.3 Bacteria

Very few data exist on the toxicity of mercury compounds on marine bacteria. Jonas et al. (1984) observed that natural populations from Chesapeake Bay showed 40 to 60% growth inhibition at 1 $\mu\text{g inorganic Hg l}^{-1}$. A similar inhibition was also observed for 1 $\mu\text{g MeHg l}^{-1}$. Toxic effects of methyl mercury were observed even at 0.1 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$. Unfortunately the authors did not test low concentrations of inorganic mercury so that the onset of the inhibition of inorganic mercury was not determined. Their data seem to indicate that inorganic and organic mercury have the same toxicity to marine bacteria. Pan-Hou and Imura (1981) found differences in the minimal inhibitory concentrations of HgCl_2 and CH_3HgCl on pure bacteria strains isolated from the intestines of yellowfin tunas. Of the 14 strains tested 9 showed effects at lower concentrations: 800 to 1600 $\mu\text{g CH}_3\text{HgCl}$ and 4000 to 8000 $\mu\text{g HgCl}_2 \text{ l}^{-1}$. Five strains were more resistant and showed effects

only at 6400 to 12800 ug CH_3HgCl l^{-1} and 16000 to 32000 ug HgCl_2 l^{-1} . It is not clear why the strains examined by Pan-Hou and Imura (1981) were more resistant than the natural populations studied by Jonas et al. (1984). Probably the strains of Pan-Hou and Imura were obtained from another author who had isolated them on a medium which was selective for Hg-resistant strains.

5.4 Crustaceans

The LC-50 48h for newly hatched zoeae of Palaemonetes vulgaris (shrimp) were 10 ug HgCl_2 l^{-1} for unfed and 15 ug HgCl_2 for larvae fed with Artemia salina. No effects to 48 h exposure were estimated to occur at 5 ug HgCl_2 l^{-1} for fed and 3 ug HgCl_2 l^{-1} for unfed larvae. Transferring larvae into clean sea water after a 48 h exposure to study delayed effects showed that none of the larvae exposed to 32 ug HgCl_2 l^{-1} survived for more than one day demonstrating the severe limitation of short-term bioassays. 48 h exposure to 10 and 18 ug HgCl_2 l^{-1} showed a marked delay in the first molting and caused deformations. The growth of young Penaeus indicus was significantly reduced at 6 ug Hg l^{-1} (McClurg, 1984).

Vernberg and Vernberg (1972) and De Coursey and Vernberg (1972) showed that U. pugilator adults (fiddler crab) could survive for months in seawater containing 180 ug HgCl_2 l^{-1} while all stage I zoeae died after only 48 h when exposed to the same concentration. In three species of fiddler crabs 100 ug MeHg l^{-1} had no effects on regeneration of limbs and molding (Weis, 1977). However, this concentration caused a complete inhibition of melanogenesis in U. thayeri, partial inhibition in U. pugilator but no inhibition in U. rapax. A 500 ug MeHg l^{-1} concentration inhibited U. rapax the most and U. rapax the least. Inorganic mercury inhibited limb generation at 1000 ug Hg l^{-1} but had no effect at 100 ug Hg l^{-1} . U. pugilator pre-exposed to 60 and 100 ug MeHg l^{-1} did not reduce the inhibitory effects of 500 ug MeHg l^{-1} , although differences in the inhibitory effects could be observed when three populations from an unpolluted site, a slightly polluted site and a chronic polluted site were compared. The inhibitory effect was smaller in the population from the chronic polluted site (Callaghan and Weis, 1983). This may indicate that mercury does not induce methionin but that methionin is induced by other pollutants. Similar results were obtained by Green et al. (1976) who found that pre-exposing postlarval shrimps (Penaeus setiferus) to 0.1 and 0.5 ug Hg l^{-1} for 59 days did not increase the 96h-LC-50 value obtained for non pre-exposed shrimps. Chronic exposure of the shrimp to 0.5 and 1 ug Hg l^{-1} did not effect respiration rate, growth, or molting frequency. Higher concentrations were not tested.

Although not a marine organism, the brine shrimp exposed during an entire life cycle to inorganic and methyl mercury in water may give some indications on truly marine organisms. Significant reduction in adult lifespan was observed at 10 ug HgCl_2 and 5 ug MeHg (Cunningham and Grosch, 1978). The survival of nauplii from treated parents was not reduced at 10 ug HgCl_2 l^{-1} but was reduced at 1 ug MeHg l^{-1} . Pairs exposed to 10 ug HgCl_2 l^{-1} exhibited only a slight reduction in brood production while pairs exposed to 5 ug MeHg l^{-1} and higher concentrations did not produce any nauplii.

5.5 Molluscs

Very few data exist on molluscs. The 7d-LC-50 for mussels (M. edulis) is 150 ug Hg l^{-1} (Martin et al., 1975). Growth of the shell is reduced to 50% after exposure to only 0.3 ug Hg l^{-1} (Stromgren, 1982). At concentrations above 1.6 ug Hg l^{-1} growth stopped within 3 days.

5.6 Fish

The killifish Fundulus heteroclitus, because it is easy to culture, was used for several studies on toxicity of inorganic mercury and methyl mercury. Sharp and Neff (1985) exposed embryos of F. heteroclitus at different times after hatching to various concentrations (0 to 100 ug Hg l⁻¹) of HgCl₂ and methyl mercury. Comparing 4 days mortality and abnormal development showed that embryos exposed immediately after fertilization were more sensitive to both HgCl₂ and MeHg than older (up to 5 days) embryos. In general methyl mercury was more toxic but its relative toxicity to HgCl₂ varied widely from about half as toxic to several times more toxic than inorganic mercury. Embryos of the killifish Fundulus heteroclitus from a polluted and an unpolluted site exposed for one week to 30 ug MeHg l⁻¹ exhibit malformations to a different degree. The embryos from the polluted site had virtually no anomalies while those from the other site showed a range of malformations from unaffected to rather severely affected (Weis et al., 1981). Also when exposed to 50 ug MeHg l⁻¹, 55% of the embryos from the polluted site exhibited no malformations while the embryos from the unpolluted sites showed marked malformations. For comparison, the 96 h-LC-50 of inorganic mercury for adult F. heteroclitus ranges from 230 and 2010 ug Hg l⁻¹ which is about 8 to 70 times greater than the teratogenic dose for this species (Jackim et al., 1970; Klaunig et al., 1975) and for MeHg the 96h-LT-50 of F. heteroclitus larvae is 5320 ug MeHg l⁻¹ (Weis et al., 1985). But when Fundulus heteroclitus adults were maintained in only 5 ug MeHg l⁻¹ they failed to produce additional clutches of eggs (Weis et al., 1985).

Weis et al., (1982) investigated whether the pretreatment of embryos and adults of F. heteroclitus with methyl mercury could increase their tolerance to later exposure. They observed that embryos of F. heteroclitus from an unpolluted site showed more malformations after exposure to methyl mercury than HgCl₂. In a polluted site, however, the tolerance to HgCl₂ was lower than to methyl mercury. Metallothionein was found in some batches of unfertilized eggs but at very low concentrations; probably too low to have any influence on toxicity. After exposing adult fishes to pretreatment with 10 ug methyl mercury, caudal fins were regenerated more slowly than the controls when exposed to 10 to 50 ug MeHg l⁻¹. This failure to develop a protective mechanism is supported by the observation that when embryos were exposed to methyl mercury the level of metallothionein did not increase more than in the controls (Weis, 1984). Therefore, it seems that the acquired greater tolerance of embryos from a polluted site must have been induced by trace metals other than methyl mercury. Weis (1984) observed that eggs had very little metallothionein (MT) but untreated embryos of tolerable clutches had twice as much MT as non-tolerable clutches at the time of hatching suggesting that MT is produced during embryo development. Treatment of embryos with either Hg⁺⁺ or MeHg did not produce any MT.

An interesting experiment on fresh water fish may be mentioned here because it lasted over several generations. Exposure of three generations of brook trout to methyl mercury in freshwater only (food was not contaminated) showed that methyl mercury concentrations of 0.3 ug Hg l⁻¹ or lower had no effect on all three generations. Maximal acceptable toxicant concentrations were between 0.93 and 0.3 ug Hg(as MeHg) l⁻¹ (hardness 45 mg l⁻¹; pH 7.5). On the other hand the mean 96h-LC-50 for 20-wk-old (12 g) and yearlings was 75 ug Hg (as MeHg) l⁻¹. This would result in an application factor between 0.004 and 0.013. A follow-up on the toxicity studies showed that concentration factors (CF) between water and tissue ranged from 1000 to 10000; maximum CF: 7000 to 63000. Blood, spleen and kidney had the highest mercury

levels, followed by liver, gill, brain, gonad and muscle. 90 to 95% of the total methyl mercury body burden was located in muscle. The mean muscle concentration in first generation trouts dying after exposure to 2930 ng Hg (MeHg) l^{-1} was 23.5 mg Hg kg^{-1} FW, while in the second generation dying after exposure to 930 ng Hg l^{-1} the mean muscle level was 9.5 mg Hg kg^{-1} FW. Relating toxicity to mercury concentrations in the body tissues showed that body levels of 2.7 mg Hg kg^{-1} FW had no effect but at body levels of 5-7 mg Hg kg^{-1} FW effects could be detected. No appreciable elimination of mercury was observed after 12-16 weeks.

5.7 Marine mammals

Two seals exposed to daily oral dosage of 250 ug MeHg kg^{-1} body weight did not show any abnormal blood values but showed reduction in activity and body weight. Another two seals dosed with 25 mg MeHg kg^{-1} body weight died after 20 and 26 days of exposure after showing previously severe symptoms of poisoning (Ronald et al., 1977)

5.8 Enclosed pelagic ecosystems

Pulse additions of 5 ug Hg l^{-1} to large plastic containers (1.5 m^3 and 15 m^3) showed that mercury concentration decreases rapidly in the bulk of seawater and inhibited the relative carbon assimilation rate in the bag without nutrient addition during the whole experiment (15 days) (Kniper et al., 1983). In nutrient-enriched enclosures the phytoplankton growth was inhibited by concentrations above 2 to 2.5 ug Hg l^{-1} in the bulk. Similar observations were made by other authors (e.g. Grice and Menzel, 1978). Pulse additions of 5 ug Hg l^{-1} decreased phytoplankton productivity for 12 days, influenced the distribution of phytoplankton and mesozooplankton species, and reduced the number of copepod nauplii for 34 days. Copepods (Pseudocalanus) taken from the enclosure failed to molt until the concentration of mercury in the enclosure had dropped below 2 ug Hg l^{-1} . On the other hand, pulse additions of 1 ug Hg l^{-1} had no observable effects. Studying the biochemistry and toxicity of mercury in a controlled experimental ecosystem Wallace et al. (1983) found that the high affinity of mercury to the organic matter present in the system was the most important parameter governing the distribution of the chemical species of mercury. Ninety percent of the mercury was present in particulate, colloidal and high molecular weight dissolved forms and thus not bioavailable. In fact, when these fractions of organic matter were removed by ultrafiltration from sea water, the bioassays showed that 1 ug Hg l^{-1} was toxic to natural phytoplankton populations.

6. Human exposure

6.1 Toxicokinetic properties and doses causing health effects

Ingested or bound to protein methyl mercury is absorbed almost completely (95-100%) in the intestines. It is rapidly distributed throughout body tissues, the distribution phase being complete in approximately 3 to 4 days (Clarkson et al., 1984). Animal experiments indicate that the distribution of mercury among the different tissues after the administration of methyl mercury is more uniform than after the administration of inorganic mercury salts. Methyl mercury passes the blood-brain "barrier" into the central nervous system and the placental "barrier" into the foetus (Berlin, 1963). About 10% of ingested methyl mercury ends up in the brain and 7% in the blood. A rough rule of thumb is that in a 70 kg person approximately 1.0% of the body burden of methyl mercury is found in one litre of blood. The brain to blood concentration ratio in humans is about 5 to 1 (Clarkson et al., 1984). There is also a relatively constant ratio between concentrations in blood and hair, making hair a convenient indicator of body levels. The concentration of mercury in hair near the scalp is 200 to 300 times higher than in blood. Segmental analysis of mercury in hair can be used to evaluate blood levels (and body burden) at the different times when the hair segments were formed (Bakir et al., 1973).

After experimental ingestion of methyl mercury in humans, two phases of clearance from blood have been identified with half-times of about 8 hours, representing distribution to the tissues, and about 50 days, representing excretion from the body (Miettinen, 1973; Kershaw et al., 1980). Other studies have confirmed the slow component half-time in blood and the whole body half-time has been estimated at 70 days (WHO, 1976). Data derived from human experimental studies indicate that the blood level is proportional to the long-term intake when it is in the non-toxic range.

About 80% of the total excretion of methyl mercury in human beings takes place via the faeces. There is a considerable secretion of mercury to the intestines via the bile and much of this is re-absorbed to create an "entero-hepatic" system (Bakir et al., 1973). The total daily excretion via urine and faeces is about 1% of the body burden (Clarkson et al., 1984). Virtually all mercury excreted is in the form of inorganic mercury even after methyl mercury exposure. It is known that the intestinal microflora can demethylate methyl mercury. There is also evidence of a demethylation in body tissues, because inorganic mercury is secreted via the bile after methyl mercury exposure, but the site of demethylation is not known.

The toxic effects of methyl mercury are primarily manifested in the damage of the sensory part of the nervous system. According to WHO (1976) it is expected that 5% of an adult population will have overt symptoms when the blood concentration of total mercury is between 0.2 and 0.5 mg l⁻¹. This corresponds to 50 - 125 mg Hg kg⁻¹ hair or to a long-term daily intake of 3-7 ug Hg kg⁻¹ body weight in the form of methyl mercury. The foetus and infants are more sensitive than adults to the toxic effects of methyl mercury. Later reviews of methyl mercury toxicity have confirmed these conclusions (e.g. WHO, 1980).

The earliest clinical sign and symptom of methyl mercury poisoning is abnormal sensation or numbness (paraesthesia) in hands, feet and around the mouth. Increased exposure may result in lack of coordination of movements (ataxia), constriction of the visual field, slurred speech, and hearing difficulties. In the most severe cases of poisoning, the patient may develop

blindness, deafness, involuntary muscle spasms, paralysis and general physical and mental debilitation (WHO, 1976). Many patients died in Iraq in 1971/72 after eating contaminated bread prepared from wheat and other cereals treated with organic mercury fungicides (WHO, 1976). The nervous system is irreversibly damaged by methyl mercury, but some clinical improvement may occur because the function of some dead neurons are taken over by others and slightly damaged neurons regenerate (Clarkson et al., 1984). On the other hand, when the exposure is short there may be a latent period between the end of exposure and the onset of the intoxication, because both methyl mercury accumulation and neurological damage take time (Magos et al., 1978).

Methylmercury exposure in early childhood and before birth (via the placenta of an exposed pregnant woman) also causes central nervous system damage. In severe cases in Minamata (Tsubaki and Irukayama, 1977) the children had cerebral palsy and some of them died. Other authors have reported faulty brain structure (Choi et al., 1978), lower than normal brain size, blindness and severe motoric disorders (Gerstner and Huff, 1977) after intra-uterine exposure. In Minamata, a higher mercury concentration was found in umbilical cords of children with mental retardation than in control children (Harada et al., 1977).

In the poisoning incident in Iraq, less severe symptoms of brain damage were studied. Marsh et al. (1980) found a significant increase in the occurrence of developmental retardation, neurological signs and seizures in children exposed prenatally.

Apart from the nervous system effects, methyl mercury has no known other effects of relevance to the marine food chain.

In animal experiments and in cell culture, selenium and vitamin E can delay the onset of methyl mercury intoxication, but whether selenium or vitamin E at realistic doses can interfere with the toxic effects of methyl mercury in human beings is unclear (for further details see: GESAMP, 1987).

6.2 Sea food consumption patterns

Food preference, prices and availability greatly influence seafood consumption patterns. In general, in the coastal areas seafood is more available than in the hinterland, especially in the less developed countries. Certain population-sectors such as fishermen, fish vendors and their families have greater access to seafood than other persons. Also, persons on diet may preferentially consume fish and shellfish. No general seafood consumption studies have been carried out in Mediterranean countries. Based on seafood supply data (considering landings, export and import) national averages and percentages of seafood of Mediterranean origin can be estimated (Table XXXIX), but these data are not suitable for an estimation of the risk of mercury intake from seafood as these averages are based on supply (with consumption estimated as 50% of such supply) and the estimated averages provide no indication of consumption differences between population groups. How misleading these figures may be, is illustrated by the food consumption survey carried out for three different age groups in nine regions of the United States (Rupp et al., 1980). For example, in New England, the average saltwater finfish consumption for adults was 4.55 kg year⁻¹, while the 50% percentile was only 3.46 kg finfish year⁻¹. This means that 50% of the population consumed only 3.46 kg while the average was higher by about one kg year⁻¹. The 90% percentile was 9.85 kg year⁻¹ and the 99% percentile 20.27 kg year⁻¹. Or in other words, 10% of the New Englander consumed more than 2.2 times the average and 1% consumed more than 4.5 times the average.

Table XXXIX
Estimated average national consumption of fish and
fishery products for the years 1979-1981 in Mediterranean
and other selected countries

weekly consumption in grams live weight per caput			
Country	total (FAO, 1983)	% of Mediterranean origin (UNEP/FAO/WHO, 1983)	non-food uses in 1000 MT
Algeria	20	100	-
Cyprus	80	30	-
Egypt	45	10	-
France	230	4	2.4
Greece	155	60	-
Israel	160	8	-
Italy	120	55	3.4
Lebanon	55	25	-
Libya	75	30	-
Malta	200	20	-
Morocco	55	10	103
Spain	300	10	175
Syria	15	10	-
Tunisia	75	100	1.1
Turkey	60	10	101
Yugoslavia	30	45	0.1
<hr/>			
World	115	-	19088
Faeroe Island	950	-	100
Iceland	855	-	810
Japan	800	-	1812
USA	155	-	1229
USSR	245	-	2237

Consumption is estimated to be 50 % of the supply taking into consideration exports and imports

The maximum consumption was 29.76 kg salt finfish year⁻¹ or 6.5 times the average. For the consumption of freshwater fish the consumption pattern is even more skewed. The average consumption was 0.11 kg year⁻¹, the 50% and the 90% percentile were both zero, but the 99% percentile was 2.44 kg year⁻¹. Or in other words more than 90% of the New Englander consumed no freshwater finfish at all. One percent of the population consumed at least 22 times the average and the highest consumption (8.2 kg year⁻¹) was 74.5 times higher than the average.

Unfortunately similar data are not available for the Mediterranean and the estimates for national averages are of limited use for estimating the intake of seafood. Probably some general observations may also be considered. In Mediterranean countries with predominantly Christian background many persons eat seafood on Friday i.e. once a week. In summer, a large number of holiday makers choose the seaside and hence are more likely to consume fresh seafood than in their habitual residence in the hinterland. This seafood is more likely to be of Mediterranean origin, and therefore contains more mercury than the frozen fish available in the hinterland which, in many countries is

imported from non-Mediterranean fishing grounds (see Table XXXIX) and thus contains less mercury than the local seaside food. These qualitative scenarios seem to indicate that a large section of the general population consumes at least one meal a week with a higher frequency during summer but, with the exception of extreme consumers, will not exceed two meals a week on a long-term basis.

This means that attention must be directed towards the identification of critical groups with high seafood consumption. But also here problems arise. The individual with the highest consumption of seafood is not necessarily the person most exposed since the mercury intake depends also on the mercury concentration in fish and shellfish species consumed. This has been illustrated by the Australian Working Group (1980). As can be seen from Table XL, the persons who ate only about half the amount of the highest consumer had a calculated mercury intake which was about three times that of the highest consumer. In fact, if the highest consumer had consumed the same seafood species as the lower consumer his intake would have been 7.5 times higher or his weekly intake about 80 ug Hg kg⁻¹ body weight. For comparison the Provisional Tolerable Weekly Intake is 5 ug Hg kg⁻¹ body weight (see section 9.2). Similar results were obtained in estimating the mercury intake in Italy where the highest consumer of seafood had only about 40% of the mercury intake per kg body weight than a lower consumer (Table XLI). At this point it appears obvious that the attention has to be directed to the seafood consumption of critical groups (heavy seafood consumers) and to mercury concentrations in the species eaten by these persons.

Table XL
Influence of seafood species consumed on the calculated
mercury intake (Australian Working Group, 1980).

Fish consumption g/week	weight of consumer	calculated Hg intake ug/kg body weight/week
3580	73.1	3.3
2840	74.7	8.5
2000	95.4	5.0
1440	54.5	10.4

Very sparse seafood consumption data of critical groups exist for the Mediterranean. Some have estimated the food consumption directly and others have, instead analysed mercury in hair and blood without supplying data on the amounts of the seafood species eaten (section 6.3).

Paccagnella et al. (1973) selected the population of Carloforte (Sardinia) for an epidemiological study, because its average consumption of seafood was about 4 times the national Italian average and because, during the summer months, fresh tuna meat from the local tuna trap was consumed. From 6200 residents 195 persons chosen at random agreed to give information about their food habits, take a medical examination and allow a blood and hair analysis. About 65% of these persons ate seafood more than 3 times a week. Eleven point seven percent consumed 7 or more meals of seafood and 1.5% as many as 13 to 14 meals equal to about 1400 g seafoods a week. Nauen et al. (1980) reported that fishermen from three Italian locations had consumed 5 to

11 kg FW of 71 different species in 3 weeks (1.6 to 3.6 kg/week/person). They gave 5 examples of fishermen consuming 27 fish species, 4 crustacean species and 5 different mollusc species with total consumption ranging from 1840 to 3820 g FW/week/person (Table XLI).

Other estimates and data from the Mediterranean and other European regions range from 2100 to 5600 g/week/person (Bernhard et al., 1972; Riolfatti, 1977; Cigna-Rossi et al., 1967; Bacci et al., 1976; Preston et al., 1974; Haxton et al., 1979). Especially aboard fishing vessels the crew eats only from the fish and shellfish caught and this may happen 3 times a day.

High consumption rates are also found in heavy fish eaters from other seas. Especially in Japan, high fish consumers have been found (Doi and Ui, 1975). Of 34 tuna fish retailers 22 ate 100 to 200 g tuna meat daily besides 70 to 300 g of shellfish and other fish meat. One person consumed daily 200 g FW of tuna meat in addition to 1000 g of other seafood. The daily tuna consumption of tuna fishermen aboard the ship ranged from 50 to 400 g during seasonal periods of between 130 and 180 days.

In order to be on the safe side it is reasonable to assume that there may exist extreme consumers of seafood which are able to consume 1 kg of seafood per day.

Table XLI

Examples of seafood consumption and estimated mercury intake in fishermen recorded during a period of 20 days (Nauen et al., 1980)

	Classif.	Marina	Ravenna	Fumicino	Bagnara	Calabra
Age (years)		52	55	54	36	28
Weight (kg)		65	86	82	68	60
Species		seafood consumed (g in 20 days)				
<u>Anquilla anquilla</u>	F			685		
<u>ArnoGLOSSUS laterna</u>	F		300			
<u>Atherina hepsetus</u>	F				250	
<u>Auxis auxis</u>	F				670	1030
<u>Boops boops</u>	F				200	
<u>Callinectus sapidus</u>	F		500			
<u>Dicentrarchus labrax</u>	F			170		
<u>Diplodus sargus</u>	F			685		
<u>Engraulis encrasicolus</u>	F	500		200	250	120
<u>Euthynnus alletteratus</u>	F				145	
<u>Gobius sp.</u>	F		600			
<u>Lepidopus</u>	F				250	
<u>Loligo vulgaris</u>	M	400	900		640	330
<u>Maena sp.</u>	F				570	150
<u>Merlangius merlangus</u>	F				970	860
<u>Merluccius merluccius</u>	F			1675		
<u>Mola *)</u>					200	370
<u>Mugil cephalus</u>	F	500	700			
<u>Mytilus galloprovincialis</u>	M		600		450	400
<u>Octopus vulgaris</u>	M			1250		
<u>Parapenaeus longirostris</u>	C			350	350	270

Table XLI (cont.)

	<u>Classif.</u>	<u>Marina</u>	<u>Ravenna</u>	<u>Fumicino</u>	<u>Bagnara</u>	<u>Calabra</u>
<u>Age (years)</u>		52	55	54	36	28
<u>Weight (kg)</u>		65	86	82	68	60
<u>Species</u>		seafood consumed (g in 20 days)				
<u>Penaeus kerathurus</u>	C			150		
<u>Salmo salar</u>	F			150		
<u>Sardina pilchardus</u>	F	4835	500	100	400	
<u>Scomber sp.</u>	F			485		
<u>Scorpaena sp.</u>	F				160	
<u>Scyllarus arctus</u>	C			350		
<u>Sepia officinalis</u>	M	500		1090	200	
<u>Sprattus sprattus</u>	F		1700			
<u>Sphaeronassa mutabilis</u>	F		1600	580		
<u>Squilla mantis</u>	C	1500	1500			
<u>Tapes decussatus</u>	M	2670				
<u>Thunnus alalunga</u>	F				335	
<u>Thunnus thynnus</u>	F		110		935	340
<u>Torpedo</u>	F			100		
<u>Xiphias gladius</u>	F				1590	1390
Total consumption in 20 days		10900	9010	7945	8560	5260
Total Hg intake ug/20 days		2000	1670	1755	4720	3260
Weekly consumption		3815	3155	2780	2995	1840
Weekly Hg intake		700	585	615	1650	1140
ug Hg/kg body weight/week		10.5	7.0	7.7	24.5	19.0

*) unidentified species

C = crustacean, M = mollusc, F = fish

6.3 Direct and indirect intake of mercury through seafood

Only a few studies in the Mediterranean area have directly investigated the mercury intake and others determined the mercury in blood and hair. At Carloforte (Sardinia) Paccagnella et al. (1973) analysed typical diets containing the edible parts of tuna and other seafood:

Tuna	1230 (50-2800) ug Hg-T kg ⁻¹ FW
other fish and shellfish	330 (10- 490) ug Hg-T kg ⁻¹ FW

Since tuna is available only during summer (July/August) from the local tuna trap the authors estimated that the average intake of mercury during summer was 150 ug/week/person and during winter 100 ug/week/person. The group with the highest consumption (14 seafood meals per week) had an estimated mercury intake of 700 ug Hg/week/person in summer when tuna was available and 460 ug Hg/week/person in winter without the supply of fresh tuna.

Nauen et al. (1983) estimated the amount of mercury intake from a food consumption study on the basis of a survey in three Italian locations. Information on individual seafood consumption over a period of 20 days was matched with analytical data on mercury levels in the fish and shellfish consumed. Special attention was given to fishermen and their families (Table XLI). Applying a consumer risk simulation model the authors found that a high

percentage of the persons interviewed exceeded their daily allowance, among them many children. In fact the maximum average intake recorded was in a 3-year old child, which reached 30 ug Hg kg⁻¹ body weight/week, i.e. six times the FAO/WHO Provisional Tolerable Weekly Intake.

For Japanese tuna, Doi and Ui (1975) assuming an average concentration of 0.5 mg Hg kg⁻¹ FW and correlating this with the average daily consumption rate of fishermen, they estimated that the weekly intake from tuna was about 500 ug Hg. The retailers ingested an additional mercury intake of about 140 ug Hg per week from other seafood which contained on an average 0.1 mg Hg kg⁻¹. This high mercury intake, in particular from tuna, was reflected in hair and blood mercury concentrations. The hair of these tuna fishermen contained from 25 to 46 mg Hg kg⁻¹. The mean mercury concentration in the hair of the retailers was 26 mg kg⁻¹ (range 6.4 - 44 mg Hg kg⁻¹) while blood levels averaged 100 ug Hg l⁻¹ (range 45 - 175 ug Hg l⁻¹). One individual had at one time 65 mg Hg kg⁻¹ hair.

Indirect evidence for high mercury intake from seafood is supplied from hair and blood analyses. Astier-Dumas and Cumont (1975) studied the seafood consumption in four French regions. They found that persons eating more than three meals a week had higher mercury levels in their hair (mean = 7.60 ± 3.4 ppm with n=5) than persons consuming less seafood (mean = 1.1 ± 0.6 ppm with n=6). The average hair mercury level in the high consumers (estimated summer intake 700 ug Hg/person and winter intake 460 ug Hg/person) from Sardinia was 11 mg Hg kg⁻¹ (range: "not detected" to 60 mg kg⁻¹), which fits well with the estimate that of an average intake of 300 ug Hg/week the hair level would be about 6 mg Hg kg⁻¹ (Paccagnella et al., 1973). Riolfatti (1977) compared hair mercury levels in an inland town with a coastal town, where 13% of the 52 persons examined had consumed more than four fish meals per week. One man in the coastal town had hair levels which fell within the range of possible earliest effects of mercury poisoning i.e. his hair concentration was about 45 mg Hg kg⁻¹. Six others reached hair concentrations between 16 and 20 mg kg⁻¹. In the inland town relatively high hair concentrations were observed. One woman had about 30 mg kg⁻¹ and three had levels between 16 and 25 mg kg⁻¹ despite the fact that none of the persons examined in the inland town had consumed more than two fish meals per week.

Bacci et al. (1976) studied the total and methyl mercury concentrations in the blood, urine, hair and nails of 16 persons from the town of Vada who consumed from 0 to more than 6 meals of seafood per week. The fish came from the banks of the Vada river about 10 km west of the Solvay chloralkali plant. As expected, the mercury concentrations increased with the amount of seafood meals consumed. The concentration in the hair ranged from 4 to 110 mg Hg kg⁻¹. Although this high hair concentration is within the range of possible effects, no symptoms were observed.

Preliminary results have recently been reported (WHO/FAO/UNEP, 1986) from the pilot studies being carried out within the framework of the WHO/FAO/UNEP project on methyl mercury in Mediterranean populations and related health hazards. A dietary survey conducted in Greece among 1500 individuals identified 250 with a consumption of two or more fish meals per week. Of these, 140 had their hair analysed for total and methyl mercury. Only one individual had a methyl mercury content exceeding 10 mg kg⁻¹. A preliminary survey in Italy among 200 persons revealed that within this group, 51 out of the 58 fishermen interviewed consumed two or more fish meals per week. Analysis of 26 hair samples showed that while the concentration of methyl mercury was below 2.1 mg kg⁻¹ for 19 non-consumers of fish, the hair of the 7 fishermen analysed showed methyl mercury concentrations ranging from 3.58 to 30 mg kg⁻¹ with only one being below 4 mg kg⁻¹.

As part of the same project, studies carried out in Yugoslavia showed that the mercury content of seafood consumed by a coastal population with a relatively large industrialized concentration was higher than that of a non-industrial area. A dietary study among 314 individuals from the former area and 255 in the latter, when correlated with analysis of the seafood species consumed for both total and methyl mercury, gave a calculated average weekly intake of 64.5 to 177 mg total mercury, with 34.5 to 90.8 mg methyl mercury in the industrialized area, and 44.5 to 125.7 mg total mercury, with 27.5 to 102 mg methylmercury in the non-industrialized area. The higher intake of methyl mercury in the less polluted area is ascribed to a higher fish consumption. Twenty individuals in the industrialized area, and 43 in the non-industrialized area were estimated as having a methyl mercury intake above the Provisional Tolerable Weekly Intake established by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food additives. The hair of 42 individuals from each area was analysed for total and methylmercury, only one individual showing a consumption of above 4 mg kg^{-1} of methyl mercury.

In general, results obtained within the project so far did not reveal any single case of high exposure, apart from fishermen, thus confirming that a highly selective approach should be adopted in order to identify potential groups at risk in the Mediterranean area.

Another (indirect) route of mercury to human populations results from the use of fishmeal and other feeds in raising poultry, pigs, etc. The Hg-T and the methyl mercury concentrations in fishmeal were higher than in meat and bone-meal (Szprengler, 1975). For example feeding herring meals containing 0.014 to 0.018 mg Hg-T kg^{-1} DW to chicken raised their body levels (March et al., 1974).

The species used for the production of fishmeal vary with regions. In northern Europe, fish-meal is produced mainly from capelin and herring, in the Mediterranean mainly from large catches of sardines and anchovies (Table XLII). Wastes from tuna, herring, mackerel, lobster, crab, shrimp and various other species are also used. In some countries meal is still produced from whales. Of course, not all fishmeal produced is used in the country of origin. For example, Peru exports 96%, Chile 91% and Norway 81% of their production, while large amounts are imported by many European countries.

The mercury content of these fishmeals can be estimated from the mercury concentration in fresh species and a FW/DW ratio of 5. For example direct determination of herring meals from British Columbia, Canada, Newfoundland, Denmark and Norway range from 0.09 to 0.29 mg Hg-T kg^{-1} DW (Anonymous, 1971). White fish meals from Britain, Canada, Denmark, Iceland and S. Africa also had similar ranges (0.04 to 0.29). Beasley (1971) found a mean concentration of 0.44 mg Hg-T kg^{-1} DW in Engraulis mordax from the Californian coast, 0.6 mg Hg-T kg^{-1} DW in Clupea harengus from the Massachusetts coast, 0.5 mg Hg-T kg^{-1} DW in menhaden (Brevoortia patrona) from the coast of the state of Mississippi, and 0.34 mg Hg-T kg^{-1} DW in the menhaden (B. tyrannus) from Chesapeake Bay. Taking into consideration that these are dry weight levels and applying a FW/DW ratio of 0.2 will reduce these levels by a one-fifth on a fresh weight basis. Since the Hg-T concentrations in Mediterranean white fishes are higher than those mentioned above also fish-meal produced from Mediterranean species should be proportionally higher.

Table XLII
Nominal catches and net imports of fish (in metric tons)
in the Mediterranean for 1980 (UNEP/FAO/WHO, 1983)

Country	Total production	Net imports	Mediterranean catch	Clupeidae (sardines)	<i>Engraulis encrasicolus</i> (anchovy)	Carangidae (<i>Trachurus</i>)	Bonito and tuna	Gadiformes	Sparidae	Mullidae	Cyprinipoda
Algeria	38 678	69	38 678	22 773	3 290	1 597	515	1 739	3 676	1 090	
Cyprus	1 336	2 771	1 304		11		17	4	324	126	112
Egypt	140 397	47 502	19 939	6 501	100				2 162	1 576	743
France and Morocco	793 458	299 557	46 800	15 393	2 448	812	1 701	3 706	1 684	276	1 735
Greece	103 042	25 732	75 745	12 541	9 860	8 300	794	2 385	8 284	2 397	2 320
Israel	25 718	20 644	3 702	816		187		52	627	277	
Italy	447 696	209 701	352 631	47 712	79 282	8 125	4 299	14 895	12 950	8 134	31 937
Lebanon	2 500	7 713	2 400	800							
Libya	4 803	10 167	4 803	634			634	130	634		
Malta	1 023	4 223	1 023	3		192	43	40	118	7	26
Morocco	323 907	-59 857	27 316	9 403	7 127	3 205	56	50	3 871	185	174
Spain	1 264 680	121 731	149 606	37 083	31 239	7 244	3 415	16 919	8 248	2 575	3 436
Syria	3 911	9 692	976	121		50	80	70	90	80	
Tunisia	60 154	-6 398	60 154	13 969	536	1 534	2 646	620	5 608	2 336	5 459
Turkey	426 855	-9 085	41 405	8 384	1 509	1 421	15 301	220	2 780	1 435	354
Yugoslavia	58 396	19 576	34 968	24 004	2 214	1 283	639	799	922	228	743
TOTAL	3 696 554	703 738	861 450	200 137	137 505	34 062	30 140	41 629	51 978	20 722	52 569

Sources: (a) FAO, 1981. Yearbook of Fishery Statistics: (i) Catches and landings Vol. 52
(ii) Fishery commodities, Vol. 53
(b) FAO/GFCM, Statistical Bulletin No. 4

6.4 Mercury intake through food of non-marine origin

Most of the data on mercury in foodstuffs report only the total mercury content and do not distinguish between methyl mercury and other mercury compounds (WHO, 1976). Recent data are not published in the open literature. The older data on total mercury intake via food in some countries has been reported to be 20 ug day⁻¹ or lower (WHO, 1976). Cigna-Rossi et al. (1967) estimated an intake of 7 to 12 ug Hg-T day⁻¹ for the average Italian, Schelenz and Diehl (1973) reported 70 ug day⁻¹ for the Federal Republic of Germany and Cohen (1974) reported 5 to 10 ug Hg day⁻¹ for England. For Sweden, it was estimated (Swedish Expert Group, 1971) that about 5 ug Hg day⁻¹ came from sources other than freshwater fish and seafood (i.e. drinking water and "terrestrial" food). Bread and cereals contribute more than 50% to the mercury intake from terrestrial food. Since mercury pesticides are no longer used for treating seeds, the mercury intake from terrestrial sources must have decreased since the 1960s. Studies on mercury content in food suggest that the contribution of methyl mercury from terrestrial food is negligible (Swedish Expert Group, 1971).

7. Risk assessment of mercury

7.1 Risk to marine biota

Three types of data can supply information on the risk of mercury to organisms: bioassays, body concentrations and observations in ecosystems near mercury sources.

Valid experimental data from bioassays for the toxicity of inorganic and, especially, of methyl mercury on marine biota are very scarce. Since only in the first trophic levels (autotrophs and herbivore invertebrates) the uptake from water is more important than the uptake through the foodchain, exposing marine organisms to mercury in seawater only, and not also through the foodchain, has a very limited validity for organisms situated in higher trophic levels. The use of safety factors in the extrapolation of short-term toxicity data in seawater data for the estimation of long-term chronic effects is highly questionable and should be abandoned. The limited data available on autotrophs show that in bioassays, inorganic mercury is toxic to the most sensitive species at about 20 ng l^{-1} . For less sensitive species methyl mercury was effective at 100 ng l^{-1} and HgCl_2 at 1000 ng l^{-1} . These concentrations are nominal ones tested in batch cultures. Since during the experiment the mercury exposure concentration decreased, the really effective mercury concentration must have been lower. In order to arrive at some estimation of mercury toxicity one could assume that no effects should occur at concentrations 5 times lower than the nominal effective concentration to the most sensitive autotrophs so far tested. This would result in a "minimal risk" concentration for inorganic mercury salts of about 4 ng Hg l^{-1} . The effective concentrations of methyl mercury may be estimated at a concentration 100 times lower i.e. $0.04 \text{ ng Hg l}^{-1}$. It appears that some strains of phytoplankton species are much less sensitive than others. This means that bioassays must be carried out on freshly-isolated strains, which have not yet become resistant and the effective mercury concentrations in the culture solution must be monitored. Extrapolation of such experiments to natural conditions will still be difficult because mercury in waste releases will certainly be in a non-ionic form and thus its bioavailability will differ from that of ionic forms. In many discharge situations, the ionic effective concentration of the inorganic mercury released will be only a few percent of the Hg-T determined in the discharge. The bioavailability of organic mercury discharged into the marine environment is difficult to predict, but should be much greater than that of inorganic mercury.

High body levels have been observed in many species in polluted and unpolluted areas. Past discharges of large amounts of mercury from chloralkali and petrochemical plants ($\sim 10 \text{ MT/year}$) have locally increased the mercury concentration in the biota. Organisms living within a range of 10 to 20 km from the discharges have mercury levels 1000 to 10000 times above background levels, but any adverse effects on marine biota observed could not be attributed to the higher mercury concentrations but rather appear to be due to the release of other wastes discharged simultaneously. Discharges of such magnitude should not occur anymore in the Mediterranean because increasingly stringent controls and changes in process technology have led to a marked reduction in industrial mercury discharges, but the release of mercury from past discharges will keep levels in marine ecosystems high for many years.

In marine areas near mercury anomalies elevated mercury concentrations have been found in marine biota. However, no adverse effects on the marine organisms and on ecosystems have been observed.

7.2 Risk to humans

The high mercury concentrations observed in edible marine organisms and the high intakes reached by some population groups raise the question of possible health risks caused by these intakes. WHO (1976) estimated that the earliest poisoning symptoms in the most sensitive group of an adult population may appear following a long-term daily ingestion of 180 to 420 ug Hg (as MeHg) for a 60 kg person. This long-term intake is associated with a blood level in the approximate range of 200 to 500 ug l⁻¹ and a hair concentration of between 50 to 125 mg Hg kg⁻¹. Applying a safety factor of 10 would result in a "safe intake" of 18 to 42 ug Hg day⁻¹ for a 60 kg person or on a weekly basis 126 to 294 ug Hg/week. FAO/WHO (1972) suggested a Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) for a 60 kg person of 300 ug Hg of which not more than 200 ug should be methyl mercury. For persons having different weights (e.g. children) the weekly intake can be estimated on a ug Hg kg⁻¹ body weight basis to be 5 ug total mercury of which not more than 3.3 ug should be methyl mercury. These PTWIs for mercury have been reconfirmed (WHO, 1980), but with the additional restriction for pregnant and lactating women as the re-evaluation of the WHO Environmental Health Criteria for Mercury emphasized the sensitivity of the growing foetus to methyl mercury.

Table XLIII shows the weekly intakes of methyl mercury that could be reached by different combinations of fish consumption and methyl mercury concentration in different seafood species. From this table one can see that a heavy consumer, for example a fisherman aboard, who consumes 2 fish meals per day or 14 meals a week exceeds the PTWI if he consumes seafood which contains more than 100 ug MeHg kg⁻¹ FW. On the other hand, a person who eats seafood only once a week can safely consume seafood containing about 1500 ug MeHg kg⁻¹ FW provided he is not taking in mercury from other sources. These estimates are valid for long-term consumption, and in addition contain a safety factor of 10. Therefore, effects are only to be expected if an intake of ten times the PTWI is exceeded for periods of ingestions lasting over months and years. High hair and blood levels are indicative for persons eating large amounts of seafood.

Table XLIII
Intake of methyl mercury (ug kg⁻¹ FW) from seafood based on
number of meals per week (one meal = 150g)
and MeHg concentration in fish

Concentration in seafood ug MeHg kg ⁻¹ FW	1	2	3	4	5	6	7	14	no of meals of seafood/week g/week of seafood
100	15	30	45	60	75	90	105	210	
250	38	75	113	150	188	225	262	525	
500	75	150	225	300	375	450	525	1050	
750	112	225	338	450	562	675	788	1575	
1000	150	300	450	600	750	900	1050	2100	
1250	188	375	562	750	938	1125	1312	2625	
1500	225	450	675	900	1125	1050	1575	3150	

It should be pointed out that the PTWI incorporates an assumed "safety factor" of 10 from an intake that has caused a 5% prevalence of symptomatic methyl mercury poisoning. It is compatible with the fact that relatively small scale studies fail to demonstrate an increased prevalence of health effects at intakes higher than the PTWI. Even with an intake of 10 times higher than the PTWI one should expect only one person among 20 studied to be affected.

In summary, there are critical groups consuming methyl mercury via sea food (particularly fish) to the extent that they exceed the established PTWI. Where the average methyl mercury concentration in fish consumed is high, rather modest fish consumptions (one meal/week or less) will not lead to the PTWIs being exceeded. A quantitative estimate of the number of people who exceed the PTWI is difficult to make because of lack of data, but in the Mediterranean with high mercury concentrations in many of its regions critical groups should be identified on a comprehensive scale in the various countries.

8. Conclusions on mercury assessment

The analytical uncertainty of the measurements, especially in air and sea water, but also in sediments, make the evaluation of, and comparison between, the data of different authors extremely difficult, if not impossible. Reference materials and reference standards at the levels at which mercury occurs in the marine environment are only available for biota and sediments. However, these standards are valid only for the standardization of total mercury concentrations. No standards exist for the comparison of key mercury species (e.g. methyl mercury).

It is fair to say that data which have not been obtained under good quality control (comparison with reference standards and/or intercalibration, frequent periodical checks against the laboratory's own substandards) cannot be considered without reserve. The responsible scientist, of course, realizes that management decisions based on wrong analytical data can have great economic consequences.

The different areas of the Mediterranean have been surveyed very unevenly. For instance, very few data are available from the southern coast of the Mediterranean, Egypt being an exception.

Air: the data available up to now are limited to the western Mediterranean and even these are still scarce and sporadic. Nevertheless, the data indicate that the mercury levels in air over open sea areas are lower than over land. As expected, urban air has higher mercury levels than rural air. Mercury levels in air over rural areas in the Mt. Amiata mercury anomaly are considerably higher than over rural areas not influenced by natural mercury sources. The chemical species of mercury in air are at present only operationally defined and a true identification is necessary to understand the role different mercury species play in the atmosphere and which role these species play in the transport from air to ocean and vice-versa.

Sea water: The lack of proper quality control for seawater data makes it very difficult to state which levels may be typical of the open Mediterranean. Taking into consideration only recent data for the "open ocean" seawater samples, the means of "total dissolved Hg" concentrations range between 7 and 25 ng Hg-T l⁻¹. For comparison, the range of means of recent equivalent data from non-Mediterranean areas extends from 2 to 14 ng Hg-T l⁻¹. Table XLIV shows some "typical" values for Mediterranean and non-Mediterranean areas. Data on coastal zones seem "very high" in certain locations and urgently need confirmation by other workers. Most important of all, workers engaged in sea water analyses should try to intercalibrate at least on a local level i.e. between laboratories which can analyse the same samples simultaneously. All these data do not supply any information on the chemical species present in sea water. This information is urgently needed in order to make progress in the understanding of the biogeochemical cycle of mercury.

Sediments: High mercury levels have been detected near some towns and in the adjacent areas to river mouths. Investigating other near-town sediments, especially near their sewage outfalls, will likely turn up other "hot spots" in the 1 to 10 mg Hg-T kg⁻¹ DW range.

Biota: The large number of mercury levels in edible marine organisms investigated during MED POL Phase I has greatly contributed to a better understanding of the distribution of mercury concentrations in seafood.

However, more relationships between mercury concentration and size are needed for an accurate comparison of the mercury levels in individual species from different locations and for a prediction of the possible mercury levels to be expected in various seafood. For some areas (e.g. the southern coast of the Mediterranean) the data base available is still very limited. However, despite these limitations there is no doubt that marine organisms from many areas in the Mediterranean, not polluted by anthropogenic sources, generally have higher levels than marine organisms from unpolluted areas of other regions (e.g. the North Atlantic) (Table XLIV). Mercury concentrations in mixed unrepresentative plankton samples of unknown species composition have often been determined mainly outside the main fishing areas and hence the usefulness of these data is limited to the establishment of a seawater/plankton concentration factor of 1000 to 5000. Molluscs, crustaceans and fishes have generally much higher mercury levels than the corresponding taxonomic groups in the Atlantic. Mean mercury concentrations of 1000 ug kg⁻¹ FW and maximum concentrations above 2000 ug Hg-T kg⁻¹ FW are not rare. The highest concentrations in seafood were observed in large predatory fishes situated at the highest trophic levels such as tuna (maximum 6300 ug Hg-T kg⁻¹ FW). High mercury levels in seafood have been observed in areas II, IV, V and VIII. Typical mercury concentrations are difficult to identify. However, it is indicative that mean concentrations are rarely below 100 ug Hg-T kg⁻¹ FW. Nearly all results have been obtained under quality control measures, so that in general these data are to be considered reliable. Birds pose high mercury concentrations and even these organisms appear to have higher Hg-T levels in the Mediterranean than in the Atlantic. The highest mercury levels of all biota were found in marine mammals. Again higher Hg-T concentrations seem to occur in the Mediterranean.

Table XLIV

Some levels in the Mediterranean and in other seas which may be considered "typical" at the present state of knowledge taking into consideration the many reservations expressed in the text.

Mediterranean:		
Air:	coastal	2 - 3 ng "gaseous" Hg m ⁻³ 1 % particulate Hg
	urban	10 - 20 ng "gaseous" Hg m ⁻³
	chlor-alkali plant	up to 73 ng "gaseous" Hg m ⁻³
Sea water:	open sea	7 - 25 ng Hg-T l ⁻¹
	coastal	up to 100 ng Hg-T l ⁻¹
Sediments:	open sea	0.01 - 0.03 mg Hg kg ⁻¹ DW
	coastal	up to 45 mg Hg kg ⁻¹ DW
Plankton:	open sea	15 - 560 ug Hg-T kg ⁻¹ DW
		(3 - 120 ug Hg-T kg ⁻¹ FW)
Crustaceans:		20 - 300 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	area II+IV	1000 - 1100 ug Hg-T kg ⁻¹ FW

Table XLIV (cont.)

Molluscs:		70 - 200 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	area IV+V	250 - 870 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
Fish	pelagic	100 - 300 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	area IV	300 - 400 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	tuna	850 - 1700 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	<u>M. barbatus</u>	55 - 215 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	area II+IV	590 - 1450 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	var. spp.	10 - 815 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
non-Mediterranean:		
Air:	open-sea, Atlantic	
	Northern Hemisph.	1 - 3 ng "gaseous Hg" m ⁻³
	Southern Hemisph.	0.5-2.5 ng "gaseous Hg" m ⁻³
	over remote land	2 - 9 ng "gaseous Hg" m ⁻³
Sea water:	open-sea	2 - 14 ng Hg-T l ⁻¹
	coastal	8 - 12 ng Hg-T l ⁻¹
Plankton:	open-sea	100 - 1100 ug Hg-T kg ⁻¹ DW (50 - 500 ug Hg-T kg ⁻¹ FW)
Crustacean:	brown shrimp (N. Atlantic)	20 - 390 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
Molluscs:	<u>M. edulis</u> (N. Atlantic)	20 - 130 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
Fish:	Herring	20 - 240 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	cod	30 - 480 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	hake/haddock	20 - 130 ug Hg-T kg ⁻¹ FW
	plaice (N. Atlantic)	20 - 500 ug Hg-T kg ⁻¹ FW

Natural sources: The data discussed above show clearly that environmental levels of natural origin influence the mercury levels observed in biota. The mussel transplant experiment, in particular, is very illustrative in this respect. However, determination of the total amount of mercury in water and sediment is not sufficient for a prediction of the levels in biota. The very high concentrations in the sediments in the Gulf of Trieste (up to about 50 mg Hg-T kg⁻¹ DW), confirmed by two authors, result in only a relatively small increase in the mercury levels in mussels. Much lower concentrations in sediments (up to 5 mg Hg-T kg⁻¹ DW) off the coast of the Mt. Amiata anomaly increased the mercury concentration in M. barbatus to much higher levels. Unfortunately the mercury concentrations in this fish have not been investigated in detail in the Gulf of Trieste, but the few data (without size indications) showed only slightly higher levels than those from other parts of the Mediterranean not under the influence of natural mercury

anomalies. The leaching experiments carried out on the sediments from the Mt. Amiata anomaly showed that investigating the chemical species of the mercury present is very important for understanding the distribution pattern of mercury in the environment. Similar experiments, taking into consideration the processes involved in the mercury uptake by marine organisms in different positions in the food-chain may supply an explanation for the differences observed in the Gulf of Trieste and the Tuscan coast.

Anthropogenic sources: The release of mercury from industrial complexes, mainly chloralkali plants, showed that mercury is highly enriched in sediments and in suspended matter near the plant's outfall, but, somewhat unexpectedly, only slightly in the biota inhabiting the immediate surroundings. At a distance of 10 to 20 km, mercury levels, even in areas with massive mercury inputs, again reach background levels. The chemical species (physico-chemical form) of the mercury released seem to play a very important role in its bioavailability. As already discussed in section 4.3, the determination of total mercury concentrations is not sufficient to understand and predict the distribution pattern of the mercury release in the various components of the marine ecosystem.

Organic mercury: The few data so far available show that the relative amounts of organic mercury increase with the age of the organism and its increasing position in the foodchain. Plants and plankton have relatively much lower amounts than crustaceans and fish. Bivalve molluscs seem to be an exception as their content of organic (and total) mercury decreases with size. In the liver of some fishes a low percentage of organic mercury has been found.

Mercury/selenium relationships: Considerable attention has been given to the simultaneous increase of mercury and selenium in marine organisms because selenium is an antidote to mercury poisoning. In most cases the selenium levels seem to be independent of the mercury levels. But in some special tissues, such as the liver and brain, molar ratios near to one have been observed. Recently it has been proposed that the sum of molar concentrations of mercury plus selenium are correlated with length (age).

Pollution indicators: Since mercury is an accumulative element, i.e. mercury concentration increases with the size of the marine organism (bivalves seem the only exception) various marine organisms may serve as pollution indicators of areas of different extent e.g. sessile organisms may serve as indicators of very small areas, organisms migrating over medium to large areas can serve as indicators of more or less wide areas.

Effect on biota: A review of the data on the toxicity of mercury on marine organisms shows that many important parameters influencing toxicity have been identified. The organisms which show effects at the lowest concentrations are phytoplankton because uptake from water is the predominant exposure route. The lowest apparent concentration which caused an effect is given as 20 ng of inorganic Hg l⁻¹. However, since the actual concentration in sea water was not determined by chemical analysis but deduced from the amount of mercury added to the medium, the actual effective concentrations may well be lower. Organisms higher in the foodchain can apparently withstand considerable concentrations of both inorganic and organic mercury. This is most probably due to the fact that the dominant exposure route of mercury is through the foodchain, a pathway which has not been investigated. However, the data are not sufficient to assess the risk of mercury pollution.

Furthermore, future studies on the effective toxic concentrations should be accompanied by data on the actual levels determined by chemical analysis of the water, the food and the body tissues of the organisms and the target organs or tissues identified because this information may be used to compare data obtained in the laboratory with field data.

Risk to humans: Persons eating one or less than one meal of seafood per week are very unlikely to exceed the Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI), even consuming seafood containing high amounts of methyl mercury. There exist, however, many critical groups (fishermen, fishvenders and their families) which eat large amounts of fish. Estimations from seafood consumption studies carried out on persons belonging to these critical groups have shown that at present nearly all persons belonging to these groups exceed the PTWIs. The limited number of analyses on mercury levels in blood and hair of members of these critical groups give sufficient evidence that the PTWIs are exceeded. Some of the hair levels found are within the range where mercury poisoning can be expected.

II. CONTROL MEASURES

9. Existing international and national controls and measures to prevent mercury pollution

The information on existing national provisions in the Mediterranean has been received from the national focal points. The only international provisions covering also Mediterranean countries are those of the EEC and appear in section 9.2.

9.1 Existing national provisions

Table XLV summarizes the information provided by the MED POL national coordinators on national legal limits for maximum mercury concentrations in seafood in force in 1986 in Mediterranean countries. Table XLVI lists the information on water quality criteria for mercury and effluent standards.

Table XLV
Maximum permissible mercury levels in
seafood in Mediterranean countries

<u>Country</u>	<u>Year of implementation</u>	<u>Maximum permissible mercury concentrations</u>	<u>Remarks</u>
Albania	*	*	
Algeria	*	*	
Cyprus	1983	0.5 mg kg ⁻¹	All fish (dry, frozen, fresh, canned) All shellfish (fresh, frozen)
Egypt	*	*	
France	1976	0.5 mg kg ⁻¹ 0.7 mg kg ⁻¹	All fish, crustacea and mollusca, except tuna and swordfish Tuna and swordfish. No legislation in force, but random tests made on important fish. Those which exceed limits are banned from the market Both of the above levels apply to domestic and imported products
Greece	1974	0.7 mg kg ⁻¹ (methyl-mercury)	Limit for all seafood caught locally or imported, and intended for local consumption. Enforcement through veterinary practice New legislation under preparation
Israel	1979	1.0 mg kg ⁻¹	All edible fish

Table XLV (cont.)

<u>Country</u>	<u>Year of implementation</u>	<u>Maximum permissible mercury concentrations</u>	<u>Remarks</u>
Italy	1971	0.7 mg kg ⁻¹	In force for fish and fishery products imported from outside the EEC region
	1976	0.7 mg kg ⁻¹	In force for frozen tuna (<u>Thunnus thynnus</u>) and other tunas and bonitos of domestic and EEC origin
	1978	0.7 mg kg ⁻¹	In force for bivalve molluscs of domestic production
	1980	0.7 mg kg ⁻¹	In force for fresh sharks and dogfish
Lebanon	*	*	
Libya	*	*	
Malta	1983	0.7 mg kg ⁻¹	For tuna and "similar fish"
		0.5 mg kg ⁻¹	Other seafood
Monaco	*	*	
Morocco	*	*	
Spain	1973	0.5 mg kg ⁻¹	In force for fresh, chilled and frozen fish and seafood if at least 5 kg weight, and for any canned or processed fish and fishery product
Syria	*	*	
Tunisia	*	*	
Turkey	-	-	Legislation not considered necessary following low mercury concentrations found on analysis of canned sardines, anchovy and tuna

Table XLV (cont.)

Yugoslavia	1983	0.5 mg Hg-T kg ⁻¹	Fresh fish
		1.0 mg Hg-T kg ⁻¹	Fresh tuna, shells and crabs
		0.8 mg Hg-T kg ⁻¹	Canned fish
		1.5 mg Hg-T kg ⁻¹	Canned tuna, shells and crabs
		0.4 mg Hg-O kg ⁻¹	Fresh fish
		0.8 mg Hg-O kg ⁻¹	Fresh tuna, shells and crabs
		0.6 mg Hg-O kg ⁻¹	Canned fish
		1.0 mg Hg-O kg ⁻¹	canned tuna, shells and crabs

- no standards in force

* no information available

Hg-T = total mercury

Hg-O = organic mercury

Table XLVI

Water quality criteria and effluent standards in force
in Mediterranean countries

<u>Country</u>	<u>Year of implementation</u>	<u>Maximal Hg conc. in seawater</u>	<u>Effluent Standard</u>	<u>Remarks</u>
Albania	*	*	*	
Algeria	*	*	*	
Cyprus		-	-	
Egypt	*	*	*	
France				The limits of the European Community apply
Greece				The limits of the European Community apply
Israel		-	-	Control exercised on a case by case basis
Italy	*	*	*	The limits of the European Community apply
Lebanon	*	*	*	
Libya	*	*	*	

Table XLVI (cont.)

<u>Country</u>	<u>Year of implementation</u>	<u>Maximal Hg conc. in seawater</u>	<u>Effluent Standard</u>	<u>Remarks</u>
Malta		-		Administrative controls are set at 1 ug Hg l ⁻¹ for effluents
Monaco	*	*	*	
Morocco	*	*	*	
Spain				The limits of the European Community apply
Syria	*	*	*	
Tunisia	*	*	*	
Turkey	?	4 ug l ⁻¹	200 ug l ⁻¹	For discharges into sewage systems with complete treatment or discharge into deep waters
			50-160 ug l ⁻¹	For different types of industries
Yugoslavia (Croatia)	1984	0.2 ug Hg-T l ⁻¹ 0.02-0.1 ug Hg-O l ⁻¹	-	Depending on category of seawater

* = no information available

- = no standard in force

9.2 Existing international provisions

The European Economic Community has issued detailed directives on limit values and quality objectives for mercury discharges by the chloralkali industry and by sectors other than the chloralkali industry.

The annexes (I-IV) of the first directive appear in Table XLVII. Member States can either apply the limit values in Annex I or the quality objectives in Annex II and the monitoring procedure in Annex IV. Authorizations for discharges issued by Member States opting to apply the limit values must contain provisions at least as stringent as those in Annex I. All authorizations shall be reviewed at least every four years. Also, authorizations for new plants must contain a reference to the standards corresponding to the best technical means available for preventing discharges of mercury (see statement at end of Table).

Table XLVII

Annexes I to IV of Council Directive 82/176/EEC of 22 March 1982 on limit values and quality objectives for mercury discharges by the chloralkali electrolysis industry (O.J. L81 of 27 March 1982)

Limit values, time limits by which they must be complied with, and monitoring procedure for discharges by the chlor-alkali electrolysis industry.

1. The limit values expressed in terms of concentration which, in principle, should not be exceeded are set out in the following table.

Unit of measurement	Monthly average limit values not to be exceeded from 1 July		Remarks
	1983	1986	
<u>Recycled brine and lost brine</u> Micrograms of mercury per litre	75	50	Applicable to the total quantity of mercury present in all mercury-containing water discharged from the site of the industrial plant

In all cases, limit values expressed as maximum concentrations may not be greater than those expressed as maximum quantities divided by water requirements per tonne of installed chlorine production capacity.

2. However, because the concentration of mercury in effluents depends upon the volume of water involved, which is different for different processes and plants, the limit values expressed in terms of quantity of mercury discharged in relation to installed chlorine production capacity given in the following table must be observed in all cases.

Unit of measurement	Monthly average limit values not to be exceeded from 1 July		Remarks
	1983	1986	
<u>Recycled brine</u> Grams of mercury per tonne of installed chlorine production capacity	0.5	0.5	Applicable to the mercury present in effluent discharged from the chlorine production unit

Table XLVII (cont.)

	1.5	1.0	Applicable to the total quantity of mercury present in all mercury-containing water discharged from the site of the industrial plant
<u>Lost brine</u> Grams of mercury per tonne of installed chlorine production capacity	8.0	5.0	Applicable to the total quantity of mercury present in all mercury-containing water discharged from the site of the industrial plant

3. The daily average limit values are four times the corresponding monthly average limit values given in points 1 and 2.

4. In order to check whether the discharges comply with the emission standards which have been fixed in accordance with the limit values laid down in this Annex, a monitoring procedure must be instituted. This procedure must provide for:

- the taking each day of a sample representative of the discharge over a period of 24 hours and the measurement of the mercury concentration of that sample, and
- the measurement of the total flow of the discharge over that period.

The quantity of mercury discharged during a month must be calculated by adding together the quantities of mercury discharged each day during that month. This total must then be divided by the installed chlorine production capacity.

Quality Objectives

For those Member States which apply the exception provided for in Article 6 (3) of Directive 76/464/EEC, the emission standards which Member States must establish and ensure are applied, pursuant to Article 5 of that Directive, shall be fixed so that the appropriate quality objective or objectives from among those listed below is or are complied with in the area affected by discharges of mercury from the chlor-alkali electrolysis industry. The competent authority shall determine the area affected in each case and shall select from among the quality objectives listed in paragraph 1 the objective or objectives that it deems appropriate having regard to the intended use of the area affected, taking account of the fact that the purpose of this Directive is to eliminate all pollution.

1. In order to eliminate pollution in Directive 76/464/EEC, and pursuant to Article 2 of the Directive, the following quality objectives are set:
 - 1.1. The concentration of mercury in a representative sample of fish flesh chosen as an indicator must not exceed 0.3 mg kg^{-1} wet flesh.

Table XLVII (cont.)

- 1.2. The total concentration of mercury in inland surface waters affected by discharges must not exceed 1 ug l^{-1} as the arithmetic mean of the results obtained over a year.
- 1.3. The concentration of mercury in solution in estuary waters affected by discharges must not exceed 0.5 ug l^{-1} as the arithmetic mean of the results obtained over a year.
- 1.4. The concentration of mercury in solution in territorial sea waters and internal coastal waters other than estuary waters affected by discharges must not exceed 0.3 ug l^{-1} as the arithmetic mean of the results obtained over a year.
- 1.5. The quality of the waters must be sufficient to comply with the requirements of any other Council Directive applicable to such waters as regards the presence of mercury.
2. The concentration of mercury in sediments or in shellfish must not increase significantly with time.
3. Where several quality objectives are applied to waters in an area, the quality of the waters must be sufficient to meet each of them.
4. The numerical values of the quality objectives specified in 1.2., 1.3. and 1.4. may, as an exception and where this is necessary for technical reasons, be multiplied by 1.5 until 30 June 1986, provided that the Commission has been notified beforehand.

Reference Method of Measurements

1. The reference method of analysis for determining the mercury content in waters, the flesh of fish, sediments and shellfish is by flameless atomic absorption spectrophotometry after suitable pretreatment of the sample which takes account in particular of pre-oxidation of the mercury and of successive reduction of the mercury ions Hg (II).

The limits of detection (*) must be such that the mercury concentration can be measured to an accuracy (*) of $\pm 30\%$ and a precision (*) of $\pm 30\%$ at the following concentrations:

- in the case of discharges, one tenth of the maximum permitted concentration of mercury specified in the authorization,
- in the case of surface water, one tenth of the mercury concentration specified in the quality objective,
- in the case of the flesh of fish and shellfish, one tenth of the mercury concentration specified in the quality objective,
- in the case of sediments, one tenth of the mercury concentration in the sample or 0.05 mg kg^{-1} dry weight, whichever is the greater.

(*) The definitions of these terms are as given in Council Directive 79/869/EEC of 9 October 1979 concerning the methods of measurement and frequencies of sampling and analysis of surface water intended for the abstraction of drinking water in the member States (OJ No L 271, 29.10.1979, p. 44).

Table XLVII (cont.)

2. Flow measurement must be carried out to an accuracy of $\pm 20\%$.

Monitoring Procedure for Quality Objectives

1. For each authorization granted in pursuance of this Directive, the competent authority shall specify the restrictions, the monitoring procedure and deadlines for ensuring compliance with the quality objective or objectives concerned.

2. In accordance with Article 6 (3) of Directive 76/464/EEC, the Member State shall report to the Commission for each quality objective chosen and applied, on:

- the points of discharge and the means of dispersal,
- the area in which the quality objective is applied,
- the location of sampling points,
- the frequency of sampling,
- the methods of sampling and of measurement,
- the results obtained.

3. Samples must be properly representative of the quality of the aquatic environment in the area affected by the discharges, and the frequency of sampling must be sufficient to show any changes in the aquatic environment, taking into account in particular natural variations in the hydrological regime. The salt-water fish analysis must be carried out on a sufficiently representative number of samples and species.

4. With regard to the quality objective in 1.1. above, the competent authority shall choose the species of fish to be adopted as indicators for analysis. For salt waters the species chosen from among those inhabiting coastal waters and caught locally may include cod, whiting, plaice, mackerel, haddock and flounder.

Statement on Article 3 (3)

The Council and the Commission state that the application of the best technical means available makes it possible to limit discharges of mercury from the site of a new industrial plant using the recycled-brine process to less than 0.5 g/tonne of installed chlorine production capacity.

The Annexes (I-II) of the second directive concerning mercury discharges by sectors other than the chloralkali electrolysis industry appear in Table XLVIII. As in the previous case, Member States can either apply the limit values in Annex I or the quality objectives in Annex II. The limit values apply at the point where waste waters containing mercury leave the industrial plant or the treatment plant. The conditions for authorizations are the same as those for the previous directive.

Table XLVIII

Annexes I to II of Council Directive 84/156/EEC on the limit values and quality objectives for mercury discharges by sectors other than the chloralkali electrolysis industry.
(O.J. L74 of 17 March 1984)

Limit values, time limits by which they must be complied with, and the procedure for monitoring discharges by sectors other than the chlor-alkali electrolysis industry

1. The limit values and the time limits for the industrial sectors concerned are set out together in the table below:

Industrial sector (*)	Limit value which must be complied with as from:		Unit of measurement
	1 July 1986	1 July 1989	
1. Chemical industries using mercury catalysts:			
(a) in the production of vinyl chloride	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
	0.2	0.1	g t ⁻¹ vinyl chloride production capacity
(b) in other processes	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
	10	5	g kg ⁻¹ mercury processed
2. Manufacture of mercury catalysts used in the production of vinyl chloride			
	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
	1.4	0.7	g kg ⁻¹ mercury processed
3. Manufacture of organic and non-organic mercury compounds (except for products referred to in point 2).			
	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
	0.1	0.05	g kg ⁻¹ mercury processed
4. Manufacture of primary batteries containing mercury			
	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
	0.05	0.03	g kg ⁻¹ mercury processed
5. Non-ferrous metal industry (**)			
5.1 Mercury recovery plants	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent
5.2 Extraction and refining of non-ferrous metals	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent

(*) see next page

(**) see next page

Table XLVIII (cont.)

Industrial sector (*)	Limit value which must be complied with as from:		Unit of measurement
	1 July 1986	1 July 1989	
6.Plants for the treatment of toxic wastes containing mercury	0.1	0.05	mg l ⁻¹ effluent

(*) Limit values for industrial sectors other than the chlor-alkali electrolysis industry which are not mentioned in this table, such as the paper and steel industries or coal-fired power stations, will, if necessary, be fixed by the Council at a later stage. In the meantime, the Member States will fix emission standards for mercury discharges autonomously in accordance with Directive 76/464/EEC. Such standards must take into account the best technical means available and must not be less stringent than the most nearly comparable limit value in this Table.

(**) On the basis of experience gained in the implementation of this Directive the Commission will, pursuant to Article 6 (3), submit to the Council proposals for more stringent limit values to be introduced 10 years after the notification of this Directive.

The limit values given in the table correspond to a monthly average concentration or to a maximum monthly load.

The amounts of mercury discharged are expressed as a function of the amount of mercury used or handled by the industrial plant over the same period or as a function of the installed vinyl chloride production capacity.

2. Limit values expressed as concentrations which in principle must not be exceeded are given in the above table for the industrial sectors 1 to 4. In no instance may limit values expressed as maximum concentrations be greater than those expressed as maximum quantities divided by water requirements per kilogram of mercury handled or per tonne of installed vinyl chloride production capacity.

However, because the concentration of mercury in effluents depends on the volume of water involved, which differs for different processes and plants, the limit values, expressed in terms of the quantity of mercury discharged in relation to the quantity of mercury handled or to the installed vinyl chloride production capacity, given in the above table, must be complied with in all cases.

3. The daily average limit values are twice the corresponding monthly average limit values given in the table.

4. A monitoring procedure must be instituted to check whether the discharges comply with the emission standards which have been fixed in accordance with the limit values laid down in this Table.

Table XLVIII (cont.)

This procedure must provide for the taking and analysis of samples and for measurement of the flow of the discharge and, where appropriate, the quantity of mercury handled.

Should the quantity of mercury handled be impossible to determine, the monitoring procedure may be based on the quantity of mercury that may be used in the light of the production capacity on which the authorization was based.

5. A sample representative of the discharge over a period of 24 hours will be taken. The quantity of mercury discharged over a month must be calculated on the basis of the daily quantities of mercury discharged.

However, a simplified monitoring procedure may be instituted in the case of industrial plants which do not discharge more than 7.5 kilograms of mercury per annum.

Quality Objectives

For those Member States which apply the exception referred to in Article 6 (3) of Directive 76/464/EEC, the emission standards which Member States must establish and ensure are applied, pursuant to Article 5 of that Directive, will be fixed so that the appropriate quality objective or objectives from among those listed in sections 1, 2 and 3 of Annex II to Directive 82/176/EEC is or are complied with in the area affected by discharges of mercury.

The competent authority shall determine the area affected in each case and shall select from among the quality objectives listed in section 1 of Annex II to Directive 82/176/EEC the objective or objectives that it deems appropriate having regard to the intended use of the area affected, while taking account of the fact that the purpose of this Directive is to avoid or eliminate all pollution.

The numerical values of the quality objectives specified in 1.2., 1.3. and 1.4. of Annex II of Directive 82/176/EEC may, as an exception and where this is necessary for technical reasons, be multiplied by 1.5 until 1 July 1989, provided that the Commission has been notified beforehand.

10. Scientific rationale for establishing common control measures in the Mediterranean region

10.1 Scientific rationale for establishing intake restrictions and legal limits in seafood for the protection of human health

The equivalent long-term daily intake of mercury as methyl mercury associated with the earliest effects of mercury poisoning in the more sensitive group in the adult population, has been estimated to be 3-7 ug per kg body weight (WHO, 1976). This estimate has been based on data collected during the epidemics of methyl mercury poisoning in Japan (1953-60) and Iraq (1971-72). This long-term daily intake is associated with concentrations of methyl mercury in blood of 200-500 ug l⁻¹ and in hair of 50-125 mg kg⁻¹. The above daily intake, with a safety factor of 10, corresponds to a weekly intake of 126-294 ug methyl mercury for a 60 kg person (see also section 7.2). The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1972) established a Provisional Tolerable Weekly Intake for a 60 kg person of 300 ug total mercury out of which not more than 200 ug can be methyl mercury. These figures correspond to 5 and 3.3 ug per kg body weight. This PTWI has been reconfirmed (WHO, 1980) but with a restriction concerning pregnant and lactating women. The intake of these women should be lower since the brain in the growing foetus and children is very sensitive to methyl mercury.

As has already been explained in section 7.2, the mercury intake does not only depend on the concentration of mercury in seafood but also on the quantity of seafood consumed. As can be seen from Table XLIII, and assuming that 2/3 of the mercury in seafood is in the form of methyl mercury, a 60 kg person does not exceed the PTWI if he eats 3 meals a week (one meal = 150 g) of seafood containing about 0.7 mg kg⁻¹ mercury. Legal limits established in certain countries are based on similar calculations. Table XLV shows that these limits in Mediterranean countries generally lie between 0.4 and 1.0 mg kg⁻¹. These estimates are valid for long-term consumption and in addition contain a safety factor of 10. Therefore, effects are only to be expected if an intake of ten times the PTWI is exceeded for periods of ingestion lasting over months and years.

However, the application of legal limits does not solve all the problems. Simple calculations show that heavy consumers of fish and shellfish can still exceed the PTWI by as much as ten times even though the concentration in the fish does not exceed the legal limit. On the other hand a person who eats fish only once a week does not exceed the PTWI even if the mercury concentration in the fish is double that of the higher legal limit.

The above argument indicates that the imposition of maximum permissible legal levels of mercury in seafood does not adequately safeguard the health of heavy consumers whereas people eating low amounts of seafood are not in need of such legal limits. In addition the imposition of legal limits can have adverse affects on the fisheries industry and marketing. Another disadvantage is the high cost for the enforcement of this limit since a monitoring system has to be created. Also, it is almost impossible to enforce the measure for those with direct access to the resource eg. fishermen who constitute a high-risk group.

Table XXXIX (section 6.2) shows that the average consumption of fish and fishery products in the Mediterranean lies between 15 and 300 g live weight per capita and Table XVIII (section 3.5.5) that the mean mercury concentration in the vast majority of fishes is below 600 ug kg⁻¹ FW. This value is exceeded only in predatory fishes and in some polluted areas. Based

on the above data it can be considered that the major part of the population has an intake below the PTWI. In these circumstances there does not seem to be any hazard to the population at large and the legal imposition at regional level of an upper limit for mercury concentrations in edible marine organisms would not therefore appear necessary, although such upper limits could possibly be dictated by national or local circumstances.

However, limited population sectors in the Mediterranean area have an intake of methyl mercury through seafood which exceeds the PTWI. The on-going project on evaluation of methyl mercury in Mediterranean populations and related health hazards, currently operational in Greece, Italy and Yugoslavia has so far identified fishermen as having such a high intake, in some cases several times the PTWI, through excessive consumption of fish. Pregnant women also constitute a high-risk group. These groups are not sufficiently protected by normal legal limits on the mercury concentration in seafood in view of their abnormally high consumption, and require separate attention through other measures, involving dietary recommendations and protection through biological monitoring.

10.2 Scientific rationale for control measures to prevent risks to marine organisms and ecosystems

In order to reduce the level of a pollutant in sea water to a concentration that is not harmful to marine organisms and ecosystems, it is necessary to limit the release of pollutants into the marine environment both in quantity per unit time discharged and as concentration of the pollutant in the liquid effluent.

The concentration in the marine environment (environmental quality criterion) must be below that which will not cause significant harm ("minimum risk concentration").

The "minimum risk concentration" can be derived from the lowest effective concentration at which the most sensitive marine organism has shown an effect (section 5). Reducing the lowest effective concentration by a safety factor (usually a factor of 5 to 10), one obtains an estimate of the "minimum risk concentration".

The application of a safety factor of 4 to the effective concentration of 20 ng Hg l⁻¹ of the most sensitive phytoplankton species tested (section 7.1) results in 5 ng Hg l⁻¹. This can therefore be taken as the "minimal risk concentration".

Although the sea water concentration of 10 ng Hg-T l⁻¹ (Table XLIV), may be considered a typical level for uncontaminated Mediterranean sea water this lower effective concentration is not contradictory because the total concentration of mercury in sea water will not be equal to the "bioeffective concentration". In fact, most of the mercury in sea water is not in a bioavailable form (see section 3.3 and 4.2); the "bioeffective concentration" of natural coastal sea water can be estimated to be less than 10% of the Hg-T, i. e. 1 ng Hg l⁻¹. Likewise, not all mercury discharged in wastes will be in a "bioeffective form", because a certain amount of mercury will react with components contained in the waste and in the marine environment and will, thus, not be "bioavailable".

Assuming that an effluent can be diluted, using jet diffusers employed in sewage disposal, by a factor of 10,000 in the mixing zone adjacent to the outfall of the pipeline, a maximum concentration of 50 ug Hg l⁻¹ in such effluent could be tolerated.

In order to avoid excessive amounts of mercury, even at low concentrations in effluents, being released into the marine environment, the total amount per unit time (usually a monthly average) to be discharged should also be limited. Such limits are normally linked to production or mercury processing capacity. In the case of the chlor-alkali electrolysis industries, it has been stated that the application of the best technical means available makes it possible to limit discharges of mercury from the site of a new industrial plant using the recycled brine process to less than 0.5 g/tonne of installed chlorine production capacity (EEC, 1982).

It should be pointed out that these limits would hold good only for discharges through pipelines supplied with diffusers or other appropriate devices which guarantee a dilution of 10,000. If the dilution is lower, appropriate reductions would have to be applied. Lagoons and semi-enclosed bays with limited exchange with the open sea cannot be chosen as release sites for new plants. In the case of existing plants, the turnover time of the water contained in the semi-enclosed water body receiving the discharge should be determined, and both the effluent concentration and amount of mercury discharged in such semi-enclosed water bodies reduced accordingly.

Since it is not possible to predict with sufficient precision the distribution of mercury and its chemical species in the marine environment, the effectiveness of the control measures must be checked. This is achieved by monitoring the effluent concentration and the concentration outside the mixing zone (500 m distance from the outfall of the pipeline) regularly. Further monitoring is required to establish the trend of Hg-T in the tissue of sessile or non-migratory biota which should not increase more than 50% above the background concentration. Since mercury increases with the size of the organism and different concentrations are found in different tissues of different biological species (see sections 3.5 and 4.2), the trend of the Hg-T concentration must be determined in the same tissue of specimens of the same species.

Since past experience on the release of mercury from chlor-alkali plants has shown that at a distance of about 20 km from the release point mercury concentrations in sediments and sessile biota return to background (section 3.9), multiple mercury releases into the same marine environment within a range of 10 km must be considered in the total amounts to be released per unit time.

Studies on the reduction of mercury concentrations in an area heavily polluted by mercury wastes from a chlor-alkali plant (section 3.9) have shown that a marked reduction in the amounts of mercury released will only reestablish background concentrations in sediments and biota after several years because the heavily polluted sediment will release mercury only slowly. Monitoring for checking compliance with limitations on mercury discharges by existing plants should result in a trend of decreasing mercury concentrations in sediments and biota. From the limited data available, it may be estimated that the half-time of the concentration of mercury in sediments and biota should be about 5 years. This means that the mercury concentration in wastes released by an existing plant into the adjacent environment with the procedure as specified above should result in a decrease to half the mercury concentration in sediments and biota every 5 years until levels are reached which do not exceed background levels by more than 50%.

Special attention must be paid to the food habits of fishermen and their families which obtain all or large amounts of their seafood from heavily contaminated areas. Surveys to identify these consumers must be carried out in order to guarantee that they do not exceed the PTWI considerably. Limiting fishing activities in such areas could be considered until near background levels have been reached, unless the necessary degree of protection can be guaranteed by other measures.

11. REFERENCES

11.1 References cited

- Aboul-Dahab, O., Y. Halim and O. El-Rayis (1986), Mercury species in coastal marine organisms from different trophic levels west of Alexandria. In: FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Seian, 27-31 August 1984), FAO Fish.Rep. 325 (suppl.):1-7
- Agence de Bassin Rhone Méditerranée Corse (1983), Annuaire de la qualité des rivières et canaux. Resultats des campagnes 1981, 1982, 1983.
- Akagi, H., D. R. Miller and A. Kudo (1977), Photochemical transformation of mercury. In: Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems. Final report. Ottawa river Project, Univ. Ottawa. National Res. Council Canada
- Alpha, M., C. Caristi, G. Cimino and M. Zino (1982), Heavy metals in Ionian and Tyrrhenian waters from a section of the Sicilian coast. Mar.Pollut.Bull., 13:399-400
- Ambroggi, R. P. (1977), Freshwater resources of the Mediterranean basin. Ambio, 6:371-373
- Amiel, A. J. and J. Navrot (1976), Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. Mar.Pollut.Bull., 9:10-14
- Andren, A. W. and R. C. Harriss (1975), Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. Geochim.Cosmochim.Acta, 39:1253-1257
- Angela, G., R. Donazzolo, O. Hilke Merlin, L. Menegazzo-Vitturi, A. A. Orio, B. Pavoni, G. Prion and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparisons on their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412
- Anonymous (1971), Working party on the monitoring of foodstuffs for mercury and other heavy metals. Survey of mercury in food. London: Her Majesty's Stationary Office.
- Arnold, M., A. Seghaier, D. Martin, P. Buat-Menard et R. Chesselet (1983), Geochimie de l'aerosol marin au-dessus de la Méditerranée occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):27-37
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J. L. Monod and J. Tatossian (1981), Pollutants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission Biomedé I). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432
- Arnoux, A., H. Chamley, D. Bellan-Santini, J. Tatossian et C. Diana (1983a), Etude minéralogique et chimique des sédiments profonds de la Méditerranée Occidentale (Mission BIOMEDE II). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):385-394
- Arnoux, A., J. Tatossian and C. Diana (1983b), Bilan de la pollution mercurielle totale dans les sédiments en bordure et au large de la région Marseillaise. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):359-365

- Astier-Dumas, M. and G. Cumont (1975), Consommation hebdomadaire de poisson et teneur du sang et des cheveux en mercure en France. Ann.Hyg.L.Fr.-Med.et Nut. 11:135-139
- Aston, S. R. and S. W. Fowler (1985), Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination. Sci.Total Environ., 43:13-26
- Aston, S. R., S. W. Fowler and N. Whitehead (1986), Mercury biogeochemistry in the Mediterranean marine environment; an assessment of contamination. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean (Siena 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):8-20
- Australian Working Group (1980), Working group on mercury in fish. Report on Mercury in fish and fish products. Canberra: Australian Govt. Publ. Service
- Aydogdu, T., T. I. Balkas, F. Bingel, I. Salihoglu and S. Tugrul (1983), Mercury in some fish of the North Levantine (Eastern Mediterranean). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):261-269
- Bacci, E., G. Angotzi, A. Bralia, L. Lampariello and E. Zanette (1976), Etude sur une population humaine exposee au méthylmercure par la consommation de poison. Rev.Int.Oceanogr.Med., 41/42:127-141
- Bacci, E., F. Baldi, R. Bargagli and C. Gaggi (1986), Recovery trends in a mercury polluted marine area. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 Aug. 1984. FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):20-28
- Baker, C. W. (1977), Mercury in surface waters of seas around the United Kingdom. Nature, (Lond.) 270:230-232
- Bakir, F., S.F. Damlougi, L. Amin-Zaki, M. Murtadha, A. Khalidi, N.Y. Al-Rawi, S. Tikriti, H.I. Dhahir, T.W. Clarkson, J.C. Smith, R.A. Doherty (1973), Methyl mercury poisoning in Iraq. Science, (Wash.) 181:230-241
- Baldi, F. (1986), The biogeochemical cycle of mercury in the Tyrrhenian Sea. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 Aug. 1984. FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):29-43
- Baldi, F. and R. Bargagli (1982), Chemical leaching and specific surface area measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. Mar.Environ.Res., 6:69-82
- Baldi, F. and R. Bargagli (1984), Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. Sci.Total Environ., 37:1-12
- Baldi, F., A. Renzoni and M. Bernhard (1979a), Mercury concentrations in pelagic fishes (anchovy, mackerel and sardine) from the Italian coast and Strait of Gibraltar. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):251-254
- Baldi, F., R. Bargagli and A. Renzoni (1979b), The distribution of mercury in the surficial sediments of the northern Tyrrhenian Sea. Mar.Pollut.Bull., 10:301-303

- 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
- Ballester, A., L. Cros and R. Ras (1978), Contenido en mercurio de algunos organismos marinos comerciales des Mediterraneo Catalan. Invest.Pesq. minograph 27 p.
- Barghigiani, C., R. Ferrara, A. Seritti, A. Petrosino, A. Masoni and E. Morelli (1981), Determination of reactive, total and particulate mercury in the coastal waters of Tuscany (Italy) by atomic fluorescence spectrometry. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):127-130
- Barkey, T., B. H. Olson and R. R. Colwell (1979), Heavy metal transformation mediated by estuarine bacteria. In: Intern. Conf. Management Control Heavy Metals Environment, pp.356-364
- Ben-Bassat, D. and A. M. Mayer (1975), Volatilization of mercury by algae. Physiol.Plant. 33:128-132
- Benes, P. and B. Havlik (1979), Speciation of mercury in natural waters. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier North-Holland, pp.175-202
- Berdicevsky, I., H. Sjhoyerman and S. Yannai (1979), Formation of methyl mercury in the marine sediments under in vitro conditions. Environ.Res., 20:325-34
- Berlin, M. (1963), On estimating threshold limits for mercury in biological material. Acta.Med.Scand. 173, Suppl. 396 (dissertation)
- Bernardi, S., F. Costa, S. Vazzoler, R. Cecchi, G. Ghermandi and G. Magnoni (1983), Transfer of fresh water and pollutants into the lagoon of Venice. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):73-78
- Bernhard, M., P. Cagnetti, A. Nassogne, C. Peroni, A. Piro and A. Zattera (1972), Radioecological investigations in the Gulf of Taranto. 2. Preliminary estimation of the receptivity for low level radioactive wastes of the site in the Gulf of Taranto. In: Proc. Symp. Radiology applied to the protection of man and his environment. Rome: CNEN Rep. EUR 4800d-f-i-e, pp.347-380
- Bernhard, M. (1973), Influence of pore size of plankton nets and towing speed on the sampling performance of two high-speed samplers (Delfino I and II) and its consequences for the assessment of plankton populations. Mar.Biol., 20:109-136
- Bernhard, M. (1985), Mercury accumulation in a pelagic foodchain. In: Matertell, A. E. and Irgolic, K. J. (Eds.) Environmental Inorganic Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie, pp.349-358
- Bernhard, M. and A. Renzoni (1977), Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural or anthropogenic origin. Thalassia Jugoslavica, 13:265-300
- Betz, M. (1977), Investigations on the simultaneous uptake and release of mercury by Dunaliella tertiolecta. Mar.Biol., 41:89-97

- Bijleveld, M. F. I. J., P. Goedlin and J. Mayol (1979), Persistent pollutants in Audouin Gull (Larus audouinii) in the Western Mediterranean. A case-study with wide implications? Environ.Conserv. 6:139-142
- Billen, G., C. Joiris and R. Wollast (1974), A bacterial methyl mercury-mineralizing activity in river sediments. Water Res., 8:219-225
- Bisogni, J. J. (1979), Kinetics of methylmercury formation and decomposition in aquatic environments. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North-Holland., pp.211-230
- Blair, W., W. P. Iverson and F. E. Brinckman (1974), Application of a gas chromatograph - atomic absorption detection system to survey mercury transformations by microorganisms in Chesapeake Bay. Chemosphere, 4:167-174
- Bloom, N. and E. A. Crecelius (1983), Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. Mar.Chem., 14:49-59
- Bothner, M. H., R. A. Jahnke, J. L. Peterson and R. Carpenter (1980), Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. Geochim.Cosmochim.Acta, 44:273-285
- Braman, R. S. and D. L. Johnson (1974), Selective absorption tubes and emission technique for the determination of ambient forms of mercury in air. Environ.Sci.Technol., 8:996-1003
- Breder, R. and R. Flucht (1984), Mercury levels in the atmosphere of various regions and locations in Italy. Sci.Total Environ., 40:231-244
- Breder, R., R. Flucht, R. Ferrara, C. Barghigiani and A. Seritti (1983), Mercury levels in the air of a Mediterranean area. In: Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment. Brussels: CEC, pp.151-154
- Breder, R., H. W. Nuernberg and M. Stoeppler (1981), Toxic trace metal levels in water and sediments from the estuaries of the Southern Ligurian and Northern Tyrrhenian coasts: a comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):285-292
- Brondi, M., R. Gragnani, C. Mignuzzi and C. Orlando, Trace element distribution in the Gulf of Taranto. Zn, Cu, Pb, Cr, V, Mo, Hg, Mn, Fe, U, 226-Ra and 210-Po in waters and in particulate of the coastal seawater and the most important rivers. Mar.Chem., (in press).
- Bruiland, K. W. (1983), Trace elements in seawater. In: J. P. Riley and R. Chester (Eds.) Chemical Oceanography. London: Acad. Press., 8:157-221
- Buat-Menard, P. (1983), Particle geochemistry in the atmosphere and oceans. In: P.S. Liss and W. G. N. Slinn (Eds.) Air-sea exchange of gases and particles. Reidel Publ. Comp., pp.455-532
- Buat-Menard, P. and M. Arnold (1978), The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano. Geophys.Res.Lett. 5:245-248
- Buat-Menard, P., M. Arnold, D. Baron, H. Benard and R. Chesselet (1981), Particulate trace metal chemistry in the open and the Western Mediterranean: A comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):1003-1009

- Buffoni, G., M. Bernhard and A. Renzoni (1982), Mercury in Mediterranean tuna. Why is their level higher than in Atlantic tuna A model. Thalassia Jugosl., 18:231-243
- Callaghan, P and J. S. Weis (1983), Methylmercury effects on regeneration and ecdysis in fiddler crabs (Uca pugilator, U. pugnax) after short-term and chronic pre-exposure. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 12:707-714
- Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti and G. Zanicchi (1983), Element en traces dans le chair des Langoustines (Nephrops norvegicus). pechees dans le golfe de Genes. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 6(1982):277-282
- Capelli, R., V. Minganti and M. Bernhard, Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium, and zinc in Sarda sarda from the Gulf of Genoa. Sci. Total Environ., (in press).
- Capone, W., M. Cottiglia, C. Mascia and M. Porcu, Biogeochemical cycle of mercury in a polluted coastal lagoon. Thalassia Jugosl., (in press)
- Caracciolo, S., A. Perna and C. Di Silvestro (1972), Ricerche sul contenuto in mercurio totale di pesci e di altri prodotti della pesca catturati alla foce del fiume Pescara e nel mare antistante Pescara. Quaderni Merceologia, 11:1-11
- Choi, B.H., L.W. Capham, L. Amin-Zaki and T. Saleem (1978), Abnormal neuronal migraton, deranged cerebral cortical organization and diffuse white matter astrocytosis of human foetal brain. A major effect of methyl mercury exposure in utero. J. Neuropathol. Exp. Neurol., 37:719-733
- Cigna-Rossi, L., G.R. Clement and G. Santarossi (1967), Mercury and selenium in a defined area and in its population. Arch. Environ. Health., 31:160-165
- Ciusa, W., M. Giaccio, F. di Donato and L. Lucianetti (1973), Il contenuto in rame, zinco, cadmium, mercurio e piombo di alcune specie ittiche del Mar Tirreno. Quaderni Merceologia, 12:33-48
- Clarkson, T.W., R. Hamada and I. Amin-Zaki (1984), Mercury. In: Changing metal cycles and human health. Dahlem Workshop Rep. Life Sc. Res. Rep. no. 28. Berlin: Springer-Verlag. pp.285-310
- Cohen, M. (1974), Recent survey of mercury and cadmium in food in the United Kingdom. Proc. Intern. Symp. Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium. Luxembourg: Comm. European Communities (EUR-5075) pp.543-570
- Compeau, G. and R. Bartha (1984), Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions. Appl. Environ. Microbiol., 48:1203-1207
- Contu, A., G. Sarritzu and M. Schintu (1985), The application of different analytical extraction methods in the study of sediments in a polluted lagoon. Journ. Etud. Pollut. Mar. Mediterranee CIESM, 7(1984):285-289
- Copin-Montegut, G., P. Courau and E. Nicolas (1985), Distribution et transferts d'elements traces en Mediterranee occidentale. Nouveaux resultats Phycomed. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 7(1984):111-117

- Copin-Montegut, G., Ph. Courau and F. Laumond (1986), Occurrence of mercury in the atmosphere and waters of the Mediterranean. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 August 1984) FAO Fish.Rep. 325 (suppl.):51-57
- Cottiglia, M., C. Mascia, M. Porcu, L. Spaneda and M. Tagliasacchi-Masala (1984), Indagine sperimentale sul trasferimento del mercurio dai sedimenti a reti trofiche lagunari. Inquinamento, 9:45-50
- Cottiglia, M., S. Focardi, C. Fossi, C. Leonzio and A. Renzoni, Contaminants in tissues of water-birds wintering in three Italian Lagoons. First Conf. on birds wintering in the Mediterranean Region. (Aulla, Febr. 1983) (in press)
- Cottiglia, M., C. Mascia, M. Porcu and L. Spaneda (1985), Distribution and dynamics of mercury in organisms of Posidonia oceanica beds. Ann.Ist.Mus.Zool.Napoli, 26: (in press)
- Cros Miguel, L. and J. Garcia Rey (1980), Contenido en mercurio de los sedimentos marinos cercanos a la desembocadura del rio Besos y de un colector de aguas residuales de Barcelona. Inv.Pesq., 44:331-336
- Cumont, G., C. Viallex, H. Lelievre and P. Bobenrieth (1972), Contamination des poissons de mer par le mercure. Rev.Int.Oceanogr.Med., 28:25-127
- Cunningham, P. A. and D. S. Grosch (1978), A comparative study of the effects of mercuric chloride and methyl mercury chloride on reproductive performance in the brine shrimp Artemia salina. Environ.Pollut., 15:83-99
- Cunningham, P. A. and M. R. Tripp (1975), Factors affecting the accumulation and removal of mercury from tissues of the American oyster Crassostrea virginica. Mar.Biol., 31:311-319
- Dall'Aglio, M. (1974), Geochimica e gestione dell'ambiente Notiziario CNEN (Rome), 20(7):31-42
- Dalziel, J. A. and P. A. Yeats (1985), Reactive mercury in the Central North Atlantic Ocean. Mar.Chem., 15:357-361
- Davies, A. G. (1976), An assessment of the basis of mercury tolerance in Dunaliella tertiolecta. J.Mar.Biol.Ass.UK, 56:39- 57
- Davies, A. G. (1978), Pollution studies with marine plankton Part. II. Heavy metals. Adv.Mar.Biol., 15:381-508
- De Coursey, P. J. and W. B. Vernberg (1972), Effects of mercury on survival, metabolism and behavior of larval Uca Pugilator. Oikos, 23:241-252
- De Simone, R. E. (1972), Methylation of mercury by common nuclear magnetic resonance compounds. Chem.Common., 13:780-781
- Demir, N. (1965), Synopsis of biological data of anchovy Engraulis encrasicolus (Linnaeus) 1758 (Mediterranean and adjacent seas). FAO Fisheries Synopsis No. 26 (Revision 1) F1b/S26 (Rev. 1) SAST-Anchovy - 1,21(6),002,01 Rome: FAO

- Doi, R. and J. Ui (1975), The distribution of mercury in fish and its form of occurrence In: P.A. Krenkel (Ed.) Heavy metals in the aquatic environment Pergamon Press, Oxford, pp.197-222
- Donazzolo, R., O. Hilke Merlin, L. Menegazzo-Vitturi, A. A. Orio, G. Prion and G. Semenzato (1984), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the Northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15:93-101
- Eganhouse, R. P. and D. R. Young (1978), Total and organic mercury in benthic organisms near a major submarine wastewater outfall system. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 19:758-766
- Egawa, H., T. Kuroda and N. Shiraishi (1982), Determination of the trace amount of "methyl mercury" in sea water using chelating resins. Nippon Kagaku Kaishi, 4:685-691
- Ehrlich, H. L. (1978), How microbes cope with heavy metals, arsenic and antimony in their environment. In: D. S. Kushner (Ed.) Microbial life in extreme environments. London: Acad. Press., pp.381-408
- Ehrlich, H. L. (1981), Geomicrobiology. New York Marcel Dekker.
- El-Rayis, O., Y. Halim and O. Aboul-Dahab (1986), Total mercury in the coastal marine ecosystem west of Alexandria. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):58-73
- El-Sayed, M. Kh. and Y. Halim (1979), Survey of the trace metal pollution in the sediments from the Alexandria region, Egypt: I. Mercury. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):187-191
- El-Sokkary, I. H. (1981), Mercury accumulation in fish from Mediterranean coastal area of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):493-496
- Establier, R. (1972), Concentration de mercurio en los tejidos de algunos peces, moluscos y crustaceos del golfo de Cadiz y calderos de la costa africana. Invest.Pesq., 36:355-364
- Establier, R. (1973), Nueva aportacion sobre contenido en mercurio de peces, moluscos y crustaceos del gulfo de Cadiz y caladero de la costa africana. Invest.Pesq., 37:107-114
- FAO (1983), Yearbook of fishery statistics. Vol. 57. Rome: FAO
- FAO/UNEP (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation of the joint coordination project of pollution in the Mediterranean. FAO: Rome, 42 p.
- FAO/WHO (1972), Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium. Sixteenth Report of the Joint FAO/WHO Collaborating Committee Food Contamination Monitoring. National Food Administration, Uppsala.
- Ferrara, R., A. Petrosino, E. Maserto, A. Seritti and C. Barghigiani (1982), The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part II. Mercury in the atmosphere, aerosol and in rain water of a Northern Tyrrhenian area. Environ.Tech.Letters., 3:449-456

- Ferrara, R., A. Seritti, C. Barghigiani and A. Petrosino (1986), Mercury levels in the dissolved and particulate fractions of the Tyrrhenian Sea. Mar.Chem., 18:227-232
- Ferrara, R., A. Seritti, C. Barghigiani, M. Torti, A. Petrosino and R. Breder, Distribution and environmental significance of mercury near a Mediterranean geochemical anomaly. In: 2nd Intern. Symp. Environ. Pollut. and its impact on life in the Mediterranean region. Iraklion, Crete, Greece, (Sept. 1983) (in press).
- Fischer, W. (Ed.) (1973), FAO species identification sheets for fishery purposes. Mediterranean and Black Sea (fishing area 37). Rome: FAO
- Fisher, N. S., M. Bohe and J-L. Teyssie (1984), Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag and Hg in four marine phytoplankters. Mar.Ecol.Prog.Ser., 18:201-213
- Fitzgerald, W. F. (1975), Mercury analyses in seawater using cold-trap pre-concentration and gas phase detection. Adv.Chem.Ser., 147:99-109
- Fitzgerald, W. F., G. A. Gill and A. D. Hewitt (1983), Air-sea exchange of mercury In: Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, k. W., Burton, J. D. and Goldberg, E. D. (Eds.) Trace elements in sea water. New York: Plenum Press, pp.297-315
- Flatau, G. N., P. Revillon, M. Aubert, J. Aubert and R. Clement (1983), Repartition du mercure, cadmium, plomb et cuivre dans les sediments superficiels de la baie de Nice (France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):373-376
- Fowler, S. W. (1985a), Monitoring of the content of metallic trace elements in pelagic organisms in open regions of the Mediterranean Sea. In: Kompleksn. Global'ny Monit. Mirovoga Okeana, Tr. Mezhdunar, Simp. 1st. vol. 2:347-68 (Proc. Environmental Monitoring Assessment) Leningrad: Gidrometeoizdat Publisher.
- Fowler, S. W. (1985b), Assessing pollution in the Mediterranean Sea. In: H. W. Nuernberg (Ed.) Pollutants and their ecotoxicological significance. London: Wiley., pp.269-287
- Fowler, S. W. and G. Benayoun (1977), Accumulation and distribution of selenium in mussel and shrimp tissues. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 16:339-346
- Fowler, S. W., M. Heyraud and J. La Rosa (1976), The cycling of mercury in shrimp and mussels. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity, Monaco. 1976 Report. Vienna: IAEA Tech. Doc. IAEA - 187:11-20
- Fowler, S. W., M. Heyraud and J. La Rosa (1978), Factors affecting methyl and inorganic mercury dynamics in mussels and shrimps. Mar.Biol., 46:267-276
- Fowler, S. W., B. Oregioni and J. La Rosa (1976), Trace metals in pelagic organisms from the Mediterranean Sea. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity. Annual Rep. 1976 IAEA-187. Vienna: IAEA., pp.110-121

- Freeman, H. C., G. Shum, J.F. Uthe (1978), The selenium content in swordfish (Xiphias gladius) in relation to total mercury content. J.Environ.Sci.Health., 13A:235-240
- Fujita, M. and K. Iwashima (1981), Estimation of organic and total mercury in seawater around the Japanese Archipelago. Environ Sci.Technol., 15:929-933
- Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean sea water. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity. Annual Rep. 1976 IAEA-187. Vienna: IAEA., pp.122-132
- Fukai, R., B. Oregioni and D. Vas (1978), Interlaboratory comparability of measurements of trace elements in marine organisms: results of intercalibration exercise on oyster homogenate. Oceanol.Acta., 1:391-396
- Furukawa, K., T. Suzuki and K. Tonomura (1969), Decomposition of organic mercurials by mercury-resistant bacteria. Agric.Biol.Chem., 33:128-130
- Fytianos, K. and G. S. Vasilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea-water and sediments from the northern Aegean Sea, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):151-155.
- Gerstner, H. B. and J.E. Huff (1977), Selected case histories and epidemiological examples of human mercury poisoning. Clin.Toxicol., 11:131-150
- GESAMP (1987), Review of potentially harmful substances: Arsenic, Mercury, selenium and organosilicons. Geneva: WHO (in press).
- Gill, G. A. and W. F. Fitzgerald (1985), Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. Deep-Sea Res., 32:287-297
- Gillespie, D. C. and D. P. Scott (1971), Mobilization of mercury sulphide from sediment into fish under aerobic conditions. J.Fish.Res.Bd.Canada, 28:1807-1808
- Glooschenko, W. A. (1969), Accumulation of 203-Hg by the marine diatom Chaetoceros costatum. J. Phycol., 5:224-226
- Green, F. A., J. W. Anderson, S. R. Petrocelli, B. J. Presley, and R. Sims (1976), Some effects of mercury on the survival, respiration and growth of post larval white shrimps. Mar.Biol., 37:75-81
- Grice, D. D. and D. W. Menzel (1978), Controlled ecosystem pollution experiment: Effect of mercury on enclosed water columns. VIII. Summary of results. Mar.Science Comm., 4:23-31
- Grimanis, A. P., M. Vassilaki-Grimanis and C. B. Griggs (1977), Pollution studies in sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece. Radioanal.Chem., 27:761-769
- Grimanis, A. P., D. Zafiroopoulos, C. Papadopoulou and M. Vassilali-Grimanis (1981), Trace elements in the flesh of different fish species from three Gulfs of Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412

- Halim, Y., O. Aboul-Dahab and O. El-Rayis (1986), Chemical forms of mercury in flesh, gills and liver from fish species of different habits from two localities west of Alexandria. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-30 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl.):99-103
- Hamdy, M. K. and O. R. Noyes (1975), Formation of methylmercury by bacteria. Appl.Microbiol., 30:424-432
- Harada, M., T. Fujino, K. Kabashima (1977), A study of methyl mercury concentration in the umbilical cords of the inhabitants born in the Minamata area. Brain and Development, 9:79-84 (in Japanese).
- Haxton, J., D. G. Lindsay, J. S. Hislop, L. Salmon, E. J. Dixon, W. H. Evans, J. R. Reid, C. J. Hewitt and D. F. Jeffries (1979), Duplicate diet study on fishing communities on the United Kingdom: Mercury exposure in a "critical group". Environ.Res., 18:351-368
- Hayashi, K., S. Kawai, T. Ohno and Y. Maki (1979), Photoalkylation of inorganic mercury in the presence of amino acids. II. Yakugaku Zasshi, 99:1250-1253
- Holderness, J., M. G. Fenwick and D. L. Lynch (1975), The effect of methyl mercury on the growth of the green alga, Coelstrum microporum Naeg. strain 280. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 13:348-350
- Hornung, H. (1986), Assessment of mercury pollution in coastal marine sediments and in benthic organisms. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting of the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 August 1984) FAO Fish.Rep., 325 (Suppl.):104-110
- Hornung, H., O. H. Oren (1980/81), Heavy metals in Donax trunculus L. (Bivalvia) in Haifa Bay, Mediterranean (Israel). Mar.Environ.Res., 4:195-201
- Hornung, H., B. S. Krumholz and Y. Cohen (1984), Mercury pollution in sediments, benthic animals, fishes and sediments in Haifa Bay, Israel. Mar.Environ.Res., 12:191-208
- Huckabee, J.W., J. W. Elwood and S. G. Hildebrand (1979), Accumulation of mercury in freshwater biota In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment Elsevier:North-Holland, Amsterdam, pp.277-302
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):171-175
- IAEA (1978), Trace element measurements on sea plant (SP-M-1) and copepod (MA-A-1) (Supplement). Progr. Rep. no. 19 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- IAEA (1980), Trace element measurements on fish-flesh sample (MA-A-2) (Supplement). Progr. Rep. no. 20 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).

- IAEA (1985), Intercalibration of analytical methods on marine environmental samples. Trace element measurements on mussel homogenate (MA-M-2/TM). Monaco: IAEA Report no. 26 (IAEA/R1/126)
- ICES (1974), Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its Effects on Living Resources and their Exploitation. ICES Coop.Res.Rep.No.39
- ICES (1977a), The ICES Coordinated Monitoring Programme in the North Sea, 1974. ICES Coop.Res.Rep.No.58
- ICES (1977b), A Baseline Study of the Level of Contaminating Substances in Living Resources of the North Atlantic. ICES Coop.Res.Rep.No.69
- ICES (1977c), The ICES Coordinated Monitoring Programme, 1975 and 1976. ICES Coop.Res.Rep.No.72
- ICES (1980), Extension to the Baseline Study of Contaminant Levels in Living Resources of the North Atlantic. ICES Coop.Res.Rep.No.95
- Jackim, E., J. M. Hamlin and S. Sonis (1970), Effects of metal poisoning of five liver enzymes in the killifish (Fundulus heteroclitus) J.Fish.Res.Board Canada., 27:383-390
- Jonas, R. B., C. C. Gilmour, D. L. Stoner, M. M. Weir and J. M. Tuttle (1984), Comparison of methods to measure acute metal and organometal toxicity to natural aquatic microbiological communities. Appl.Environ.Microbiol., 47:1005-1011
- Kershaw, T. G., T. W. Clarkson and P. H. Dahir (1980), The relationship between blood levels and dose of methyl mercury in man. Arch.Environ.Health, 35:28-36
- Klaunig, E., S. Koepp and M. McCormick (1975), Acute toxicity of a native mummichog population (Fundulus heteroclitus) to mercury. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 14:534-537
- Knauer, G. A. and J. H. Martin (1972), Mercury in a marine pelagic food chain Limn.Oceanogr., 17:868-876
- Kniper, J., U. H. Brockmann, H. Van Het Groenewoud, G. Hoornsman and P. Roele (1983), Effects of mercury on enclosed plankton communities in the Rosfjord during POSER. Mar.Ecol.Prog.Ser., 14:93-105
- Koeman, J. H., W. H. M. Peeters and C. Hn. M. Kaudstaal (1975), Mercury-selenium correlations in marine animals. Nature, (Lond.), 245:385-386
- Kosta, L., A.R. Byrne and V. Zelenko (1975), Correlation between selenium and mercury in man following exposure to inorganic mercury. Nature, (Lond.), 254:238-239
- Kosta, L., V. Ravnik, A. R. Byrne, J. Stirn, M. Dermelj and P. Stegnar (1978), Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis J.Radioanal.Chem, 44:317-332

- Leonzio, C., S. Focardi and E. Bacchi (1982), Complementary accumulation of selenium and mercury in fish muscle. Sci.Total Environ., 24:249-254
- Leonzio, C., S. Focardi, C. Fossi and A. Renzoni (1986), Sea-birds as indicators of mercury pollution in the Mediterranean. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):116-121
- Lindqvist, O., A. Jerneloef, K. Johansson and H. Rodhe (1984), Mercury in the Swedish Environment. Global and local sources. National Swedish Environment Protection Board Report.
- Magos, L., G. C. Peristianis and R. T. Snowden (1978), Postexposure preventive treatment of methyl mercury intoxication in rats with dimercapto succinic acid. Toxicol.Appl.Pharmacol., 45:463-475
- Majori, L. G. Nedoclan and G. B. Modonutti (1967), Inquinamento da mercurio nell'Alto Adriatico. Acqua + Aria, 3:164-172
- March, B., R. Soong, E. Bilinski and R.E.E. Jonas (1974), Effects on chickens of chronic exposure to mercury at low levels through dietary fish meal. Poult.Sci., 53:2175-2181
- Marsh, D. O., G.J. Myers, T. W. Clarkson, L. Amin-Zaki, S. Tikriti and M. A. Majeed (1980), Foetal methyl mercury poisoning: Clinical and toxicological data on 29 cases. Ann.Neurol. 7:348-353
- Martin, M. J., C. A. Piltz and D. J. Reich (1975), Studies on Mytilus edulis communities in Alamitos Bay, California: V. The effects of heavy metals on byssal thread production. Veliger, 18:183-188
- Martoja, R. and D. Viale (1977), Accumulation de granules de selenium mercurique dans le foie d'Odontocetes (Mammiferes, Cetaces): un mecanisme possible de detoxication du methylmercure par le selenium. C.R.Acad.Sc.Paris. t:2 Serie D., 285:109-112
- Mather, F. J. (1974), The bluefin tuna situation. In: 16-th Annual Intern. Game Fish Res. Conf. (Oct. 1973, New Orleans), pp.93-120
- Matheson, D. H. (1979), Mercury in the atmosphere and in precipitation. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier North-Holland, pp.113-230
- Mauchline, J. (1980), The biology of euphausiids. Adv.Mar.Biol., 18:373-623
- McCarty, J. R., W. W. Vaughn, R. E. Learned and J. L. Mueschke (1969), Mercury in soil, gas and air - a potential tool in mineral exploration. Washington, D. C.: US Geol. Surv. Circ. 609.
- McClurg, T. P. (1984), Effects of fluoride, cadmium and mercury on the estuarian prawn Penaeus indicus. Water S.A., 10:40-45
- Melchiorri, A., A. Grella, T. La Noce and M. Pettine (1983), I metalli pesanti. In: L'esperimento Tevere. Influenza di un fiume sull'ecosistema marino prospiciente la sua foce. Quaderni IRSA (CNR) No. 66

- Miettinen, J. K., M. Heyraud and S. Keckes (1970), Mercury as a hydrophobic pollutant. II. Biological half-time of methyl mercury in four Mediterranean species: a fish, a crab and two molluscs. In: M. Ruiivo (Ed.) Marine pollution and sea life, London: Fishing News (Books), pp.295-298
- Miettinen, J. K. (1973), Absorption and elimination of dietary mercury (Hg²⁺) and methyl mercury in man. In: Miller, M. W. and Clarkson, T. W. eds. Mercury, mercurials and mercaptans. Springfield, Ill., Charles C. Thomas Publ. Co., pp.223-243
- Mikac, N., M. Picer, P. Stegnar and M. Tusek-Znidaric (1985), Mercury distribution in a polluted marine area, ration of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. Water Res., 19:1387-1392.
- Miller, D. R. and J. M. Buchanan (1979), Atmospheric transport of mercury: exposure commitment and uncertainty calculations. London: Monitoring and Assessment Res. Centre. Rep. No, 14. Univ. London.
- Miyake, Y. and Y. Suzuki (1983), The concentration and chemical forms of mercury in waters of the western North Pacific. Deep Sea Res., 30:615-627
- Mukherji, P. and D. R. Kester (1979), Mercury distribution in the Gulf Stream. Science, (Wash.), 204:66-67
- Nagase, H., Y. Ose, T. Sato and T. Ishikawa (1982), Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment. Sci.Total Environ., 24:133-142
- Najdek, M. and D. Bazulic (1986), Preliminary investigation on methylmercury content in bivalves of different size. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl):122-124
- Nauen, C., G. Tomassi and G. P. Santaroni (1980), Mercury levels in selected marine organisms from the Mediterranean. In: UNEP/FAO/WHO Meeting of experts on environmental quality criteria for mercury in Mediterranean seafood. Geneva: UNEP, UNEP/MED-Hg/6
- Nauen, C., G. Tomassi, G. P. Santaroni and N. Josupeit (1983), Results of the first pilot study on the chance of Italian seafood consumers exceeding their individual allowable daily mercury intake. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):571-583
- Nishimura, M., S. Konishi, K. Matsunaga, K. Nato and T. Kosuga (1983), Mercury concentration in the ocean. J.Oceanogr.Soc.Japan, 39:295-300
- Nriagu, J. O. (1979), Production and uses of mercury In: J. O. Nriagu, (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment Elsevier:North-Holland Amsterdam, pp.23-40
- Obiols, J. and L. Peiro (1981), Heavy metals in marine sediments from the delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-393

- Olafsson, J. (1983), Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg Trace metals in sea water. New York: Plenum Press, pp.475-485
- Olson, B. H. and N. C. Cooper (1976), Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercury chloride by San Francisco Bay sediments. Water Res., 10:113-116
- Olson, B. H., T. Barkay and R. R. Colwell (1979), The role of plasmids in mercury transformation by bacteria isolated from aquatic environment. Appl.Env.Microbiol., 38:478-485
- Paccagnella, B., L. Prati and A. Bigoni (1973), Studio epidemiologico sul mercurio nei pesci e la salute umana in un'isola Italiana del Mediterraneo. L'Igiene Moderna, 66:479-503
- Pan-Hou, H. S. K. and N. Imura (1981), Biotransformation of mercurials by intestinal microorganisms isolated from yellowfin tuna. Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol., 26:359-363
- Pan-Hou, H. S. K., M. Hosono and N. Imura (1980), Plasmid- controlled mercury biotransformation by Clostridium cochlearium. Appl.EnvIRON.Microbiol., 40:1007-11
- Papadopoulou, C. and G. D. Kaniaris (1976), Trace element distribution in seven mollusc species from Saronikos Gulf. Acta Adriatica 18:367-378
- Peiro, L., X. Tomas, J. Obiols and J. Ros (1983), Contenu en métaux lourds des sédiments de la côte de Catalogne: méthodologie et résultats. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):431-438
- Pentreath, R. J. (1976a), The accumulation of inorganic mercury from sea water by the plaice, Pleuronectes platessa L. J. exp. mar. Biol. Ecol., 25:103-120
- Pentreath, R. J. (1976b), The accumulation of organic mercury from sea water by the plaice, Pleuronectes platessa L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:121-132
- Pentreath, R. J. (1976c), The accumulation of mercury from food by the plaice, Pleuronectes platessa L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:51-65
- Pentreath, R. J. (1976d), The accumulation of mercury by the thornback ray, Raja clavata L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:131-140
- Perkins, E. J. (1979), The need for sublethal studies. Phil.Trans.R.Soc. Lond.B., 286:425-442
- Porcu, M. and M. L. Masala (1983), Ecologie trophique des crustacés et pollution par le mercure dans un étang saumâtre Méditerranéen (Stanta gilla, Sardaigne), Cahiers Biol.Mar., 24:159-175
- Preston, A., N. T. Mitchell and D. F. Jefferies (1974), Experience gained in applying the ICRP critical group concept to the assessment of public radiation exposure in the control of liquid radioactive waste disposal. In: Proc. Symp. IAEA. Portoroz. pp. 131-146, Vienna: IAEA-SM184/10

- Rapin, F., F. Fernex, P. Y. Favarger, J. P. Vernet and E. Van Dievcet (1979),
Repartition du mercure dans les sediments marins superficiels du plateau
continental de la Côte d'Azur (France, Mediterranee).
Rev.Int.Oceanogr.Med., 53/54:41-49
- Reeve, M. R., M. A. Walter, K. Darey and T. Iketa (1977), Evaluation of
potential indicators of sublethal toxic stress on marine zooplankton
(feeding, fecundity, respiration and excretion); controlled ecosystem
pollution experiment. Bull.Mar.Sci., 27:105-113
- Renzi, A. (1977), A case of mercury abatement along the Tuscan coast.
Journ.Etud.Pollut.CIESM, 3(1976):95-97
- Renzi, A. and F. Baldi (1973), Osservazioni sulla distribuzione di mercurio
nella fauna del Mar Ligure e del Mar Tirreno. Acqua and Aria, 8:597-602
- Renzi, A., E. Bacci and L. Falciari (1973), Mercury concentration in water,
sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast,
Rev.Int.Oceanogr.Med., (36/37):17-45
- Renzi, A., M. Bernhard, R. Sara and M. Stoeppler (1979), Comparison between
the Hg concentration of Thunnus thynnus from the Mediterranean and the
Atlantic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):255-260
- Renzi, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi and A. Mocci Demartis (1982),
Contaminants of resident and migratory birds of the Mediterranean Sea.
Thalassia Yugosl., 18:245-252
- Riolfatti, M. (1977), Ulteriori indagini epidemiologiche sulle concentrazioni
di mercurio nel pesce alimentare e nel sangue e capelli umani. L'Igiene
Moderna, 70:169-185
- Robertson, D. E., L. A. Rancitelli, J. C. Langford and R. W. Perkins (1972),
Battelle Northwest contribution to the IDOE base-line study. In: Workshop
on baseline studies of pollutants in marine environment Brookhaven Nat.
Lab. 24-26 May 1972, pp.231-274
- Robinson, J. B. and O. H. Tuovinen (1984), Mechanisms of microbial resistance
and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological,
biochemical and genetic analyses. Microbiol.Rev., 48:95-124
- Rodriguez-Roda, J. (1957), Crecimiento relativo del atun, Thunnus thynnus L.,
de Barbate (costa sutatlantica de Espana). Invest.Pesq., 9:33-64
- Ronald, K., S. V. Tessaro, J. F. Uthe, H. C. Freeman and R. Frank (1977),
Methylmercury poisoning in the harp seal (Pagophilus groenlandicus).
Sci.Total Environ., 8:1-11
- Rudd, J. W. M., A. Furutani and M. A. Turner (1980), Mercury methylation in
fish intestinal contents. Appl.Environ.Microbiol., 40:777-782
- Rupp, E. M., F. L. Miller and C. F. Baes (1980), Some results of recent
surveys of fish and shellfish consumption by age and region of U. S.
residents. Health Physics, 39:165-175

- Salihoglu, I. and S. Yemenicioglu (1986), Chemical and biochemical distribution of mercury in the North Levantine. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 August 1984). Fao Fish.Rep., 325 (Suppl.):140-149
- Sara, R. (1973), Sulla biologia dei toni (Thunnus thynnus L.), modelli di migrazione ed osservazioni sui meccanismi di migrazione e di comportamento. Boll.Pesca Piscic.Idrobiol., 217-243
- Sarritzu, G., A. Contu, M. Schintu and P. Mulas (1983), Les teneurs en mercure dans les sédiments de la lagune de Santa Gilla, Sardaigne, Italie. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):415-419
- Scaccini, A. (1965), Biologia e pesca del tonno nei marine Italiani. Ministero Marina Mercantile, Dir. Gen. Pesca Marittima. Memoria n. 12. Roma: Ministero Marina Mercantile.
- Schelenz, R. and J. F. Diehl (1973), Anwendung der neutronenaktivierungsanalyse zur Quecksilberbestimmung in Lebensmitteln. Z. Anal.Chem., 365:93-97
- Seiler, W., C. Everling and F. Slemr (1980), Global distribution of gaseous mercury in the troposphere. Pageoph., 118:964-974
- Sella, M. (1924), Migrazione, habitat del tonno (Thunnus thynnus, L.) studiati col metodo degli ami, con osservazioni sull'accrescimento, sul regime delle tonnare. Mem. 156 Com.Talass.Ital.
- Selli, R., M. Frignani, C. M. Rossi and R. Viviani (1973), The mercury content in the sediments from the Adriatic and Tyrrhenian. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):39-40
- Seritti, A., A. Petrosino, E. Morelli, R. Ferrara and C. Barghigiani (1982), The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part. I: Particulate and dissolved forms of mercury in the Northern Tyrrhenian Sea. Sci.Techn.Letters, 3:251-256
- Shani, G. and A. Haccoun (1976), Nuclear methods used to compare air pollution in a city and a pollution-free area. In: Measurement, detection and control of environmental pollutants. Vienna: IAEA Sti/Pub/432, 89-96
- Sharp, J. R. and J. M. Neff (1985), Age-dependent response differences of Fundulus heteroclitus embryos following chronic exposure to mercury. In: F. J. Vernberg, F. P. Thurberg, A. Calabrese and W. Vernberg (Eds.) Marine pollution and physiology: Recent advances. Univ. South Carolina Press., pp.281-308
- Shultz, C. D., D. Crear, J. E. Pearson, J. B. Rivers and J. W. Hylin (1976), Total and organic mercury in the Pacific blue marlin. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 15:230-234
- Sick, L. V. and H. L. Windom (1975), Effects of environmental levels of mercury and cadmium on rates of metal uptake and growth physiology of selected genera of marine phytoplankton. In: F. G. Howell, J. B. Gentry and M. H. Smith (Eds.) ERDA Symp. Ser. (CONF-740513), 239-249

- Silver, S. (1984), Bacterial transformations of and resistance to heavy metals. In: J. O. Nriagu (Ed.), Changing metal cycles and human health. Dahlem Workshop. Berlin: Springer-Verlag, pp.199-223.
- Slemr, F., W. Seiler and G. Schuster (1981), Latitudinal distribution of mercury over the Atlantic Ocean. J.Geophys.Res., 86:1159-1166
- Smith, M. A. (1983), The effect of heavy metals on the cytoplasmic fine structure of Skeletonema costatum (Baccillariophyta). Protoplasma, 116:14-23
- Sprangler, W. J., J. L. Spigarelli, J. M. Rose, R. S. Flippin and H. H. Miller (1973), Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples. Appl.Microbiol., 25:488-493
- Stegnar, P., L. Kosta, V. Ravnik, J. Stirn, A. R. Byrne and M. Dermelj (1979), Trace elements in mesopelagic and some coastal fish from the Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):235-236
- Stegnar, P., I. Vukadin, B. Smodis, A. Vaksell and A. Prosenec (1981), Trace elements in sediments and organisms from Kastela Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):595-600
- Stoeppler, M., M. Bernhard, F. Backhaus and E. Schulte (1979), Comparative studies on trace metal levels in marine biota. I. Mercury in marine organisms from Western Italian coast, the Strait of Gibraltar and the North Sea. Sci.Total Environ., 13:209-223
- Stromgren, T. (1980), Effect of lead, cadmium and mercury on the increase in length of 5 intertidal fucals. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 43:107-120
- Stromgren, T. (1982), Effect of heavy metals (Zn, Hg, Cu, Cd, Pb, Ni) on the length growth of Mytilus edulis. Mar.Biol., 72:69-72
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981), Aquatic Chemistry. New York: Wiley-Interscience
- Summers, A. O. and S. Silver (1978), Microbial transformations of metals. Ann.Rev.Microbiol., 32:637-672
- Suzuki, Y. and Y. Sugimura, Total and organic mercury in sea water in the Western North Pacific. In: Proc. intern. chem. Congr. Pacific Basin Soc. (Honolulu Dec. 16-21, 1984) (in press)
- Swedish Expert Group (1971), Methylmercury in fish. A toxicological - epidemiological appraisal of risks. Nord.Hyg.Tidskr.Suppl. 4., 65 p.
- Szprengler, T. (1975), Mercury content in animal feeds. Med.Weter, 31:155-157
- Tanaka, K., K. Fukaya, Y. Wada, S. Fukai and Y. Kanno (1978), Studies on photochemical alkylation of inorganic mercury in sewage. Eiseikagaku, 22:194-195
- Thibaud, Y. (1971), Teneur en mercure dans quelques poissons de consommation courants. Sci.Pêche, 209:1-10

- Thibaud, Y. (1986), The role of biochemical processes in the accumulation of mercury by marine organisms. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl):150-162
- Thibaud, Y. and R. Duguay (1973), Teneur en mercure chez les cétacés des côtes de France. Comité des Mammifères Marins. ICES C. M.. Copenhagen: ICES
- Thibaud, Y. and J. P. Gouygou (1979), Pollution par les métaux lourds en Méditerranée. Etude chez les poissons des mécanismes de contamination et de décontamination. Nantes: Rapport. Inst. Sci. Techn. Pêches Maritimes., no. 66
- Tiews, K. (1960), Bestimmung des Altersaufbaus des roten Thunfisches (Thunnus thynnus) in der Nordsee mit Hilfe des allometrischen Wachstums der Augenhöhle. Arch.Fishereiwiss., 11:12-17
- Topping, G. (1983), The analysis of trace metals in biological reference materials: a discussion of the results of the intercomparison studies conducted by the International Council for the Exploration of the Sea. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg. Trace Metals in Sea Water. New York: Plenum Press, pp.155-173
- Tsubaki, T. and K. Irukayama (1977), Minamata Disease: Methyl mercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan. Amsterdam, Elsevier Scientific Publ. Co.
- Tusek-Znidaric, M., P. Stegnar, V. Zelenko and A. Prosenč (1983), Preliminary study on the uptake and distribution of total mercury, methyl mercury and selenium in the internal organs of Mytilus galloprovincialis. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):829-833
- Tusnik, P. and R. Planinc (1986), Concentrations of trace metals (Hg, Cd) and its seasonal variations in Mytilus galloprovincialis from the Gulf of Trieste. Journ.Etud.Pollut.CIESM, Rapp. Proc. Verb. Reunions. Abstract L-III-3.
- Uchida, M., K. Hirakawa and T. Inoue (1961), Kumamoto Med. J. 14:181
- UNEP (1979), First meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols, Geneva, 5-10 February 1979.
- UNEP (1980a), Conference of Plenipotentiaries of the Coastal States of the Mediterranean Region for the protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based sources, Athens, 12-17 May, 1980.
- UNEP (1980b), UNEP/FAO/WHO Meeting of Experts on Environmental Quality Criteria for Mercury in Mediterranean seafood, Geneva, 3-8 November, 1980.
- UNEP (1980c), Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL). Part 1: Summary, Scientific Report for Febr. 1975 to June 1980. Geneva: UNEP
- UNEP (1981a), Mediterranean environmental quality criteria (UNEP/WG.62/6). Athens: UNEP

- UNEP (1981b), Report of Second Meeting of Contracting Parties, Cannes 2-7 March 1981.
- UNEP/FAO/WHO (1983), Assessment of the present state of pollution by mercury in the Mediterranean Sea and proposed control measures. Athens: UNEP/WG.91/5
- UNEP (1984), Report of the Extraordinary meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols, Athens, 10-13 April, 1984. Document UNEP/IG. 49/5. UNEP, Athens.
- UNEP/FAO/IAEA/IOC (1984a), Determination of total mercury in selected marine organisms by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies no. 8 Rev. 1.
- UNEP/FAO/IAEA (1984b), Determination of methyl mercury in selected marine organisms by gas chromatography. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 13.
- UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, Pollution from land-based sources in the Mediterranean. Geneva: UNEP Regional Seas Report and Studies. No. 32
- UNEP (1985a), Report of the Fourth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols, Genoa, 9-13 September 1985. Document UNEP/IG. 56/5. UNEP, Athens.
- UNEP (1985b), Report of the meeting of experts on the technical implementation of the protocol for the protection of the Mediterranean sea against pollution from land-based sources. Document UNEP/WG. 125/10. UNEP, Athens.
- UNEP (1985c), Report on the state of pollution of the Mediterranean Sea. Athens: UNEP/IG.56/Inf.4
- Unlu, M. Y., M. Heyraud and S. Keckes (1970), Mercury as hydrospheric pollutant. I. Accumulation and excretion of $^{203}\text{HgCl}_2$ in Tapes decussatus L. In: M. Ruivo (Ed.) Marine pollution and sea life, London: Fishing News (Books), pp.292-295
- US EPA (1975), Material balance and technology assessment of mercury and its compounds on national and regional bases. Final Report. Washington, D. C.: US Environmental Protection Agency, Office Toxic Subst.
- Van Faassen, H. G. (1975), Methylation of mercury compounds in soil, sediment and sewage-sludge samples. Pant and Soil, 44:505-509
- Vannucci, C., S. Sivieri and M. Ceccanti (1978), Residues of chlorinated naphthalenes, other hydrocarbons and toxic metals (Hg, Pb, Cd) in tissues of Mediterranean seagull. Chemosphere, 6:483-490
- Vernberg, W. B. and F. J. Vernberg (1972), The synergetic effects of temperature, salinity and mercury on survival and metabolism of the adult fiddler crab, Uca pugilator. US.Fish.Bull., 70:415-420

- Viviani, R., C. M. Rossi, M. Frignani and E. Rabbi (1973), Recherche sur la presence de mercure dans les sediments de la mer Adriatique du Nord en face du Delta du Po. Bull.Geol.Soc.Greece, 10:187-189
- Vonk, J. W. and K. A. Sijpesteijn, (1973), Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. Antonie van Leeuwenhoek J.Microbiol.Serol., 39:505-513
- Vukadin, I., M. Tusek-Znidaric, A. R. Byrne and P. Stegnar (1986), Mercury and methylmercury distribution in sediments and in Mytilus galloprovincialis from Kastela Bay (Central Adriatic). In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting of the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 August 1984. FAO Fish.Rep., (325) (Suppl.):163-167
- WHO (1976), Environmental Health Criteria 1, Mercury. WHO, Geneva. pp.132
- WHO (1980), Report on consultation to re-examine the WHO environmental health criteria for mercury. Geneva, 21-25 April 1980. Geneva: WHO-EHE/EHC/80.22
- WHO/UNEP (1982), Consultation meeting on methyl mercury in Mediterranean populations and related health hazards. Athens, 13-17 September, 1982.
- WHO/FAO/UNEP (1984), Biological monitoring of methyl mercury in Mediterranean populations. Report of a joint WHO/FAO/UNEP meeting, Zagreb, 17-21 September 1984. Document ICP/CEM 001/m02. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- WHO (1986), Review of potentially harmful substances arsenic, mercury and selenium. Report of the Gesamp working group on the review of potentially harmful substances. Geneva: WHO (in press)
- WHO/FAO/UNEP (1986), Consultation Meeting on Health Effects of Methyl mercury in the Mediterranean Area, Athens, 15-19 September 1986 - Summary Report. Document ICP/CEH 054(S), WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Wallace, G. T. (1982), The association of copper, mercury and lead with surface-active organic matter in coastal seawater. Mar.Chem., 11:379-394
- Wallace, T. G., D. L. Seibert, S. M. Holzknecht and W. H. Thomas (1983), The biogeochemical fate and toxicity of mercury in controlled experimental ecosystems. Estuar.Coast.Shelf Sc., 15:151-182
- Water Quality Criteria (1972), US National Academy of Sciences. Washington: Superint. Documents, US Govern. Printing Office
- Weis, J. S. (1977), Limb regeneration in fiddler crabs: Species difference and effects of methylmercury. Biol.Bull., 152:263-274
- Weis, J. S., P. Weis, M. Heber and S. Vaidya (1981), Methylmercury tolerance of killifish (Fundulus heteroclitus) embryos from a polluted vs non-polluted environment. Mar.Biol., 65:283-287
- Weis, J. S., P. Weis, M. Heber and S. Vaidya (1982), Investigations into mechanisms of heavy metal tolerance in killifish (Fundulus heteroclitus) embryos. In: W. Vernberg, A. Calabrese, F. P. Thurnberg and F. J. Vernberg. Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity. New York: Academic Press., pp.311-330

- Weis, J. S., P. Weis, M. Renna and S. Vaidya (1985), Search for a physiological component of methylmercury tolerance in the mummichog, Fundulus heteroclitus. In: F. J. Vernberg, F. Thurberg, A. Calabrese and W. Vernberg (Eds.) Marine pollution and Physiology: recent advances. Univ. South Carolina Press., pp.309-326
- Weis, P. (1984), Metallothionein and mercury tolerance in the killifish Fundulus heteroclitus. Mar. Environ. Res., 14:153-166
- Westofoe, G. and B. Ohlin (1975), Methyl mercury levels in fish and shellfish, February 1971 - July 1974. Var Foeda 27 (Suppl. nr. 1): 4-123 (in Swedish).
- Wood, J. M. (1975), The biochemistry of toxic elements in aquatic systems. In: D. C. Malians and G. R. Sergant (Eds.) Biochemical and biophysical perspectives in marine biology. London: Acad. Press, vol. 3:408-431
- Wood, J. M. and H-K. Wang (1983), Microbial resistance to heavy metals. Environ. Sci. Technol., 17A:582-590
- Wrench, J. J. (1978), Biochemical correlates of dissolved mercury uptake by the oyster Ostrea edulis. Mar. Biol., 47:79-86
- Yamamoto, J., Y. Kaneda and Y. Hikasa (1983), Picogram determination of methylmercury in seawater by gold amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. Int. J. Environ. Anal. Chem., 16:1-16
- Zafiroopoulos, D. (1986), The biogeochemical cycle of mercury: an overview. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish. Rep., 325 (Suppl):168-187
- Zafiroopoulos, D. and A. P. Grimanis (1977), Trace elements in Acartia clausi from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Mar. Pollut. Bull., 8:79-81

11.2 Other references considered

- Airey, D. (1982), Contribution from coal and industrial materials to mercury in air, rainwater and snow. Sci.Total Environ., 25:19-40
- Ambrosano, E., V. Damiani and S. De Rosa (1983), Inquinamento da metalli pesanti nel tratto orientale del Golfo di Napoli. Ingegneria Sanitaria, 2:27-33
- Appelquist, H., K. Ottar Jensen, T. Sevel and C. Hammer (1978), Mercury in Greenland ice sheets. Nature, (Lond.), 273:657-659
- Bargagli, R., F. Baldi and C. Leonzio (1986), Trace metal assessment in sediment, molluscs and reed leaves in the Bay of Follonica (Italy). Mar.Environ.Res. (in press)
- Barlett, P. D. and P. J. Craig (1979), Methylation processes for mercury in estuarine sediments. In: Intern. Conf. Management Control Heavy Metal Environment, pp.354-355
- Barlett, P. D., P. J. Craig and S. F. Morton (1977), Behaviour of mercury species in isolated estuarine sediment samples - growth and decay of methyl mercury during storage. Nature, (Lond.), 267:606-608
- Bartlett, P. D. and P. J. Craig (1981), Total mercury and methylmercury levels in British estuarine sediments. II. Water Res., 15:37-47
- Bascon, W. (1980), Mean fluxes across section in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and of observed salinities. Oceanol.Acta, 3:79-83
- Beasley, T. M. (1971), Mercury in selected fish protein concentrations. Environ.Sci.Technol., 5:634-635
- Beers, J. R., M. R. Reeve and G. D. Grice (1977), Controlled enclosed pollution experiments: effect of mercury on enclosed water columns. V. Zooplankton population dynamics and production. Mar.Sci.Comm., 3:355-394
- Beijer, K. and A. Jerneloef (1979), Methylation of mercury in aquatic environments. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North-Holland, pp.203-210
- Belloni, S., R. Cattaneo, J. Franco and D. Pessani (1978), Sul contenuto di mercurio e nichel in Meganyctiphanes norvegica (Sars, 1857) (Crustacea Euphausiacea) del Mar Ligure. Boll.Mus.Ist.Biol.Univ.Genova, 46:139-150
- Berk, S. G. and R. R. Colwell (1981), Transfer of mercury through a marine microbial food web. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 52:157-172
- Bernardi, S., F. Costa, S. Vazzoler, Z. Vincenzi, R. Cecchi, G. Ghermandi and G. Magnoni (1985), Lagoon of Venice. Transfer of freshwater and pollutants. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):91-97
- Bernhard, M. and G. Buffoni, (1981) Mercury in the Mediterranean, an overview. In: A. Anagnostopoulos (Ed.) Proc. Intern. Conf. Environm. Pollution. Univ. Thessaloniki, pp.458-484

- Bewers, J. M. and H. L. Windom (1982), Comparison of sampling devices for trace metal determinations in seawater. Mar.Chem., 11:71-86
- Blum, J. E. and R. Bartha (1980), Effect of salinity on methylation of mercury. Bull.Contam.Toxicol., 25:404-408
- Bosset, C. (1981), Measurements of mercury in air and in natural waters. Project Coal, Health and Environment. Final Report. April 1983. The Swedish State Power Board, S-16287, Vaellingby, Sweden. (in Swedish)
- Bosset, C. (1982), Total airborne mercury and its possible origin. Water, Air Soil Pollut., 17:37-50
- Boutran, C. and R. Delmas (1980), Historical records of global atmospheric pollution revealed in polar ice sheets. Ambio, 9:210-215
- Brinck, J. W. and L. Van Wambeke (1974), World resources of mercury. In: Congr. International del Mercurio. Barcelona (6-10 May 1974), Madrid: Fabrica Nacional de Meneda y Timbre., I:49-53
- Buchet, J. P., R. Lauwerys, A. Vandevoorde and J. M. Pycke (1983), Oral daily intake of cadmium, lead, manganese, copper, chromium, mercury, calcium, zinc and arsenic in Belgium: a duplicate meal study. Food Chem.Toxicol., 21:19-24
- Bush, G. M. and J. R. Thieleke (1983), Total mercury content in yellowfin and bigeye tuna. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 30:291-297
- Cambray, R. S., D. F. Jeffries and G. Topping (1979), The atmospheric input of trace elements to the North Sea. Mar.Sci.Comm., 5:175-194
- Capelli, R. and V. Minganti (1986), Preliminary results on the presence of mercury (total and organic) and selenium in Boops boops, Merluccius merluccius, Scomber scombrus and Nephrops norvegicus. Rapp.P.V.Réun.CIESM, L-III9, 117
- Colwell, R. R., G. S. Sayler, J. D. Nelson and A. Justice (1976), Microbial mobilisation of mercury in the aquatic environment. In: J. O. Nriagu (Ed.) Environmental Biochemistry, 2:473-487
- Contu, A., P. Mulas, G. Sarritzu and M. Schintu (1983), Heavy metals in the superficial sediments of a contaminated estuary. Rev.Int.Oceanogr.Med., 70/71:79-86
- Craig, P. J. and P. D. Barlett (1978), The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. Nature, (Lond.), 275:635-637
- Davies, A. G. (1974), The growth kinetics of Isochrysis galbana in cultures containing sublethal concentrations of mercuric chloride. J.Mar.Biol.Assoc.UK, 54:157-169
- Davies, I. M., W. C. Graham and J. M. Prie (1979), A tentative determination of methyl mercury in sea water, Mar.Chem., 7:111-116
- Davies, J. M. and J. C. Gamble (1979), Experiments with large enclosed ecosystems. Phil.Trans.R.Soc.London, B.286:523-544
- Eisler, R. (1981), Trace metal concentrations in marine organisms. New York: Pergamon Press.

- Figueres, G., J. M. Martin, M. Meybeck and F. Seyler (1986), A comparative study of mercury contamination in the Tagus estuary (Portugal) and major French Estuaries (Gironde, Loire, Rhone). In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):78-94
- Focardi, S., C. Leonzio and A. Renzoni (1980), Chlorinated hydrocarbons and trace metals in eggs of Larus argentatus michaellis Naumann and Sterna albifrons albifrons Pallas. In: 1^o. Congr. naz. Soc. Ital. Ecologia. Parma: Edizioni Zara, pp.411-414
- Fogg, T. R. and W. F. Fitzgerald (1979), Mercury in southern New England coastal rains. J.Geophys.Res., 84:6987-6989
- Fukai, R., D. L. Elder, B. Oregioni, D. Vas and J. P. Villeneuve (1979), Mediterranean intercalibration on trace element and chlorinated hydrocarbon measurements. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):595-598
- Furutani, A. and J. W. M. Rudd (1980), Measurements of mercury methylation in lake water and sediment samples. Appl.Environ.Microbiol., 40:770-776
- Ganther, H.E. and M. L. Sunde (1974), Effect of tuna fish and selenium on the toxicity of methylmercury. J.Food Sci., 39:1-5
- Hight, S. C. and S. G. Caspar (1983), Electron-capture gas-liquid chromatographic determination of methyl mercury in fish and shellfish: A collaborative study. J.Assoc.Off.Anal.Chem., 66:1121-1128
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1983), Concentrations of trace metals in Mediterranean seawater. In: Intern. Lab. Marine Radioactivity. Biennial Rep. 1981-82. Vienna: IAEA, pp.65-66.
- Jerneloef, A. and A. L. Martin (1975), Ecological implications of metal metabolism by microorganisms. Ann.Rev.Microbiol., 29:61-77
- Johnson, D. L. and R. S. Braman (1974), Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environ.Sci.Technol., 8:1003-1009
- Kumagai, M. and H. Nishimura (1978), Mercury distribution in seawater in Minamata Bay and the origin of particulate mercury. J.Oceanogr.Soc.Japan, 34:50-56
- Landner, L. (1971), Biochemical models of biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo in Neurospora crassa. Nature, (Lond.), 230:452-453
- Leonzio, C., E. Bacci, S. Focardi and A. Renzoni (1981), Heavy metals in organisms from the northern Tyrrhenian Sea.Sci.Total Environ., 20:131-146
- Mantoura, R. F. C. (1981), Organo-metallic interactions in natural waters. In: E. K. Duursma and R. Dawson (Eds.) Marine Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, pp.179-223
- Martin, J. M. and G. A. Knauer (1973), The elemental composition of plankton. Geochim.Cosmochim.Acta, 37:1639-1653

- Martoja, R. and J-P. Berry (1980), Identification of Tiemannite as a probable product of demethylation of mercury by selenium in cetaceans. A complement to the scheme of the biological cycle of mercury. Vie Milieu, 30:7-10
- Mathews, A. D. (1983), Mercury content in commercially important fish of the Seychelles, and hair mercury levels of a selected part of the population. Environ.Res., 30:305-312
- Mathisen, O., R. Thorne, R. Trumble and M. Blackburn (1978), Food consumption of pelagic fish in an upwelling area. In: R. Boje and M. Tomczak (Eds.) Berlin: Springer Verlag, pp.111-123
- Matsunaga, K. and T. Goto (1976), Mercury in the air and precipitation. Geochem.J., 10:107-109
- Matsunaga, K., M. Nishimura and S. Konishi (1975), Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea. Nature, (Lond.), 258:224 only
- Nishimura, M. (1979), Determination of mercury in the aquatic environment and its global movement. ACS/CSJ Chemical Congress INOR 175. Honolulu, Hawaii.
- Olafsson, J. (1982), An international intercalibration for mercury in sea water. Mar.Chem., 11:129-142
- Olson, B. H. and N. C. Cooper (1974), In situ methylation of mercury in estuarine sediment. Nature, (Lond.), 252:682-683
- Olson, G. J., W. P. Iverson and F. E. Brinckman (1981), Volatilization of mercury by Thiobacillus ferrooxidans. Current Microbiol., 5:115-118
- Papadopoulou, C., D. Zafiropoulos, I. Hadjistelios, M. Vassilaki-Grimanis and C. Yannopoulos (1979), Trace elements in pelagic organisms and a pelagic foodchain of the Aegean Sea. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):231-232
- Patterson, C. C. and D. M. Settle (1976), The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection and analysis. In: P. D. La Fleur (Ed.) Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling and analysis. NBS Special Publ. 422. Washington, D. C.: Us Dept. Comm., 1:321-359
- Piotrowski, J.K. and Inskip M.J. (1981), Health effects of methylmercury, Marc Report No. 24. University of London
- Renfro, J. L., B. Schmidt-Nielsen, D. Miller, D. Benos and J. Allen (1974), Methylmercury and inorganic mercury: uptake, distribution and effect on osmoregulatory mechanisms in fishes. In: F. J. Vernberg and W. B. Vernberg (Eds.) Pollution and physiology of marine organisms. New York: Academic Press., pp.101-122
- Riisgard, H. U., T. Kiorboe, F. Mohlenberg, I. Drabaek and P. Pfeiffer Madson (1985), Accumulation, elimination and chemical speciation of mercury in the bivalves Mytilus edulis and Macoma balthica. Mar.Biol., 86:55-62

- Ringdahl, O. and K. Julshman (1985), Effect of selenite on the uptake of methylmercury in cod Gadus morhua. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 35:335-344
- Ruppert, M. (1975), Geochemical investigation on atmospheric precipitation in a medium-size city (Goettingen, FRG). Water Air Soil Pollut., 4:447-460
- Scaccini, A. (1965), Biologia e pesca dei tonni nei mari italiani, Ministro Marina Mercantile, Memoria no. 12, 99
- Schlesinger, W. H., W. A. Reiners and D. S. Knopman (1974), Heavy metal concentrations in New Hampshire, USA Environ. Pollut., 6:39-47
- Schroeder, W. H. (1981), Recent developments in the measurements of atmospheric mercury. Can. Res., 14:33-41
- Schulte, E. (1975), Influence of algal concentration and temperature on the filtration rate of Mytilus edulis. Mar. Biol., 30:331-341
- Seymour, A. H. and V. A. Nelson (1971), Biological half-lives for zinc and mercury in the Pacific oyster, Crassostrea gigas. In: Proc. Nat. Symp. Radioecol. (Oak Ridge), pp.849-856
- Shealy, M. H. and P. A. Sandifer (1975), Effects of mercury on survival and development of the larval grass shrimp Palaemonetes vulgans. Mar. Biol., 33:7-16
- Sloan, J. P., J. A. J. Thompson and P. A. Larkin (1974), The biological half-life of inorganic mercury in the Dungeness crab (Cancer magister). J. Fish. Res. Board Can., 31:1571-1582
- Sugawara, K. (1978), Interlaboratory comparison of the determination of mercury and cadmium in sea and fresh waters. Deep Sea Res., 25:323-332
- Taverner, M. R. (1975), Use of whale meal and whale solubles as dietary protein for growing pigs and their effects on the accumulation of mercury in tissues. Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb., 15(74):363-368
- Thayer, J. S. and F. E. Brinckman (1982), The biological methylation of metals and metalloids. Adv. Organometallic Chem., 20:313-354
- Thomas, W. H., D. L. R. Seibert and M. Takahashi, Controlled ecosystem pollution experiment: effect of mercury on enclosed water columns. III. Phytoplankton population dynamics and production. Mar. Science Comm., 3:331-354
- Tomlinsson, G. H., R. J. P. Brouzes, R. A. N. McLean and J. Kadlecsek (1980), The role of clouds in atmospheric transport of mercury and other pollutants. I. The link between acid precipitation, poorly buffered waters, mercury and fish. In: Proc. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Sandefjord, Norway, 1980
- Topping, G. and I. M. Davies (1981), Methylmercury production in the marine water column. Nature, (Lond.), 290:243-244

- Vucetic, T., W. B. Vernberg and G. Anderson (1974), Longterm annual fluctuations of mercury in the zooplankton of the east central Adriatic. Rev.Int.Oceanogr.Med., 33:75-81
- Weis, J. S. and P. Weis (1977a), Methylmercury teratogenesis in the killifish Fundulus heteroclitus. Teratology, 16:317-326
- Weis, J. S. and P. Weis (1977b), Effects of heavy metals on the development of the killifish, Fundulus heteroclitus. J.Fish.Biol., 11:49-54
- Weis, J. S., P. Weis, and J. L. Ricci (1981), Effects of cadmium, zinc salinity and temperature on the teratogenicity of methylmercury to the killifish Fundulus heteroclitus. Rapp.P.V.Réun.CIESM, 178:64-70
- Weis, P. and J. S. Weis (1982), Toxicity of methylmercury, mercuric chloride and lead in killifish (Fundulus heteroclitus) from Southampton, New York. Environ.Res., 28:364-374
- Weiss, H., K. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg (1975), The chemical composition of a Greenland glacier. Geochim.Cosmochim.Acta, 39:1-10
- Whitehead, N. E., B. Oregioni and R. Fukai (1985), Background levels of trace metals in Mediterranean sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):233-240
- Windom, H., F. Taylor and R. Stickney (1973), Mercury in North Atlantic plankton. J.CIESM, 35:18-21
- Wood, J. M., F. S. Kennedy and C. G. Rosen (1968), Synthesis of methylmercury compounds by extracts of methanogenic bacteria. Nature, (Lond.), 220:173-174

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE
PAR LE MERCURE ET LES COMPOSES MERCURIELS

Le présent document représente une tentative visant à résumer toutes les informations disponibles sur la pollution mercurielle dans la zone de la mer Méditerranée.

Bien qu'un nombre important de données aient été accumulées, il existe encore dans nos connaissances des lacunes qui nécessitent de poursuivre les travaux. Il convient de mentionner, entre autres, l'absence de données fiables sur les apports polluants, l'incertitude analytique des mesures, notamment dans l'eau de mer, et la méthylation du mercure inorganique.

Le chapitre I, qui traite de l'évaluation de l'état de pollution, fournit des renseignements sur les apports en Méditerranée et décrit la nature et la répartition des sources naturelles et des sources dues aux activités humaines. Il passe également en revue les données disponibles sur les niveaux dans les divers compartiments de l'environnement (eau de mer, sédiments, biotes, etc.), en mettant l'accent sur les données concernant les organismes marins. Puis il expose quels sont les divers processus en jeu, comme par exemple la méthylation du mercure inorganique, la fixation et la libération du mercure, la relation mercure/sélénium, etc. Il fournit en outre des renseignements sur les zones soumises à l'influence des sources de mercure. En conclusion, le chapitre traite des effets du mercure sur les organismes et les communautés de la mer, ainsi que sur l'homme.

Le chapitre II fournit des renseignements sur les contrôles et mesures existant, à l'échelon national et international, pour la prévention de la pollution mercurielle et il expose succinctement les fondements de contrôles et de mesures.

I. EVALUATION DE LA POLLUTION MERCURIELLE

1. Données générales sur le mercure et les composés mercuriels ayant trait au milieu marin et à la santé humaine.

Le mercure, de poids atomique 200.61, appartient au groupe IIB de la classification périodique avec le zinc et le cadmium. L'air en équilibre avec du mercure métallique contient 5,5 mg Hg m⁻³ à 10 °C et 13,2 mg Hg m⁻³ à 20 °C. On ne décèle jamais de niveaux aussi élevés dans l'atmosphère et, par conséquent, le mercure ne peut pas se rencontrer sous forme de gouttelettes dans l'environnement (Matheson, 1979). Sous des conditions d'équilibre, l'air situé au-dessus de sels mercuriels peut atteindre des concentrations considérables. A l'état d'équilibre, le sulfure de mercure atteint 100 ng Hg m⁻³ dans l'air sec et 5.000 ng Hg m⁻³ quand l'humidité relative avoisine 100%. Au-dessus de l'oxyde mercurique, l'air sec contient 2.000 ng Hg m⁻³, et au-dessus de solutions (0,04 à 0,08 %) de chlorure de méthylmercure, les concentrations dans l'air varient de 140.000 à 900.000 ng Hg m⁻³ (Matheson, 1979).

La connaissance des formes chimiques ou sortes de mercure inorganique dans les eaux naturelles est due, en grande part, aux calculs thermodynamiques qui permettent de prédire que, en termes pratiques, le mercure (I) n'existe pas. Les conditions redox déterminent l'état de la valence. Les formes mercuriques (Hg(II)) prédomineront dans les eaux bien aérées et contenant de l'oxygène ($E_h \sim 0,5V$). Hg⁰ sera la principale forme sous des conditions d'oxydation ou de réduction modérées, à moins que des hydrosulfures ou sulfures complexes de Hg(II) soient stabilisés par la présence de sulfure (Benes et Havlik, 1979). Dans des eaux de mer sulfureuses, dans des eaux

interstitielles de sédiments et dans des eaux usées, on doit s'attendre à la présence de sulfures complexes. Le sulfure de mercure (II), ou cinabre, présente une solubilité très faible (produit de la solubilité : 10^{-53} M). Hg(II) forme des liaisons covalentes et est fortement coordonné par des ligands de molécules biologiques, notamment de protéines.

Comme, dans l'étude du cycle biogéochimique, on s'est surtout attaché au méthylmercure (MeHg), il y a de fortes chances qu'on ait négligé le fait que le méthylmercure dissous ne constitue pas la forme prédominante du mercure organique dans les eaux naturelles. CH_3Hg^+ se présente dans les solutions aqueuses sous forme d'un complexe hydrique $\text{CH}_3\text{-Hg-OH}_2^+$ ayant une liaison covalente entre le mercure et l'oxygène. Le cation se comporte comme un acide doux et révèle une préférence très marquée pour l'adjonction d'un seul et unique ligand. CH_3Hg^+ subit rapidement des réactions de coordination avec le soufre, le phosphore, l'oxygène, l'azote, les halogènes et le carbone. Le rythme de formation de complexes Cl^- , Br^- , et OH^- est extrêmement rapide et il est conditionné par la diffusion (Stumm et Morgan, 1981). Le méthylmercure, à l'instar de Hg(II), forme des liaisons solides avec le soufre, et il est fort probable que tout le MeHg présent dans les biotes est lié aux groupes sulfhydryles de protéines. Toutefois, la liaison organomercure-sulfure est beaucoup moins stable que la liaison Hg-S et elle peut être aisément scindée dans des solutions acides de pH 1. On utilise cette propriété pour libérer MeHg des tissus biologiques avant de procéder à sa détermination par analyse.

L'unité CH_3Hg^+ elle-même est, sur le plan cinétique, remarquablement inerte sur la voie de la décomposition. Il s'ensuit que les composés de MeHg, une fois qu'ils sont formés, ne sont pas facilement déméthylés. Les formes neutres constituées avec CH_3Hg^+ sont hydrophiles et lipophiles, ce qui leur permet de traverser aisément les barrières biologiques et non biologiques. Ce phénomène, associé à leur tendance marquée à former rapidement des complexes stables et à la robustesse de l'unité CH_3Hg^+ , caractérise certaines des propriétés toxicologiques du méthylmercure (Stumm et Morgan, 1981).

Les schémas proposés pour le cycle biogéochimique du mercure indiquent le mercure organique et inorganique dissous comme se trouvant sous forme d'ions, mais en réalité, dans l'environnement, les formes de mercure sont associées à divers ligands. De fait, Andren et Harriss (1975) ont observé que le mercure dissous est associé à des matières organiques dissoutes dans des échantillons d'eau prélevés dans le delta du Mississippi et le marais des Everglades de Floride. 46 à 82% du mercure total dissous étaient associés à des ligands de type matière fulvique d'une fraction de taille moléculaire inférieure à 500, et environ 8 à 16% étaient associés à quatre fractions de taille moléculaire plus importante. Dans l'eau moins saline (Salinité: S=4) des Everglades, avec une charge plus élevée de matières organiques dissoutes, 38% du mercure dissous étaient associés à une fraction de taille moléculaire inférieure à 500. Wallace (1982) a également constaté que 4 à 50% du mercure total dans l'eau de mer d'une zone côtière étaient associés à des matières colloïdales ou dissoutes tensio-actives isolées de la colonne d'eau d'un système expérimental contrôlé. Plus récemment, Suzuki et Sugimura (1985) ont établi que le mercure de l'eau de mer était associé à des matières organiques d'une taille moléculaire égale à 9000.

2. Sources et apports dans la Méditerranée

Les concentrations de mercure présentes dans divers compartiments de la Méditerranée proviennent tant de sources naturelles que de sources anthropogènes (dues aux activités humaines). L'un et l'autre types de source n'ont pas fait l'objet d'un recensement approfondi car seules quelques sources ont sollicité l'intérêt scientifique, alors que d'autres n'ont été décelées qu'au cours d'études, lesquelles ne couvrent cependant que des parties et non l'ensemble de la Méditerranée. De ce fait, les données disponibles ne sont que partielles et leur identification dépend davantage d'observations sporadiques que d'études systématiques. En France, les cours d'eau du bassin du Rhône se sont avérés présenter des concentrations de l'eau qui variaient de $<1 \text{ ug Hg l}^{-1}$ à 4 ug Hg l^{-1} (Agence du Bassin du Rhône, 1983).

2.1. Les sources naturelles et leur répartition géographique

Les sources naturelles sont constituées par les minerais et les sols mercuriels, le dégazage de la croûte terrestre et des océans, et les émissions de volcans.

Le mercure se trouve normalement dans l'environnement et se concentre dans des ceintures géographiques. Les gisements de mercure appartiennent à l'une des deux ceintures orogéniques et volcaniques tertiaires ou quaternaires: la ceinture circumpacifique et la ceinture Méditerranéo-Himalayenne (fig.1). Une représentation plus détaillée des mines anciennes et actuelles de la Méditerranée révèle l'ample répartition du mercure dans le bassin méditerranéen (fig.2). Les études détaillées qui ont été publiées sont rares, mais il ne fait aucun doute que les sociétés minières possèdent des données importantes recueillies lors de la prospection des sites possibles d'extraction du mercure. En outre, des concentrations de mercure supérieures aux concentrations de base naturelles, mais trop faibles pour donner lieu à une extraction, peuvent être enregistrées dans de nombreuses parties de la Méditerranée. Bien que l'on n'ait pas procédé à un relevé systématique des niveaux de mercure en Méditerranée, on estime que 65% des ressources mondiales de mercure se trouvent dans le bassin méditerranéen, lequel n'occupe que 1% de la superficie du globe (Tableau I).

Une comparaison sommaire de l'ensemble hydrographique du bassin méditerranéen (fig.3) et des sites d'extraction (correspondant aux anomalies géologiques mercurifères) montre que seule la mine d'Almaden en Espagne n'est pas drainée vers la Méditerranée alors que celle de Konya en Turquie ne l'est que partiellement (fig.11). On examinera pour deux zones (Mt Amiata et Idrija) la forte influence qu'exercent ces sites d'extraction sur les niveaux de mercure dans les sédiments et les biotes (section 3.8). Pour les autres zones, on ne dispose pas encore de données, mais on peut prévoir une influence des sites miniers sur les concentrations de mercure du milieu marin contigu et l'on devrait vérifier les concentrations dans les sédiments.

La volatilité élevée de nombreuses formes de mercure donne à penser que la voie atmosphérique est importante dans le cycle biogéochimique de ce métal. Malheureusement, aucun taux de dégazage sur terre ou sur mer n'a été déterminé dans le bassin méditerranéen, et, par conséquent, il faut prendre en compte les données recueillies dans des régions autres que la Méditerranée si l'on veut se forger du moins une certaine idée du phénomène.

Les principales sources naturelles du mercure atmosphérique consistent dans le dégazage terrestre et océanique. Bien qu'il soit difficile de procéder à une quantification précise, Matheson (1979) a avancé les valeurs mondiales suivantes: dégazage des terres: 17.800 t/an; dégazage du large des océans: 7.600 t/an; dégazage des eaux côtières: 1.400 t/an; activité

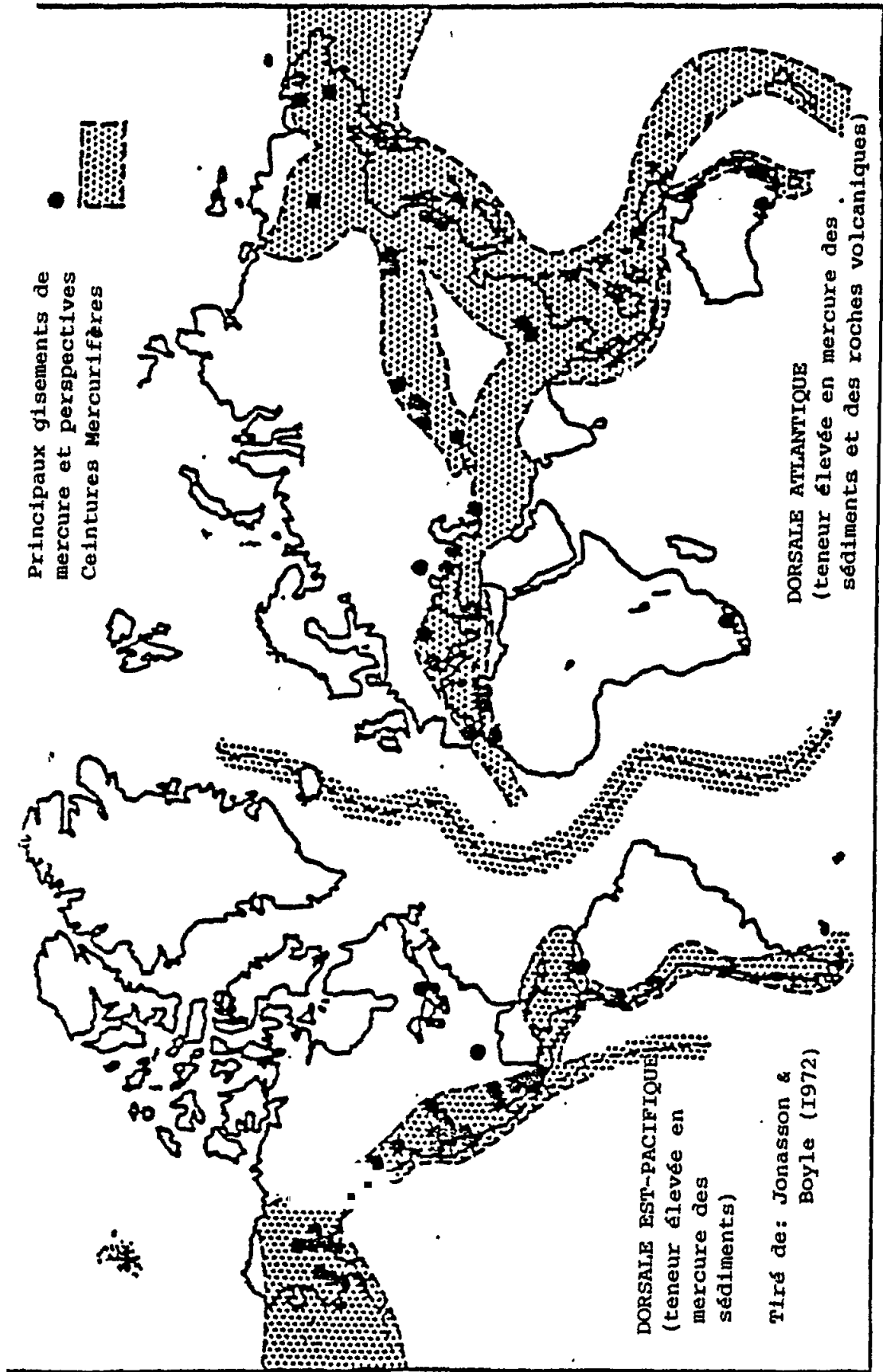


Figure 1. Les ceintures mercurifères de la Terre (Australian Working Group, 1980).

F

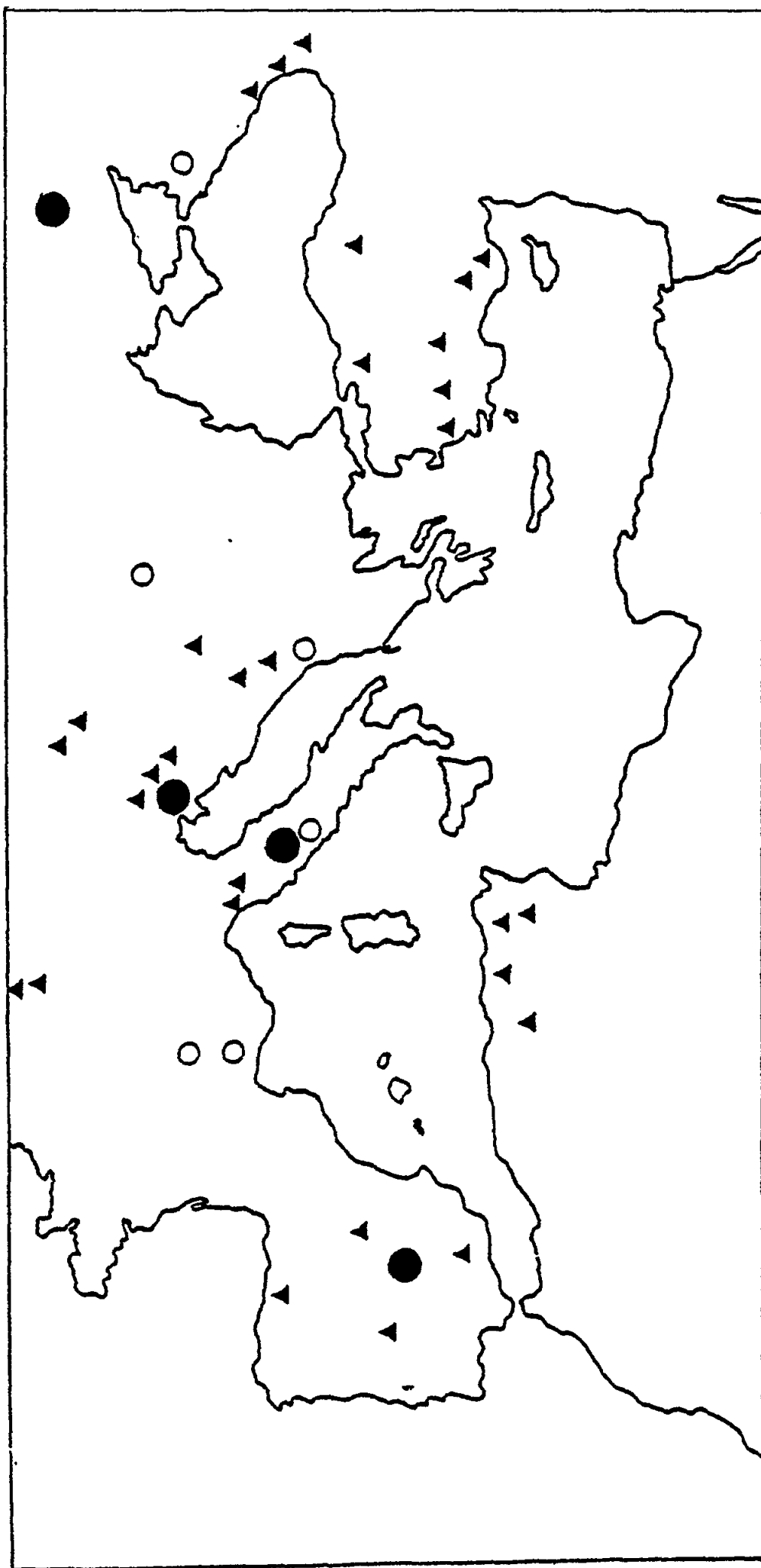


Figure 2. Emplacements de mines de mercure actives et inactives en Méditerranée (avec l'aimalbe autorisation de la Société minière du Mt Amiata).

- Mines très productives
- ▲ Mines précédemment productives
- Présence de mercure

Tableau I
Ressources assurées plausibles de mercure et production annuelle
de mercure en 1975 (Bernhard et Renzoni, 1977)

	Production (en tonnes)	Réserves métriques)	Qualité du minerai (en %)
Méditerranée:			
Espagne	1.622	87.000	1 -2
Italie	1.048 (*)	21.000	0,5-0,8
Yougoslavie	584	20.000	0,2-0,9
Algérie	458	?	?
Turquie	300	?	?
Tunisie	?	?	?
<hr/>			
	>4.012	>128.000	
Ensemble du monde	8.585	215.000	
<hr/>			
Méditerranée en % du monde	47	65	

(*) La production italienne a été interrompue en 1978 car l'extraction a cessé d'être rentable.

volcanique: 20 t/an. Ce qui donne une estimation totale de 26.820 t/an, soit un chiffre supérieur à celui de 18.500 t/an communiqué par Miller et Buchanan (1979). A l'évidence, ces estimations sont entachées d'une forte incertitude, notamment lorsqu'on tient compte du recyclage et qu'on extrapole aux totaux mondiaux.

McCarthy et al. (1969) ont estimé que les niveaux de mercure dans les concentrations du sol étaient moins importantes pour les taux de dégazage que dans les gisements minéraux sous-jacents. Ils ont relevé des taux de dégazage variant de 0,64 ug Hg m⁻² j⁻¹ dans des zones sans gisements minéraux sous-jacents à 42 ug Hg m⁻² j⁻¹ au-dessus de veines de cinabre. Les auteurs ont déterminé l'accroissement du mercure dans l'air océanique se déplaçant sur 100 km de terres et ils ont estimé à environ 4 ug Hg m⁻² j⁻¹ le taux de dégazage du sol autour de San Francisco. En tenant compte de ce que ce sol contenait 5 fois plus de mercure que le sol moyen, on a estimé à 0,8 ug Hg m⁻² j⁻¹ le taux de dégazage pour le continent des Etats-Unis. Ultérieurement, cette estimation a été ramenée à 0,3 ug Hg m⁻² j⁻¹ (US EPA, 1975).

Les processus naturels de dégazage du manteau terrestre émettent, en majeure partie, de la vapeur de mercure élément. On pense que le méthylmercure a principalement une origine biologique (section 4.1).

Le mercure émis par les volcans constitue une source particulière. En étudiant, au moyen de l'analyse par activation nucléaire, l'émission de matières particulaires de l'Etna recueillies sur du papier filtre Whatman 41, Buat-Menard et Arnold (1978) ont relevé une moyenne géométrique de 0,25 ug Hg-T m⁻³ pour trois échantillons du panache principal (environ 5 °C) et de 0,5 ug Hg-T m⁻³ pour trois échantillons prélevés à des orifices chauds (plus de 300 °C).

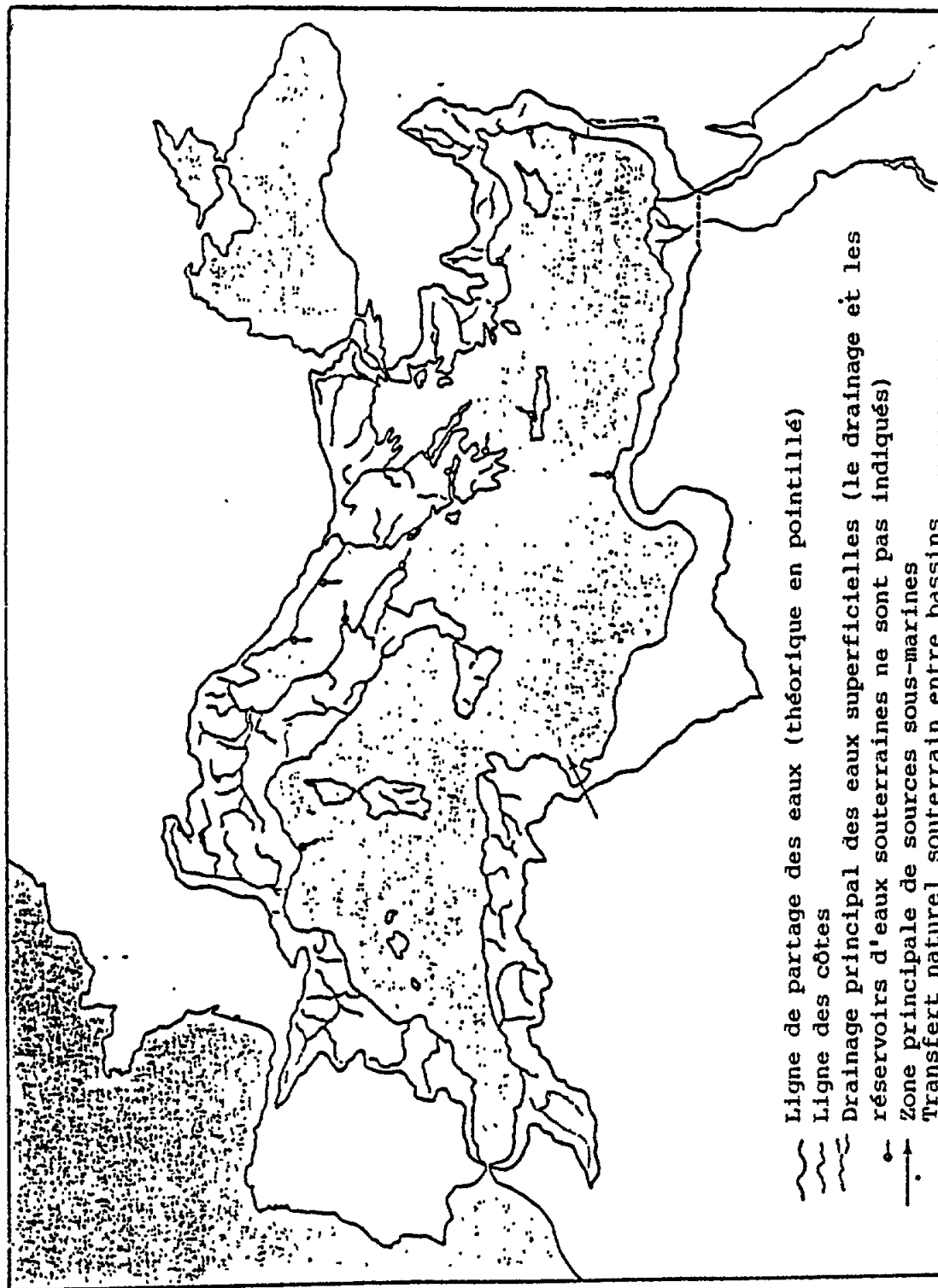


Figure 3. Ensemble hydrographique conventionnel de la méditerranée (Ambroggi, 1977). La superficie drainée par les eaux douces est d'environ 1,8 millions de km², en y incluant seulement les 30.000 km² du delta du Nil sur les 2,7 millions de km² de ce bassin fluvial.

Lindqvist et al. (1984) ont estimé que le dépôt total de mercure dans le monde se situe entre 4 et 30 ug Hg-T km⁻² an⁻¹. Buat-Menard et Arnold (1978), puis Arnold et al. (1983) ont procédé à des estimations pour la Méditerranée occidentale: 50 ug Hg-T m⁻² an⁻¹ (flux du dépôt de particules: 1 cm sec.⁻¹). Selon ces auteurs, les valeurs plus élevées observées en Méditerranée sont principalement dues à la plus forte introduction dans l'atmosphère à partir des sources industrielles de l'Europe occidentale et, dans une moindre mesure, aux apports dans l'atmosphère provenant des activités volcaniques. Ces auteurs n'ont pas envisagé l'éventualité de taux de dégazage plus élevés par suite des anomalies géochimiques situées à l'ouest (Almaden et environs).

Les données sur les niveaux de mercure dans l'atmosphère recouvrant les terres et la mer (section 3.2) concordent avec l'hypothèse selon laquelle la principale source de mercure atmosphérique est continentale (Fitzgerald et al., 1983). Le mercure est principalement émis dans l'air à la phase gazeuse, mais peut-être aussi sous d'autres formes. Des sources naturelles, mais également anthropogènes, peuvent modifier la quantité relative des diverses formes chimiques de mercure, notamment à l'échelle locale. Au-dessus des zones de large océanique, l'air contient surtout du mercure inorganique, constitué en majeure partie de Hg⁰ très vraisemblablement. La fraction particulaire est environ 100 à 1.000 fois plus réduite que la fraction gazeuse et elle se situe dans une fourchette de 0,4 à 2 pg Hg m⁻³.

Enfin, il convient de remarquer que Ferrara et al. (1982) ont conclu de leurs observations sur les teneurs en mercure de l'air et de l'eau de pluie que l'anomalie géologique mercurielle du Mt Amiata n'exerce que des effets restreints sur le cycle biogéochimique du mercure en Méditerranée (section 3.2). Il s'avère qu'il faudrait davantage de données pour nous permettre d'estimer la contribution des flux de dégazage naturel et des apports industriels.

2.2 Les sources anthropogènes et leur répartition géographique

Les sources anthropogènes sont nombreuses et ont été passées en revue par Nriagu (1979). Les activités extractives dans les pays méditerranéens sont recensées sur le tableau I. En 1970, l'Italie a exporté 35% de sa production, l'Espagne 95% et la Yougoslavie 90% (Nriagu, 1979), ce qui indique que le mercure n'est pas forcément dispersé dans le pays où il est produit.

Des déchets des activités extractives prennent naissance dans les diverses zones minières (fig.2) et les concentrations élevées de mercure enregistrées dans certains cours d'eau de la région du Mt Amiata et dans l'Isonzo sont occasionnées par les rejets de ces déchets. Les niveaux élevés du mercure contenu dans les sédiments de cours d'eau ne recevant pas directement les décharges de mines doivent cependant être dus à des processus naturels d'altération par les agents atmosphériques.

les principales sources anthropogènes déterminantes pour le milieu marin sont:

- a) l'écoulement des cours d'eau véhiculant des rejets de déchets dans le système hydrographique;
- b) les rejets de déchets effectués directement dans le milieu marin, soit par déversement d'effluents liquides soit par immersion (par exemple: déchets solides, boues d'évacuation); et
- c) les apports atmosphériques d'origine anthropogène.

Dans le cadre de MED POL - Phase I, il a été réalisé, à titre d'essai, une évaluation des apports polluants totaux d'origine tellurique (Projet MED POL X, PNUE/CEE(Commission économique pour l'Europe(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984) qui comprenait également des estimations très approximatives de l'apport de mercure issu de diverses sources (Tableau II). Il convient toutefois de souligner que, dans de nombreux cas, il a fallu, en raison du manque de données, procéder à une extrapolation à partir d'une base de données très réduite et inégalement répartie. Ainsi, il se pourrait que ces estimations ne soient même pas correctes dans leurs ordres de grandeur. Il incombe de recueillir sans délai davantage de données, et comme il a été démontré que des sources anthropogènes, même importantes, peuvent n'avoir que des incidences réduites (section 3.9), les données à venir devraient être présentées sur une base locale plutôt que concerner l'ensemble ou des zones étendues de la méditerranée. Le projet MED POL X est actuellement repris pour recueillir davantage de données récentes et exactes.

Tableau II
Estimations d'apports de mercure en Méditerranée
(PNUE/CEE/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984)

Région	<u>Prenant naissance dans les zones côtières</u>				<u>Véhiculés par les cours d'eau</u>		total t/an
	<u>domestiques</u>		<u>industrielles</u>		t/an	% total	
	t/an	% du total	t/an	% du total	t/an	% total	t/an
I	0,04	2	0,6	24	1,8	74	2,5
II	0,28	1	2,7	8	30	91	33
III	0,04	1	0,2	7	2,5	92	2,7
IV	0,12	1	1,1	10	9,5	89	10,7
V	0,08	>0	0,5	1	40	99	41
VI	0,03	>0	0,16	2	9,6	98	9,8
VII	0,03	2	0,16	9	1,5	88	1,7
VIII	0,05	>0	0,2	2	14	98	14,3
IX	0,01	>0	0,05	1	7	99	7,1
X	0,07	1	1,2	17	5,6	82	6,9
Total	0,75	0,6	6,87	5,4	121,5*	94	129,7

* Dans cette quantité, 32 tonnes métriques ont été considérées comme la "charge naturelle de base". Pour les régions méditerranéennes, se reporter à la fig.11.

Des exemples d'émissions anthropogènes de mercure à partir d'usines de fabrication de chlorures alcalins, d'usines pétrochimiques et de décharges d'eaux usées qui ont entraîné une élévation des concentrations dans les sédiments sont examinés aux sections 3.4 et 3.9. Les usines de chlorures alcalins ont été étudiées en Italie, en Yougoslavie, en Israël et en Egypte. Des détails concernant certains rejets sont examinés à la section 3.9. Des sources analogues existent certainement dans d'autres zones et, notamment, tous les émissaires importants d'eaux usées sont des sources potentielles de mercure. L'émissaire de Naples, à Cuma, pour lequel aucune accumulation de mercure n'a été observée dans les sédiments voisins, peut être tenu pour une exception. Les boues d'évacuation peuvent contenir des quantités élevées de mercure (de 5 à 30 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec) avec de faibles quantités de

méthylmercure correspondant à moins de 1% (Van Faassen, 1975). L'immersion de ces boues peut donc être facilement responsable de niveaux élevés de mercure dans les sédiments côtiers pour lesquels on ne saurait incriminer aucune source tellurique manifeste.

Les émissions atmosphériques d'origine anthropogène sont moindres que celles d'origine naturelle; les ratios communiqués varient de 1 à 4 et de 1 à 30 (Miller et Buchanan, 1979). Toutefois, à l'échelon local, les émissions anthropogènes peuvent incontestablement revêtir une importance bien supérieure aux émissions naturelles (voir Lindqvist et al., 1984).

La contribution des apports atmosphériques anthropogènes de mercure en Méditerranée occidentale est examinée à la section 2.1, et des exemples d'émissions atmosphériques sont cités à la section 3.2.

3. Niveaux de mercure en Méditerranée

3.1 Qualité des données et inter-étalonnage

L'un des problèmes majeurs soulevés par la détermination des niveaux de mercure dans l'air, l'eau de mer, les sédiments et les biotes tient à l'incertitude qui affecte l'exactitude et la précision des mesures chimiques (contrôle de la qualité). Si l'incertitude affectant la précision peut être surmontée en analysant un nombre suffisant de sous-échantillons de l'échantillon originel, la détermination exacte pose un problème considérable, notamment parce qu'il ne suffit pas de déterminer avec exactitude les quantités totales de mercure dans des échantillons de diverses matrices mais, ce qui importe davantage, la quantité exacte de différentes formes essentielles de mercure.

Reconnaissant qu'un contrôle insuffisant de la qualité des analyses était susceptible de compromettre le succès des projets MED POL, la FAO et le PNUE ont accepté la recommandation de la Consultation d'experts de 1975 aux termes de laquelle il convenait de parrainer un programme de contrôle de la qualité des analyses (MED POL XI : "Inter-étalonnage des techniques d'analyse et service commun d'entretien") en collaboration avec le Laboratoire international de radioactivité marine (LIRM) de l'AIEA, sis à Monaco (FAO/PNUE, 1975). Le LIRM prépare et distribue des échantillons de sédiments et de divers organismes marins aux fins d'exercices d'inter-étalonnage (voir entre autres: Fukai et al., 1978; AIEA, 1978, 1985). Des normes de référence agréées (US National Bureau of Standards (NBS)) et des échantillons de référence de la Communauté économique européenne (CEE) ont également été utilisés par des chercheurs de la région méditerranéenne. On ne dispose malheureusement d'aucune norme d'inter-étalonnage pouvant servir à l'analyse du mercure aux faibles taux décelés dans l'eau de mer, l'eau de pluie et l'atmosphère. Les deux références canadiennes pour l'eau de mer (Marine Analytical Chemistry Standards Programme, National Research Council of Canada, Ottawa) ne communiquent pas de données sur le mercure. Cette lacune est regrettable car, en raison des concentrations extrêmement faibles de mercure dans l'eau de mer, l'eau de pluie et l'air, l'incertitude qui entoure les données est très élevée (voir aussi l'examen de cette question à la section 3.3).

L'inter-étalonnage comporte deux aspects importants: la participation aux exercices accroît la confiance dans les données analytiques publiées et elle permet en outre d'améliorer la technique d'analyse utilisée puisque, très souvent, des erreurs commises ne peuvent être décelées que grâce à la participation à un exercice d'inter-étalonnage ou de comparaison avec une norme agréée. Topping (1983) fait état des enseignements tirés de plusieurs exercices d'inter-étalonnage dans le cadre des programmes de surveillance continue du CIEM. La distribution de solutions métalliques normalisées a révélé que certains analystes utilisent des normes erronées dans leurs travaux. En ajustant les normes pour tenir compte de ces différences, on a pu réduire l'intervalle de variation des moyennes soumises pour les échantillons d'inter-étalonnage. En comparant l'intervalle des moyennes soumises par les laboratoires qui avaient participé aux trois premiers exercices, on a constaté que le coefficient de variation (CV) entre laboratoires était tombé de 35 à 5%. Des niveaux plus faibles de mercure dans les deux échantillons du quatrième exercice d'inter-étalonnage ont par contre accru le CV à 33 et 50%. Le laboratoire international de radioactivité marine (Monaco) a distribué plusieurs échantillons biologiques aux fins d'inter-étalonnage dans le cadre du programme MED POL. Le CV dans les différentes matrices a varié de 4 à 40% (Fukai et al., 1978; AIEA, 1978, 1980, 1985).

3.2 Air

Quand on évalue les concentrations de mercure dans l'air, il faut tenir compte du comportement différent des diverses formes physicochimiques de mercure. Bien que le mercure soluble et particulaire représente généralement moins de 1% du mercure total (Fitzgerald et al., 1983), ces deux formes sont principalement responsables du transport du mercure de l'atmosphère à la surface de la terre. Les particules sont aisément lessivées par la pluie ou - dans une moindre mesure - enfouies par dépôt sec. Il est souvent fait référence à l'"aérosol marin". Buat-Menard (1983) donne de ce terme la définition suivante: un mélange variable de toutes les catégories de particules (d'un diamètre de 1 à 50 μm) qu'on peut trouver dans l'atmosphère marine et qui consiste en matières modifiées d'origine marine et continentale.

Le mercure n'a fait l'objet que d'un nombre limité de déterminations dans l'atmosphère de la Méditerranée; ces déterminations ont trait pour la plupart à la Toscane et à la côte Ligure. Breder et al. (1983), Breder et Flucht (1984) (un sous-ensemble plus restreint des mêmes données est également mentionné dans Ferrara et al., 1983) comparent les teneurs en mercure de l'air au niveau du sol ou à bord d'un dirigeable à quelques centaines de mètres au-dessus du sol en divers sites de l'Italie (tableau III). Ils ont recueilli le mercure présent dans l'air sur un fil d'or de petit diamètre en éliminant les matières particulaires avec un filtre à pores de calibre 0,45 μm . Le "Hg gazeux" déterminé par ces auteurs est donc défini à titre opérationnel. Cette méthode de travail a permis des collectes efficaces des formes de mercure non-particulaire telles que le mercure élément gazeux, le méthylmercure, le diméthylmercure et le chlorure mercurique (Braman et Johnson, 1974; Seiler et al., 1980).

Il ressort à l'évidence du tableau III que, à proximité de la côte toscane, l'air a des concentrations de mercure plus faibles que dans les zones rurales de Toscane et que l'on observe des niveaux bien plus faibles dans les "zones rurales normales" que dans les zones rurales de l'anomalie géologique mercurielle du Mt Amiata. Breder et Flucht (1984) citent des exemples de mesures plus détaillées. Des influences anthropogènes s'observent dans les zones urbaines et à proximité de l'usine de chlorures alcalins Solvay. La valeur extrêmement élevée de 1244 ng Hg m^{-3} enregistrée au-dessus de Gênes pendant la croisière en dirigeable de 1980 n'a pu être confirmée ni au niveau du sol ni lors de la croisière de 1981 (Breder et Flucht, 1984). Les niveaux déterminés du 12 au 14 octobre 1980 au-dessus du segment de la côte compris entre Diano Marina et Gênes ont fait l'objet d'une nouvelle détermination sous la pluie le 15 octobre 1980. On a alors constaté une diminution des niveaux moyens de 3,7 ng Hg m^{-3} à 2,4 ng Hg m^{-3} . Le tableau III donne la moyenne globale, mais il n'a pas été possible de reconstruire les données si bien que, chaque fois qu'on l'a pu, on a calculé les moyennes du Tableau III à partir des données fournies par Breder et Flucht (1984). Les autres moyennes ont été directement extraites de Breder et Flucht (1984). Breder et al. (1983) ont cependant observé que les niveaux élevés de l'usine de soude Solvay étaient très localisés. A une distance de 4 à 5 kms de l'usine, on retrouvait déjà les valeurs naturelles de base. Une nouvelle visite du site en 1981 a permis de relever de manière plus détaillée la répartition du mercure. De Florence à l'usine de soude, les niveaux étaient significativement supérieurs à ceux des autres zones. Des niveaux élevés (430 ng Hg m^{-3}) ont été enregistrés dans l'air recueilli à la sortie du système de ventilation d'une mine de cinabre qui avait été fermée deux ans avant l'échantillonnage. Les auteurs ont été surpris de constater que la teneur en mercure de l'air à 200 mètres à peine des puits de vapeur chaude retombait au tiers de celle relevée à proximité de ces puits.

Tableau III
 "Mercure gazeux" (ng m^{-3}) dans l'atmosphère en
 divers sites du nord-ouest de l'Italie
 (Données de Breder et al., 1983 et Breder et Flucht, 1984)

	n	moyenne	intervalle de variation	
Mer Tyrrhénienne (plusieurs kms au large de la côte)	200	2,1	0,9- 2,7	
Riviera italienne (plus de 0,5 km au large de la côte)	21	3,3	1,1- 9,9	STP
Plage ligure (Fiascherino)	150	6,0		STP
Mont Blanc (3842 m) (2300 - 3400 m)	5 15	5,9 11		STP
Toscane (zone rurale)	115	4,0	1,2- 6,3	
Mt. Amiata (anom. mercur.)	130	15,0	8,2-86,3	
Sortie d'aération de la mine de mercure (Abbadia S. Salvatore) à proximité des puits de vapeur chaude à 200 m en aval des puits	5 14 ?	480 88 15		
Centrale géothermique (Larderello)	5	8,3		
Livourne (zone urbaine)	300	10,1	2,2-31,5	
Gênes (zone urbaine)	29	8,3	1,8-71,0	
Florence (zone urbaine)	7	16,1	7,1-28,0	
La Spezia (zone urbaine)	17	19,8		
Divers sites de Toscane	12	21,1		
Usine de chlorures alcalins Solvay de Rosignano				
niveau du sol	67	22,1	12,1-35,5	
250 m au-dessus de l'usine	6	22,5	20,0-26,5	
150 m au-dessus de l'usine	2	73,2		
Vésuve	3	94		

STP: valeurs corrigées pour tenir compte de la température et de la pression normalisées. Remarque: un ensemble restreint des mêmes données est publié dans Ferrara et al. (1982). Dans Breder et al. (1983) et Breder et Flucht (1984), certaines données sont les mêmes sans qu'il soit toujours possible de les identifier.

Les taux enregistrés sur le Mont Blanc et le Vésuve sont également intéressants. Il convient de remarquer que deux équipes, celle de Breder et coll. et celle de Ferrara et coll., ont recueilli des données dans la région toscane, souvent aux mêmes sites, si bien qu'on a en quelque sorte une confirmation des données obtenues. Ferrara et al. (1982) ont également signalé que la concentration de mercure dans les zones urbaines semble présenter une variation diurne marquée qu'on ne peut aisément attribuer aux activités industrielles. Les auteurs communiquent aussi des valeurs de 0,2 à

Tableau IV
Concentrations de mercure (ng l^{-1}) dans l'eau de pluie
d'une zone urbaine (Ferrara et al., 1982)

	Hg-T Particulaire	Hg dissous		
		Hg-T	réactif	lié aux comp. organiques
	Moyen.Fourch.	Moyen.Fourch.	Moyen.Fourch.	Moyen.Fourch.
Première pluie	41 (10-500)	25 (21-35)	11 (6-21)	14 (9-18)
Dernière pluie	8 (4-12,5)	9,5 (6,6-14)	2,5 (1,5-4,5)	7,5 (3,5-11,5)

0,3 ng Hg m^{-3} dans l'aérosol et l'eau de pluie (Tableau IV) prélevés dans une zone urbaine. L'eau de pluie recueillie au début d'un orage contenait des valeurs plus élevées de mercure que celle recueillie à la fin du fait que la première pluie lessive les particules et élimine le mercure.

Shani et Haccoun (1976) ont comparé la pollution atmosphérique de la ville de Beer-Sheva (Israël) avec une zone désertique non polluée située à 40 kms de cette ville. Les auteurs n'ont relevé aucune différence significative. Les trois mesures effectuées variaient de 1,8 à 4 ng Hg m^{-3} .

Les niveaux de mercure particulaire correspondent généralement à quelques pour cent des niveaux de mercure gazeux; ainsi, les concentrations observées par Arnold et al. (1983) concordent avec les données de Ferrara et al. (1982), Breder et al. (1983), Breder et Flucht (1984). Au cours de deux croisières, Arnold et al. (1983) ont étudié les concentrations de l'oligo-élément dans les aérosols marins. Ils ont enregistré des facteurs d'enrichissement (FE) élevés analogues aux valeurs relevées en Atlantique Nord (tableau V). Ils ont attribué ce FE élevé aux apports anthropogènes des pays riverains du nord de la Méditerranée. Ces auteurs n'ont pas pris en compte le dégazage naturel.

Tableau V
Concentrations de mercure (ng m^{-3}) dans des aérosols de la
Méditerranée occidentale (croisière PHYCEMED 81), des parages
de la Sicile (ETNA 80) et de l'Atlantique Nord
(Arnold et al., 1983)

(FE: facteur d'enrichissement par rapport à l'aluminium)

ETNA 80		PHYCEMED 81		Atlantique Nord	
Moyenne	FE	Moyenne	FE	Moyenne	FE
0.1	560	0,24	910	0,065	450

(concent. élément/concent. Al) dans l'échantillon

Remarque: $FE = \frac{\text{concent. élément}}{\text{concent. Al}}$ dans la croûte terrestre

3.3 Eau de mer

Les concentrations signalées pour le mercure total (Hg-T) ont accusé une diminution au cours des dernières années, principalement du fait que les procédures d'analyse se sont améliorées et que l'on a accordé une plus grande attention à la contamination des échantillons. Pour la Méditerranée, il n'existe pas de données sur les concentrations de mercure; pour l'ensemble du monde, on ne dispose que de très rares données (Fujita et Iwashima, 1981; Egawa et al., 1982; Yamamoto et al., 1983). Les valeurs varient de 0,03 à 6% du mercure total présent (tableau VI).

Plusieurs auteurs ont déterminé le "mercure réactif", autrement dit le mercure qui réagit avec les réactifs lors de la détermination sans flamme du mercure (en général, après que l'échantillon d'eau de mer ait été acidifié par HCl pour être conservé pendant le stockage). Le "Hg réactif" représente les formes de mercure qui sont aisément réductibles par le chlorure stanneux au pH de l'échantillon. Ces formes comprennent des composés mercuriels inorganiques, des associations organomercurielles labiles et du mercure dont on peut aisément extraire par lixiviation les matières particulières présentes (Gill et Fitzgerald, 1985). Manifestement, ces données ne peuvent être comparées avec celles obtenues par les méthodes d'analyse permettant de déterminer le Hg-T comprenant également des associations organomercurielles stables et du mercure sous forme particulière. Les formes de mercure présentes dans l'eau de mer ne sont définies qu'à titre opérationnel et il faudrait instamment poursuivre les recherches sur les formes qui sont effectivement contenues dans l'eau de mer.

Les données concernant les concentrations de mercure présentes dans l'eau de mer en Méditerranée sont rares; la validité de bon nombre des données anciennes est douteuse et, même pour les données récentes, on ne connaît pas nettement quelle fraction de la forme de mercure présente dans l'eau de mer était déterminée. A l'heure actuelle, la fraction du Hg-T déterminée par chaque méthode d'analyse ne peut être définie qu'à titre opérationnel. Il s'ensuit qu'on ne peut comparer les résultats obtenus par différents auteurs et qu'on ne sait pas vraiment si une même méthode d'analyse permet de déterminer la même fraction de forme de mercure dans des masses d'eau différentes. Par conséquent, les résultats ne sont pas comparables et les données publiées ne donnent tout au plus qu'une idée de l'ordre de grandeur des concentrations de mercure déterminées. Sur le tableau VI, on a tenté de caractériser jusqu'à un certain point les "formes de mercure opérationnelles" en jeu et d'illustrer les différences analytiques des méthodes utilisées.

On ne pense pas que les concentrations de mercure en pleine mer puissent varier de fractions de ng Hg-T l⁻¹ à quelques ng Hg-T l⁻¹ (Bruland, 1983). Cependant, on ne devrait pas être enclin à admettre les valeurs les plus faibles comme étant les plus exactes. Les méthodes utilisées pour le mercure ne permettent pas toutes de déterminer les quantités totales et le mercure s'absorbe facilement sur les surfaces. En outre, de nombreuses formes de mercure sont extrêmement volatiles et il y a donc de fortes chances que se produise des déperditions lors de l'échantillonnage, du stockage (seulement en flacons de verre) et de l'analyse, de même que des additions occasionnées par la contamination des échantillons et des réactifs au cours de l'analyse pratiquée dans des laboratoires contaminés par le mercure. L'absence d'une norme relative à l'eau de mer à des niveaux ng Hg l⁻¹ ne permet de procéder à aucune estimation quant à l'exactitude des données soumises et rend pratiquement impossible toute comparaison des données communiquées par divers auteurs.

Tableau VI
Exemples de concentrations de mercure (ng l⁻¹) dans l'eau
de mer relevées en Méditerranée et dans d'autres régions

				échantillonnage		
n	moyen.	intervalle de variation		emplacement	profondeur	référence
<u>Méditerranée</u>						
<u>pleine mer:</u>						
Hg-T	3 92	62	-110	Gibraltar	15 - 300	Robertson <u>et al.</u> , 1972
Hg-T	47 10 M	5	- 17	N-O Médit.	25 - 2500	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-Td	4 25	20	- 30	Tyrrhénienne	0 - 5	Fukai & Huynh-Ngoc, 1976
Hg-Td	54 7,2	1,4	- 19,2	Tyrrhénienne	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-T	2 120	90	-140	Chypre	15 - 300	Robertson <u>et al.</u> , 1972
Hg-R	56	0,1	- 50	O-Médit.	0 - 3000	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1985
Hg-R	89 2	0,5	- 10	Ligurienne	0 - 100	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1986
Hg-Rd	46 2,9	0,5	- 5,9	Tyrrhénienne	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-A	7 20	8	- 32	N-O Médit.	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	46 10	3	- 23	N-O Médit.	25 - 2500	Aston <u>et al.</u> , 1986
Hg-A	10 26	10	- 40	Tyrrhénienne	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	6 30	5	- 80	Cen. Ionienne	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	3 40	15	- 80	Egée	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-A	4 16	12	- 20	S-E Médit.	0 - 5	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Hg-P	41 2,3	0,3	- 8	Tyrrhénienne	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-P	36 1,4	0,7	- 1,9	O-Ligurienne	?	Buat-Menard <u>et al.</u> , 1981
<u>zones côtières:</u>						
Hg-T	31 70	12	-280(*)	Estuaires des c. d'eau toscans	0	Breder <u>et al.</u> , 1981
Hg-T	19 2,25	1,4	- 5,6	Côte Tyrrh.N	0	Barghigiani <u>et al.</u> , 1981
Hg-Td	24 6,3	1,4	- 8,0	Côte Tyrrh.	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-Td	46			Côte Ionienne		Alpha <u>et al.</u> , 1982
Hg-Td	93			Côte Ionienne		Alpha <u>et al.</u> , 1982
Hg-T	6,5			Côte Ionienne		Brondi <u>et al.</u> , 1986
Hg-T	20 9,6	1,7	- 12,2	Côte toscane	0	Seritti <u>et al.</u> , 1982
Hg-R	46 1,5	0,5	- 9	Baie de Vill.	?	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1986
Hg-R	16 2,0	0,5	- 2,5	Côte Tyrrh.	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
Hg-E	6 350 M	240	-520	G. Thermaïque	0	Fytianos &
Hg-E	4 340 M	210	-370	G. de Cavalla	0	Vasilikiotis, 1983
Hg-P	20 3	0,4	- 3,6	Côte toscane	0	Seritti <u>et al.</u> , 1982
Hg-P	13 3,4	1,5	- 8,0	Côte Tyrrh.	0	Ferrara <u>et al.</u> , 1986
<u>Hors-Méditerranée</u>						
<u>pleine mer:</u>						
Hg-T	47 2,2 ±	1,0		Atlantique N.	0 - 1730	Olafson, 1983
Hg-T	?	2	- 8	Atlantique	0	Slemr <u>et al.</u> , 1981
Hg-T	2	3,8	- 3,9	Mer du Japon	0	Fujita and Iwashima, 1981
Hg-T	17 14	8	- 24	Pacifique N-O	0	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-T	45	3,6	- 20,5	Pacifique N-O	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983
Hg-T	56 5,8 ±	2,2		Mer de Béring	0 - >500	Nishimura <u>et al.</u> , 1983
Hg-T	139 5,6 ±	1,8		Pacifique	0 - >500	Nishimura <u>et al.</u> , 1983

Tableau VI (suite)

		échantillonnage				
n	moyen.	intervalle de variation	emplacement	profondeur	référence	
Hg-T	87	4,8 ± 1,6	Mer du Japon	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983	
Hg-T	27	5,2 ± 1,9	Mer de Chine E+S	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983	
Hg-T	33	4,4 ± 2,2	Océan Indien	0 - >500	Nishimura <i>et al.</i> , 1983	
Hg-R	73	1,5 ± 0,7	Atlantique N.	0 - 1730	Olafson, 1983	
Hg-R	16	~ 1,0	Atlantique N-O	0 - 1000	Gill and Fitzgerald, 1985	
Hg-R	81		Mer du Nord	0	Baker, 1977	
Hg-R		1,7 ± 0,7	Mer d'Islande		Olafson, 1983	
Hg-R	16	0,5	Détr. Atl. N.	0 - 4750	Dalziel and Yeats, 1985	
Hg-R	16	0,4	Détr. des Sarg.	0 - 2600	Dalziel and Yeats, 1985	
Hg-R	24	4,1 ± 1,0	Gulf Stream	250 - 4460	Mukherji and Kester, 1979	
Hg-R		8 ± 4	Gulf Stream	0 - 750	Fitzgerald <i>et al.</i> , 1975	
Hg-R	13	~ 0,35	Pacifique N.	0 - 4000	Gill and Fitzgerald, 1985	
Hg-R	?	0,5 ± 0,2	Hawaï-Haïti	0	Fitzgerald <i>et al.</i> , 1983	
Hg-R	52	5	Mer du Japon	0 - 1200	Matsunaga <i>et al.</i> , 1975	
Hg-P	2		Mer du Japon	0	Fujita and Iwashima, 1981	
Hg-P	16	0,5 M	Pacifique N-O	0	Miyake and Suzuki, 1983	
Hg-P	28		Pacifique N-O	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983	
Hg-Or	17	6,8 M	Pacifique N-O	0	Miyake and Suzuki, 1983	
Hg-Or	45		Pacifique N-O	0 - 6200	Miyake and Suzuki, 1983	
MeHg	5	0,3 M	Mer du Japon	0	Fujita and Iwashima, 1981	
MeHg-P	2		Mer du Japon	0	Fujita and Iwashima, 1981	

coastal areas:

Hg-T	?	7,9	3,4 - 22	"Mers du R-U"	0	Baker, 1977
Hg-T	15		0,07- 0,8	# Puget Sound	0 - 5	Bloom and Crecelius, 1983
Hg-T	4	5,1	3,2 - 7,4	B.de Suruga Jap.	0	Fujita and Iwashima, 1981
Hg-T	3	12,4 M	6,3 - 16	Côte du Japon	0	Yamamoto <i>et al.</i> , 1983
Hg-R	27		0,1 - 0,3	# Puget Sound	0 - 5	Bloom and Crecelius, 1983
Hg-P	5	2,3 M	1,8 - 11,4	B.de Suruga Jap.	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg	5	0,2 M	0,2 - 0,4	B.de Suruga Jap.	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg-P	5	0,3 M	0,2 - 0,3	B.de Suruga Jap.	0	Fujita and Iwashima, 1981
MeHg	3	0,1 M	0,04- 0,16	Côte du Japon	0	Yamamoto <i>et al.</i> , 1983

Hg-T: Hg total

Hg-Td: Hg total dissous (filtré sur membrane)

Hg-A: ASV, non filtré à pH 2

Hg-E: Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate extrait avec le méthyl-isobutyl-cétone

Hg-R: Hg réactif (dans un échantillon acidifié?)

Hg-P: Hg particulaire (filtré sur membrane)

MeHg: méthylmercure

Hg-Or: mercure organique

M: médiane

(*): niveaux trop élevés (Stoeppler 1984, comm. person.)

?: données inconnues

#: fourchette des moyennes

±: écart type

Les concentrations dans l'eau de mer signalées pour la Méditerranée varient dans une fourchette étendue (tableau VI). Les données les plus anciennes sont celles de Robertson et al. (1972) et sont bien supérieures aux données récentes. Mais de plus, dans les données récentes, les moyennes de mercure total (Hg-T) communiquées par différents auteurs varient de 7 à 25 ng Hg-T l⁻¹, avec des fourchettes comprises entre 1 et 30 ng Hg-T l⁻¹. Pour beaucoup de zones, notamment à l'est et au sud de la Méditerranée, on ne possède pas de données. Les diverses formes de mercure définies à titre opérationnel présentent aussi des variations importantes. Il convient de souligner qu'en général on pratique l'acidification des échantillons d'eau de mer en vue du stockage. Cela signifie que si des échantillons d'eau de mer non filtrée prélevés au large sont analysés, ceux qui sont acidifiés présentent très vraisemblablement des concentrations voisines des concentrations de mercure total. Les valeurs moyennes de Hg-T relevées dans les zones hors-Méditerranée varient de 2 à 14 ng l⁻¹, certaines atteignant 24 ng l⁻¹. En outre, les niveaux communiqués pour d'autres formes de mercure définies à titre opérationnel varient largement, aussi bien en Méditerranée que dans les autres régions. Aussi, même si l'on souhaite admettre les niveaux communiqués, on ne peut établir aucune différence entre les teneurs méditerranéennes et non-méditerranéennes à partir des données puisque l'intervalle des moyennes pour les premières varie selon un facteur 4 environ et pour les secondes selon un facteur 7.

Il est intéressant de noter les répartitions verticales du "mercure réactif" dans le détroit de Gibraltar et à d'autres stations de la Méditerranée occidentale (fig.4). Dans le détroit de Gibraltar, la limite entre les salinités méditerranéenne et atlantique à environ 90 m de profondeur correspond à la valeur maximale de mercure. Cela signifie-t-il que la salinité élevée de l'eau de la mer Méditerranée entraîne une concentration de mercure supérieure à celle de l'eau de l'Atlantique dont la salinité est faible? Sur l'ensemble des trois figures, les stations SRG1, SRG2, SRT et SRS1 ont des concentrations de mercure élevées en surface. La signification de ces fortes concentrations de surface n'est pas claire. Les auteurs avancent que les niveaux de mercure sont plus élevés dans l'Atlantique que dans la Méditerranée en raison de ces valeurs élevées de surface. Ces observations ne concordent pas avec les niveaux plus faibles de mercure enregistrés dans les poissons pélagiques du détroit de Gibraltar (section 3.5.5), ce qui indiquerait que l'eau de mer et les aliments de ces poissons ont de faibles teneurs en mercure.

Les niveaux dans les zones côtières sont fortement conditionnés par les sources naturelles et anthropogènes (sections 3.8 et 3.9). Les données de Barghigiani et al. (1981) et Seritti et al. (1982) permettent de se forger une idée de la forme de mercure (définie à titre opérationnel) éventuelle (tableau VII):

- i) dans les zones côtières non soumises à l'influence de sources naturelles (nord de l'Arno);
- ii) soumises à l'influence de sources naturelles (sud de l'Arno et sud de Livourne, ainsi que la zone correspondant à l'anomalie géologique mercurielle: stations 6 et 7);
- iii) soumises à l'influence de sources anthropogènes (environs de l'usine de chlorures alcalins Solvay et la zone industrialisée nord de Livourne).

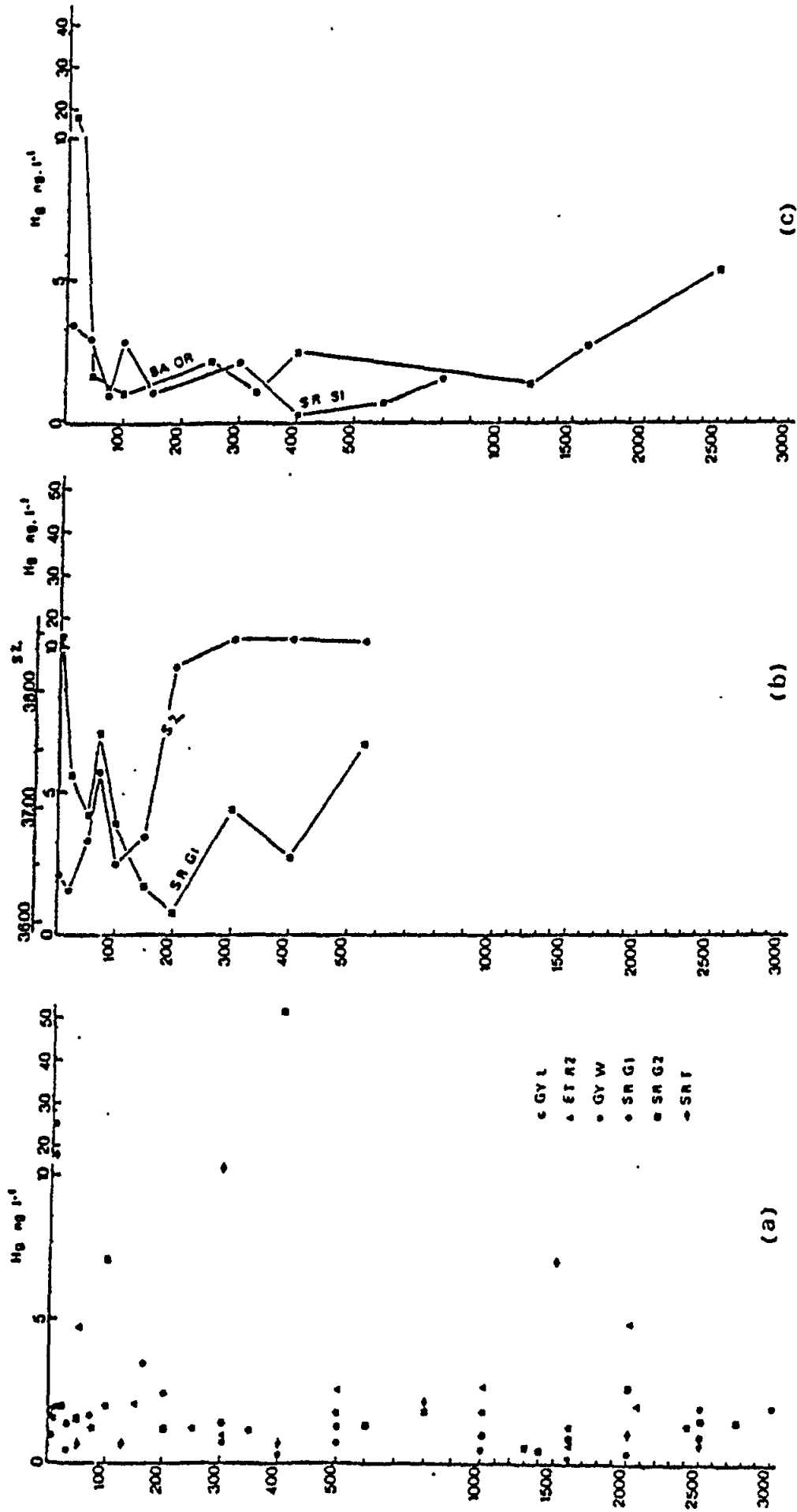


Figure 4. Répartition verticale du mercure: a) dans le bassin de la Méditerranée occidentale; b) dans le détroit de Gibraltar; c) dans le détroit de Sicile et le bassin oriental (Copin-Montegut et al., 1986).

A l'exception des concentrations relevées autour de l'usine de soude Solvay et dans la lagune d'Orbetello, on n'a pas décelé de valeurs anormalement élevées (tableau VII). On n'a en outre enregistré de fortes teneurs ni au cours de la première ni au cours de la deuxième période d'échantillonnage. Il s'avère manifestement que les concentrations dans l'eau de mer sont moins indicatives des sources de pollution que ne le sont les concentrations dans les sédiments (sections 3.8 et 3.9).

L'apport de mercure (entre autres oligo-éléments) dans la lagune de Venise à partir de 23 déversoirs a été étudié par Bernardi et al. (1983). Pour les deux déversoirs sur lesquels des données ont été soumises, les concentrations de mercure variaient de niveaux indétectables à 26 ug l⁻¹, soit une moyenne de 1,7 ug l⁻¹ (eaux de la Dese) et de 45 à 410 ug l⁻¹, soit une moyenne de 170 ug l⁻¹ (canal de Silone). Ce sont là, indubitablement, des niveaux élevés. Les auteurs ont estimé l'apport dans la lagune dû au cours d'eau de la Dese à 0,17 MT/an (tonnes métriques/an). Pour le canal de Silone, ils n'ont pas communiqué de données, jugeant que "les données disponibles ont trait à des cas limites et ne conviennent donc pas pour calculer les moyennes". Assurément, si les données sur les concentrations dans l'eau sont justes, l'apport de mercure dans la lagune de Venise par le canal de Silone doit être considérable.

Tableau VII
Concentrations (ng l⁻¹) de différentes fractions de mercure dans des échantillons d'eau de mer recueillis en mai/août 1980 et en mai/juin 1981 sur la côte ouest de l'Italie (Seritti et al., 1982)

No.	Emplacement	année	Hg-T	Hg-R	(Hg-T) - (Hg-R)	Hg-P
1	Gombo	1980	3,5	1,0	2,5	8,5
		1981	5,2	1,0	4,1	1,5
2	Arno, embouchure	1980	1,7	0,5	1,2	36,4
		1981	6,8	1,9	4,9	79,6
3	Tirrenia, plage	1980	2,2	0,5	1,7	13,7
		1981	2,8	0,7	2,1	1,0
4	Livourne, port	1980	1,7	0,4	1,3	44,6
		1981	3,6	1,3	2,3	10
5	Solvay	1980	4,9	1,4	3,5	10,3
		1981	12,2	2,2	10,0	4,1
6	Albenga, embouchure	1980	1,9	0,5	1,4	27
		1981	4,4	0,8	3,6	5,4
7	Lagune d'Orbetello	1980	3,6	0,6	3,0	14,2
		1981	10,5	1,3	9,2	4,5
8	Livourne large de la côte	1980	6,3	3,1	6,2	0,95
		1981	6,5	1,9	4,6	1,2
9	Ile de Gorgona large de la côte	1980	8,1	3,6	4,5	0,5
		1981	3,2	1,0	2,2	0,5
10	Ile de Capraia large de la côte	1980	6,1	2,9	3,2	0,3
		1981	3,8	1,3	2,5	0,4
11	Corse large de la côte	1980	6,6	3,4	3,2	1,1
		1981	4,7	1,9	2,8	0,9

Hg-T = total,
Hg-R = réactif
Hg-P = particulaire

3.4 Sédiments

On n'a guère recueilli de données sur les concentrations dans les sédiments du large en Méditerranée (tableau VIII). Lorsqu'on envisage ces données, on doit garder à l'esprit que les méthodes d'analyse diffèrent selon les auteurs. De plus, même les auteurs de communications récentes n'ont pas précisé s'ils avaient vérifié leurs procédures d'analyse en les confrontant aux normes de référence pour les sédiments que l'on peut se procurer désormais auprès de l'AIEA, Bureau national des normes, et à d'autres normes. Le recours à divers prétraitements (méthodes d'extraction) par les différents auteurs ne permet pas de comparer rigoureusement les résultats, mais on peut admettre que l'ordre de grandeur est correct. Les quelques données disponibles à ce jour indiquent que l'on peut considérer comme valeur naturelle de base typique en Méditerranée une concentration de 0,05 à 0,1 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec. Les sources industrielles (voir section 3.9) et les fréquentes anomalies géochimiques en Méditerranée (voir section 3.8) retentissent sur la répartition du mercure dans les sédiments marins contigus à ces sources. Près des embouchures de cours d'eau, en raison des sources anthropogènes ou naturelles, les sédiments présentent des taux élevés. Lorsque les schémas de répartition ont été dégagés, les données ont été étudiées séparément en suivant le sens inverse des aiguilles de montre tout autour du littoral méditerranéen.

Obiols et Peiro (1981) ont étudié les niveaux de mercure dans les sédiments situés au large du delta de l'Ebre. Ultérieurement, Peiro et al. (1983) ont examiné, entre autres éléments, la répartition du mercure dans plus de 70 échantillons sédimentaires prélevés entre Barcelone et le golfe de San Jorge. Au large de l'embouchure de l'Ebre et de Tarragone, il a été enregistré des taux élevés de mercure, et notamment supérieurs à 1 mg Hg kg⁻¹ de poids sec au large de Tarragone. Entre le delta de l'Ebre et Tarragone, les concentrations s'échelonnent depuis les niveaux naturels de base jusqu'à 1 mg Hg kg⁻¹ de poids sec. Des investigations particulières ont permis de constater un gradient décroissant vers le nord-est en face du delta de l'Ebre et un gradient décroissant à partir du sud-est de Tarragone. Le dosage des sédiments prélevés d'eaux usées de Barcelone, ne révélait des teneurs élevées en mercure que dans les couches superficielles voisines du déversoir (Cros Miguel et Garcia Rey, 1980). Ces teneurs élevées diminuent tant en profondeur des sédiments qu'à mesure qu'on s'éloigne de la côte.

En France, la côte méditerranéenne a fait l'objet d'investigations poussées. Les teneurs en mercure ont été étudiées dans la zone de Marseille (fig.5) et dans la région attenante du large (Arnoux et al., 1981, 1983a, 1983b). Dans l'étang de Berre, et notamment dans sa partie sud où sont implantées la plupart des installations industrielles, on a enregistré des concentrations élevées de mercure (fig.6). Les taux maximaux ont été décelés en 1981 dans la partie nord (valeurs atteignant jusqu'à 3,8 mg Hg kg⁻¹ poids sec). Dans le golfe de Fos, la fraction 63 u des sédiments avait des concentrations atteignant 6 mg Hg kg⁻¹ de poids sec, mais les valeurs maximales étaient observées près de l'émissaire de Marseille, à Cortiou, avec des concentrations atteignant jusqu'à 16 mg Hg kg⁻¹ de poids sec. Cependant, ces concentrations retombaient à un niveau inférieur à 1 mg Hg kg⁻¹ de poids sec à une distance d'environ 3 kms de l'émissaire. Le gradient du mercure depuis l'embouchure du Rhône jusqu'aux installations portuaires nord de Marseille accusait une augmentation considérable en direction de Marseille. Ces niveaux sédimentaires élevés sont vraisemblablement dus pour partie aux déchets déversés dans le Rhône et pour

Tableau VIII
Exemples de concentrations de mercure (mg kg⁻¹ de poids sec) dans les sédiments du large

profondeur	n	moyenne	intervalle de variation	emplacement	référence
2720	1	0,26		Mer d'Alboran	Robertson <u>et al.</u> , 1972
?	51	0,23	0,01 - 0,64	Golfe du Lion E	Arnoux <u>et al.</u> , 1983
?	43	0,11	0,01 - 0,27	Golfe du Lion O	Arnoux <u>et al.</u> , 1983
?	14	0,24	0,07 - 0,38	Méditerran. N-O	Arnoux <u>et al.</u> , 1983
?	17	0,13	0,16 - 0,57	Méditerran. S-O	Arnoux <u>et al.</u> , 1983
93 - 1715	9	0,1 M	0,05 - 0,24	Tyrrhénienne	Selli <u>et al.</u> , 1973
390 - 3520	4	0,1 M	0,05 - 0,16	Tyrrhénienne	Selli <u>et al.</u> , 1973
5 - 1195	20	0,1 M	0,07 - 0,97	Adriatique	Selli <u>et al.</u> , 1973
64 - 888	2		0,05 - 0,1	Adriatique	Selli <u>et al.</u> , 1973
12 - 1200	38	0,05	0,01 - 0,16	Adriatique	Kosta <u>et al.</u> , 1976
2360	1	0,3		Sud au large de la Grèce	Robertson <u>et al.</u> , 1972

M = médiane

partie à la pollution engendrée par les usines implantées à Marseille et dans les environs. A titre comparatif, les niveaux maximaux observés dans le golfe du Lion s'établissaient à 0,63 mg Hg kg⁻¹ poids sec (moyenne: 0,175 mg Hg kg⁻¹ de poids sec), et les croisières BIOMEDE en Méditerranée occidentale ont permis d'enregistrer une concentration maximale de 0,57 mg kg⁻¹ de poids sec, avec une moyenne de 0,18 mg Hg kg⁻¹ de poids sec (fig.7).

Rapin et al. (1979) ont étudié les niveaux de mercure dans la fraction 63 u de sédiments côtiers prélevés de Saint Tropez au cap Ferrat. Ils ont enregistré des valeurs élevées atteignant jusqu'à 12,6 mg Hg kg⁻¹ de poids sec dans les ports de Cannes et de Villefranche, alors qu'au large les niveaux avoisinaient les valeurs naturelles de base. Flatau et al. (1983), déterminant les taux de mercure de sédiments non fractionnés d'une profondeur comprise entre 10 et 100 m ont trouvé des valeurs variant de 0,01 à 0,052 mg Hg kg⁻¹ de poids sec, avec une médiane de 0,014 mg Hg kg⁻¹ de poids sec. Ces valeurs correspondent aux niveaux naturels de base. Les niveaux très élevés décelés par Rapin et al. (1979) dans les ports de Cannes et de Villefranche sont assurément exceptionnels et il faudrait identifier les sources qui occasionnent des concentrations aussi fortes.

Les études menées sur les concentrations dans les sédiments prélevés le long de la côte ouest de l'Italie seront examinées aux sections 3.8 et 3.9, conjointement aux sources en cause.

La répartition du mercure dans les sédiments du golfe de Naples a été étudiée par Baldi et al. (1983). Ces auteurs ont décelé des niveaux élevés près de Naples et d'autres villes du golfe (fig.8). La répartition verticale dans les carottes de sondage révélaient des libérations continues de mercure dans le milieu marin (fig.9). Il y a lieu de remarquer que, près de Cuma où est situé le principal déversoir d'eaux usées de Naples, les teneurs

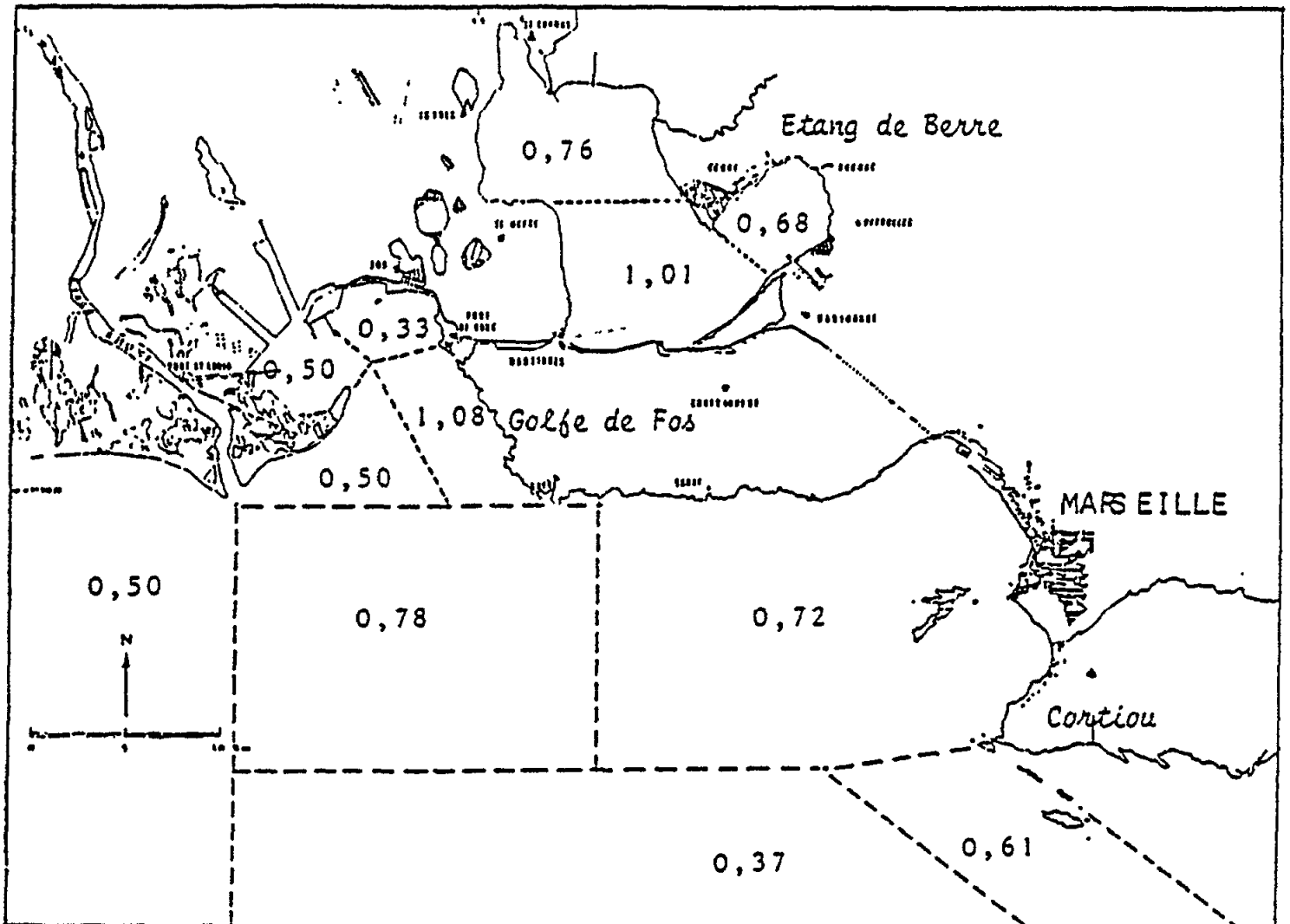


Figure 5. Concentrations moyennes de mercure dans des sédiments près de Marseille (Arnoux *et al.*, 1983).

en mercure des sédiments avoisinent les valeurs naturelles de base. Il s'agit là d'une différence frappante par rapport aux concentrations élevées enregistrées à proximité de Tarragone, Barcelone, Marseille, Athènes et Tel-Aviv (voir ci-dessus), et les raisons en restent obscures.

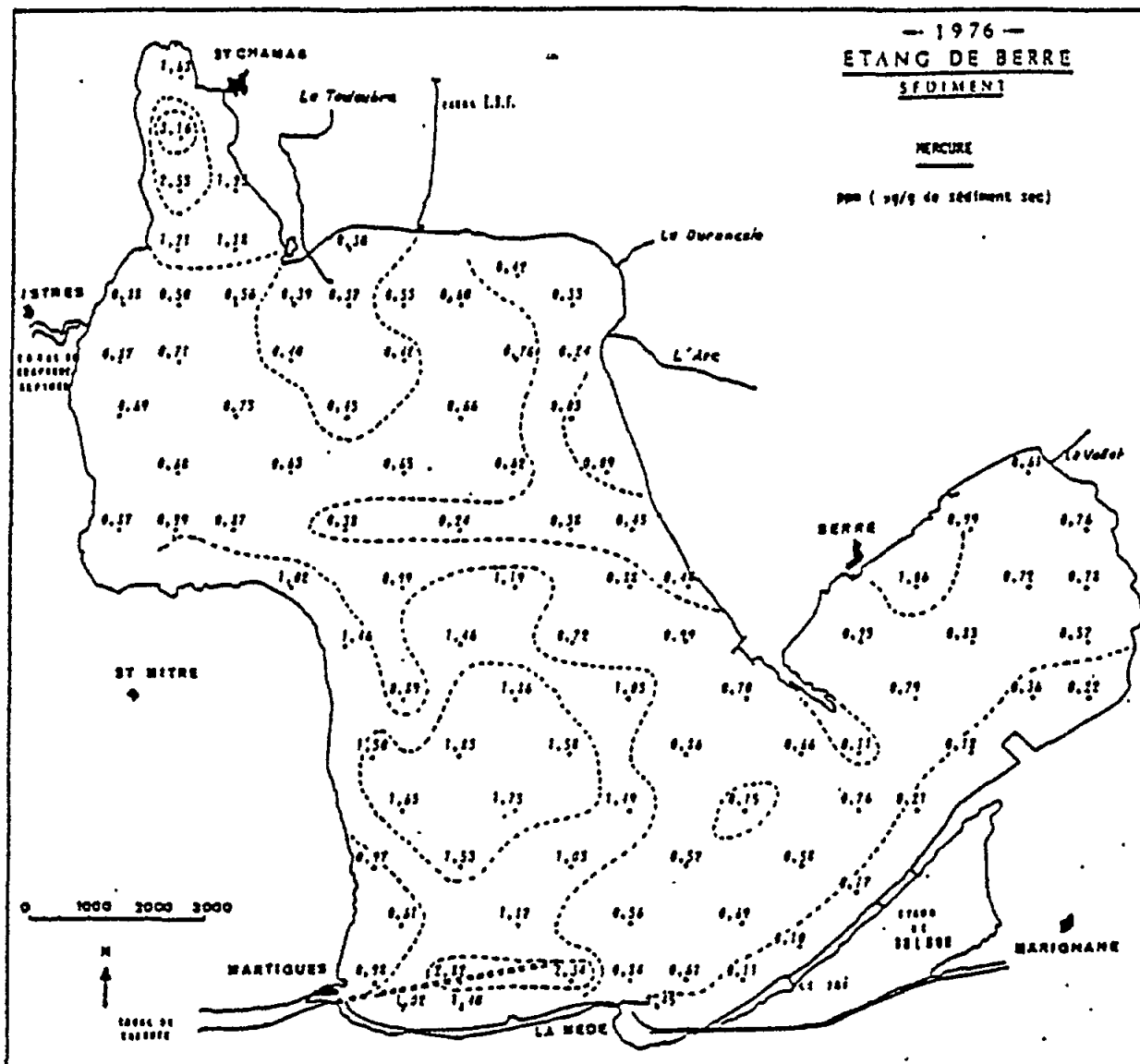


Figure 6. Concentrations de mercure dans l'étang de Berre (Arnoux et al., 1981).

Angela et al. (1981) ainsi que Donazzolo et al. (1984) ont étudié les niveaux de mercure dans les sédiments du golfe de Venise (fig.10). Selon ces auteurs, les niveaux élevés relevés à une certaine distance des entrées du port et la composition granulométrique des sédiments indiquent nettement que les fortes concentrations sont dues à l'immersion directe de déchets.

La situation dans le golfe de Trieste et dans la baie de Kastela (Split) est examinée à la section 3.8.

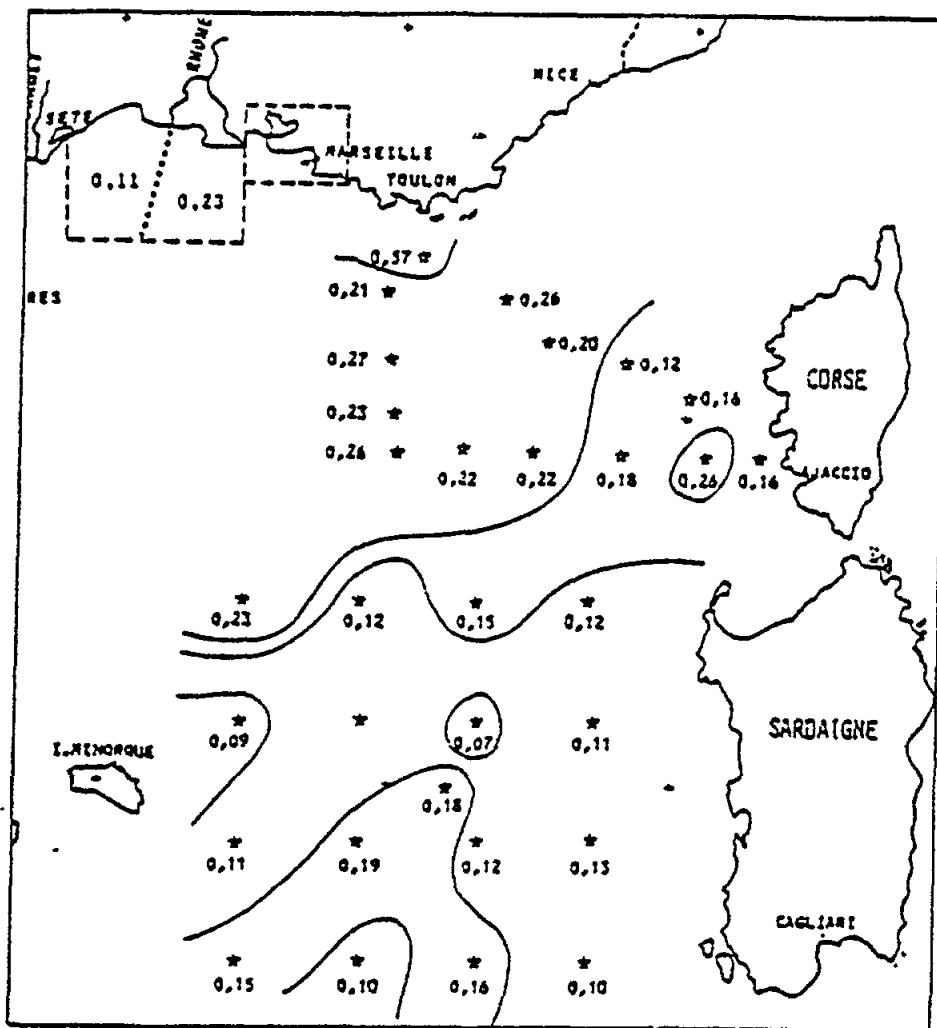


Figure 7. Niveaux de mercure (mg kg^{-1} de poids sec) dans des sédiments de la méditerranée occidentale (Arnoux et al., 1983).

Les eaux usées d'Athènes sont déversées dans le golfe Saronique. En étudiant la répartition du mercure et d'autres oligo-éléments dans des échantillons sédimentaires prélevés dans la zone de l'émissaire, Grimanis et al. (1977) ont trouvé 9 à 10 mg Hg kg^{-1} de poids sec à l'entrée du port du Pirée et 2 à 3 mg Hg kg^{-1} de poids sec au site de l'émissaire d'évacuation des eaux usées. La voie dominante de dispersion s'orientait vers le sud-est et le sud. A une distance d'environ 10 kms de l'émissaire, les niveaux de mercure retombaient aux niveaux naturels de base.

Salihoglu et Yemenicioglu (1986) ont dosé le mercure et le méthylmercure dans des deltas de cours d'eau et dans des ports jalonnant la côte turque de la Méditerranée orientale. Les concentrations de mercure dans les échantillons prélevés près de Mersin correspondaient aux niveaux naturels de base. 5 à 20% du mercure total étaient du méthylmercure.

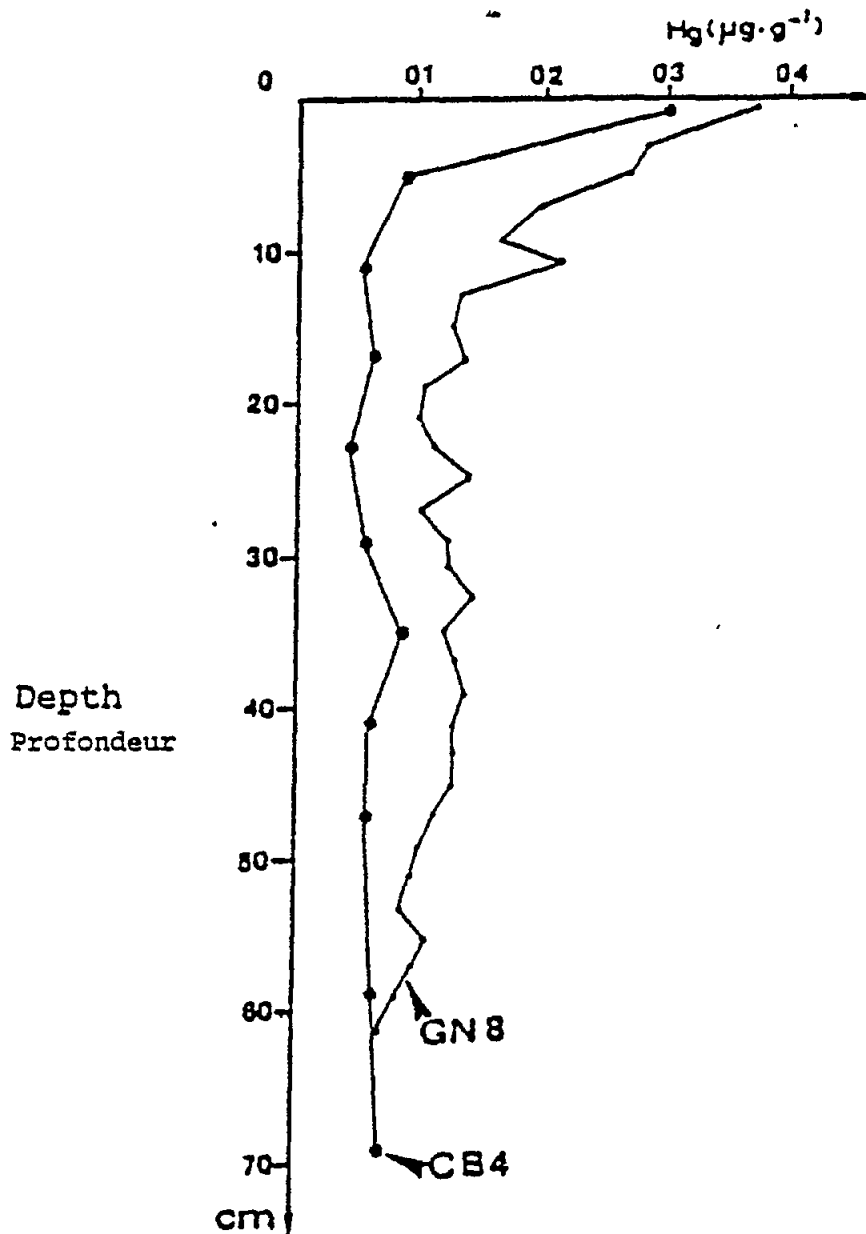


Figure 9. Mercure dans des carottes de sondage du golfe de Naples (GN8) et de la côte toscane (GB4) (Baldi, 1986).

Amiel et Navrot (1976) ont étudié la répartition du mercure dans les parages du déversoir d'eaux usées de Tel-Aviv-Yafo. Des quantités significatives d'oligo-éléments (Ag, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn), ainsi que du mercure, ont été décelés dans les sédiments. Les concentrations de mercure retombaient d'environ $0,5 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ de poids sec à des niveaux naturels de base ($\sim 0,1 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ de poids sec) à une distance d'environ 1.700 m.

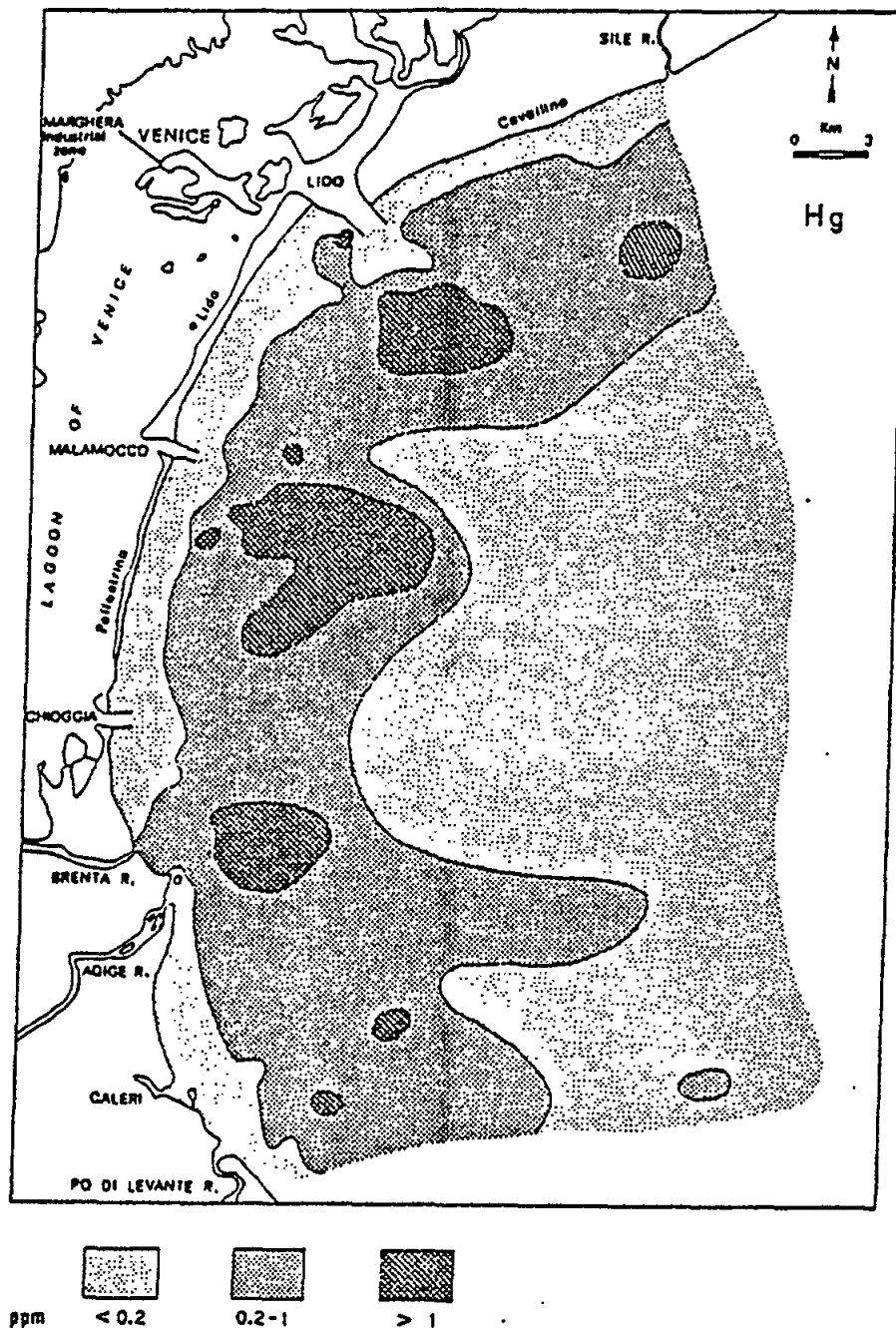


Figure 10. Concentrations de mercure dans des sédiments situés en bordure du littoral de Venise (Donazzolo et al., 1981).

Hornung et coll. ont étudié les incidences des émissions de mercure provenant d'une usine de chlorures alcalins située sur la baie de Haifa. Ces données, tout comme l'influence des sources de mercure à proximité d'Alexandrie, sont examinées à la section 3.9.

3.5 Biotes

On sait que le mercure est un oligo-élément accumulatif, autrement dit les concentrations corporelles de mercure augmentent en fonction de l'âge des spécimens. La teneur en mercure d'un organisme dépend de facteurs environnementaux tels que la concentration de ce métal dans l'eau de mer et sa position dans la chaîne alimentaire, et notamment des formes chimiques de mercure auxquelles l'organisme en question est exposé (voir section 4.2). Les teneurs en mercure peuvent varier selon les espèces et selon les tissus biologiques. En outre, la répartition relative des diverses formes de mercure diffère selon les espèces biologiques ainsi que selon leurs tissus et organes. Il s'ensuit qu'il est difficile de comparer les teneurs en mercure de diverses espèces biologiques, et pour effectuer une comparaison des concentrations de mercure dans les organismes marins il est nécessaire de connaître la relation entre la concentration de mercure et la taille (ou âge) des spécimens de la même espèce biologique. Les données sur les teneurs en mercure des organismes marins n'offrent qu'un intérêt très limité si elles ne sont pas assorties de données sur l'âge ou la taille. Si l'échantillon retenu est représentatif de la distribution de la taille parmi l'espèce dans une prise ou sur le marché aux poissons, il peut aussi servir à estimer la distribution de la fréquence (abondance) du mercure dans les produits de la mer qui sont consommés. Mais il est rare qu'on ait retenu des échantillons en ayant à l'esprit cet objet d'étude (voir par exemple Paccagnella et al., 1973).

Etant donné les difficultés soulevées par la détermination de concentrations exactes de mercure dans les tissus biologiques, la relation mercure/taille est statistiquement plus significative aux concentrations corporelles et tissulaires supérieures. Bien que la meilleure corrélation soit présentée par le thon (fig.12), d'autres organismes marins (même relevant de groupes taxonomiques différents) manifestent des relations mercure/taille similaires (fig.13 à 20). D'autres exemples peuvent être relevés sur d'autres figures (voir sections 3.8 et 3.9). Les seules exceptions signalées jusqu'ici ont trait aux moules (voir section 3.5.4). En général, seules les concentrations de mercure total (Hg-T) sont communiquées. Mais récemment, quelques données sur les teneurs en méthylmercure des organismes marins ont été publiées (cf. ci-dessous). Du fait que les diverses formes physico-chimiques de mercure ont un comportement physiologique très différent (voir section 4.2), il faudrait recueillir sans délai des renseignements détaillés sur les formes chimiques de mercure présentes dans les organismes marins afin de prédire avec précision les niveaux de ce métal dans les produits comestibles de la mer.

La base de données homogène la plus importante sur les concentrations de Hg-T en Méditerranée a été recueillie dans le cadre du projet pilote PNUE/FAO sur les études de base et la surveillance continue de métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II) (Série des rapports techniques du PAM, no 2). Les participants à ce projet étaient conscients de la nécessité d'établir certains critères en vue de rendre l'étude efficace. En premier lieu, les participants avaient à procéder à l'inter-étalonnage avec le matériel de référence distribué par l'AIEA (voir section 3.1). Comme des espèces différentes et des spécimens d'une taille différente de la même espèce ne peuvent être comparés et que, en outre, différents tissus sont susceptibles de présenter des concentrations variables de mercure, les résultats de l'exercice de surveillance continue ne se prêtaient à une comparaison que si la gamme des tailles et les tissus destinés à l'analyse étaient spécifiés. L'un des critères pour le choix des espèces devant faire l'objet de la surveillance continue consistait en une ample répartition en Méditerranée desdites espèces:

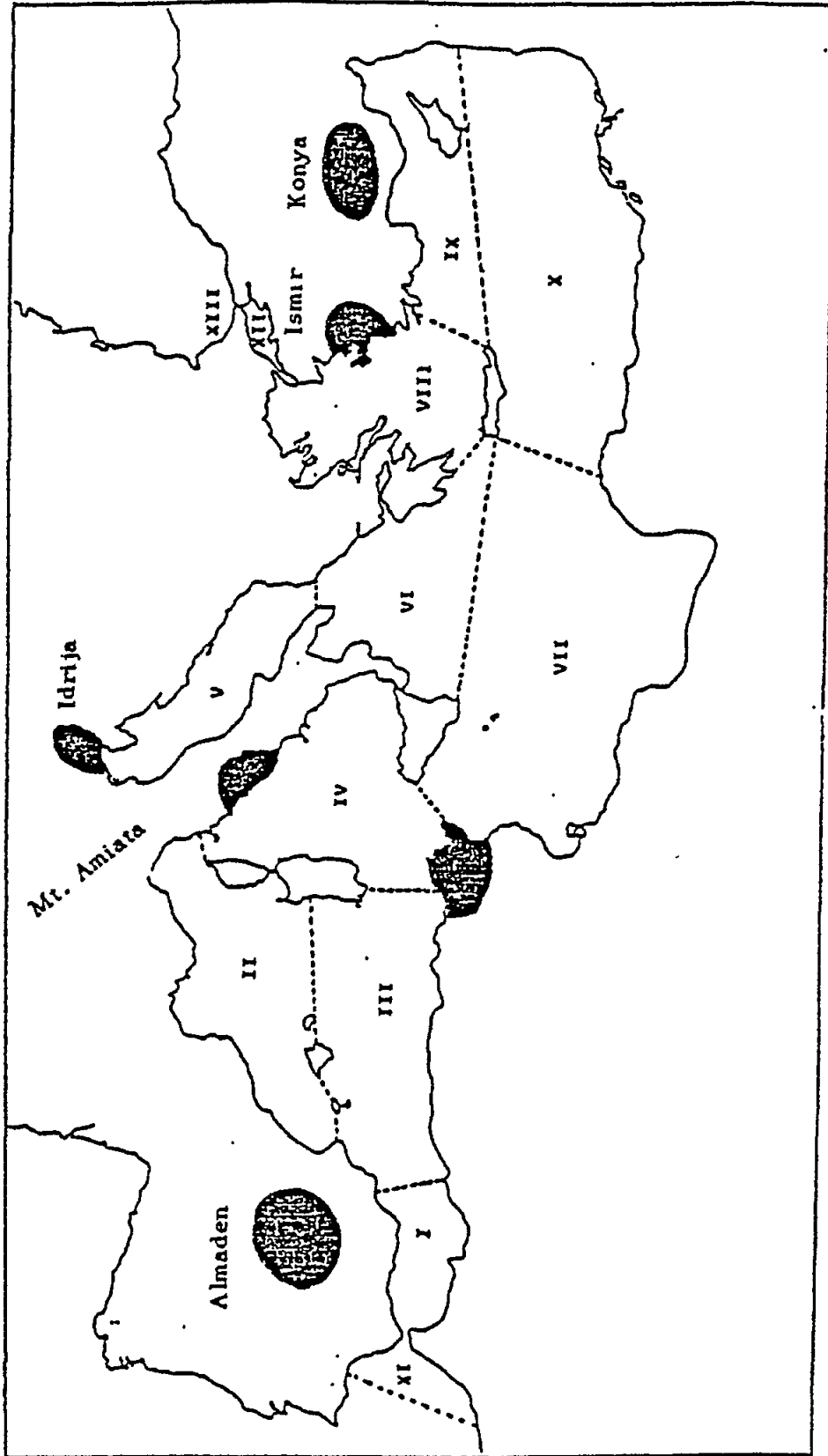


Figure 11. Zones MED POL et zones de mines de mercure (données du PNUE, 1980).

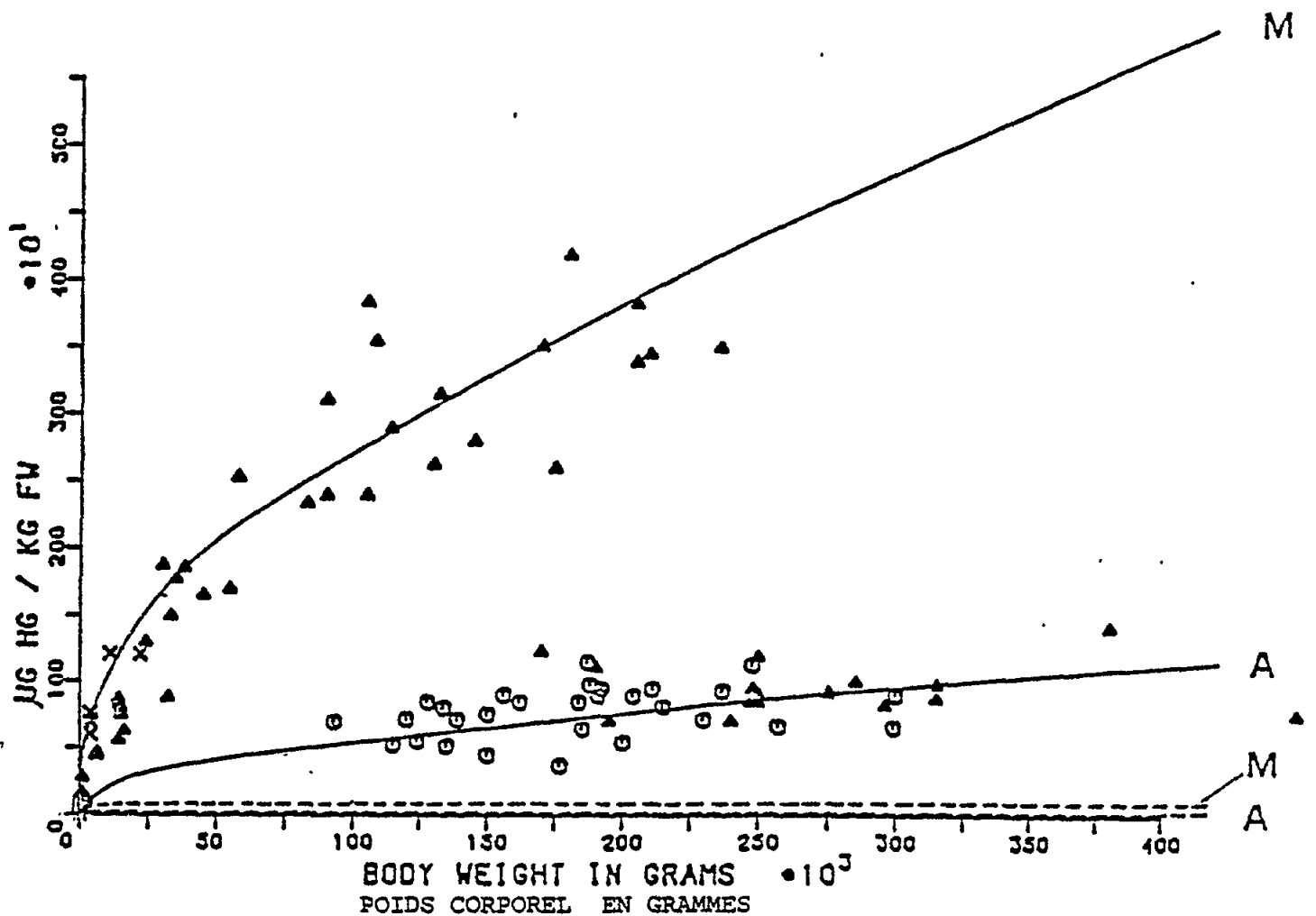


Figure 12. Concentrations de mercure total dans Thunnus thynnus provenant du détroit de Gibraltar (o), de la mer Tyrrhénienne (▲) et de la côte espagnole (x). Le trait continu indique les concentrations de Hg-T calculées au moyen d'un modèle; le trait discontinu indique les concentrations de Hg inorganique calculées au moyen d'un modèle. M: prédiction pour le thon de la Méditerranée; A: prédiction pour le thon de l'Atlantique (Bernhard, 1985).

Moules (Mytilus galloprovincialis): longueur de coquille: 4-5 cm; parties molles de spécimens distincts ou échantillon composite de 10 moules sans liquide palléal;

Rouget barbet (Mullus barbatus): longueur à la fourche: 10-15 cm; filets de spécimens distincts ou échantillon composite des filets de 6 spécimens.

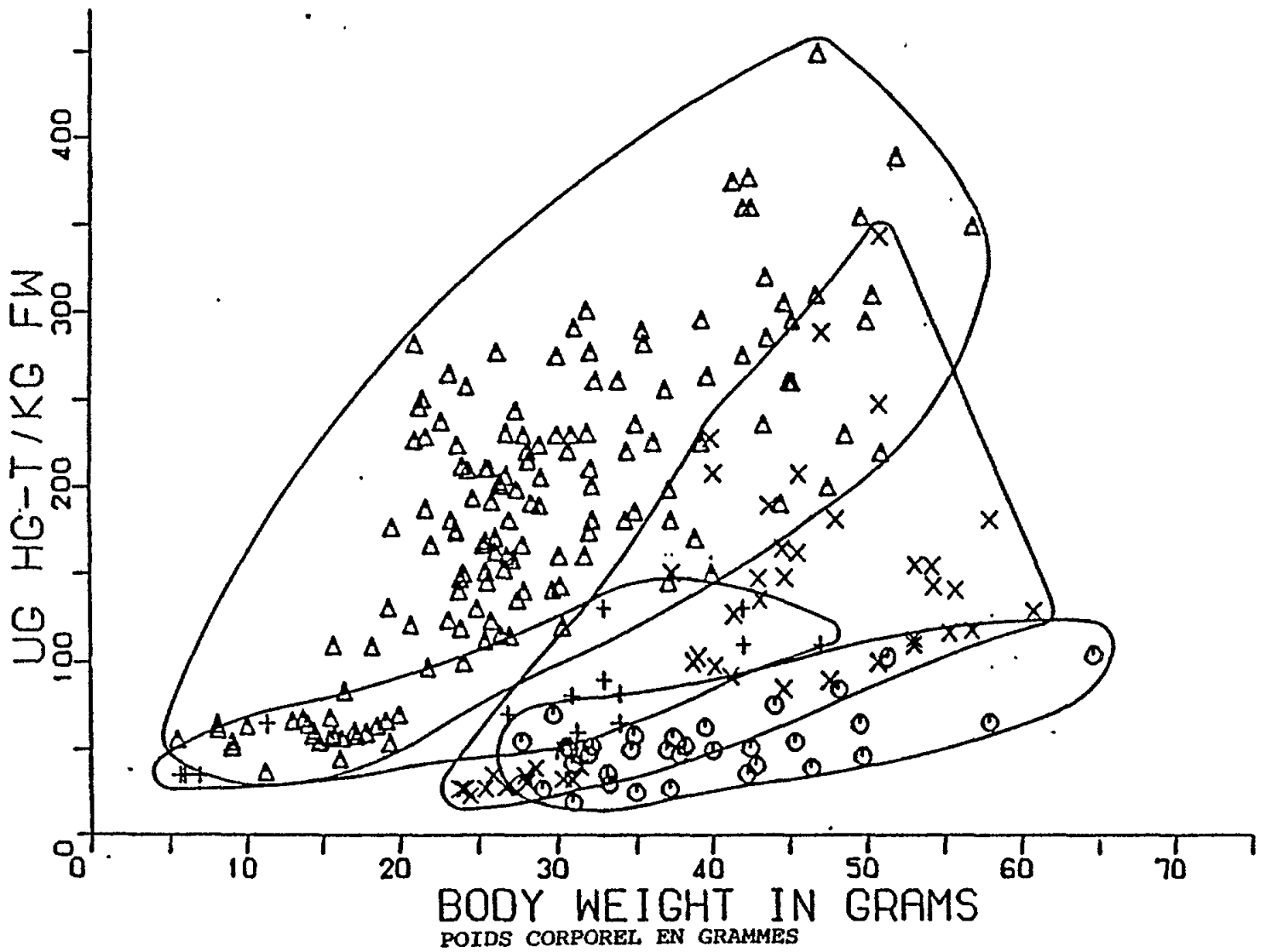


Figure 13. Concentrations de mercure total dans Sardina pilchardus provenant du détroit de Gibraltar (○), de la mer Tyrrhénienne (Δ), de San Remo (+) et de Fano (x). Données de Stoepler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

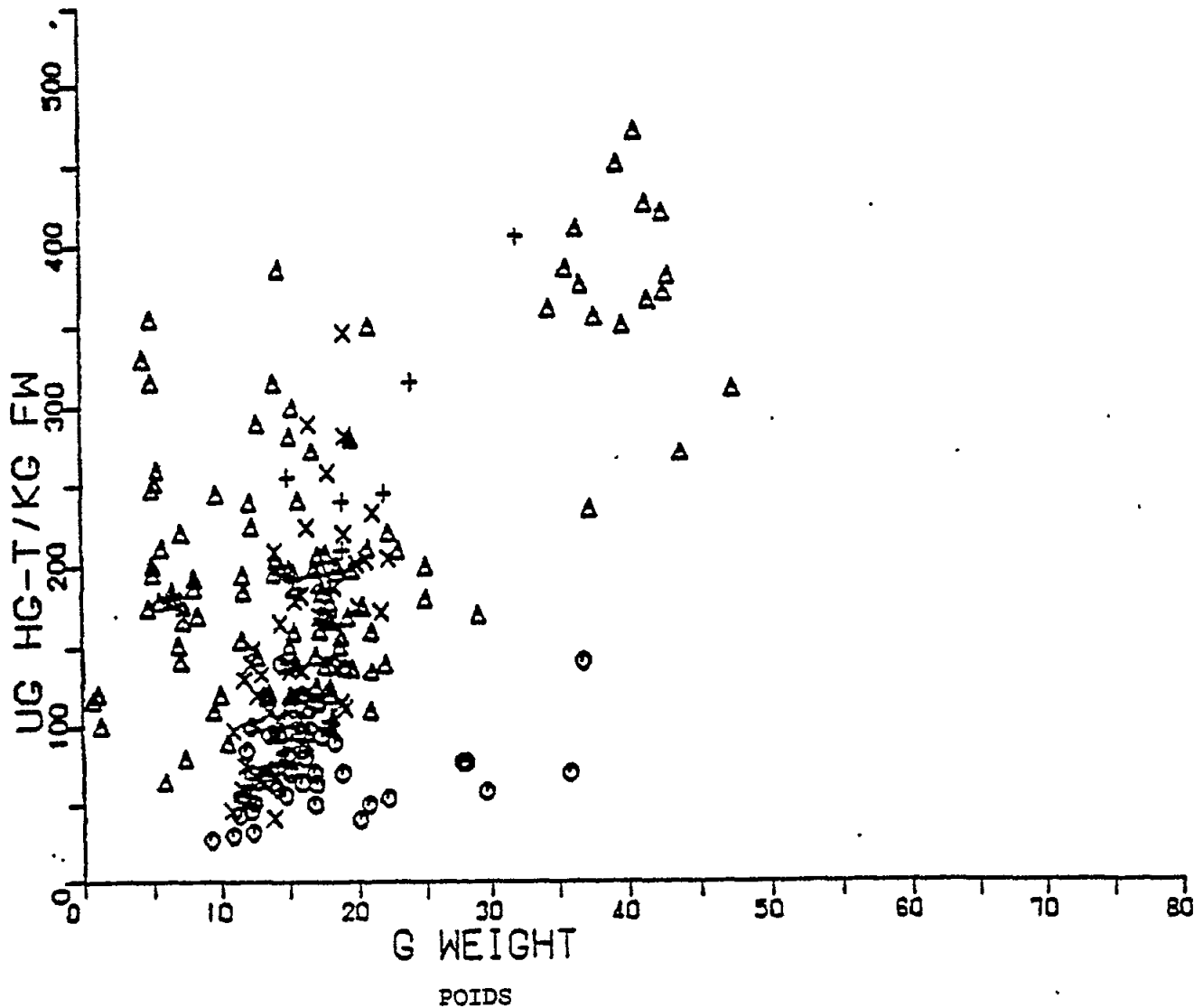


Figure 14. Concentrations de mercure dans Engraulis encrasicolus provenant du détroit de Gibraltar (o), de la mer Tyrrhénienne (Δ), de San Remo (+) et de Fano (x). (Données de Stoepler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

Comme on avait signalé de fortes concentrations de mercure chez le thon et l'espadon, il était recommandé d'analyser des spécimens de thon rouge (Thunnus thynnus) s'ils étaient disponibles et sans se préoccuper de leur taille.

A en juger après coup, les données recueillies auraient fourni davantage de renseignements si l'on avait demandé aux participants d'établir les relations "concentration de mercure/taille", car les différences dans les niveaux de mercure sont beaucoup plus faciles à relever si, pour des spécimens de même taille, on compare leurs relations "concentration de mercure/taille" plutôt que les niveaux.

Sous l'impulsion donnée par le projet pilote MED POL, bon nombre d'autres espèces d'organismes marins ont fait l'objet d'une détermination de leur teneur en mercure (Tableau IX) et, dans maints cas, les analyses ont été transmises à la FAO et elles donnent lieu à une première récapitulation dans un document PNUE/FAO/OMS (1983) ainsi que dans le rapport technique no 9 du PAM. Par la suite, des chercheurs ont publié individuellement leurs résultats dans la littérature scientifique. Comme il est très difficile d'identifier les données individuelles dans chacune des publications survenues après qu'elles aient été récapitulées dans les documents du PNUE et comme d'autre part des données se limitant aux seules concentrations de mercure, sans être assorties de renseignements sur la taille, ne peuvent fournir qu'une idée très approximative des niveaux de mercure présents dans les organismes marins, on a préféré recourir au tableau figurant dans le document PNUE/FAO/OMS (1983) et n'aborder les données individuelles publiées dans la presse scientifique que si elles renferment des données biologiques ou écologiques connexes permettant d'expliquer les phénomènes de l'accumulation, de la rétention et de la libération du mercure.

Tableau IX
Niveaux de mercure dans divers organismes marins
de la Méditerranée (Nauen et al., 1980)

En regard du nombre des différents ensembles de données ("nombre de données"), le nombre d'échantillons auquel ils correspondent figure entre parenthèses. La concentration moyenne de mercure et l'écart type (s) se réfèrent à des données simples non pondérées. Le chiffre qui suit un nom d'espèce représente les différentes zones méditerranéennes selon la classification des CGPM.

Espèce	Nombre de données (Nombre d'échantillons analysés)		Concentration moyenne de Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PF)	s	Intervalle de variation
<u>Anguilla anguilla</u>	4	(11)	184	141	20 - 304
<u>Aporrhais pes pelecani</u>	2	(11)	125	120	40 - 210
<u>Arnoglossus laterna</u>	1	(10)	170		
<u>Argyrosoma regium</u>	1		340		
<u>Atherina hepsetus</u>	10		86	37	23 - 130
<u>Boops boops</u>	26	(60)	128	93	12 - 432
<u>Boops salpa</u>	5	(8)	61	97	3 - (230)
<u>Callinectes sapidus</u>	1		170		
<u>Carcinus mediterraneus</u>	15	(50)	223	124	(50) - 500
<u>Conger conger</u>	10	(16)	278	199	(74) - 650
<u>Dentex dentex</u>	6		385	100	220 - 480
<u>Dentex gibbosus</u>	11		138	21	99 - 178
<u>Dicentrarchus labrax</u>	3	(15)	313	64	(240) - (360)
<u>Diplodus sargus</u> 37,4	2	(11)	90	28	(70) - (110)
<u>Diplodus sargus</u> 37,3	22		265	205	35 - 697

Tableau IX (suite)

Espèce	Nombre de données (Nombre d'échantillons analysés)		Concentration moyenne de Hg (ug kg ⁻¹ PF)	s	Intervalle de variation
<u>Donax trunculus</u>	45	(383)	226	237	35 - 909
<u>Eledone moschata</u>	13	(19)	486	392	(80)- 1330
<u>Engraulis encrasicolus</u>	105	(952)	150	65	(21)- 320
<u>Epinephelus quaza</u>	1		450		
<u>Epinephelus aeneus</u>	8	(9)	257	95	99 - 397
<u>Euthunnus alletteratus</u>	3	(4)	3670	3208	50 - 6160
<u>Flatfish</u>	9	(17)	252	197	13 - 642
<u>Gobius niger</u>	1		120		
<u>Gobius sp.</u>	97	(121)	131	140	17 - 1148
<u>Hexanchus griseus</u>	6	(256)	1075	721	(250)-(2000)
<u>Homarus gammarus</u>	1	(10)	290		
<u>Lithognathus mormyrus</u>	7	(18)	209	142	34 - 466
<u>Loligo vulgaris</u>	8	(20)	258	219	12 - 606
<u>Lophius piscatorius</u>	26	(32)	502	805	23 - 3941
<u>Lysmata semicaudata</u>	6	(42)	264	353	16 - 935
<u>Maena sp.</u>	14	(18)	153	101	30 - 390
<u>Merlangius merlangus</u>	4		172	53	100 - 220
<u>Merluccius merluccius</u>	60	(167)	232	229	25 - 850
<u>Micromesistius poutassou</u>	5	(14)	258	118	(100)- 400
<u>Mugil cephalus</u>	17	(32)	135	85	50 - 319
<u>Mugil auratus</u>	57	(74)	216	806	1 - 5600
<u>Mullus barbatus</u>	768	(2143)	635	887	2 - 7050
<u>Mullus barbatus 37.3</u>	26		139	142	40 - 260
<u>Mullus barbatus 37.4</u>	32		115	126	6 - 668
<u>Mullus surmuletus</u>	229	(259)	95	62	15 - 510
<u>Mullus surmuletus 37.4</u>	6		123	142	4 - 380
<u>Mustelus mustelus</u>	3	(10)	430	286	200 - 750
<u>Myliobatis aquila</u>	1	(5)	100		
<u>Mytilus galloprovincialis</u>					
37.4	184	(>>184)	92	108	16 - 919
37.3	7		93	111	20 - 342
37	441	(> 441)	153	534	4 - 7000
<u>Nephrops norvegicus</u>	238		1024	576	40 - 3000
<u>Oblada melanura</u>	1	(7)	150		
<u>Octopus vulgaris</u>	12	(18)	182	144	86 - 600
<u>Orcynopsis unicolor</u>	2		1900	28	1880 - 1920
<u>Pagellus acarne</u>	12		170	88	32 - 337
<u>Pagellus erythrinus</u>	119	(236)	204	112	53 - 805
<u>Pagellus bogaraveo</u>	1	(12)	320		
<u>Pagrus pagrus</u>	5		212	329	40 - 800
<u>Palaemon serratus</u>	22		431	383	62 - 1625
<u>Pandalus borealis</u>	3	(64)	123	60	60 - 180
<u>Parapenaeus longirostris</u>	51	(511)	415	410	110 - 2500
<u>Pecten jacobaeus</u>	1	(8)	40		
<u>Penaeus kerathurus</u>	18	(67)	108	113	8 - 477
<u>Platichthys flesus</u>	5		115	91	31 - 250
<u>Portunus pelagicus</u>	1		11		

Tableau IX (suite)

Espèce	Nombre de données (Nombre d'échantillons analysés)		Concentration moyenne de Hg (ug kg ⁻¹ PF)	s	Intervalle de variation
<u>Raja alba</u>	1	(7)	60		
<u>Raja asterias</u>	1	(5)	290		
<u>Sarda sarda</u>	41		837	621	228 - 2300
<u>Sardina pilchardus</u>	16	(54)	159	99	70 - 380
<u>Sardinella aurita</u>	22		66	39	10 - 144
<u>Saurida undosquamis</u>	156	(263)	152	109	42 - 649
<u>Scomber sp.</u>	26	(45)	198	119	73 - 700
<u>Scorpaena sp.</u>	22	(42)	295	480	10 - 2175
<u>Scyliorhinus canicula</u>	3	(12)	473	168	290 - 620
<u>Scyllarus arctus</u>	6		204	202	67 - 600
<u>Sepia officinalis</u>	31	(45)	150	156	24 - 800
<u>Serranids</u>	2	(32)	190	71	140 - 240
<u>Solea vulgaris</u>	9	(34)	118	151	40 - 510
<u>Sparus auratus</u>	3	(18)	147	32	110 - 170
<u>Sphaeronassa mutabilis</u>	1	(7)	50		
<u>Sphyraena sphyraena</u>	10	(24)	257	181	81 - 700
<u>Sprattus sprattus</u>	7	(14)	142	76	40 - 242
<u>Squalus acanthias</u>	6		1455	344	890 - 1900
<u>Squilla mantis</u>	8	(19)	362	211	100 - 654
<u>Thunnus alalunga</u>	16	(24)	245	114	60 - 399
<u>Thunnus thynnus (canned)</u>	13	(65)	248	178	80 - 320
<u>Thunnus thynnus (fresh)</u>	228	(1085)	924	903	20 - 6290
<u>Todarodes sagittatus</u>	12		96	75	12 - 240
<u>Trachinus sp.</u>	6	(17)	206	224	90 - 660
<u>Trachurus mediterraneus</u>	74	(153)	149	165	8 - 955
<u>Trachurus trachurus</u>	4	(15)	360	341	80 - 848
<u>Trigla sp.</u>	7	(26)	139	54	80 - 240
<u>Upeneus moluccensis</u>	130	(> 130)	426	288	38 - 1122
<u>Uranoscopus scaber</u>	16	(20)	195	88	71 - 363
<u>Venus gallina</u>	5	(15)	74	36	15 - 114
<u>Xiphias gladius</u>	14	(39)	613	650	45 - (2000)
<u>Zeus faber</u>	5	(10)	117	198	11 - 470

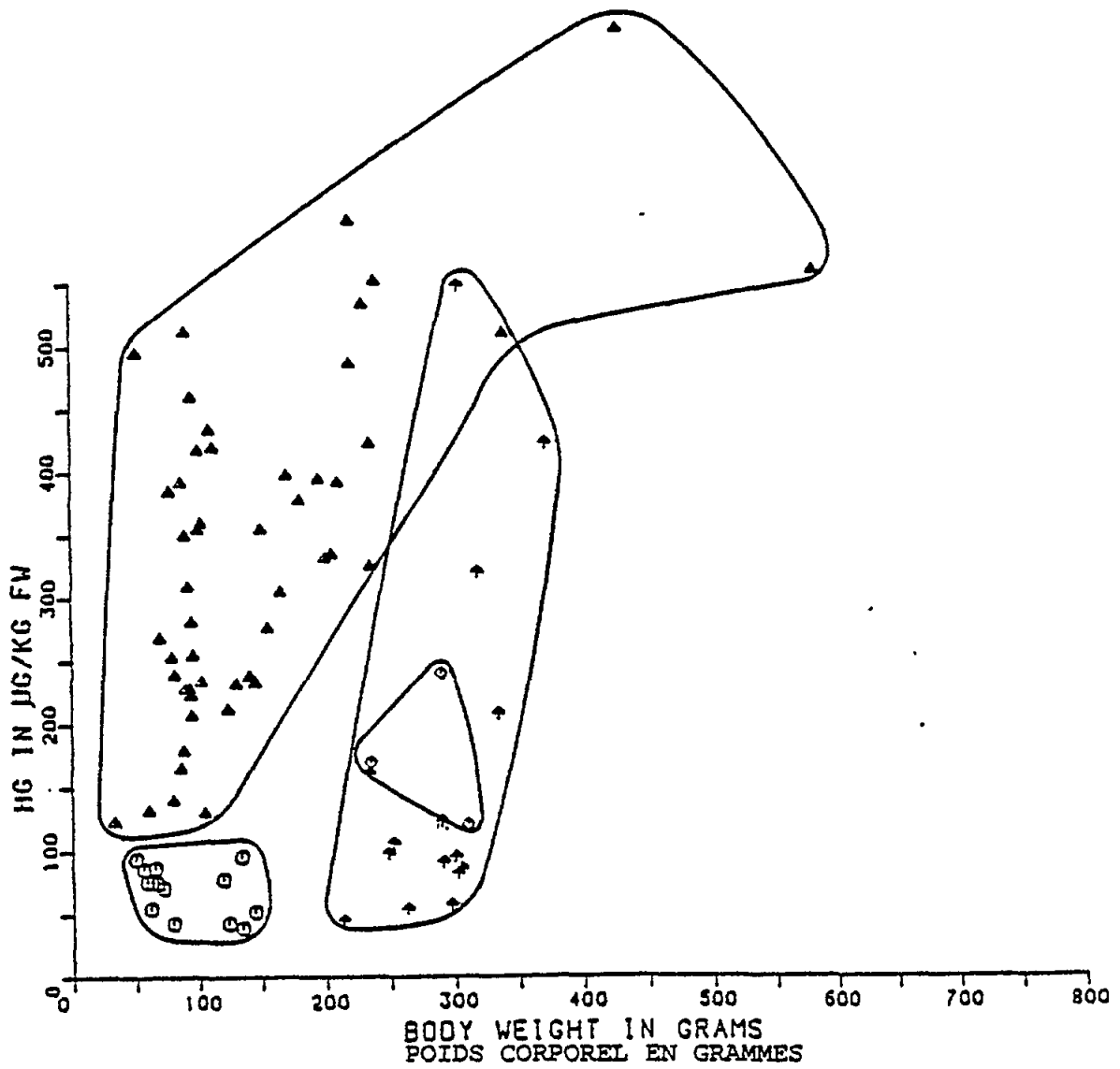


Figure 15. Concentrations de mercure total dans Scomber scomber et S. japonicus provenant du détroit d Gibraltar (○), de la mer Tyrrhénienne (▲), d'Héligoland (○) et de Schevingen (▲). (Données de Stoepler et al., 1979).

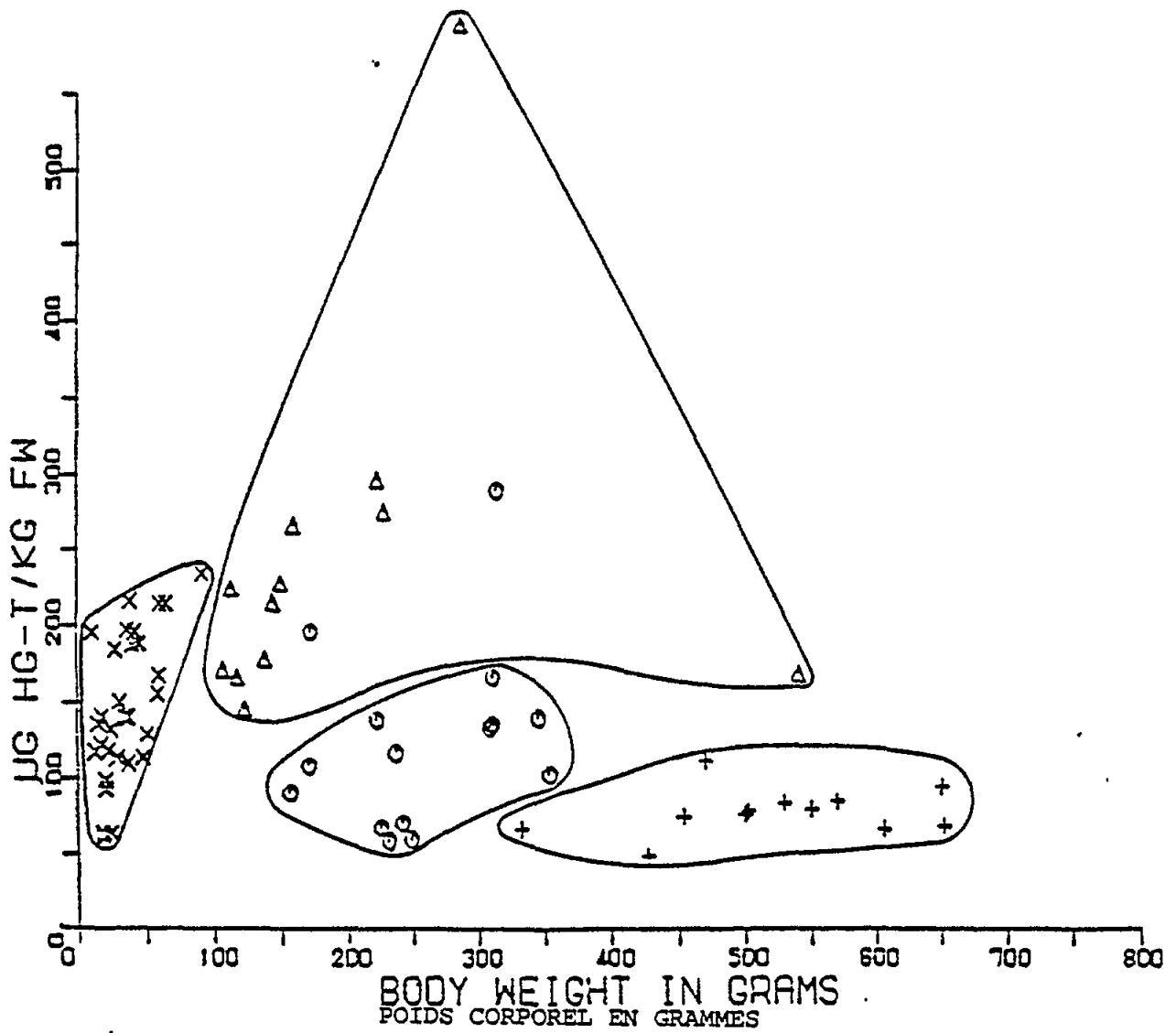


Figure 16. Concentrations de mercure total dans *Sepia vulgaris* provenant d'Ostende (○), de Chioggia (x), de la mer Tyrrhénienne (△) et de Schevingen (+). (Données de Stoepler et al., 1979).

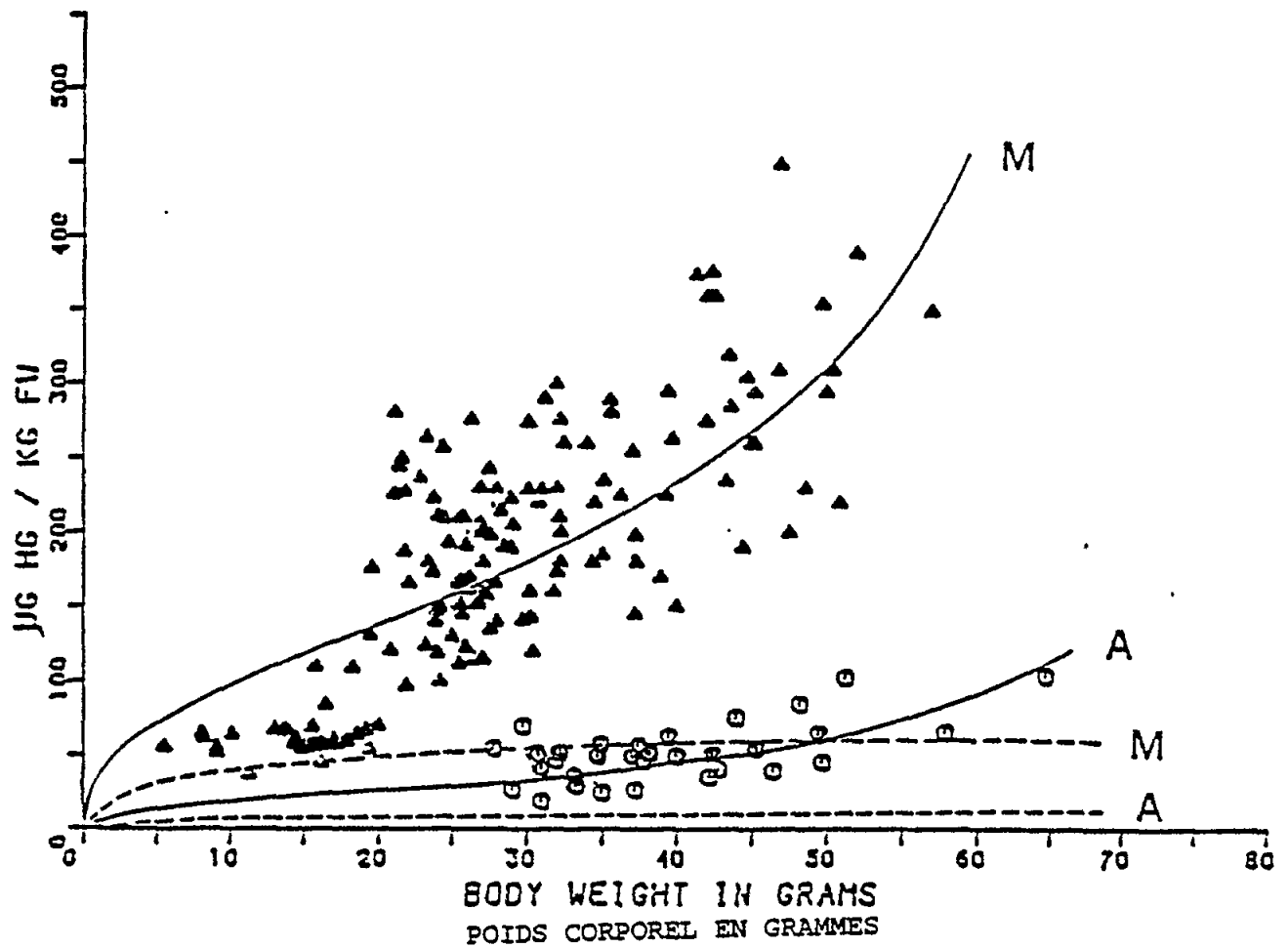


Figure 17. Concentrations de mercure total dans *Sardina pilchardus* provenant du détroit de Gibraltar (○) et de la mer Tyrrhénienne (▲). Le trait continu indique les concentrations de Hg total calculées au moyen d'un modèle; le trait discontinu indique la concentration de Hg inorganique calculée au moyen d'un modèle. M: prédiction pour le thon de la Méditerranée; A: prédiction pour le thon de l'Atlantique. (Bernhard, 1985).

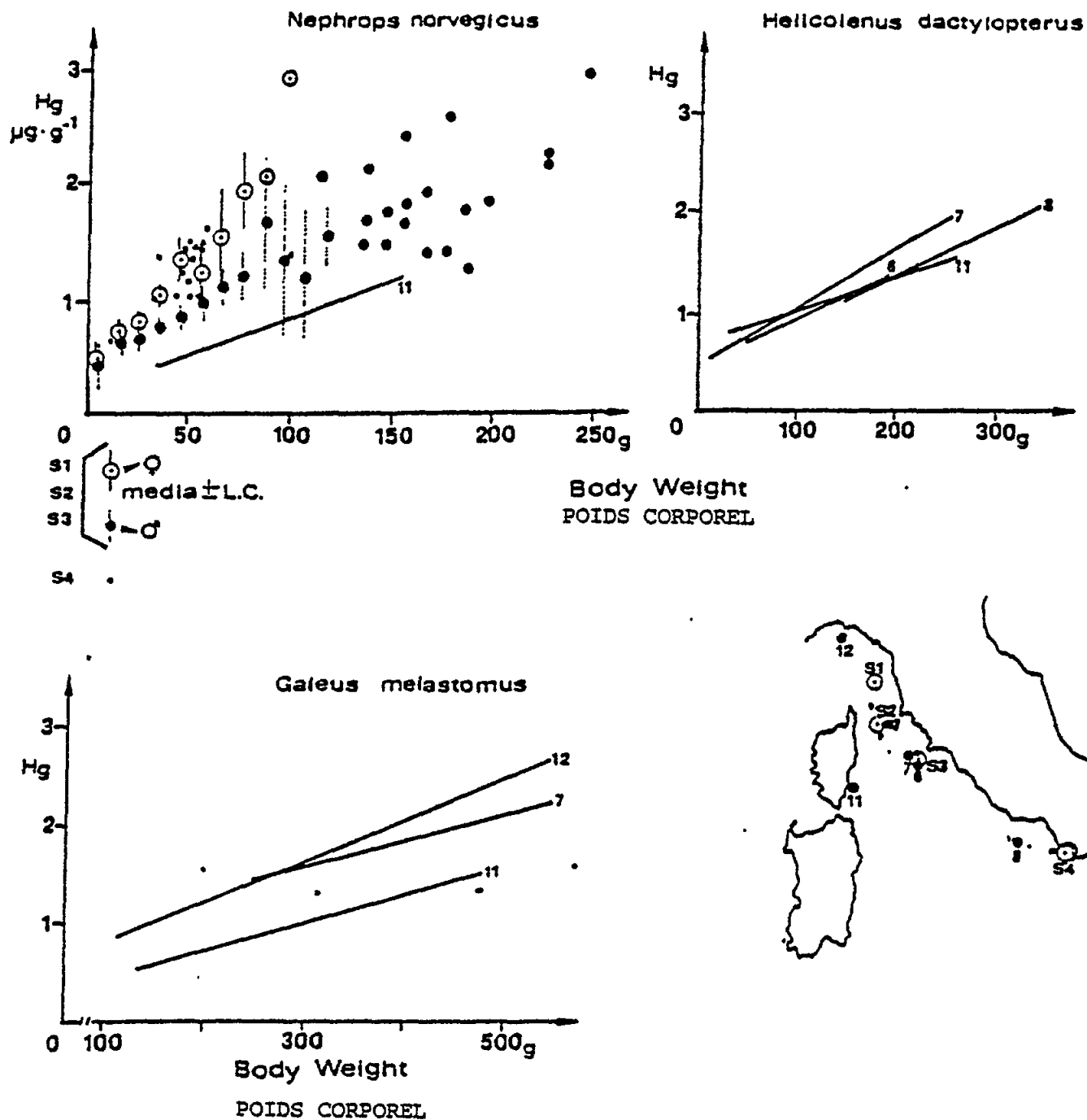


Figure 18. Concentration de mercure en fonction de la taille dans des crustacés benthiques provenant de zones d'échantillonnage écartées de la mer Ligurienne et de la mer Tyrrhénienne (Baldi, 1986). Les chiffres des graphiques correspondent aux stations d'échantillonnage de la carte. Les points de données de la figure pour *N. norvegicus* ont trait au site d'échantillonnage S1 à S3. Cercles pleins = mâle; cercles clair avec un point = femelle.

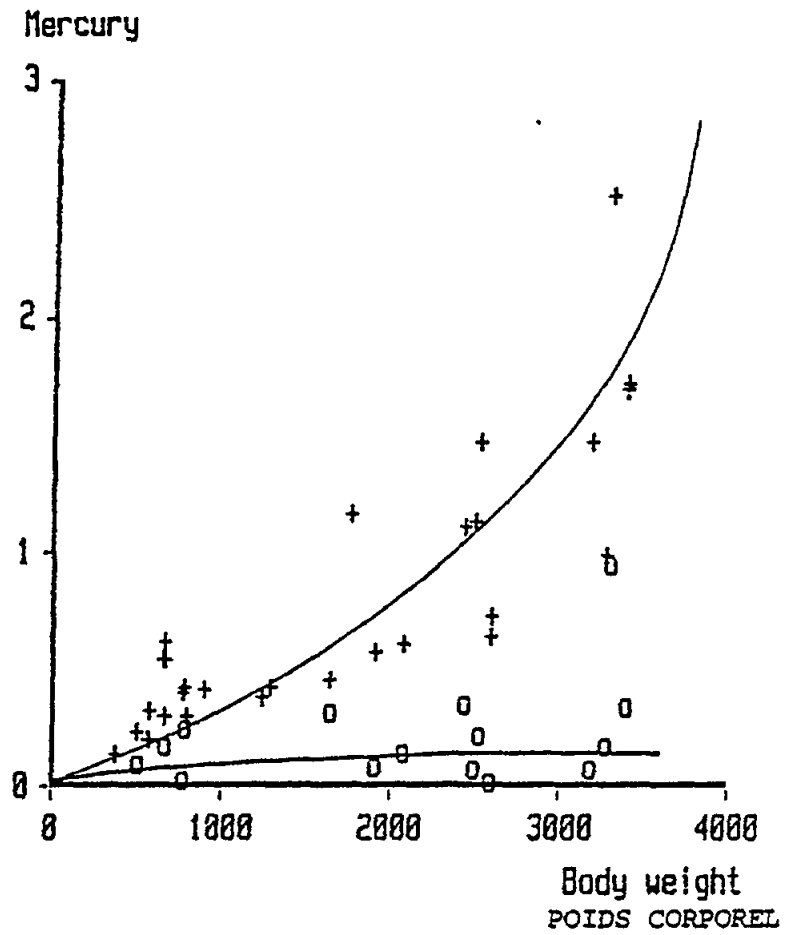


Figure 19. Concentration de mercure (mg kg^{-1} PF) total (+) et inorganique (o) dans le muscle foncé de *Sarda sarda* en fonction du poids corporel (Capelli et al., 1986). Courbes ajustées à vue.

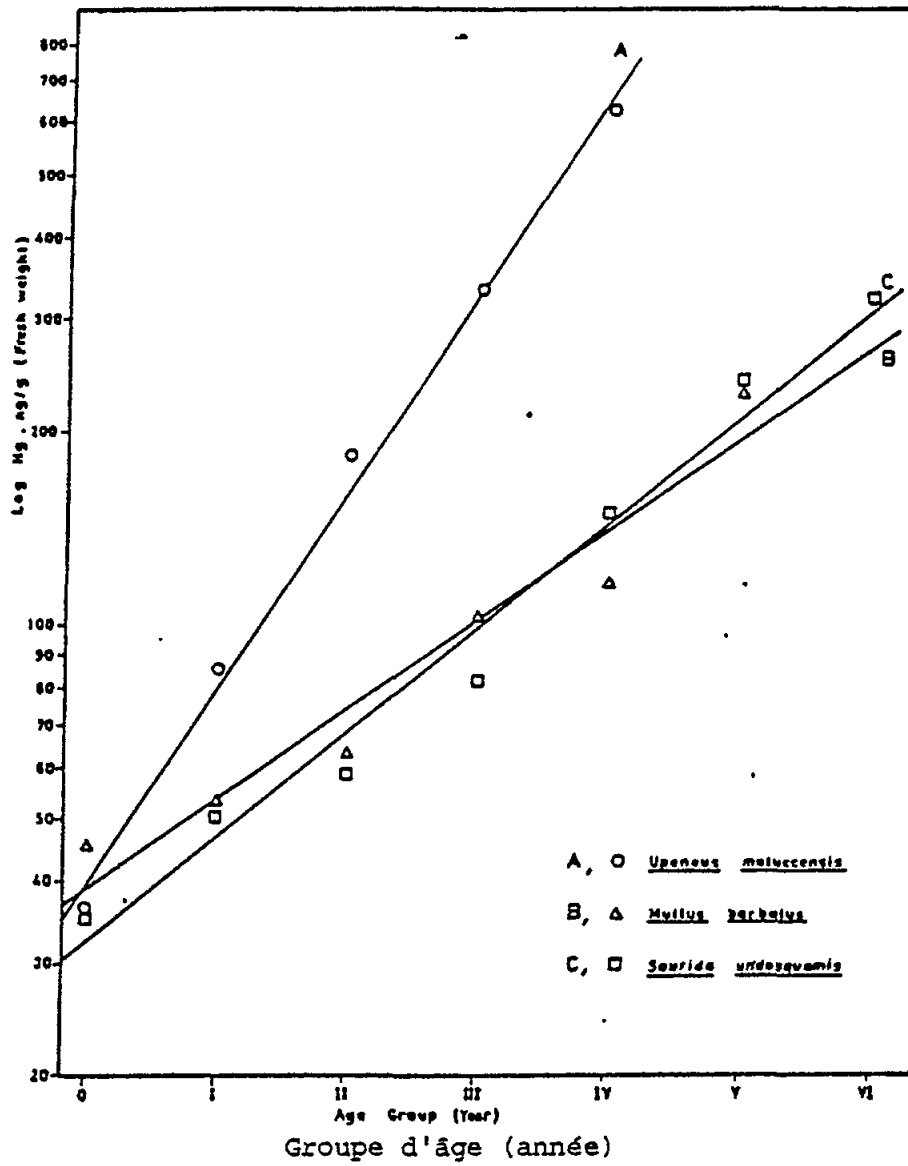


Figure 20. Concentration de mercure en fonction de l'âge dans *Upeneus maluccensis*, *Mullus barbatus* et *Saurida undosquamis* (Aydogdu et al., 1983).

3.5.1 Plancton

Peu de données ont été publiées sur les teneurs en mercure des organismes planctoniques (Tableaux X et XI). Les échantillons se rapportant au tableau X sont tous des échantillons de plancton prélevé au filet et contenant des espèces variées de phytoplancton et zooplancton, c'est-à-dire un mélange d'algues, d'espèces herbivores, omnivores et carnivores, et, de ce fait, leur valeur est très restreinte. Les données les plus étendues proviennent de Fowler (1985a) et portent sur 19 échantillons recueillis de la mer Egée à Gibraltar avec un filet à mailles de 60 μm et sur 13 échantillons recueillis sur le même parcours avec un filet à mailles de 132 μm . Dans d'autres zones, on a utilisés des filets à mailles de calibre différent (60 à 500 μm). Toutes les concentrations de mercure sont communiquées sans être assorties de données sur la composition en espèces. Selon le calibre des mailles du filet, les échantillons contiennent un mélange variable d'espèces phytoplanctoniques et zooplanctoniques. En général, les filets à mailles plus petites contiennent des espèces de phytoplancton plus grosses que les copépodes. De plus, de nombreux facteurs (obstruction des mailles, vitesse de traction du filet, évitement du filet par les espèces, etc.) qui ne sont pas contrôlables dans les prises effectuées avec des filets courants à plancton conditionnent la quantité et l'identité des espèces planctoniques présentes dans l'eau de mer qui sont effectivement recueillies. Par conséquent, les échantillons prélevés avec des filets à plancton d'usage courant ne seront pas représentatifs de la population planctonique effectivement présente. Les organismes phytoplanctoniques sont sous-représentés car de nombreux organismes plus petits passent à travers les mailles des filets, sans parler des bactéries ni du phytoplancton dont le diamètre peut être inférieur à 1 μm . Mais le zooplancton est lui aussi mal représenté car les nauplius et les copépodes traversent les filets à mailles de 180 μm et de nombreuses espèces peuvent éviter les filets qui sont tirés lentement (Bernhard et al., 1973). Manifestement, la composition en espèces des échantillons prélevés avec des filets à mailles de calibre différent varie énormément et il s'ensuit que les concentrations de mercure relevées dans des échantillons recueillis dans de telles conditions ne sont pas comparables. Cette grande variabilité se reflète dans les variations importantes des concentrations de mercure, lesquelles s'échelonnent de 15 à 560 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec dans les échantillons de Méditerranée et de 100 à 1.100 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec dans certains échantillons d'autres régions, si l'on fait abstraction des niveaux élevés de l'Adriatique et de la baie de Minamata. Cela signifie que les moyennes de Hg-T varient de 0 à 40 fois en méditerranée et de 0 à 10 fois dans les données d'autres régions. Même si l'on compare des échantillons de plancton prélevés avec des filets à mailles de même calibre, on constate des concentrations variant de 0 à 4 fois ou de 0 à 9 fois.

Il est dommage qu'on ait accordé si peu d'attention à la concentration de mercure dans des espèces phytoplanctoniques et zooplanctoniques étudiées séparément. Le plancton sert d'aliment aux niveaux trophiques supérieurs et il importe donc d'obtenir des données sur les concentrations des différentes formes chimiques de mercure dans le phytoplancton et le zooplancton, mais il doit s'agir de dosages effectués sur des espèces étudiées séparément. Comme la longévité du zooplancton varie de quelques semaines à quelques années, des données sur la concentration du mercure en fonction des stades de développement sont nécessaires pour évaluer la dynamique de l'accumulation et de la libération des formes de mercure par ces organismes qui représentent les premiers maillons de la chaîne alimentaire marine. Certaines espèces comme les euphausies ont une longévité de 4 à 5 ans (Mauchline, 1980) qui est comparable à celle des sardines et des anchois, et des données sur la

Tableau X
Exemples de concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ PF) dans
des échantillons de plancton à espèces variées prélevées en Méditerranée

Calibre des mailles (en μm)	n	<u>poids sec</u>			emplacement	ref.
		moyen	min.	max.		
60	19	100	30	260	Egée-Gibraltar	a
132	13	130	60	265	Egée-Gibraltar	a
60	2		36	180	S-E de la Médit.	a
280	3	180 M	160	560	S-E de la Médit.	a
280	4	25	18	34	E. de la Médit.	a
80	2		63	115	Mer Ionienne	a
280	2		39	40	Mer Ionienne	a
60	2		50	65	Mer Tyrrhénienne	a
280	2		36	41	Mer Tyrrhénienne	a
500	5	33	15	78	N-O de la Médit.	a
220	38	105	20	130	Mer Adriatique	b
250	7	290	160	440	Mer Egée, côtes	c
333	3	2860	1860	4230	Mer Adriatique, large	d

M = médiane

a: Fowler, 1985a

b: Kosta et al., 1978

c: Zafiropoulos et Grimanis, 1977

d: Vucetic et al., 1974

Tableau XI
Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec)
dans des espèces planctoniques

Espèce	<u>longueur échantillons</u>		moyenne	min	max	emplacement	ref.
	cm	n					
<u>Acartia clausi</u>	?	8	290	30	240	Baie d'Eleusis Grèce	a
<u>Euphausia spp.</u>	?	8	140	30	240	Méditerranée	b
	1	3	80	55	100	Tyrrh.-Ionienne E.	c
	1,5-2	3	175	150	190	Tyrrh.-Ionienne E.	c
	>2	1	240			Tyrrh.-Ionienne E.	c

a: Zafiropoulos et Grimanis, 1977

b: Fowler et al., 1976

c: Fowler, 1985a

répartition relative entre mercure inorganique et méthylmercure sont indispensables pour comprendre le rôle de ces espèces dans la dynamique de l'accumulation et de la libération des formes de mercure au sein de la chaîne alimentaire dont elles forment un maillon (voir section 4.2).

Les très rares données, dont certaines sont assorties de renseignements sur la taille des spécimens, qui sont disponibles sur des espèces planctoniques distinctes figurent sur le tableau XI. Les données de ce tableau et du tableau X précédent indiquent que les teneurs en mercure du plancton par rapport à celles de l'eau de mer (tableau VI) accusent un facteur d'enrichissement de 1.000 à 5.000, ce qui montre bien que l'enrichissement constaté en passant de l'eau de mer au plancton (zooplancton et phytoplancton) est le plus élevé parmi tous les niveaux trophiques étudiés.

Fowler et d'autres chercheurs (Fowler 1985a, 1985b, Aston et Fowler 1985, Aston et al., 1986) ont récemment soutenu qu'il n'existe aucune différence entre le plancton de la Méditerranée et celui d'autres océans. De fait, les données publiées sur le plancton n'indiquent aucune différence de cette nature. Il faut l'attribuer avant tout au fait que le plancton prélevé par filet est un mélange d'organismes appartenant aux premiers niveaux trophiques de la chaîne alimentaire et que la composition en espèces peut varier énormément d'un échantillon à l'autre. Si l'on veut comparer des organismes planctoniques, il ne suffit pas de comparer des échantillons de plancton mélangé mais, comme pour les organismes marins de plus grande taille, on doit comparer les relations "concentration de mercure/taille". Effectivement, Fowler (1985a) a montré, à l'aide de quelques données très restreintes, que la concentration de mercure dans les euphausies croît en fonction de la taille, ainsi qu'on le prévoyait (Tableau XII). Des euphausies d'1 cm de longueur contiennent en moyenne 80 ug Hg-T kg⁻¹ de poids sec, celles de 1,5-2 cm en contiennent 175, et celles qui dépassent 2 cm en contiennent 240.

Les seules données concernant le mercure organique dans le plancton sont dues à Aboul-Dahab et al. (1986). Ces auteurs ont constaté que, dans 32 échantillons de plancton mélangé, environ 20% du Hg-T était du Hg organique, soit un intervalle de variation de 13 à 42%.

3.5.2 Algues

Il n'existe que peu de données sur les algues. Dans un site pollué, Capone et al. (1986) ont déterminé le Hg-T et constaté que sa teneur variait de 22 à 550 ug kg⁻¹ de poids frais. Dans l'algue verte Cladophora, 40% du Hg-T était du méthylmercure. Salihoglu et Yemencioğlu (1986) ont déterminé le Hg-T et le méthylmercure dans les macro-algues Caulerpa prolifera. Ils ont enregistré une moyenne (n=17) de 67 ug Hg-T kg⁻¹ de poids sec (poids frais/poids sec = 10) avec un écart type d'environ 17. Le méthylmercure représentait environ 10% du mercure total.

3.5.3 Crustacés

Les niveaux de mercure observés dans les crustacés de la Méditerranée (tableau XII) sont étonnamment élevés si on les compare aux autres espèces de crustacés de la zone du CIEM qui couvre principalement la mer du Nord (tableau XIII). Dans les zones II et IV de la Méditerranée, des niveaux moyens d'environ 1.100 ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais ont été observés dans Nephrops norvegicus (homard de Norvège). Dans les autres zones pour lesquelles on dispose de données, les moyennes sont déjà beaucoup plus réduites. La distribution inégale des échantillons sur l'ensemble de la Méditerranée, la plupart d'entre eux ayant été prélevés près de l'anomalie géologique mercurifère du Mt Amiata (zone IV) ainsi que dans le golfe de Gênes (zone II), donne l'impression qu'on devrait s'attendre à des niveaux aussi élevés dans l'ensemble des zones méditerranéennes. Il incombe de recueillir davantage de données dans toutes les zones, et notamment sur les relations "concentration de mercure/taille" si l'on veut procéder à des comparaisons valables.

Tableau XII
Niveaux moyens (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais) dans (n)
échantillons de crustacés de la Méditerranée.
Données du projet pilote MED POL II (Nauen et al., 1980)

zone	espèce	n	moyenne	intervalle de variation
II	<u>Nephrops norvegicus</u>	129	1080 (!)	350 - 3000
IV	<u>Nephrops norvegicus</u>	86	1110 (!)	60 - 2900
VI	<u>Nephrops norvegicus</u>	7	290	190 - 360
VIII	<u>Penaeus kerathurus</u>	10	175	75 - 475
	<u>Carcinus mediterraneus</u>	13	215	115 - 345
IX	<u>Penaeus kerathurus</u>	7	20	10 - 50
XII	<u>Parapenaeus longirostris</u>	3	300	270 - 350

(!): valeur supérieure à 500 ug Hg-Tg kg⁻¹ de poids frais
Les zones d'échantillonnage sont présentées sur la fig.11

Tableau XIII
Concentrations de mercure (ug kg⁻¹ de poids frais) dans des
crustacés (ensemble de l'organisme) de l'Atlantique. (Médiane des moyennes
et intervalle de variation des moyennes)

	moyenne	intervalle de variation	Emplacement	références
crevette grise	110	50 - 230	Mer du Nord	CIEM, 1974
crevette grise	140	70 - 390	Mer du Nord	CIEM, 1977b
crevette grise	80	30 - 300	Mer du Nord	CIEM, 1977c
crevette rose			Ouest du	
du large	25	20 - 30	Groenland	CIEM, 1977a

Baldi (1986), récapitulant les résultats obtenus par les chercheurs de l'Instituto di Biologia Ambientale (Sienne), a montré que, de même que pour les autres organismes marins, N. norvegicus présente également la relation typique "concentration de mercure/taille" (fig.18). Les femelles ont des niveaux beaucoup plus élevés de mercure que les mâles de même poids. Les crustacés ont été capturés à des profondeurs se situant entre 300 et 700 m. Capelli et Minganti (1986) ont également constaté que, dans le golfe de Gênes, les teneurs en mercure de N. norvegicus croissent en fonction de la longueur. Il y a lieu de noter que l'on enregistre des niveaux élevés de mercure chez des crustacés benthiques provenant de zones éloignées des sources industrielles (Tableau XIV). Des relations "concentration de mercure/taille" très similaires à celles de N. norvegicus ont été relevées chez certaines de ces espèces (H. dactylopetrus et G. melastomus).

Tableau XIV
Concentrations de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais) dans des organismes benthiques provenant de zones écartées à environ 500 m de profondeur (Renzoni et Baldi, 1973)

zone d'échantillonnage espèce	poids corporel en g		ug Hg-T kg ⁻¹ p.f.		corrélation Hg/poids	
	n	moyenne	fourchette	moyenne		fourchette
35 km à l'ouest de l'île de Giglio:						
<u>Aristeus antennatus</u>	12	5,1	2,5 - 5,1	750	400 - 800	+
<u>Helicolenus dactylop.</u>	15	130	20 - 280	1100	500 - 1180	+
<u>Hoplostestus medit.</u>	14	80	48 - 110	1800	1100 - 2600	+
<u>Lophius budegassa</u>	2		360 - 9000		1350 - 2750	+
Sud-ouest de l'île de San Pietro (S-O de la Sardaigne):						
<u>Aristeus antennatus</u>	28	35	20 - 60	1200	450 - 2100	+
<u>Centrophorus granil.</u>	3	980M	460 - 1150	1100	800 - 2100	
<u>Lophius budegassa</u>	3	660M	580 - 740	930M	670 - 1000	
Nord-ouest de l'île d'Asinara (N-O de la Sardaigne):						
<u>Aristeus antennatus</u>	10	27M	12 - 80	560	190 - 1200	
<u>Galeus melastomus</u>	4	300M	155 - 450	800M	570 - 2200	
<u>Helicolenus dactylop.</u>	8	100	45 - 2200	650	370 - 1200	
20 km au nord du large de Solenzara (Corse):						
<u>Galeus melastomus</u>	13	320	120 - 480	1000	480 - 1300	+
<u>Nephrops norvegicus</u>	15	110	35 - 160	350	250 - 1250	+

M = médiane

3.5.4 Mollusques

Mytilus galloprovincialis ou, dans les rares sites où elles étaient disponibles, des moules du même genre, constituaient l'un des organismes soumis à une "surveillance continue obligatoire" dans le projet pilote MED POL II. Comme il ressort du tableau XV, les teneurs en HG-T sont très variables. Il faut l'attribuer au fait que les moules sessiles se nourrissant par filtration sont exposées à des concentrations de mercure du milieu local qui sont fortement conditionnées par des sources anthropogènes ou naturelles. De fait, la variation importante des teneurs en mercure à une distance de 92 mètres seulement d'une source (fig.21) indique à quel point les teneurs en mercure d'un organisme sessile peuvent changer sur de très courtes distances (Leonzio et al., 1981). Lorsqu'on utilise des moules pour surveiller des oligo-éléments, on doit tenir compte de ce fait et prélever en conséquence l'échantillon composite à divers sites situés à une certaine distance l'un de l'autre. On observerait probablement une variabilité encore plus marquée si l'on communiquait les teneurs de moules étudiées séparément et non celles d'un

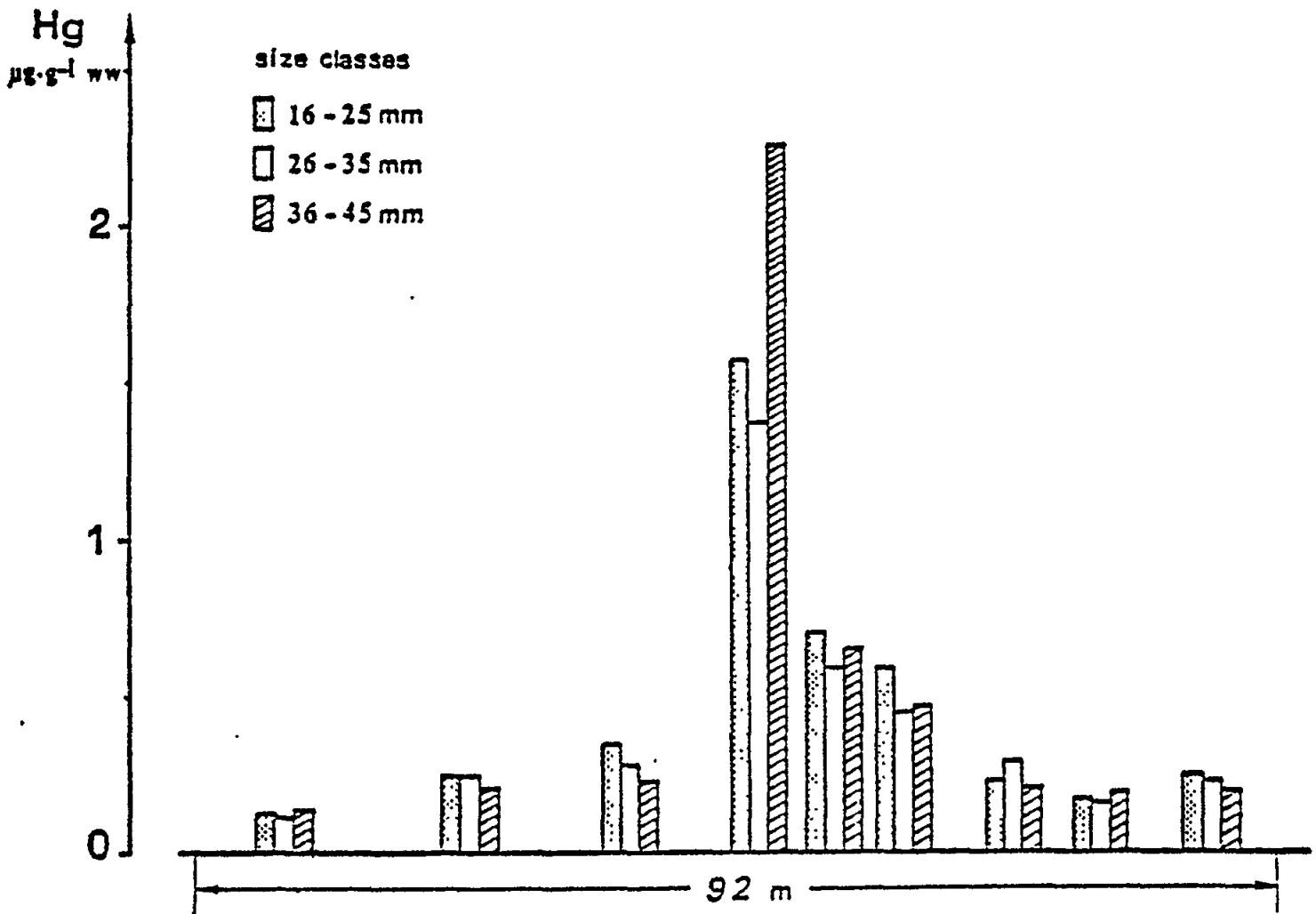


Figure 21. Variation des concentrations de mercure dans *Mytilus galloprovincialis* recueilli à une distance de 92 m d'une source mercurielle.

échantillon composite. Le niveau de mercure déterminé dans un échantillon composite est égal à la valeur moyenne des divers spécimens dosés. Par conséquent, sur le tableau XV, la valeur moyenne représente la moyenne de "moyennes composites" observées au cours de la période de surveillance continue dans des échantillons composites de plus de 10 spécimens de moules d'une gamme type de tailles.

Les mollusques n'accumulent pas tous le mercure (ou d'autres oligo-éléments) au même degré. Comme on peut le vérifier sur le tableau XVI, les mollusques recueillis dans la même zone peuvent atteindre des niveaux très différents. Les relations au sein de la chaîne alimentaire pourraient en être la cause principale. Mais il n'est pas facile de préciser les raisons de ces différences. Tous les mollusques énumérés sur ce tableau se nourrissent par filtration en consommant des particules organiques et inorganiques. *Venus* et *Tapes* habitent des fonds sableux et présentent de faibles taux de mercure, tandis que *Mytilus* et *Ostrea*, qui vivent dans la zone infra-littorale en étant fixés à des substrats durs, ou sur du gravier ou des fonds rocheux, présentent

Tableau XV
Moyennes globales des niveaux de mercure dans (n)
échantillons composites de mollusques. Données du
projet MED POL II, (Nauen et al., 1980).

zone	espèce	n	moyenne	intervalle de variation
II	<u>Mytilus galloprovin.</u>	37	70	15 - 400
III	<u>Perna perna</u>	192	76	20 - 370
IV	<u>M. galloprovincialis</u>	59	240	25 - 1260 (!)
V	<u>M. galloprovincialis</u>	26	870 (!)	25 - 7000 (!)
VI	<u>M. galloprovincialis</u>	12	75	35 - 145
VII	<u>Lithophaga lithophaga</u>	5	165	80 - 290
VIII	<u>M. galloprovincialis</u>	175	105	5 - 920 (!)
IX	<u>M. galloprovincialis</u>	4	37	20 - 50
	<u>Donax trunculus</u>	42	210	35 - 910 (!)
XI	<u>M. galloprovincialis</u>	3	190	20 - 290
XII	<u>M. galloprovincialis</u>	3	160	140 - 170

(!): valeur supérieure à 500 ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais
Les zones d'échantillonnage sont représentées sur la fig.11

Tableau XVI
Concentrations de mercure (ug kg⁻¹ de poids sec) dans les parties molles
de mollusques des eaux côtières de la partie ouest du golfe Saronique,
entre Mégare et l'île de Salamine. Tous les échantillons ont été
prélevés entre 0 et 12 m de profondeur (Papadopoulou et Kanas, 1976)

espèce	concentration de mercure
<u>M. galloprovincialis</u>	210
<u>Venus verrucosa</u>	22
<u>Glycymeris glycymeris</u>	15
<u>Ensis ensis</u>	2350
<u>Meretrix chionae</u>	73
<u>Ostrea edulis</u>	320
<u>Tapes decussatus</u>	290

Coefficient de variance: 10%.

des taux supérieurs. Le niveau maximal est atteint par Ensis qui vit profondément enfouie dans des plages de sable vaseux peu profond de la zone infra-littorale. Il serait intéressant d'analyser des gastropodes qui se nourrissent d'autres mollusques. Ils devraient présenter des taux plus élevés

que les mollusques se nourrissant par filtration qui leur servent de proie. Malheureusement, les données chimiques ne sont pas assorties de mesures de la taille, si bien que les différences pourraient être dues à des différences d'âge.

Les valeurs de Hg-T figurant sur le tableau XV peuvent être comparées avec celles de Mytilus edulis obtenues dans le cadre des exercices de surveillance continue du CIEM (tableau XVII). En examinant les données de ces deux tableaux, on s'aperçoit que les intervalles de variation des niveaux mercuriels dans les moules de la Méditerranée sont beaucoup plus étendus que ceux de la zone du CIEM. Dans une zone, la mer Adriatique (zone V), la moyenne relevée pour 26 échantillons composites s'établit à 870 ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais et le maximum à 7000 ug Hg-T⁻¹ de poids frais.

Tableau XVII
Concentrations de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais) dans
Mytilus edulis provenant des zones du CIEM

moyenne	intervalle de variation	emplacement	référence
50M	20 - 130	Norvège/Pays-Bas/Angleterre/ France, côte (1975)	CIEM, 1977c
50M	<20 - 70	Angleterre/Pays-Bas/ France/côte (1976)	CIEM, 1977c
50	10 - 100	Côte du Canada	CIEM, 1980

M = médiane

Des données récentes concernant des moules (M. galloprovincialis) permettent de relever un point intéressant: le méthylmercure (Najdek et Bazulic, 1986) et le mercure total (Tusnik et Planinc, 1986) contenus dans des moules du littoral yougoslave diminuaient en raison inverse du poids sec des spécimens. Ces observations divergent avec celles effectuées dans d'autres organismes marins où les teneurs en mercure augmentaient en fonction du poids. Hornung et Oren (1980/81) ont également constaté une relation inverse entre la teneur en Hg-T et la longueur des coquilles dans Donax trunculus provenant de la baie de Haifa. On n'a pu jusqu'ici fournir une explication de ce phénomène.

Pour Sepia officinalis, les teneurs en Hg-T, augmentent en fonction de la taille, et les teneurs de spécimens prélevés dans la mer Tyrrhénienne sont plus élevées que celles de spécimens provenant d'Ostende et Schevingen. Des niveaux comparables de seiches de Chioggia (mer Adriatique) sont plus élevés que ceux enregistrés en mer Tyrrhénienne (fig.16.)

3.5.5 Poisson

En raison de sa distribution presque omniprésente en Méditerranée, le rouget barbet (Mullus barbatus) a été retenu comme l'espèce destinée à la surveillance continue du mercure. Sa teneur en mercure étant fonction de sa taille (voir ci-dessous), il a été prescrit une longueur des spécimens analysés. Cependant, dans cette première récapitulation des données obtenues dans le cadre du projet pilote MED POL II, les données communiquées par les participants n'ont pas toujours trait au Mullus barbatus de la taille

prescrite; il s'ensuit que les données figurant sur le tableau XVIII ne sont pas rigoureusement comparables. Ces données font apparaître que Mullus barbatus a une teneur plus élevée en mercure dans les zones II et IV. On a noté les mêmes résultats pour N. norvegicus. Les données publiées avant le projet MED POL II et résumées par Bernhard et Renzoni (1977) avaient déjà permis de constater que Mullus barbatus peut présenter des niveaux élevés de mercure (tableau XIX).

Les premières données révélant que les teneurs en mercure étaient plus élevées chez les poissons pélagiques de la Méditerranée que chez les mêmes espèces de l'Atlantique ont été publiées au début des années soixante-dix (Thibaud, 1971; Cumont et al., 1972). Ces données ont été confirmées ultérieurement par celles obtenues dans le cadre de la collaboration entre l'Istituto di Biologia Ambientale (Sienne), l'Institut fuer Angewandte Physikalische Chemie (Juelich, RFT) et l'ENEA, La Spezia (Baldi et al., 1979; Renzoni et al., 1979, Stoeppler et al., 1979) (tableau XX). Ces trois groupes ont procédé à des exercices mutuels d'inter-étalonnage et, de plus, ils ont largement utilisé le matériel de référence fourni par le NBS et l'AIEA (voir notamment Stoeppler et al., 1979). En comparant l'ensemble des données concernant l'Atlantique Nord avec celles de la Méditerranée, on constate que, d'une manière générale, les poissons de la Méditerranée ont des niveaux supérieurs de mercure (tableaux XVIII à XXI). En fait, seules les moyennes des niveaux de mercure de la plie de l'Atlantique dépassent 500 ug Hg-T^{-1} de poids frais, alors que plusieurs espèces méditerranéennes n'excèdent pas ce niveau. Le tableau XXI indique les médianes et les intervalles de variation des valeurs des diverses espèces (échantillons composites et spécimens étudiés séparément).

Pour plusieurs espèces, on ne dispose pas de données permettant de comparer les teneurs en mercure en fonction du poids des spécimens. Ce sont les teneurs en mercure du thon rouge qui fournissent les indications les plus nettes. La fig.12 montre qu'on a affaire à deux populations distinctes: la population "mercure élevé" et la population "mercure faible". Les thons de petite taille recueillis au nord de la Sicile, les thons de taille moyenne de la mer Adriatique et de la mer Ligurienne ainsi qu'une partie des gros thons capturés dans les madragues disposées en Sicile et en Sardaigne appartenaient à la population "mercure élevé". Un autre groupe de thons appartient à la population "mercure faible". Il convient de noter que ces thons ont été capturés pour partie dans le détroit de Gibraltar et pour partie au large des côtes de Sicile et de Sardaigne. Les moeurs migratoires du thon rouge permettent d'expliquer l'origine de ces deux populations. Les spécialistes de biologie halieutique étudiant ces moeurs migratoires ont soutenu depuis quelque temps que les thons rouges pénétraient en Méditerranée pour y frayer et qu'ils en repartaient par le détroit de Gibraltar (par exemple: Sara, 1973). Les madragues (enceintes de filets à compartiments) disposées pour piéger les thons pénétrant en Méditerranée capturent ces poissons d'avril au début mai. Les madragues de Sicile et de Sardaigne capturent les thons de mai à juin, et celles qui sont disposées pour piéger les thons ressortant de Méditerranée par le détroit de Gibraltar les capturent de juillet à août. Les archives tenues depuis plus d'un siècle et demi témoignent de la régularité de cette migration. Les madragues de Sicile et de Sardaigne capturaient à la fois des thons à "Hg élevé" et des thons à "Hg faible". Mais les échantillons prélevés dans le détroit de Gibraltar ont révélé que les spécimens capturés dans les madragues disposées pour attraper les thons pénétrant en Méditerranée appartenaient exclusivement à la population "mercure faible" (Renzoni et al., 1979). De même, les thons capturés dans les madragues disposées pour piéger ceux qui ressortent de Méditerranée appartiennent uniquement à la population "Hg faible", ce qui confirme que seuls les thons à "Hg faible" pénètrent en

Méditerranée et ressortent de celle-ci. D'autres données publiées dans la littérature corroborent cette observation. Des thons étudiés par Establier (1972) après avoir été capturés à Barbate (détroit de Gibraltar) appartiennent seulement à la population "mercure faible" tandis que des thons capturés en mars le long des côtes nord-est de l'Espagne n'appartiennent qu'à la population "mercure élevé" (Ballester et al., 1978). Récemment, Thibaud et Gouygou (1979) ont analysé plusieurs centaines de thons de la côte méditerranéenne de la France et en ont conclu qu'ils appartenaient à la population "Hg élevé" à deux exceptions près.

Tableau XVIII

Moyenne des concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) selon les zones d'échantillonnage du PNUÉ (Nauen et al., 1980, adapté)

espèces selon les zones	n	moyenne	intervalle de variation
II <u>Engraulis encrasicolus</u>	37	140	20 - 300
<u>Mullus barbatus</u>	262	590 (!)	15 - 5600 (!)
<u>M. surmuletus</u>	5	260	70 - 510 (!)
<u>Sarda sarda</u>	14	1000 (!)	290 - 2300 (!)
<u>Thunnus thynnus</u>	176	1100 (!)	20 - 6290 (!)
<u>Xiphias gladius</u>	1	150	
III <u>M. surmuletus</u>	204	90	30 - 230
IV <u>E. encrasicolus</u>	44	157	65 - 380
IV <u>M. barbatus</u>	195	1440 (!)	60 - 7050 (!)
<u>Thunnus alalunga</u>	8	215	90 - 336
V <u>M. barbatus</u>	6	190	100 - 390
VI <u>E. encrasicolus</u>	11	145	55 - 270
<u>M. barbatus</u>	13	190	45 - 330
<u>T. alalunga</u>	8	275	60 - 400
VII <u>M. barbatus</u>	11	165	30 - 280
<u>Trachurus mediterraneus</u>	5	345	80 - 955 (!)
VIII <u>Merluccius merluccius</u>	10	315	60 - 840 (!)
<u>Mugil auratus</u>	16	350	85 - 2500 (!)
<u>M. cephalus</u>	3	165	70 - 300
<u>M. barbatus</u>	127	175	15 - 1400 (!)
<u>T. thynnus</u>	7	370	70 - 890 (!)
<u>Tr. mediterraneus</u>	3	340	320 - 365
<u>X. gladius</u>	8	280	85 - 755 (!)
IX <u>Boops salpa</u>	3	10	5 - 15
<u>Boops boops</u>	5	135	40 - 430
<u>Mugil auratus</u>	39	170	1 - 5600 (!)
<u>M. barbatus</u>	6	55	2 - 90
<u>M. barbatus</u>	168	140	30 - 475
<u>M. surmuletus</u>	13	35	1 - 80
<u>Upeneus moluccensis</u>	7	200	100 - 430
<u>Dentex dentex</u>	6	385	220 - 480
<u>D. gibbosus</u>	12	140	100 - 180
<u>Epinephelus aeneus</u>	4	250	100 - 400
<u>M. merluccius</u>	6	150	31 - 260
<u>Pagellus acarne</u>	7	190	70 - 340
<u>Pagellus erythrinus</u>	112	205	55 - 805 (!)

Tableau XVIII (suite)

espèces selon les zones	n	moyenne	intervalle de variation
X <u>Saurida undosquamis</u>	143	135	40 - 650 (!)
<u>Sphyraena sphyraena</u>	7	165	80 - 245
<u>Tr. mediterraneus</u>	48	95	10 - 415
<u>U. moluccensis</u>	120	440	40 - 1120 (!)
XI <u>M. surmuletus</u>	5	150	15 - 380
<u>T. thynnus</u>	1	550 (!)	
XII <u>M. merluccius</u>	3	815 (!)	780 - 850 (!)
<u>M. barbatus</u>	3	215	210 - 230
<u>P. erythrinus</u>	3	220	210 - 225
<u>Tr. mediterraneus</u>	3	345	340 - 350

(!) = niveaux supérieurs à 500 ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais
 Les zones d'échantillonnage sont représentées sur la fig.11

Des différences analogues mais pas aussi tranchées dans les niveaux de mercure s'observent chez les anchois, les maquereaux et les sardines (fig.14, 15 et 13). Ces espèces sont également pélagiques. Pour ces trois espèces, les spécimens de Gibraltar mais aussi les maquereaux de mer du Nord (Schevingen et Hélioland) présentent des concentrations plus faibles que les spécimens de Méditerranée. On a observé des concentrations de mercure plus faibles en mer Adriatique (près de Fano) qu'en mer Tyrrhénienne. Les niveaux de spécimens du fragment de côte San Remo - Monaco se situent entre ceux de Fano et ceux de la mer Tyrrhénienne. Des différences similaires ont été relevées avec le mollusque Sepia officinalis (fig.16).

Comme on l'a déjà mentionné précédemment, on se borne ici à examiner les niveaux de mercure en se référant aux listes compilées par la FAO (CGPM)/PNUE, car il est impossible d'identifier les concentrations de mercure communiquées par les divers chercheurs dans les publications scientifiques et de les distinguer des listes FAO (CGPM)/PNUE. Aussi n'examinera-t-on ci-dessous que quelques données revêtant une certaine importance pour la compréhension générale du cycle biogéochimique du mercure.

En étudiant les concentrations de mercure total et inorganique, Capelli et al. (1983, 1986) en ont déduit que, dans le poisson S. sarda, le mercure total est lié par un rapport significatif au poids et à la longueur: le mercure organique variait de 65 à 97% (médiane: 85%). Dans une publication plus récente, les prédictions sur la répartition entre mercure inorganique et méthylmercure faites pour le modèle "thon" (Buffoni et al., 1982; Bernhard, 1985) ont pu être confirmées par les données recueillies sur S. sarda (Capelli et al., 1986), à savoir que l'accumulation de mercure inorganique dans S. sarda augmente jusqu'à ce que le poisson atteigne une certaine longueur, puis qu'elle reste constante, alors que le méthylmercure continue à augmenter en fonction de la taille des spécimens (fig.19).

Tableau XIX
Concentrations de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais) et longueurs (cm) relevées dans Mullus barbatus et M. surmuletus de la Méditerranée (Bernhard et Renzoni, 1977)

Site d'origine de l'échantillon	concentration de Hg			longueur à la fourche		ref.
	n	moyenne	intervalle de variation	moyenne	intervalle de variation	
<u>Mullus barbatus</u>						
Détroit de Gibraltar	10n	280	50 - 615 (!)	16	12,5 - 21,5	a
Ebre - Blanes	18H	190 M	110 - 3450 (!)		9 - 20	b
La Spezia - Carrare	66n	130	20 - 760 (!)	12	8,5 - 16,5	a
Au large de l'Arno	51n	220	60 - 900 (!)	12,2	10,5 - 18	c
Nord de l'île d'Elbe	41n	1450 (!)	500 - 3700 (!)	13,2	11 - 16,5	c
Piombino, marché	1H	3000 (!)		20		d
Orbetello, marché	1H	1300 (!)		19		d
Ile de Monte Cristo	22n	500 (!)	180 - 1750 (!)	17,4	14 - 23	c
Côte de Talamone	19n	200	55 - 335	14,1	13,5 - 16	c
Sud de l'île de Giglio	61n	775 (!)	100 - 2500 (!)	13,5	9,5 - 18	c
Au large du nord de la Sardaigne	15n	230	80 - 405	15,1	13,2 - 20,5	a
De Civitavecchia à Reggio di Cal., marchés	6H	310 M	120 - 680 (!)	17 M	14 - 22	d
Trieste, marché	1H	160				d
Chioggia - Pescara, marchés	6H	250	140 - 1050(!)			d
Au large de Pescara	2n		55 - 145		9 - 14	f
Côte d'Israël	3H	220 M	50 - 290	14 M	11 - 16	g
Ile de Pilau, Tunis	10n	240	90 - 560 (!)	13,4	10,5 - 17	a
<u>Mullus surmuletus</u>						
Golfe de Cadix	2n		80 - 80		18 - 21	e
Détroit de Gibraltar	4n	280	190 - 390	18,4	16,5 - 21,5	a
Ebro - Blanes	3H	180 M	160 - 500		10 - 20	b
Vada (Livourne)	6n	630 (!)	+ - 600			c
Au large du nord de la Sardaigne	6n	150	60 - 320	12		a
Trapani, marché	8n	90	70 - 110	14,8	14 - 15,5	c

taille des échantillons: H = échantillon composite; n= échantillons - spécimens
M = médiane, (!) = niveaux supérieurs à 500 ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais

Références: a: Stoeppler et al., 1979 b: Ballester et al., 1978
c: Renzoni et Baldi, 1973 d: Ciusa et al., 1973
e: Establier, 1973 f: Cracciolo et al., 1972

Tableau XX
Concentrations de mercure ($\mu\text{g Kg}^{-1}$ de poids frais) dans
quelques poissons pélagiques de la Méditerranée et
de l'Atlantique
(Bernhard et Renzoni, 1977)

Espèces	n	Concentration de Hg		Taille en cm		Site d'origine de l'échantillon
		moyenne	intervalle de variation	moyenne	intervalle de variation	
<u>Engraulis</u>	(1H)	50			(12 -13)	Côte N-O d'Afrique
<u>encrasicolus</u>	(1H)	110			(13,7-15)	Côte N-O d'Afrique
	(1H)	60			(11 -12,5)	Golfe de Cadix
	(3H)	400 M	(130- 660)		(15 -16)	Mer Tyrrhén.
	(2H)		(280- 480)		?	Reggio di Calabria
	(2H)		(160- 300)		?	Trieste (?)
	(1H)	240			?	St. Benedetto
	(2n)		(160- 160)		(13 -14)	Au large de Pescara
	(6n)	310	(100- 400)		(11 -15)	Au large de Bisceglie
	(9H)	140	(70- 215)	14,7	(12,2-16,5)	Au large de Rovinj
<u>Sardina</u>	(2H)		(50- 70)		(11,5-15,5)	Afrique N-O
<u>pilchardus</u>	(5H)	50 M	(50- 70)		(14 -16,5)	Afrique N-O
	(7H+5n)		(20- 760)		(10 -20)	Espagne N-E
	(4n)	175 M	(110- 315)	14 M	(9 -18)	Au large de Pescara
	(13n)	160 M	(36- 400)		(11 -19)	S-O de l'Adriatique
	(10H)	430 M	(200- 870)		?	O de l'Adriatique
	(11H)	100	(40- 135)	15,5	(12,9-17,7)	Au large de Rovinj
<u>Sardinella</u>	(5-7H)	80 M	(30- 120)		(11,2-17,2)	Côte d'Israël
<u>aurita</u>						
<u>Scomber colias</u>	(1H)	80			(31 -31,5)	Afrique N-O
<u>S. scomber</u>	(3n)	100			(25 -28)	Cadix
	(4n)	360 M	(100- 500)		(25 -30)	Espagne N-E
	(3H)	580 M	(250- 680)		(28 -32)	Mer Tyrrhén.
<u>Thunnus</u>	(6n)	720 M	(460- 910)	205 M	(200-270)	Cadix
<u>thynnus</u>	(3n)	1700 M	(1650-2650)	150 M	(140-200)	Delta de l'Ebre
	(25n)	850 M	(>10-1750)		(160-220)	Sardaigne S-O
	(155n)	1650 M	(>10-3250)		(80-220)	Sardaigne S-O
	(2n)		(480- 560)		?	Reggio di Calabria
<u>Xiphias</u>	(5n)	1300 M	(1000-2000)	large		Au large de Cadix
<u>gladius</u>	(4n)		(1200-2450)		?	Au large de Reggio di Calabria

M= médiane; H = échantillon composite: n = nombre de spécimens analysés en échantillon - homogénat ou en échantillon-spécimen

Tableau XXI
Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T Kg}^{-1}$ de poids frais)
dans quelques poissons (muscle). Données sélectionnées de zones
du CIEM et de la Méditerranée.
Médiane des moyennes et intervalle de variation des moyennes

	médiane	intervalle de variation	emplacement	références
<u>Poisson se nourrissant de plancton</u>				
hareng	40	120-240	mer du Nord	CIEM, 1974
hareng	20	10- 35	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
hareng	40	10- 23	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
"typique"	40			
sardine	60	6- 80	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
sardine	250	150-390	Méditerranée	PNUE, 1980
sprat	65	60-140	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
capelan	10	10- 30	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
<u>Poisson se nourrissant d'invertébrés</u>				
morue	100	30-480	Mer du Nord	CIEM, 1974
morue	100	60-300	Mer du Nord	CIEM, 1977 a
morue	40	40- 50	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
morue	260		Mer d'Irlande	CIEM, 1980
morue	140	70-370	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
morue	70	50-140	Atlantique N-O	CIEM, 1977 a
morue	80	70- 90	Atlantique N-O	CIEM, 1980
"typique"	100			
<u>Poisson se nourrissant de crustacés et de poisson</u>				
merlu	90	30-130	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
merlu	30-850		Méditerranée	PNUE, 1980
églefin	50	20- 60	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
églefin	50		Atlantique N-O	CIEM, 1980
merlan	80	30- 90	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
flétan du Groenland	40	30- 50	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
plie	90	20 -260	Mer du Nord	CIEM, 1974
plie	120	20 -500	Atlantique N.	CIEM, 1977 a
plie	25	10 - 80	Côte d'Irlande	CIEM, 1980
"typique"	90			
sole	150	50 -320	Atlantique N.	CIEM, 1977 a

Aydogdu et al. (1983) ont étudié les concentrations de mercure dans les poissons Upeneus moluccensis, Saurida undosquamis et Mullus barbatus. Il n'a été décelé aucune différence du contenu en mercure entre les mâles et les femelles de même taille. Pour les trois espèces, on a relevé une corrélation significative "niveau de mercure/taille" (fig.20). Les auteurs font remarquer que les niveaux de mercure augmentaient davantage en fonction de la taille dans U. moluccensis que dans S. undosquamis, bien que cette dernière espèce se nourrisse de la première. Il faudrait assurément vérifier la chaîne alimentaire de S. undosquamis. Selon les fiches FAO d'identification des espèces, S. undosquamis "est une espèce carnivore se nourrissant surtout de poissons tels que les anchois et les rougets" (Fischer, 1973). Hornung et al. (1984), citant des données non publiées de Zismann, déclarent que l'on a trouvé dans l'estomac de S. undosquamis des résidus de E. encrasicolus (anchois), Sardinella aurita et Macrura sp. (décapodes). U. moluccensis n'est pas mentionnée, bien que les zones étudiées par Aydogdu et al., (1983) et Zismann sont relativement proches. Une fluctuation saisonnière des niveaux de mercure a été observée pour U. moluccensis et elle est liée aux apports de mercure dus aux précipitations et à l'utilisation de pesticides mercuriels. Il serait intéressant de modéliser cette voie de cheminement afin de vérifier si les quantités introduites dans la mer à partir de ces deux sources sont suffisantes pour entraîner une augmentation saisonnière du niveau de mercure chez ce poisson.

3.5.6 Oiseaux marins

Les données concernant les niveaux de mercure chez les oiseaux marins sont encore très rares et très inégalement réparties dans la zone de la mer Méditerranée. Les niveaux de mercure déterminés dans les tissus des oiseaux de mer de différents sites de la Méditerranée figurent sur les tableaux XXII, XXIII et XXV. D'autres niveaux de mercure sont indiqués sur le tableau XXVIII, avec ceux du sélénium. Les oiseaux capturés dans la lagune fortement polluée de S. Gilla, près de Cagliari (fig.21), avaient des concentrations bien supérieures à celles des oiseaux de la lagune écartée de Corru-e'-s'-ittiri plus au nord de la Sardaigne. Au nord de la mer Adriatique, les oiseaux de la lagune de Marano présentent des niveaux intermédiaires. Les niveaux les plus élevés ont été observés dans le foie et le rein. L'oiseau Phalacrocorax carbo (cormoran) qui se nourrit de poissons n'avait des taux de mercure plus élevés que dans la lagune de S. Gilla, mais dans la lagune de Marano les concentrations de mercure chez P. nigricollis (grèbe à cou noir) qui se nourrit d'espèces variées étaient supérieures (voir ci-dessous les influences qu'exerce sur les niveaux de mercure la position au sein de la chaîne alimentaire). Les âges différents des oiseaux pourraient être l'une des causes de ces variations. De même, le moment auquel a lieu l'échantillonnage conditionne en partie les teneurs en mercure enregistrées.

Tableau XXII

Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ du poids frais) dans des oeufs d'oiseaux marins (Larus et Anas) (Bijleveld et al., 1979)

espèce	n	moyenne	intervalle de variation	site d'échantillonnage
<u>L. audouinni</u>	3	760	630- 950	Chafarinas I.
<u>L. audouinii</u>	4	1120	879-1390	Balearics
<u>L. audouinni</u>	1	1200		Balearics
<u>A. monachus</u>	1	150		Balearics

Tableau XXIII
Concentrations de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais)
dans différents tissus de Larus (oiseau marin)
(Vannuci et al., 1978)

espèce	n	moyenne	intervalle de variation	site d'échantillonnage
<u>L. ridibundus</u>				
muscle	5		950-1800	Côte tyrrhénienne
foie	5		1350-2300	Côte tyrrhénienne
rein	5		620-1400	Côte tyrrhénienne
cerveau	1	650		

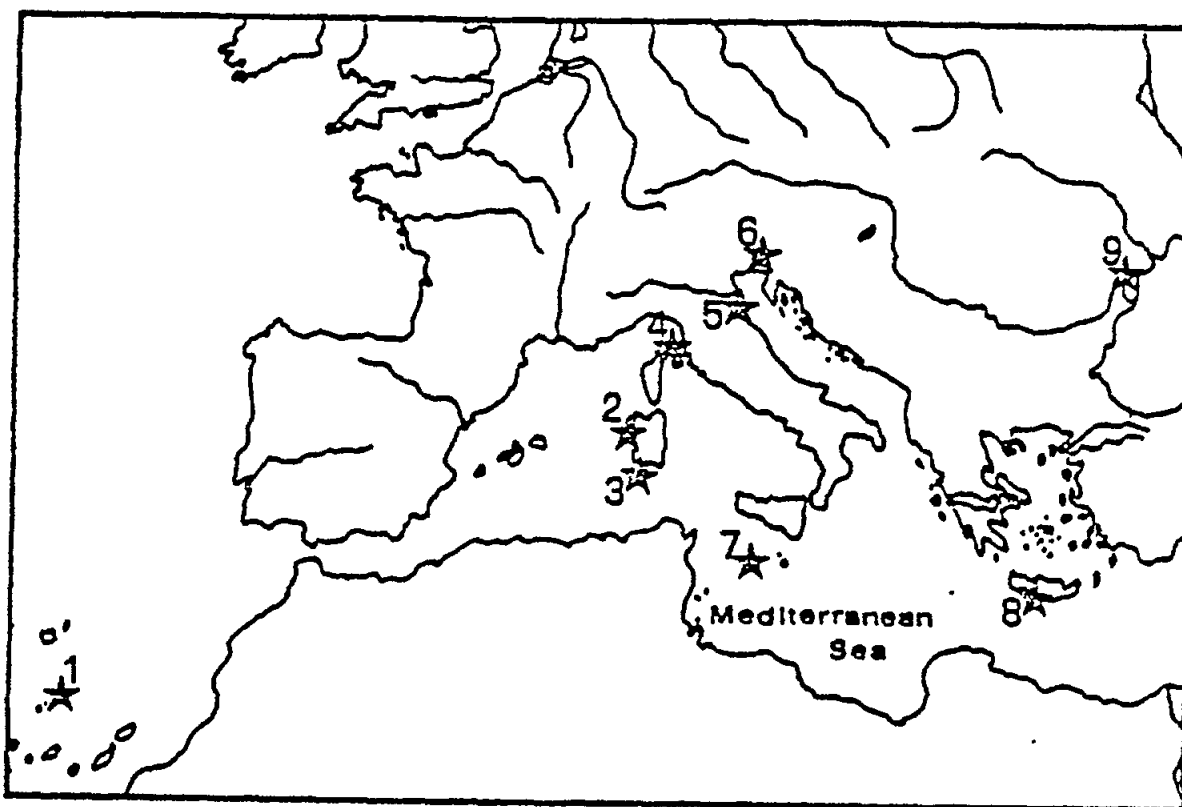


Figure 22. Sites d'échantillonnage des oiseaux marins recueillies par l'équipe de Renzoni (Leonzio et al., 1986) 1= Ile de Selvagens (Madère) 2 = Lagune de S. Gille (Cagliari) 3 = Lagune de Mistras 4 = Ile d'Elbe 5 = Comacchio 6 = Lagune de Marano (Grado) 7 = Ile de Linosa 8 = Dagonada (Crète) 9 = Delta du Danube.

Tableaux XXIV

Espèces d'oiseaux faisant l'objet d'une surveillance continue de leur teneur en mercure selon leurs habitudes alimentaires (Leonzio et al., 1986)

Consommateurs primaires (presque pas de poisson dans leur alimentation)	<u>Anas platyrhynchos</u> <u>Fulica atra</u> <u>Himantopus himantopus</u>
Consommateurs secondaires (faible teneur en poisson de leur alimentation)	<u>Podiceps nigricollis</u> <u>Egretta garzetta</u> <u>Larus ridibundus</u> <u>L. genei</u> <u>L. argentatus</u> <u>Gelochelidon nilotica</u>
Consommateurs tertiaires (teneur élevée en poisson de leur alimentation)	<u>Procellaria diomedea</u> <u>Phalacrocorax carbo</u> <u>P. pygmeus</u> <u>Pelecanus onocrotalus</u> <u>L. audouinni</u> <u>Sterna hirundo</u> <u>S. albifrons</u>

Les oiseaux capturés peu de temps après leur départ (avril) de la lagune vers leurs sites de reproduction en Europe septentrionale et centrale avaient des taux de mercure (et d'hydrocarbures chlorés) plus élevés dans leur foie que les oiseaux capturés après leur retour du nord (octobre) dans la lagune. Durant les six mois où ils s'étaient absentes de la lagune, ils avaient perdu environ 75% du mercure précédemment accumulé dans leur foie et ils recouvraient environ 85% de leurs niveaux initiaux au cours des six mois suivants où ils se trouvaient dans la lagune. Les données ne sont pas rigoureusement comparables du fait que les oiseaux n'étaient pas marqués. A cet égard, il convient également de remarquer que les niveaux d'avril 1983 et d'avril 1984 n'étaient pas équivalents, mais les données indiquent néanmoins que la demi-vie biologique du mercure dans le foie de ces oiseaux doit être relativement brève.

Renzoni et ses collaborateurs ont groupé toutes leurs données antérieures selon la position des oiseaux au sein de la chaîne alimentaire (Leonzio et al., 1986). Les auteurs ont opéré la distinction entre les consommateurs primaires qui n'ont presque pas de poisson dans leur alimentation, les consommateurs secondaires dont l'alimentation n'a qu'une faible teneur en poisson et les consommateurs tertiaires dont l'alimentation a une teneur élevée en poisson (tableau XXIV). Les résultats indiquent que les consommateurs tertiaires ont, tant dans leurs oeufs que dans leur foie, des teneurs en mercure supérieures aux consommateurs secondaires, lesquels ont à leur tour des teneurs supérieures aux consommateurs primaires (tableau XXV). Les plus faibles niveaux ont été relevés chez les oiseaux d'une zone hors-Méditerranée (Madère). Les niveaux maximaux sont enregistrés dans les oeufs et le foie d'oiseaux se nourrissant dans la lagune fortement polluée de S. Gilla (section 3.9). L'anomalie géologique mercurifère du Mt Amiata retentit sur les taux de mercure des oiseaux de l'île d'Elbe, comme elle le

Tableau XXV
Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T Kg}^{-1}$ de poids frais)
dans les oeufs et le foie d'oiseaux méditerranéens
(Leonzio et al., 1986)

	<u>consom. primaire</u>			<u>consom. secondaire</u>			<u>consom. tertiaire</u>		
	n	moy.	ET.	n	moy.	ET	n	moy.	ET
Selvagens, Madeira									
oeufs							24	400	\pm 185
foie							3	2440	\pm 460
Mistras									
oeufs							6	1580	\pm 1000
foie							3	2180	\pm 2000
S. Gilla									
oeufs				7	610	\pm 365	6	7760	\pm 4740
foie	2	5760		14	18800	\pm 13080	7	39420	\pm 19680
Ile d'Elbe									
oeufs				25	585	\pm 345	16	2140	\pm 680
foie				4	1340	\pm 160			
Comacchio									
oeufs	3	160	\pm 20	32	295	\pm 110	29	770	\pm 630
foie				4	2320	\pm 1680			
Marano									
oeufs	10	150	\pm 150	21	440	\pm 110	22	2040	\pm 700
foie				8	1880	\pm 440	3	8480	\pm 8580
Linosa									
oeufs							5	1300	\pm 380
foie							5	17240	\pm 19840
Dagonada									
oeufs							2	1060	
foie							5	14960	\pm 10180
Danube, delta									
oeufs	4	60	\pm 20	21	155	\pm 80	29	820	\pm 400

Remarque: les données ont été converties en poids frais en divisant le poids sec par un facteur de 5. Certaines de ces données récapitulatives sont présentées séparément sur le tableau XXVIII. Les sites d'échantillonnage sont représentés sur la fig.22.

fait sur les taux des poissons. Les oiseaux de Marano (Grado) pouvaient être soumis à l'influence de l'anomalie géologique mercurifère d'Idrija, mais dans les autres sites également des taux élevés de mercure ont été observés. Une comparaison des taux de mercure présents dans le tissu musculaire des oiseaux aurait probablement eu une meilleure valeur indicative que celle des taux présents dans les oeufs et le foie puisque ces deux derniers tissus sont davantage soumis aux fluctuations de l'ingestion de mercure. En outre, il serait utile que les données sur les oiseaux puissent être comparées avec les teneurs en mercure d'autres organismes marins. Quand on dispose de données sur les mêmes espèces de tissus, on constate que les spécimens provenant de sites hors-Méditerranée présentaient des concentrations de mercure beaucoup plus faibles que les spécimens provenant de Méditerranée (fig.22)

3.5.7 Mammifères marins

Des concentrations étonnamment élevées de mercure ont été observées chez les dauphins, les marsouins et les baleines de la Méditerranée et de l'Atlantique (tableau XXVI). Les concentrations dans le foie sont particulièrement impressionnantes (valeur maximale: environ 1 g Hg kg⁻¹ de poids frais). Ici encore, on assiste à des concentrations inférieures chez les animaux de petite taille d'une même espèce. Les teneurs en mercure sont plus élevées dans le tissu musculaire que dans le tissu grasseux. Des organes tels que le foie, le coeur, la rate et la rein présentent les concentrations les plus fortes. Les données restreintes concernant les spécimens d'une même espèce semblent indiquer que, pour les mammifères aussi, les concentrations de mercure des spécimens de la Méditerranée sont supérieures à celles des spécimens de l'Atlantique. On décède de faibles pourcentages de méthylmercure (2 à 10% du Hg-T) dans le foie des mammifères marins. Cela pourrait indiquer qu'il se produit une déméthylation au niveau du foie.

Tableau XXVI

Concentrations de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids frais)
chez des mammifères pélagiques provenant de la Méditerranée et de
l'Atlantique (Bernhard et Renzoni, 1977)

Zone de l'échant. Espèce	sexe	âge	taille cm	concentration dans:		Site d'origine et date de l'échant.
				muscle tissu	foie grasseux	
Atlantique:						
<u>Phoncena phocoena</u>	M	adulte	172	6750	770	61000 La Rochelle (V/1972)
<u>Delphinus delphis</u>	F	jeune	125	890	710	900 Ile de Ré (VII/1972)
	F	adulte	140	600	20	980 Pyrénées atl.(VII/1973)
	F	adulte	165	910	27	1430 Pyrénées atl.(VI/1973)
	M	adulte	185	1840	220	220 Landes (VII/1973)
	F	adulte	210	6250	2650	4850 Gironde (V/1972)
	M	15 ans	220	2180	2780	66700 Atl. tropic. 1975
Méditerranée:						
<u>D. Delphis</u>	M	>12 ans	205	1450	3900	604000 Méditerranée 1973
<u>Stenelle occorulec.</u>	F	adulte	168	1950	1800	39850 Iles d'Hyères (II/1973)
	M	adulte	210	23800	6000	344900 Lavandou (Var) (IV/1973)

Tableau XXVI (suite)

Zone de l'échant. Espèce	sexe	âge	taille cm	concentration dans:			Site d'origine et date de l'échant.
				muscle tissu	foie gras	gras	
<u>Grapus priseus</u>	F	adulte	300	16000	1700	905000	Cacalastre (Var)
<u>Tursicus truncata</u>	?		140*	41000	-	-	Pescara (1971)
	M	6-18 mois	160	2200	310	14600	Méditerranée (1973)
	M	>25 ans	330	24000	4400	293000	Méditerranée (1973)
Atlantique:							
<u>Globiocephala</u>	F	jeune	300	640	50	900	Gironde (IV/1972)
<u>meldena</u>	M	adulte	490	5300	860	860	Charente (VIII/1972)
Méditerranée							
<u>G. melaena</u>	F	adulte	390	13100	1290	670000	Cros-de-Cagne (Alpes mar.) (VII/1973)
<u>Physeter catodan</u>	M	?	800	4050	3150	-	Bonifacio (Corse) (XII/1972)

* taille en kilos

M = mâle; F = femelle;

(Données compilées de Thibaud et Dugay (1973), Martoja et Viale (1977) et Caracciolo et al., 1972)

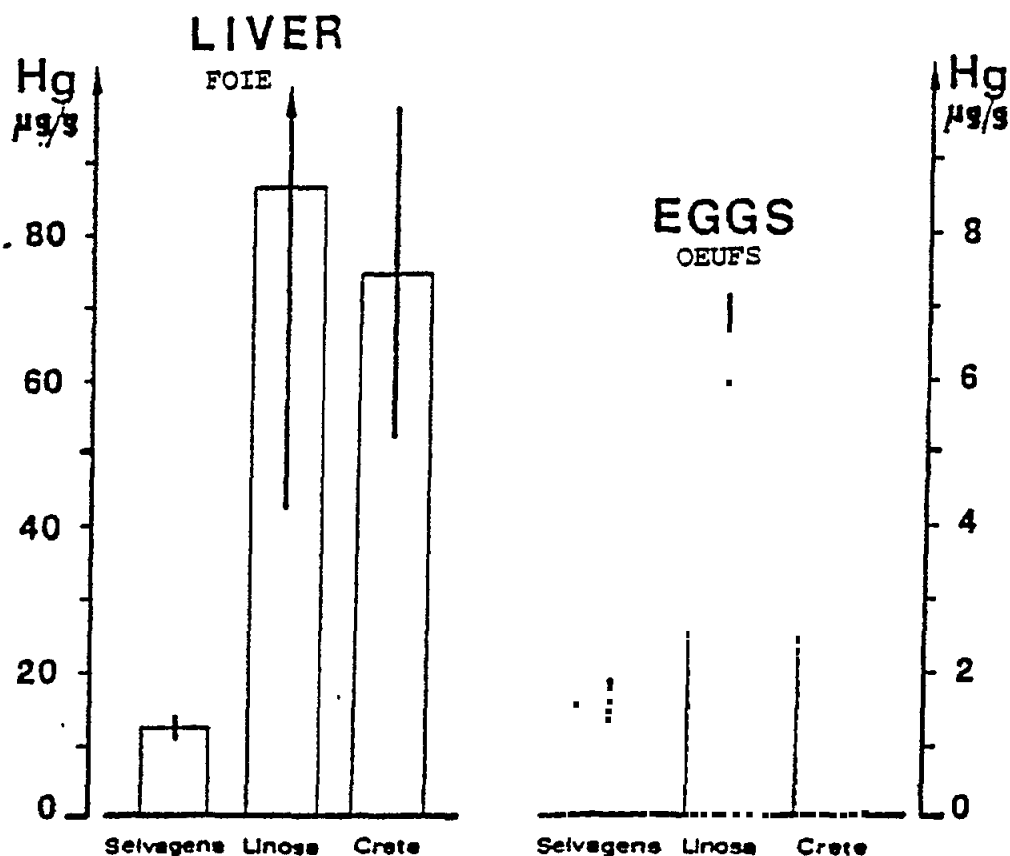


Figure 23. Concentrations de mercure dans le foie et les oeufs de *C. diomedea* provenant de Madère (Selvagens), de l'île de Linosa (canal de Sicile) et de Crète (Leonzio et al., 1986). Pour les sites d'échantillonnage, se reporter à la fig.22.

3.6 Mercure organique

Il n'existe guère de données sur le mercure organique dans les biotes, malgré la grande importance de cette forme mercurielle. Aboul Dehab et al. (1986) ont constaté, dans 32 échantillons de plancton varié, qu'environ 20% du Hg-T étaient sous forme organique (intervalle de variation: 13 à 42 µg Hg-T kg⁻¹ de poids frais). Capone et al. (1986) ont établi que, dans l'algue verte *Cladophora* provenant d'un site constaminé, 40% du Hg-T étaient du méthylmercure. Salihoglu et Yemenicioglu (1986) ont déterminé le Hg-T et le méthylmercure dans les microalgues *Cauleroa prolifera*. Ils ont obtenu une moyenne (n=17) de 67 µg Hg-T kg⁻¹ de poids sec (FF/PS ~ 10) avec une écart type d'environ 17. Le méthylmercure constituait environ 10% du Hg-T.

Mikac et al. (1985) et Tusek-Znidaric et al. (1983) ont observé que le pourcentage de Hg-T se trouvant sous forme de méthylmercure était plus réduit dans les moules d'un site contaminé que dans celles d'un site non contaminé (voir section 3.9). Najdek et Bazulic (1986) ont obtenu des résultats exceptionnels. Ces auteurs ont constaté que la concentration de méthylmercure décroissait en raison inverse de la taille des moules (voir section 3.5.4).

Capone et al. (1986) ont établi que, dans le crustacé Gammarus, 62% du Hg-T étaient du méthylmercure, et selon Salihoglu et Yemenicioglu (1986), le taux correspondant s'établit à 99% dans les crustacés Penaeus kerathurus et Portunus pelagicus. Capelli et al., (1986) ont constaté que, dans des crevettes (Nephrops norvegicus) du golfe de Gênes, le mercure organique augmentait en fonction du poids et s'établissait en moyenne à 60%.

Dans des poissons de la mer Ligurienne, Capelli et al. (1986) ont établi que le mercure inorganique augmentait en fonction du poids dans Boops boops, Merluccius merluccius et Scomber scombrus. Le pourcentage moyen de mercure organique variait de 58 à 67%. Capone et al. (1986) ont établi que, dans les poissons Aphanius et Anguilla, respectivement 90% et 54% du Hg-T étaient constitués en moyenne de mercure organique. Le faible taux relevé dans Anguilla est assez surprenant. Salihoglu et Yemenicioglu (1986) ont trouvé de forts pourcentages de méthylmercure dans les poissons Mugil auratus, Mullus barbatus et Suarida undosquamis (95 à 100%): c'est seulement dans Upeneus moluccensis qu'ils ont décelé un pourcentage de 60%. Capelli et al. (1986) ont analysé le Hg-T et le mercure organique dans Sarda sarda. Dans ce poisson, le mercure organique augmentait selon la taille pour atteindre dans les spécimens les plus grands (4 kg de poids frais) environ 95% du mercure total.

Thibaud (1986) a montré que, dans 100 échantillons musculaires de thon rouge de la Méditerranée, le méthylmercure (et le mercure total) augmentait selon le poids corporel pour atteindre 75% du Hg-T, alors que les niveaux de sélénium restaient presque constants.

Halim et al. (1986) communiquent quelques résultats intéressants. Dans la chair de six espèces de poisson (M. barbatus, S. vulgaris, B. boops, S. pilchardus, E. alleteratus et R. halavi), les teneurs en mercure organique variaient d'environ 70 à 85% du Hg-T, et elles augmentaient en fonction du poids corporel (Aboul-Dahab et al., 1986). Mais dans le foie de ces poissons, la proportion de mercure organique représentait environ 7 à 25%. Eganhouse et Young (1978) ont trouvé en moyenne 9,6% de méthylmercure dans le foie de la sole de Douvres (Microstomus pacificus).

Ces données concordent avec l'observation selon laquelle le pourcentage de méthylmercure augmente selon le niveau trophique de l'organisme et que le méthylmercure augmente au cours de la durée de vie. Les exceptions observées (moules) nécessitent des études plus poussées. Dans d'autres océans, la majeure partie du mercure contenue dans les poissons se présente sous forme de méthylmercure (Westoeoe et Ohlin, 1975). Dans les grands poissons prédateurs comme l'espadon, pratiquement tout le mercure est également présent sous forme de méthylmercure (Freeman et al., 1978), bien que le merlan chez lequel 10% seulement du Hg-T soit du méthylmercure dans le tissu musculaire constitue une exception (Schulz et al., 1976).

3.7 Relation mercure/sélénium

Les constatations d'après lesquelles le sélénium exerce une action antagoniste vis-à-vis du mercure et que, dans certains organes de l'homme et d'organismes marins, des niveaux élevés de mercure sont associés à de fortes concentrations de sélénium ont incité à recueillir en même temps les concentrations de ces deux métaux dans les organismes marins et leur environnement. Kosta et al. (1975), Koeman et al. (1975) ont indiqué que certains tissus (foie et rein) de l'homme et de mammifères marins présentaient

un rapport molaire Hg/Se voisin de 1; cependant, si l'on examine d'autres organismes marins et d'autres tissus, le rapport molaire est en général éloigné de 1 (tableaux XXVII et XXVIII). C'est seulement dans certains tissus d'oiseaux (foie et cerveau) que l'on a observé des rapports molaires proches de 1 (fig.23). Loenzio et al. (1982) ont récemment établi que, dans le poisson Mullus barbatus, la somme du mercure et du sélénium exprimée en moles est en relation linéaire avec la longueur (âge) du poisson (fig.24 et 25). Il semble que des niveaux de mercure, même relativement faibles, étaient "compensés" par des niveaux supplémentaires élevés de sélénium. En refaisant des calculs d'après des données antérieures de Freeman et al. (1978), Loenzio et al. (1982) ont pu montrer que la somme des concentrations Hg + Se molaire dans l'espadon de l'Atlantique est également fonction de la longueur de ce poisson. Il serait intéressant d'étudier ce phénomène chez un plus grand nombre d'espèces pour vérifier s'il est général.

Tableau XXVII
Concentrations de mercure et de sélénium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids frais)
dans des organismes marins de la Méditerranée

	n(x)	Hg	Se	Rapport			
		Intervalle	Intervalle	Hg/Se	Réf.		
		Moyenne de variat.	Moyenne de variat.				
<u>Plancton</u>							
Mer Adriatique	H22	130	50 - 680	3700	1900 - 6400	0,01	a
<u>N. norvegicus</u>							
Mer Adriatique	5	1650	1100 - 2600	1430	390 - 2700	0,47	a
<u>Murex sp.</u>							
Mer Adriatique	H2	30	15 - 45	48	390 - 2700	0,25	a
<u>M. galloprov.</u>							
Monaco	H1	330		890		0,15	b
Baie de Kastella							c
polluée	5H10	10000M	7850 - 20400	980M	820 - 2100	4	
MeHg		28M	14 - 43	même échantillon			
Ciove, non pollué	5H10	400M	300 - 750	530M	480 - 1210	0,3	c
MeHg		16M	9 - 30	même échantillon			
Strunjan,							c
non pollué	4H10	50M	30 - 90	900M	500 - 1270	0,02	
Baie d'Eleusis							d
	H10	150	63 - 215	405	310 - 550	0,15	
<u>Ostrea edulis</u>							
Mer Adriatique	H1	40		610		0,03	a
<u>Octopus vulgaris</u>							
Mer Adriatique	1	70		370		0,07	a
<u>Mustelus vulgar.</u>							
Adriatique	3	1850	890 - 3550	460	410 - 550	1,6	a
<u>Raja clavata</u>							
Adriatique	1	670		450		0,6	a
<u>Torpedo marmorata</u>							
adulte							
Mer Adriatique							
foie	1	1150		1980		0,2	
rein	1	400		670		0,2	
muscle caudal	1	650		260		1	

Tableau XXVII (suite)

	n(x)	Hg	Se	rapport	
		Intervalle	Intervalle	Hg/Se	Réf.
		moyenne de variat.	moyenne de variat.		
<u>Torpedo marmorata</u>					
foie jeune	2	165	150 - 180	225	220 - 230 0,3
muscle caudal	2	200	180 - 220	350	280 - 420 0,2
<u>M. barbatus</u>					
Golfe de Kissamos	H2	62		185	0,13
Golfe de Gera	H4	69		350	0,08
Golfe Saronique	H288	290		470	0,24
<u>M. surmuletus</u>					
Golfe de Kissamos	H5	80		180	0,17
<u>P. acarne</u>					
Golfe de Kissamos	H6	30		450	0,03
Golfe de Gera	H11	137		340	0,16
Golfe d'Antikyra	H2	180		770	0,1
<u>Boops boops</u>					
Golfe de Kissamos	H10	20		430	0,02
Golfe d'Antikyra	1H	110		1030	0,04
<u>Serranus scriba</u>					
Golfe de Gera	1	230		170	0,5
<u>S. cabrilla</u>					
Golfe d'Antikyra	H10	130		550	0,1
<u>S. scorfa</u>					
Antikyra	1	360		750	0,2
<u>E. guaza</u>					
Golfe de Kissamos	1	270		620	0,2
<u>D. annularis</u>					
Golfe de Gera	H3	120		530	0,1
<u>P. erythrinus</u>					
Côte adriatique	2	660	470 - 860	560	480 - 640 0,45
Golfe de Gera	H2	48		470	3,8
<u>Mugil labeo</u>					
Golfe de Gera	H2	490		120	1,6
<u>Maena smaris</u>					
Golfe de Gera	H3	140		570	0,1
<u>C. conger</u>					
Golfe d'Antikyra	H6	250		880	0,1
<u>T. mediterraneus</u>					
Golfe de Kissamos	H2	70		370	0,1

n (*) : H suivi d'un nombre n représente un échantillon composite de n spécimens

M = médiane

a = Kosta et al., 1978

b = Fowler et al., 1976; Fowler et Benayoun, 1977

c = Tusek-Znidaric et al., 1983

d = Grimanis et al., 1981, 1977

e = Stegnar et al., 1979

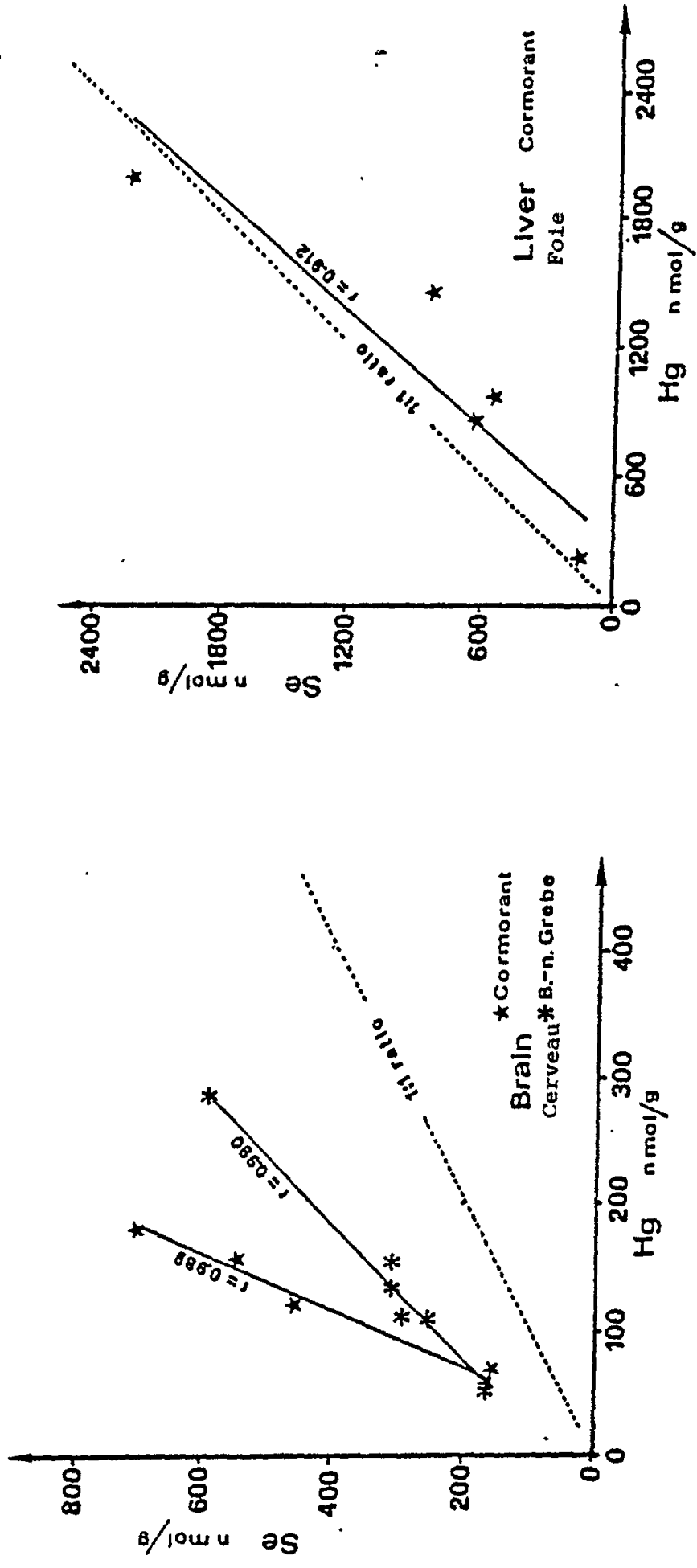


Figure 24. Relation entre les concentrations molaires de sélénium et de mercure dans le cerveau et le foie d'oiseaux marins (Cottiglia et al., 1983).

Tableau XXVIII
Concentrations de mercure et de sélénium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids frais)
et rapport molaire Hg/Se dans des oiseaux marins (Cottiglia et al., 1983) et
dans leurs oeufs (Renzoni et al., 1984)

	n	Hg-T		Se-T		Rapport molaire Hg/Se de valeur moyenne
		moyenne	ET	moyenne	ET	
<u>Oeufs:</u>						
<u>L. argentatus m.</u>	4	(545 +- 185)		(515 +- 215)		0,4
<u>E. garzetta</u>	9	(530 +- 130)		(950 +- 100)		0,2
<u>N. nycticorax</u>	8	(320 +- 50)		(1080 +- 450)		0,1
<u>S. hirunda</u>	22	(2030 +- 710)		-		
<u>R. avosetta</u>	5	(125 +- 35)		(210 +- 60)		0,2
<u>L. ridibunda</u>	17	(350 +- 130)		(480 +- 160)		0,3
<u>G. nilotica</u>	15	(250 +- 110)		(300 +- 95)		0,3
<u>S. hirundo</u>	13	(450 +- 230)		(505 +- 350)		0,4
<u>S. albifrons</u>	16	(1350 +- 960)		(440 +- 125)		1,2
<u>L. genei</u>	33	(445 +- 160)		(560 +- 435)		0,3
<u>G. nilotica</u>	7	(3045 +-1325)		(1410 +- 530)		0,85
<u>S. albifrons</u>	6	(6850 +-4665)		(500 +- 335)		5,4
<u>S. albifrons</u>	6	(1670 +-1040)		(240 +- 90)		2,7
<u>Adultes:</u>						
<u>Phalacrocorax carbo</u>						
<u>S. Gilla</u>						
graisse	7	(700 +- 400)		(1000 +- 1000)		0,3
glande uropygienne	7	(4400 +- 250)		(1200 +- 880)		1,4
muscle	7	(6750 +- 2000)		(1750 +- 1000)		1,5
cerveau	7	(5100 +- 2600)		(3700 +- 4350)		0,5
foie	7	(39400 +- 23675)		(10900 +- 11750)		1,4
rein	7	(27575 +- 17000)		(6600 +- 6550)		1,6
<u>Podiceps nigricollis</u>						
<u>S. Gilla</u>						
graisse	14	(430 +- 235)		(924 +- 925)		0,2
glande uropygienne	7	(4845 +- 1950)		(2900 +- 1830)		0,7
muscle	7	(5800 +- 1925)		(2300 +- 1830)		1
cerveau	7	(5425 +- 2120)		(3545 +- 1490)		0,6
foie	7	(18795 +- 13085)		(4220 +- 2034)		1,8
rein	7	(14980 +- 7130)		(4955 +- 4095)		1,2
<u>Phalacrocorax carbo</u>						
<u>Lagune de Marano</u>						
graisse	3	(200 +- 95)		(545 +- 710)		0,1
glande uropygienne	3	(1450 +- 1230)		(865 +- 750)		0,7
muscle	3	(2515 +- 2445)		(1175 +- 1000)		0,9
cerveau	3	(1730 +- 1550)		(1190 +- 395)		0,6
foie	3	(8485 +- 8575)		(7540 +- 9570)		0,4
rein	3	(8430 +- 3680)		(3300 +- 845)		1
<u>Podiceps nigricollis</u>						
<u>Lagune de Marano</u>						
graisse	5	(230 +- 60)		(605 +- 725)		0,2
glande uropygienne	5	(2050 +- 700)		(1050 +- 850)		0,8

Tableau XXVIII (suite)

	n	Hg-T		Se-T		Rapport molaire Hg/Se de valeur moyenne
		moyenne	ET	moyenne	ET	
muscle	5	(2325 +- 770)	(890 +- 200)	1		
cerveau	5	(2980 +- 740)	(1100 +- 610)	1		
foie	5	(11580 +- 2280)	(3115 +- 355)	1,5		
rein	5	(7010 +- 1380)	(2150 +- 710)	1,3		
<u>Phalacrocorax carbo</u>						
Lagune de Corru-e'-s'ittiri						
graisse	3	(82 +- 80)	(205 +- 120)	0,2		
glande uropygienne	3	(380 +- 250)	(335 +- 95)	0,5		
muscle	3	(545 +- 40)	(250 +- 250)	0,9		
cerveau	3	(545 +- 410)	(250 +- 75)	0,9		
foie	3	(2190 +- 2000)	(515 +- 170)	1,7		
rein	3	(2030 +- 1440)	(565 +- 145)	1,4		

Remarque: les concentrations entre parenthèses sont des estimations en poids frais calculées à partir des concentrations en poids sec en postulant que PF/PS = 5.

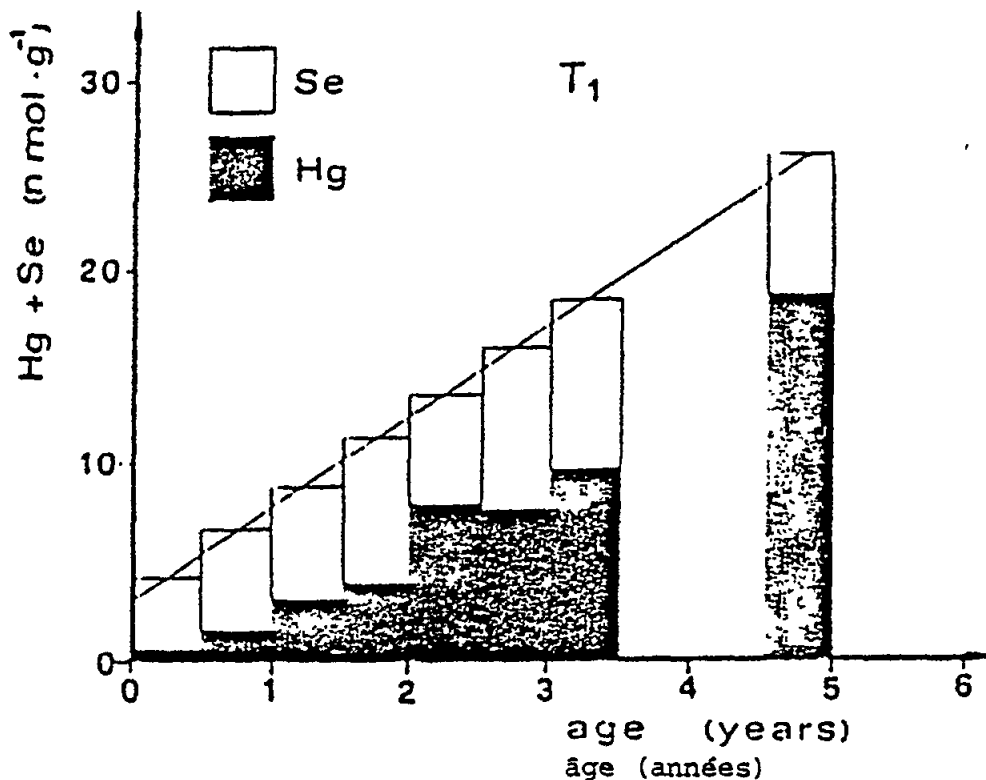


Figure 25. Teneurs en mercure et en sélénium de *Mullus barbatus* d'une zone à fort niveau de mercure (Leonzio et al., 1982).

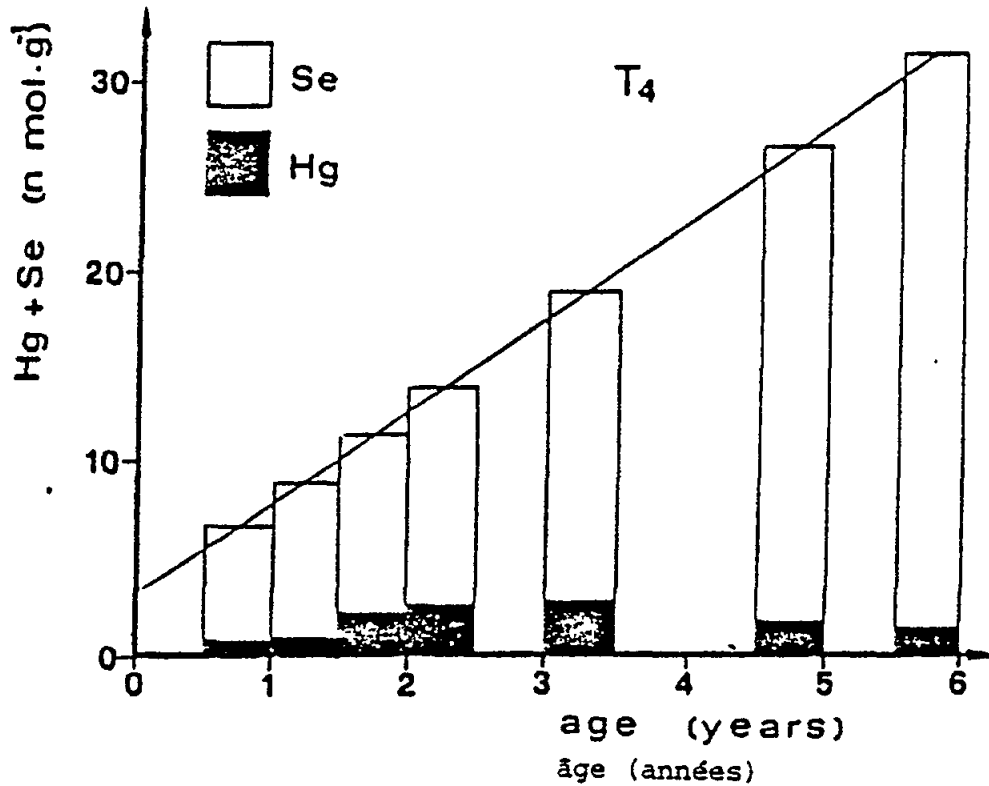


Figure 26. Teneurs en mercure et en sélénium de Mullus barbatus d'une zone à faible niveau de mercure (Leonzio et al., 1982)

3.8 Niveaux enregistrés dans les écosystèmes soumis à l'influence de sources naturelles de mercure

Des niveaux supérieurs au niveau naturel de base ont été observés dans diverses composantes du milieu marin à proximité de l'anomalie géologique mercurifère renommée du Mt Amiata. Dall'Aglio (1974) a étudié cette anomalie en établissant nettement que les sédiments des cours d'eau drainant cette zone mercurifère contenaient des sédiments à teneur élevée en mercure (fig.27). Les eaux de ces cours d'eau n'ont des concentrations élevées de mercure qu'à proximité du site d'extraction, comme par exemple les eaux de la partie haute du Paglia qui se jette dans le Tibre. En aval du site d'extraction, la teneur en mercure des cours d'eau diminuait rapidement, car le mercure dissous est aisément absorbé par les sédiments et par les matières en suspension. A l'approche du littoral, les concentrations de mercure dans les eaux des cours d'eau redescendaient au-dessous de $0,05 \text{ ug Hg l}^{-1}$, soit le seuil de détection avec la méthode de Dall'Aglio. A l'inverse des concentrations dans les eaux des cours d'eau, les concentrations dans les sédiments demeurent élevées jusqu'au littoral, et le plus souvent supérieures à 5 mg Hg kg^{-1} de poids sec de sédiment. Tous les cours d'eau au sud de Livourne et au nord de Civitavecchia présentaient des teneurs en mercure pareillement élevées de leurs sédiments. Les sédiments de l'Arno et de son affluent, le Serchio, avaient une teneur bien moindre en mercure. Les niveaux élevés enregistrés à la partie haute du Serchio sont dus à la contamination par les usines de feutre et de cuir qui y sont implantées. Les concentrations de mercure le long des côtes ligurie et toscane ont été étudiées par Baldi et Bargagli (1982, 1984). L'apport de sédiments riches en Hg dans la zone côtière et leur brassage ultérieur avec des sédiments marins à faible teneur en mercure apparaissent nettement à l'examen des fig.27 et 28. Les panaches des cours

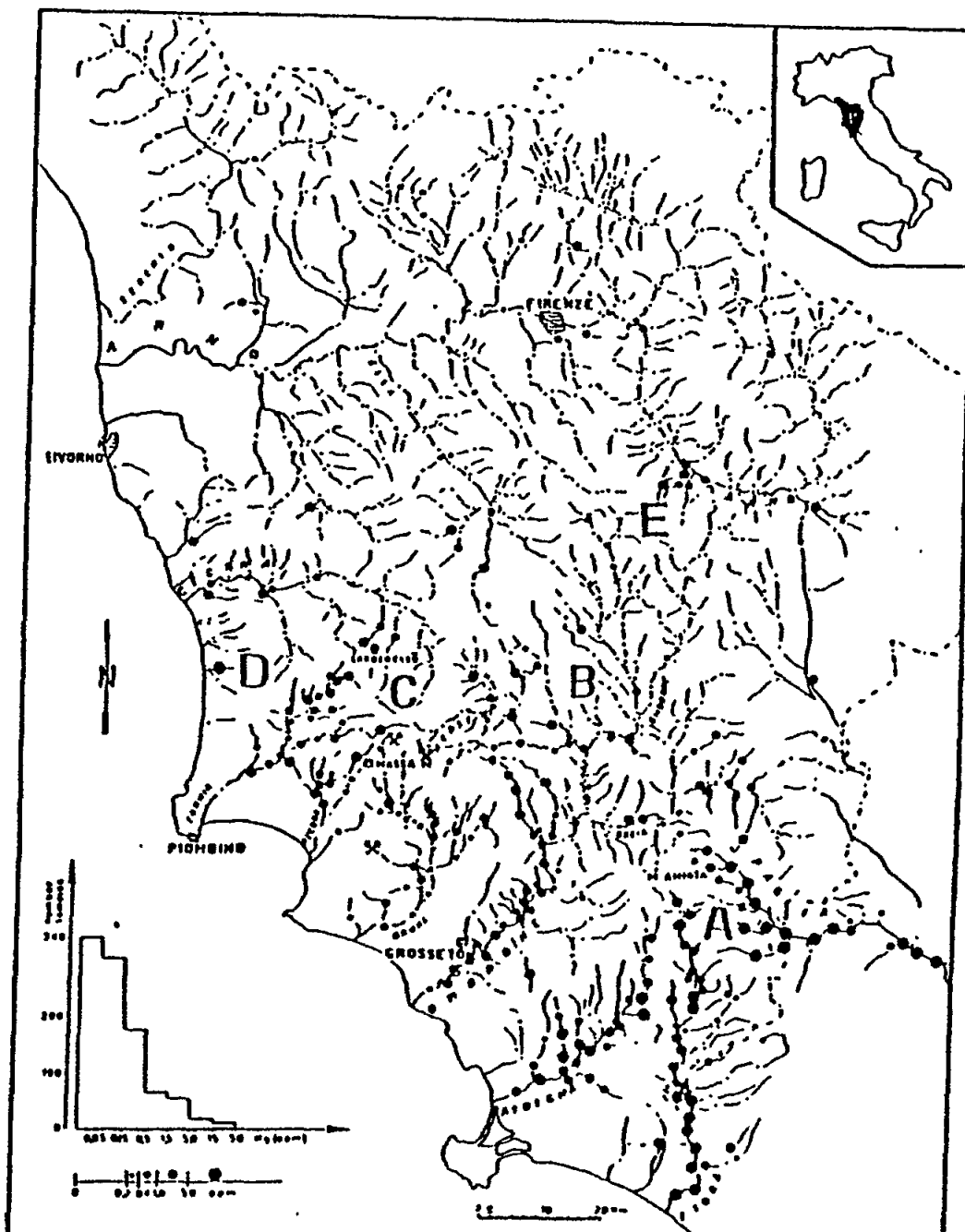


Figure 27. Répartition du mercure dans des sédiments des cours d'eau situés autour de l'anomalie géologique du Mt Amiata (Toscane) (Dall'Aglio, 1974).

d'eau drainant des dépôts de cinabre et les carottes de sondage contenant du mercure présentaient les plus fortes concentrations. Des niveaux supérieurs au niveau naturel ont été constatés le long de portions importantes à l'intérieur du plateau continental. Des niveaux supérieurs au niveau naturel étaient également enregistrés dans les sédiments du delta du Tibre. Ces valeurs élevées dans les sédiments du Tibre sont probablement dues en partie aux sédiments transportés en aval de l'anomalie géologique du Mt. Amiata et en partie aux activités industrielles des environs de Rome (Melchiorri et al., 1983). Les concentrations de mercure dans les sédiments des embouchures de cours d'eau le long du littoral ligurien et toscan ont été confirmées par Breder et al. (1981).

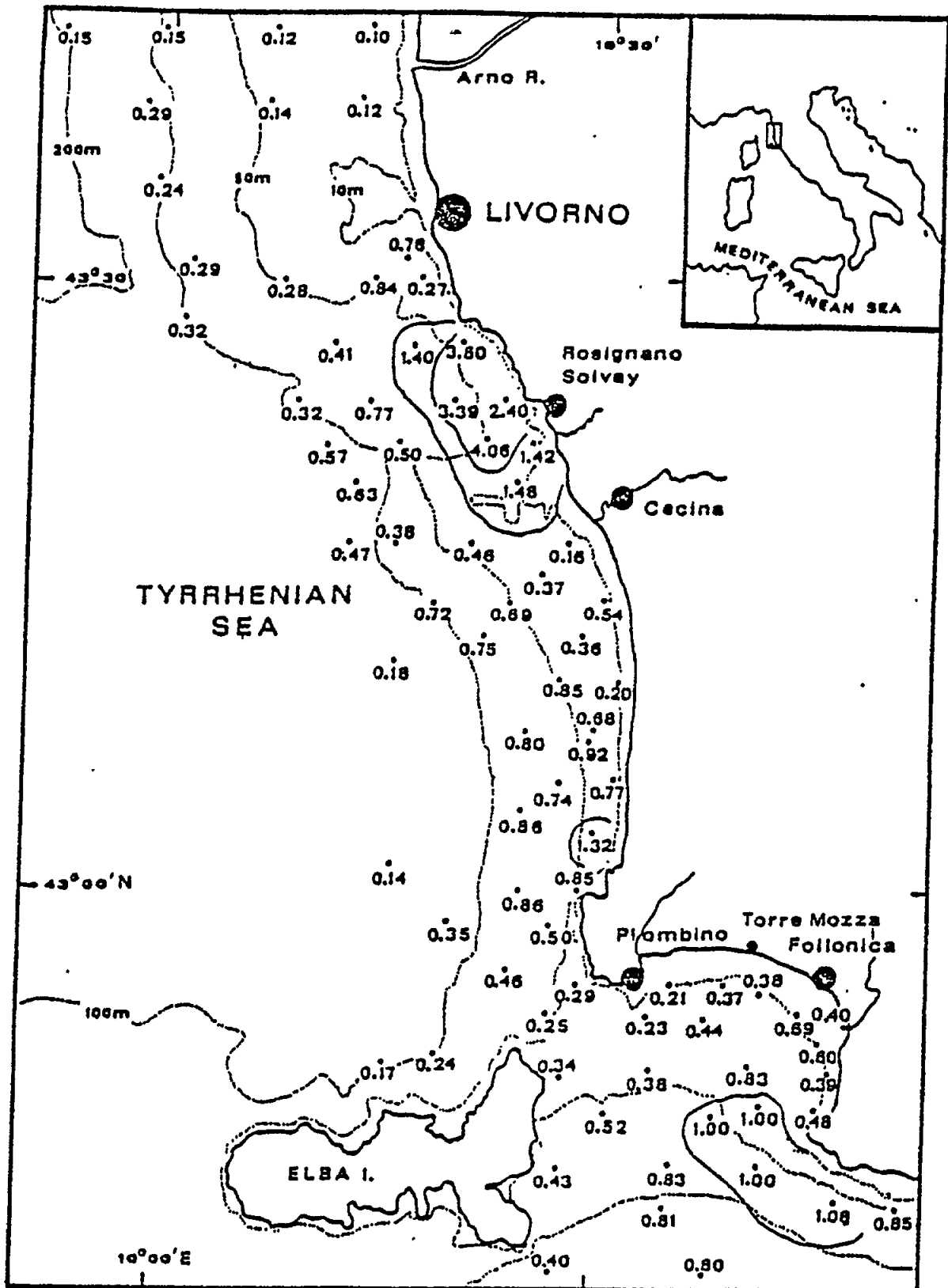


Figure 28. Répartition du mercure (mg Hg-T-kg⁻¹ de poids sec) dans des sédiments superficiels du littoral ouest de l'Italie entre l'Arno et Follonica (Baldi et Bargagli, 1984).

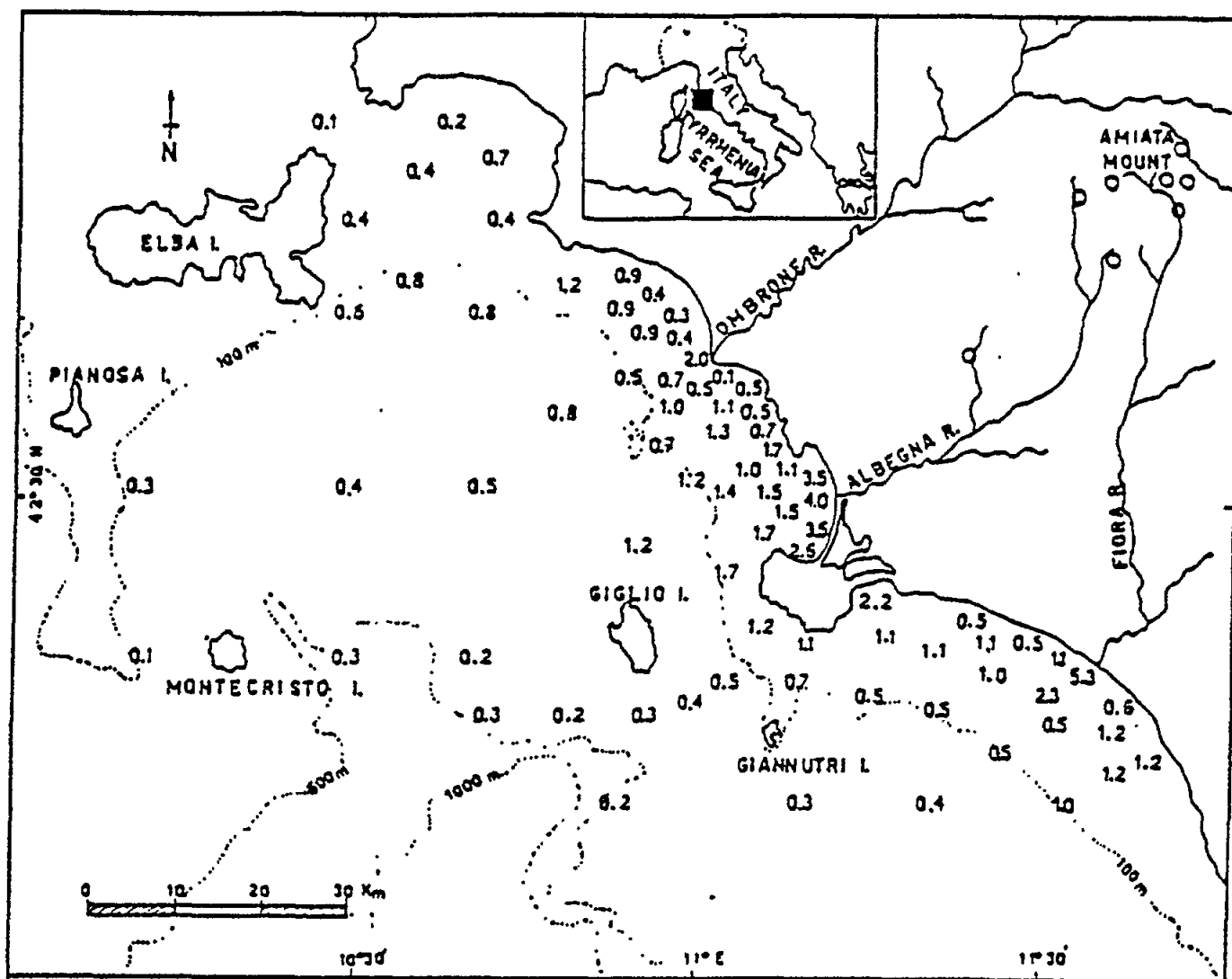


Figure 29. Répartition du mercure (mg Hg-T Kg⁻¹ de poids sec) dans des sédiments superficiels de la côte ouest de l'Italie, de l'île d'Elbe jusqu'au Fiora (Baldi et Bargagli, 1982). Noter les sites de mines de cinabre (o).

La répartition verticale du mercure au sein des sédiments de la zone du Mt Amiata et du golfe de Naples, telle qu'elle a été étudiée dans deux carottes de sondage, révèle des concentrations plus élevées de mercure dans la couche supérieure (0 à 10 cm) (fig.29).

Différentes méthodes d' extraction du mercure ont donné des teneurs différentes mais n'ont pas foncièrement modifié la mode de répartition horizontale du mercure (Baldi et Bargagli, 1982). Il est intéressant de noter que le mercure est plus facilement extractible par lixiviation (en recourant à l'extraction à l'acide) dans les embouchures de cours d'eau et que les zones directement contiguës aux embouchures de cours d'eau avaient des concentrations plus élevées que les zones situées au delà. L'extractibilité augmentait aussi en fonction de l'éloignement de la bordure littorale, c'est-à-dire à mesure que la profondeur croissait (fig.30). De fait, près du

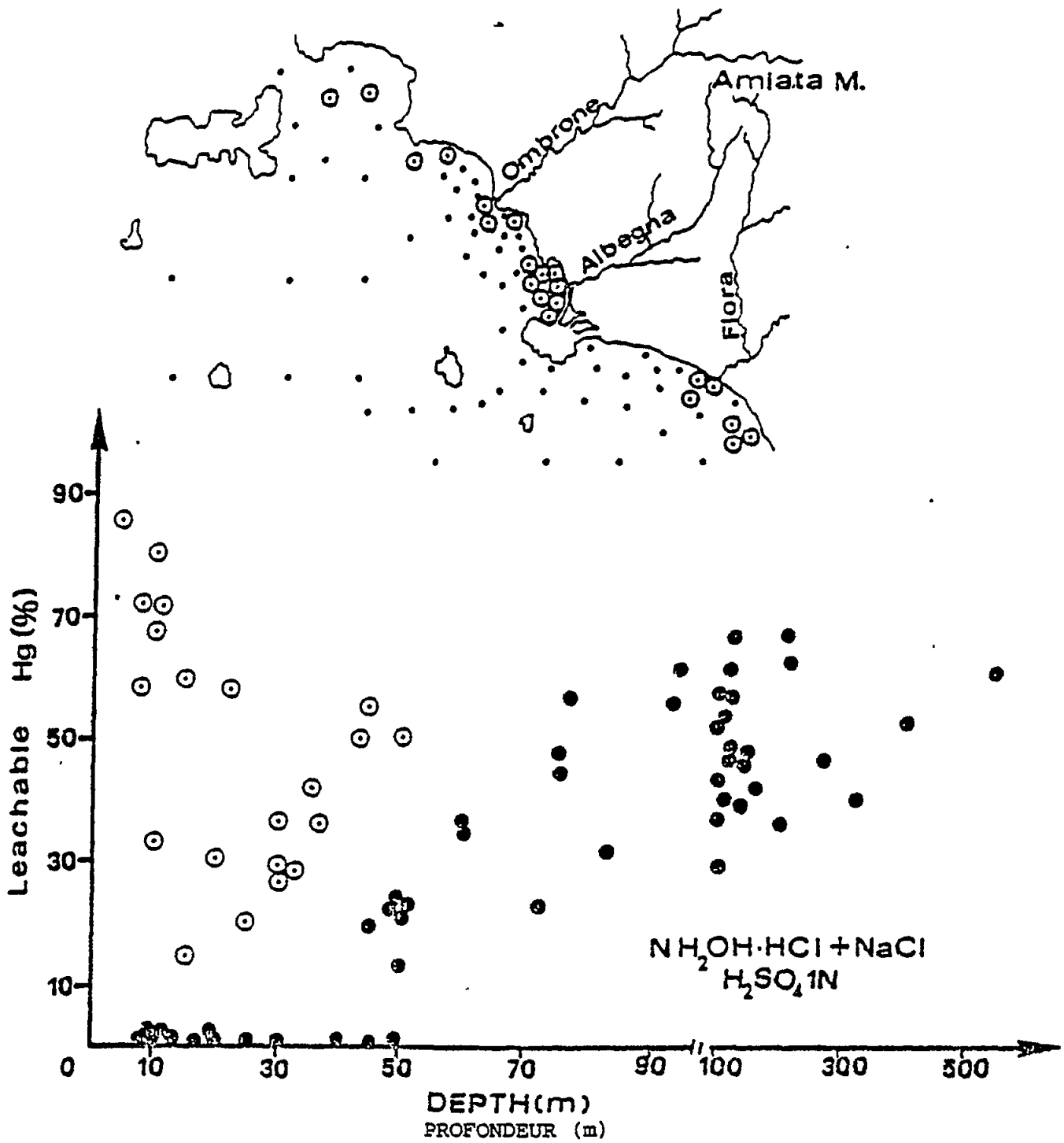


Figure 30. Pourcentage de mercure extractible par un acide (mercure à liaison faible) dans les sédiments soumis aux effets de l'anomalie géologique de la région du Mt Amiata (Baldi, 1986). Remarque: les cercles comportant un point sombre indiquent les sédiments qui ont été recueillis dans les lits étudiés lors de la croisière du Posidonia et qui présentaient une teneur exceptionnellement élevée de matières organiques.

littoral, les sédiments, n'étant pas influencés par les panaches des cours d'eau, ne contenaient que jusqu'à environ 4% de mercure extractible. A des profondeurs supérieures à 40 mètres, l'extractibilité augmentait énormément pour atteindre 30 à 70%.

Les incidences de niveaux de mercure élevés dans les sédiments et la biodisponibilité du mercure présent dans ces sédiments ont été étudiés en surveillant la concentration de mercure dans M. barbatus. M. barbatus se nourrit surtout de petits invertébrés vivant dans les fonds (par exemple des vers et des crabes). Ce faisant, il s'enfouit dans le sédiment, ingérant ainsi une partie de celui-ci. On constate souvent que son estomac et son intestin contiennent de la vase et du sable. En comparant les concentrations de mercure en fonction de la distribution de la taille dans le filet de M. barbatus capturé le long du littoral toscan, on s'est aperçu que les teneurs en mercure augmentaient davantage en fonction de la taille à proximité des îles d'Elbe, de Giglio et de Gorgona qu'au large du Talamone et du golfe de Salerne, ce dernier étant une zone témoin (fig.31A). Conjointement, les auteurs ont observé que sur une transversale reliant l'embouchure de l'Arno à l'île de Gorgona, les teneurs en mercure des spécimens croissaient avec la profondeur (fig.31B). Manifestement, deux paramètres sont responsables de l'enrichissement du poisson en mercure: la distance à la côte et la distance à l'anomalie géologique mercurifère. Les teneurs plus élevées en mercure dans les poissons situés à distance de la côte pourrait résulter de la disponibilité accrue (extractibilité) du mercure dans les sédiments situés à de plus grandes profondeurs (voir ci-dessus). De même, les concentrations relativement faibles de mercure dans les poissons situés à proximité du Talamone pourraient être dues à la moindre disponibilité (extractibilité) du mercure, comme on pu l'observer dans les embouchures de l'Ombrone, du Flora et de l'Albenga. Il serait intéressant d'étudier l'extractibilité du mercure sur la transversale Arno-Gorgona.

La comparaison avec d'autres espèces a fait apparaître que Scorpaena porcus, qui habite "des eaux littorales parmi des rochers et des algues et se nourrit principalement de petits poissons tels que les blennies et les gobies, mais aussi de crustacés et d'autres invertébrés" (Fischer, 1973), présentait un mode de répartition différent du mercure. La relation "concentration de mercure/taille" ne révélait pas de différences significatives selon que le poisson était capturé près de l'embouchure du Talemone ou près de l'île de Giglio mais la relation augmentait plus vite près de l'usine de chlorures alcalins Solvay de Rosignano (fig.32). Il est vraisemblable que les chaînes alimentaires différentes de M. barbatus et de S. porcus doivent fournir une explication de ce phénomène.

Des niveaux de mercure bien supérieurs au niveau naturel de base ont été observés dans les parages d'une autre anomalie géologique mercurifère. L'anomalie d'Idrija est drainée par l'Isonzo (Soca) jusque dans le golfe de Trieste (fig.33 et 34). Près de Gorizia, on a relevé dans des sédiments du cours d'eau des concentrations atteignant $76,5 \text{ mg Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec. En aval de Gorizia, tous les sédiments présentaient des niveaux très élevés. A partir de l'embouchure du cours d'eau où l'on relevait dans les sédiments des concentrations atteignant jusqu'à $50 \text{ mg Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec, les concentrations diminuaient rapidement à mesure qu'on se rapprochait de la ville de Trieste ($2 \text{ mg Hg-T kg}^{-1}$ PS) et du large de la mer Adriatique. A l'intérieur du port de Trieste, les niveaux de mercure étaient légèrement au-dessus du niveau naturel. On a également observé des concentrations plus élevées dans l'eau de mer à l'embouchure du cours d'eau ($0,16$ à $0,2 \text{ ug Hg l}^{-1}$) qu'au large de l'Adriatique ($0,01$ à $0,21 \text{ ug Hg l}^{-1}$). Toutefois, à la lumière des notions récentes sur les concentrations vraies dans l'eau de mer, ces valeurs doivent être envisagées avec prudence (voir section 3.3).

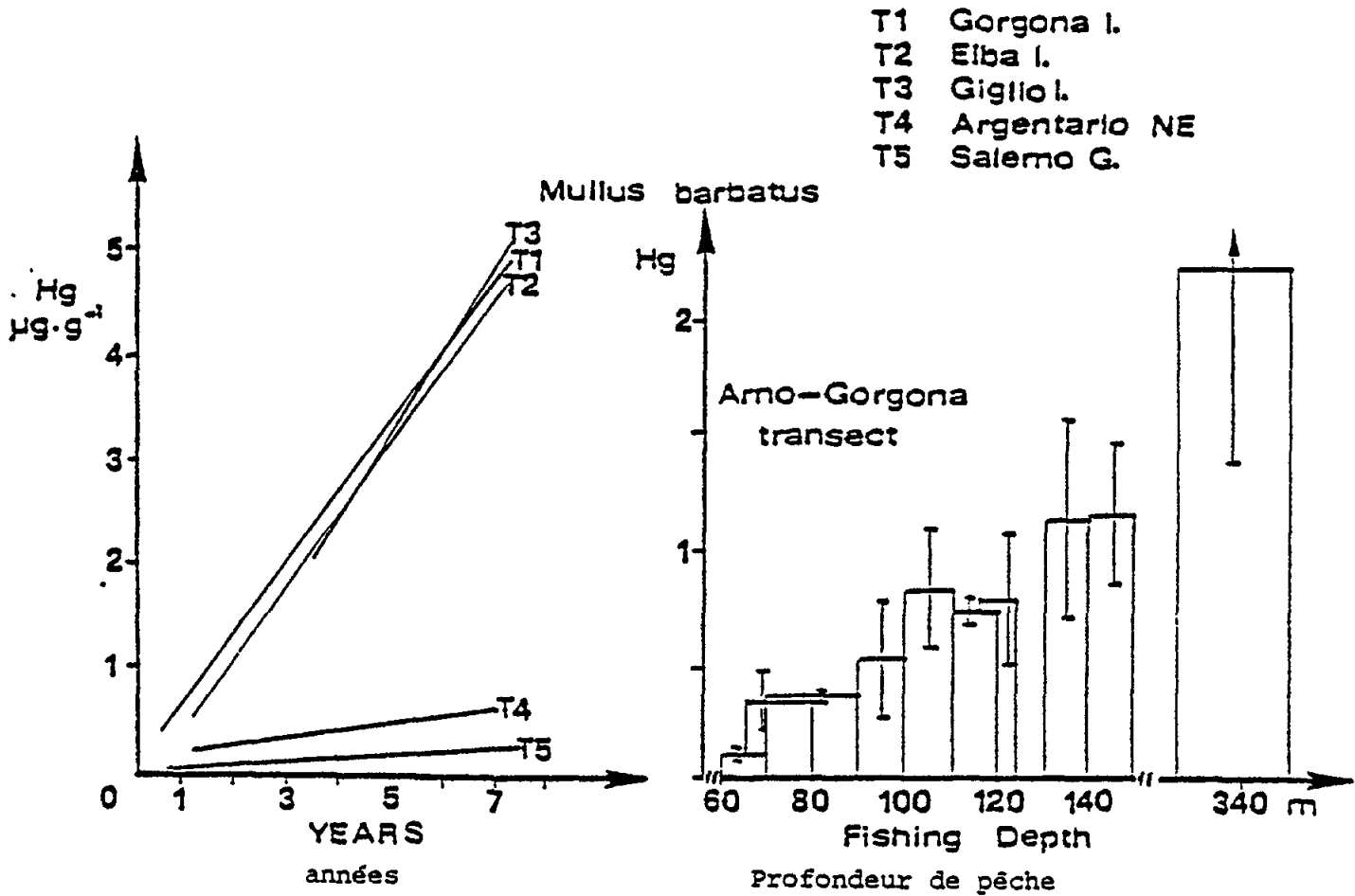


Figure 31. (A) Corrélations entre les concentrations de mercure et l'âge (en années) dans Mullus barbatus provenant de divers emplacements de la côte ouest de l'Italie (B) concentrations de mercure dans des spécimens de même taille en fonction de la profondeur de pêche le long d'une transversale au large de l'Arno (Baldi, 1986). Sites: T1: au large de l'embouchure de l'Arno; T2 : au nord de l'île d'Elbe; T3 : à l'ouest et l'île de Giglio; T4 : au large de l'embouchure de l'Albenga; T5 : golfe de Salerne.

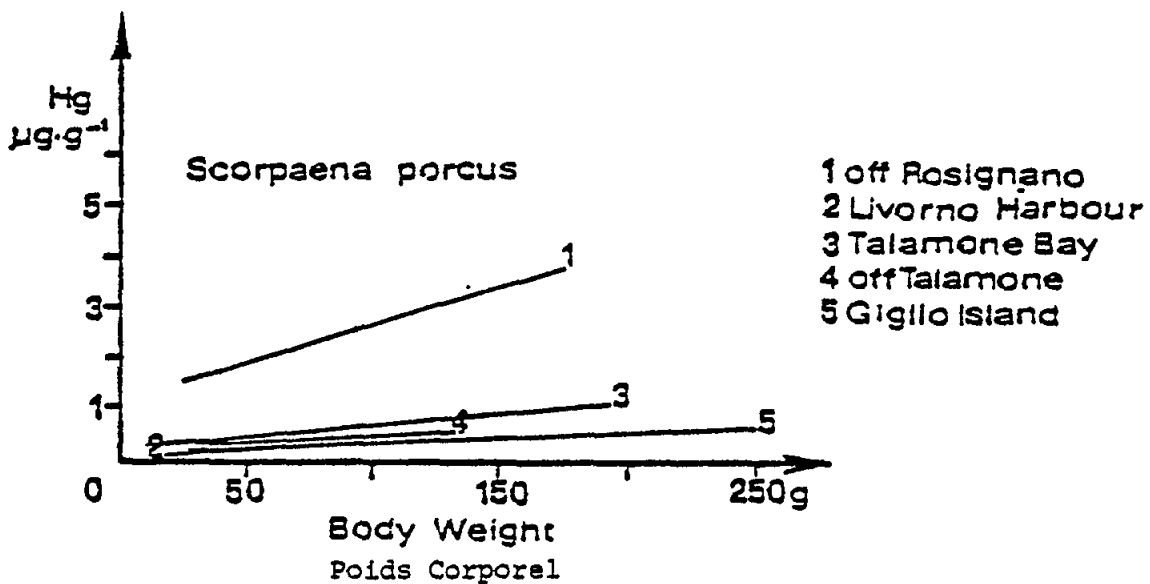


Figure 32. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) dans Scorpaena porcus provenant de la côte ouest de l'Italie (Baldi, 1986).

Dans le golfe de Trieste, le courant se déplaçant en sens inverse des aiguilles d'une montre véhicule le mercure déversé par le cours de l'Isonzo vers la côte italienne. Des moules du littoral yougoslave ont des teneurs en mercure significativement plus basses que des moules du littoral italien (fig.33 et 34). Cependant, l'influence ne s'exerce que sur un espace restreint à 100 km de l'embouchure de l'Isonzo. Déjà, au Lido de Venise, les moules ont à nouveau des niveaux naturels. Majori *et al.* (1967) ont vérifié cette observation en réalisant une expérience *in situ* (fig.35). Des moules Mytilus cultivées dans la zone à faible niveau de Lazzaretto ont été transplantées dans la zone à niveau plus élevé de Bocca di Primo. Après transplantation, le mercure s'est assez rapidement accumulé. Des niveaux analogues à ceux des moules cultivées localement ont été atteints dans un délai de un à trois mois. Une transplantation réalisée en direction opposée a permis d'enregistrer une libération beaucoup plus faible de mercure sur une période de cinq à six mois. Les différences dans les formes chimiques de mercure déversées dans l'Isonzo pourraient être responsables de cette fixation manifestement faible de mercure par les biotes marins du golfe de Trieste par comparaison avec la fixation qui se produit à proximité de l'anomalie géologique du Mt. Amiata.

Malheureusement, il n'a pas été réalisé d'études similaires à proximité d'autres anomalies mercurifères.

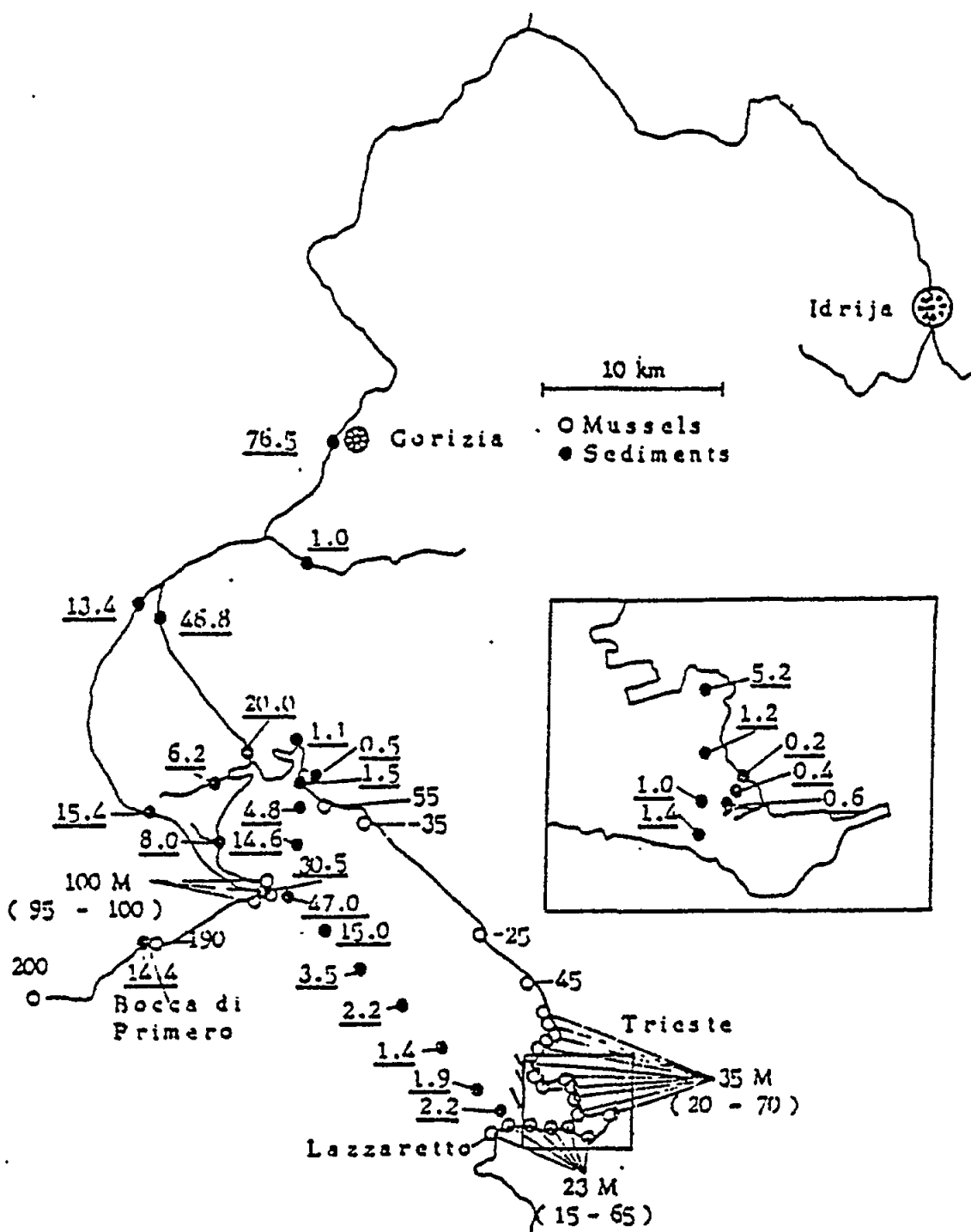


Figure 33. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec) dans des sédiments de l'Isonzo (Soca), dans des sédiments marins (valeurs soulignées) ainsi que dans *Mytilus* ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) provenant du golfe de Trieste (Majori et al., 1967, modifié).

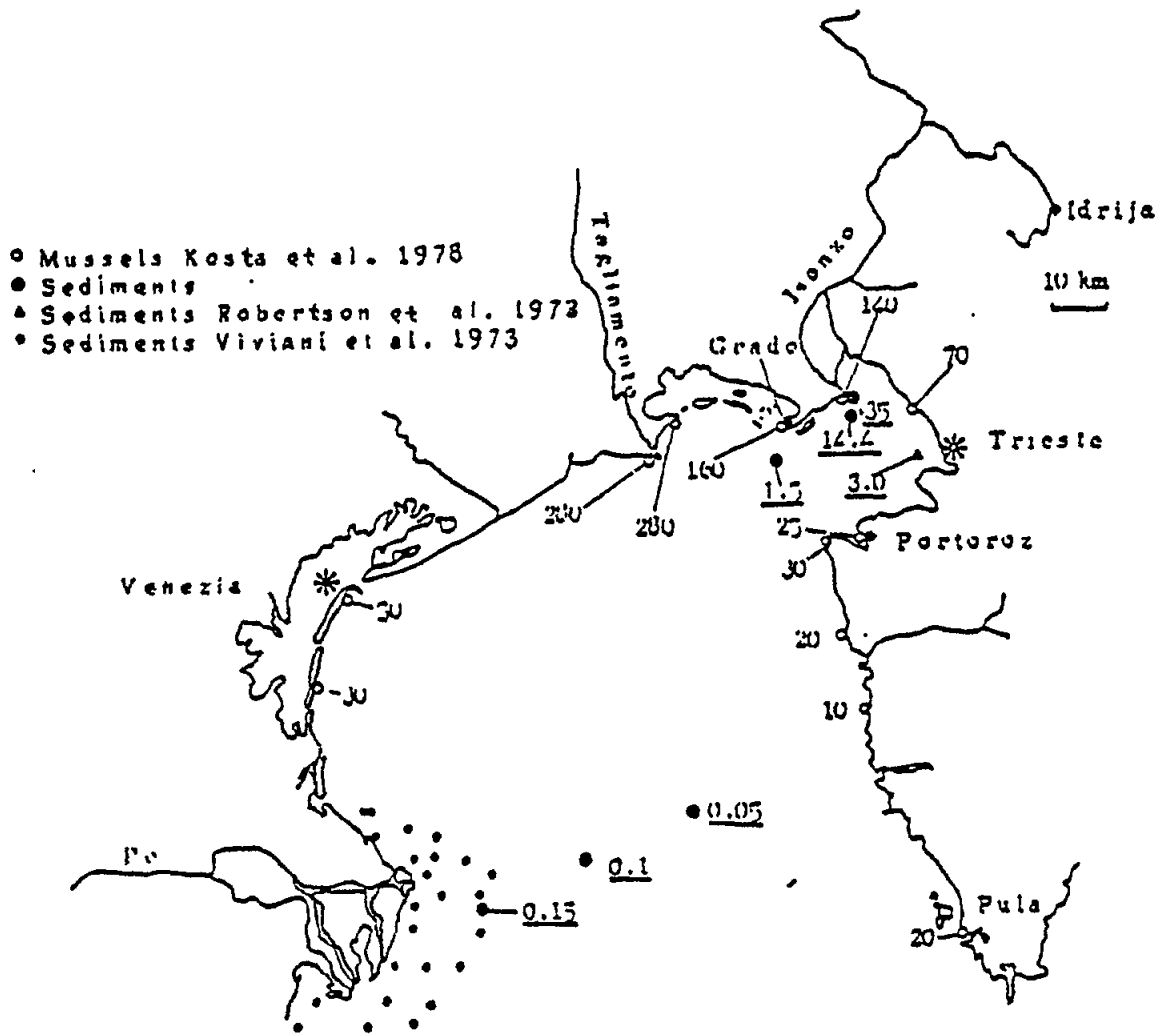


Figure 34. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) dans des sédiments de l'Isonzo (Soca), dans des sédiments marins (valeurs soulignées) ainsi que dans *Mytilus* ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) provenant du golfe de Trieste. Niveaux enregistrés dans les sédiments du delta du Pô: 0,4 (0,07 à 0,97 mg Hg-T kg^{-1} de poids sec). (Etude: Bernhard et Renzoni, 1977; données de Kosta et al., 1978, Robertson et al., 1972; Viviani et al., 1973).

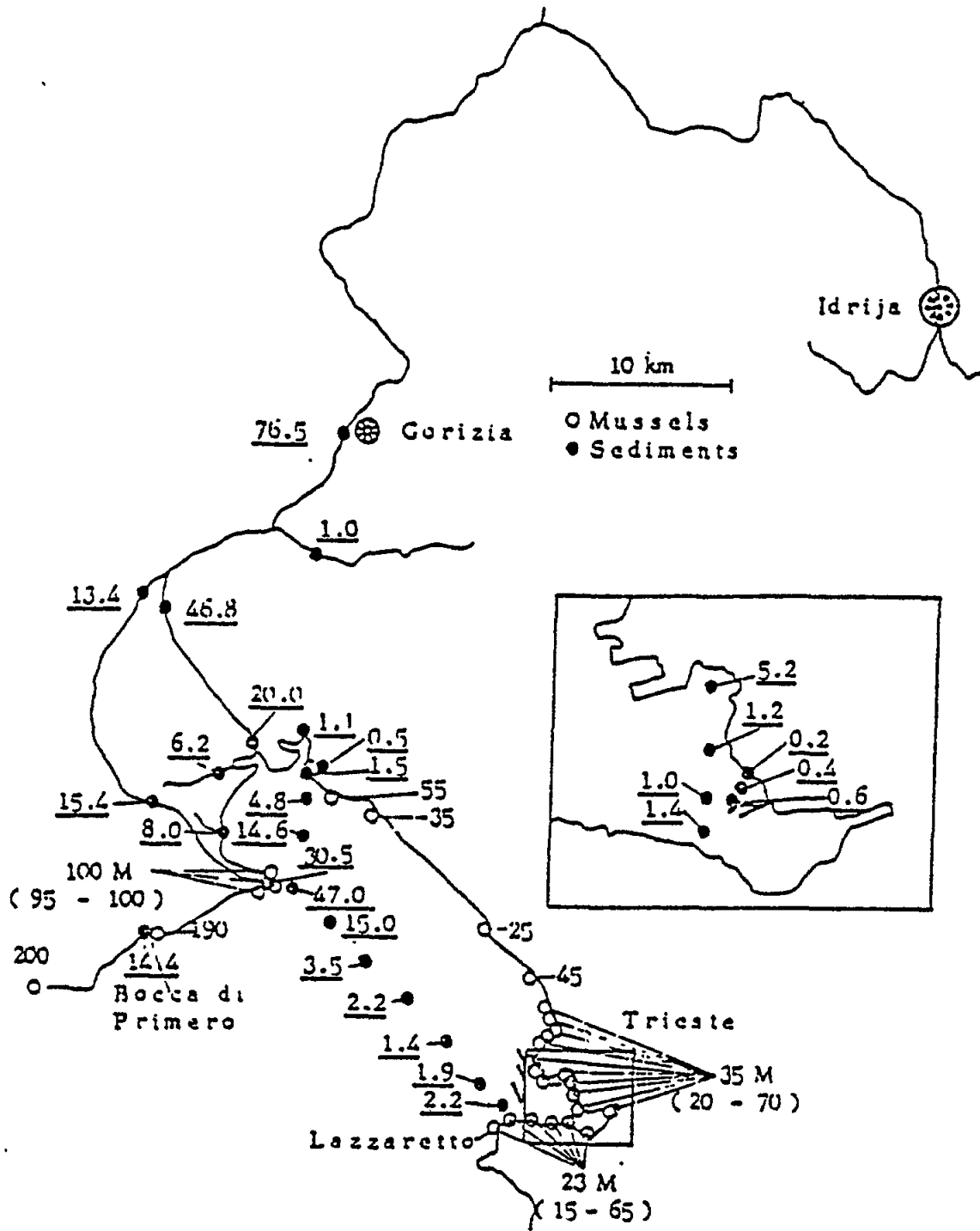


Figure 35. Accumulation et déperdition de mercure en fonction du temps dans *Mytilus* transplanté d'un milieu à niveau élevé de Hg (Primiero) dans un milieu à niveau faible (Lassaretto) et réciproquement, dans le golfe de Trieste (Majori et al., 1967, modifié).

3.9 Effets des émissions d'usines de chlorures alcalins et d'autres installations industrielles sur les concentrations de mercure dans le milieu marin.

Les émissions anthropogènes ont été étudiées dans plusieurs zones de la Méditerranée. Dès 1973, Renzoni et ses collaborateurs ont entrepris d'étudier les effets des émissions de mercure provenant de la décharge de l'usine de chlorures alcalins Solvay située à environ 20 Km au sud de Livourne, près de Rosignano (voir fig.27 pour les repères géographiques). Ils ont étudié les niveaux de mercure dans l'eau de mer, les sédiments, les biotes et la population consommant des produits de la mer provenant de cette région (Renzoni et al. 1973; Renzoni, 1977; Bacci et al., 1976, 1986). Les auteurs ont estimé que jusqu'au début 1974 l'usine avait déversé dans la zone côtière attenante environ 15 MT/an (tonnes métriques/an) de mercure dans des déchets, conjointement à environ 100.000 MT/an de matières solides blanches, principalement des carbonates. Autrement dit, dans les 30 premières années d'exploitation de l'usine, plusieurs centaines de tonnes de mercure ont été déversées avec d'autres déchets. De fait, le fond de la mer, près du déversoir, est recouvert, de matières solides blanches. Au début 1974, l'usine de soude a commencé à traiter ses effluents, si bien que l'émission de mercure a diminué à 300/400 kg de Hg par an en 1975/76, pour décroître encore et atteindre les niveaux actuels, soit environ 3 kg de Hg par an (Bacci et al., 1986).

La fig.36 résume les résultats obtenues en 1973, c'est-à-dire avant que l'usine procède au traitement de ses effluents. Les concentrations maximales pour l'eau de mer et les sédiments de toutes les stations examinées ont été observées à 2,5 km au sud de l'émissaire (station R4). Les concentrations de mercure dans les patelles (Patella) et le crabe (Pachygrapsus) n'étaient que légèrement plus élevées qu'aux stations voisines. A environ 10 km au nord et au sud (stations R1 et R6), le sédiment (sable) et le crabe ne contenaient que des concentrations légèrement supérieures aux niveaux naturels (stations R7 à R10). En avril/mai 1975, puis en mai/juin 1976 (c'est-à-dire 15 à 16 mois et 26 à 29 mois respectivement après le début du traitement des effluents), on a de nouveau examiné les niveaux organiques dans les patelles, les crabes et deux espèces de poissons. Comme il ressort du tableau XXXIX, la concentration de mercure dans le crabe a baissé de 80% et dans les autres organismes de 20 à 30%. De plus, la relation "concentration de mercure/taille" dans le poisson S. porcus illustre nettement la réduction du niveau de contamination de l'environnement de l'usine de soude Solvay après la mise en oeuvre du traitement des effluents (fig.37; courbe de la fig.31). On notera l'inclinaison différente de la courbe de régression de 1973 par rapport à celles de 1975 et 1976, ce qui indique que les spécimens recueillis en 1975 avaient des teneurs en mercure moindres que les spécimens de la même espèce recueillis en 1973.

Une étude récente (1981/82) de la zone a encore révélé des niveaux élevés de mercure dans les sédiments situés aux alentours de l'usine de soude (fig.27). Bacci et al. (1986) ont obtenu une carotte de sondage à une distance d'environ 3 km de l'émissaire de l'usine de soude, à 25 m de profondeur. Cette carotte a été analysée pour déterminer le carbonate de calcium et Hg-T (fig.38). Le profil de profondeur montre une répartition verticale intéressante de l'un et l'autre paramètres. Prenant en compte les données sur l'exploitation de l'usine de soude Solvay et postulant une vitesse de sédimentation constante, les auteurs interprètent les modifications de la

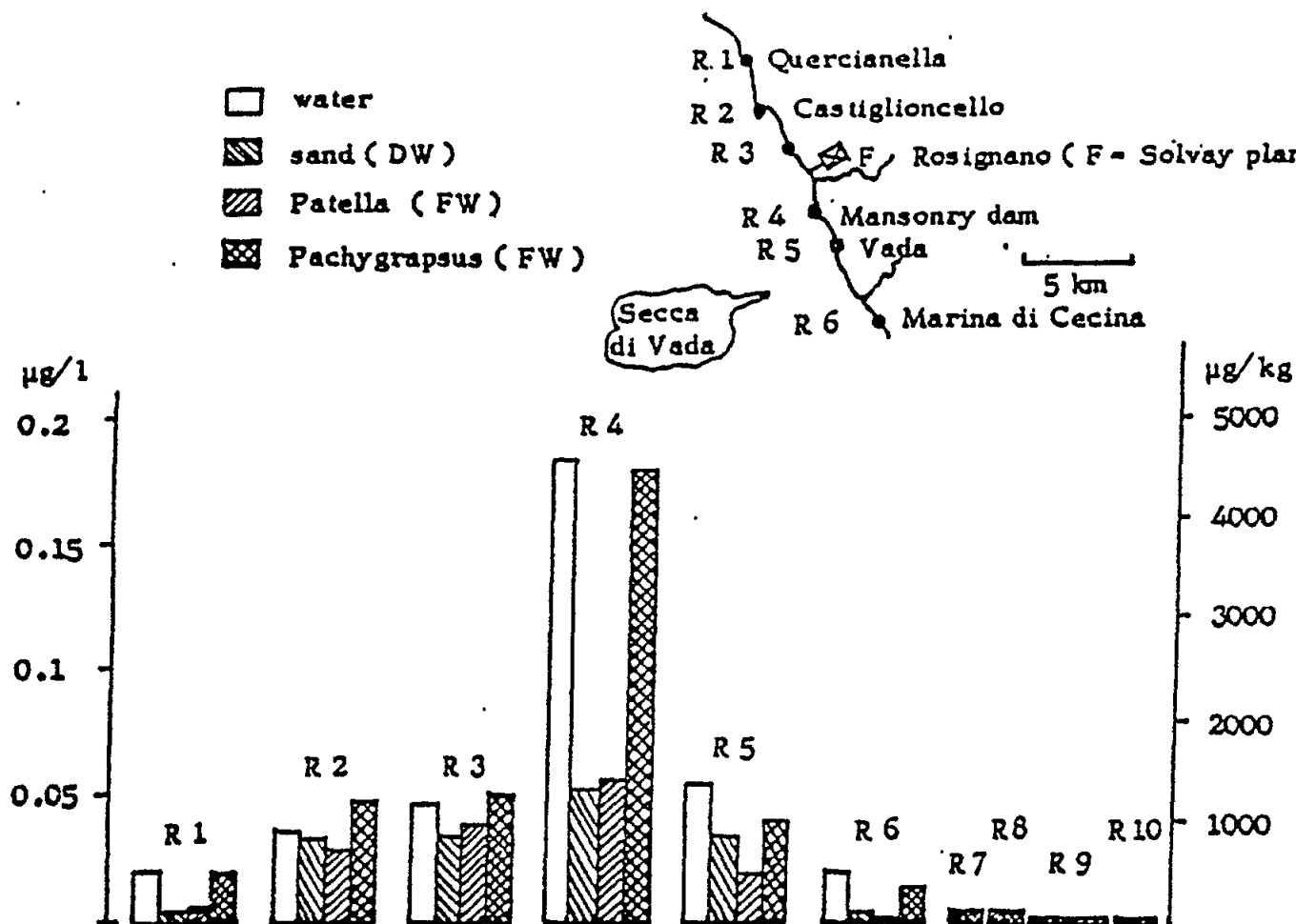


Figure 36. Concentrations de mercure dans l'eau de mer, les sédiments, *Patella* sp. et *Pachygrapsus* de la zone de l'émissaire de l'usine de chlorures alcalins Solvay en 1973, avant la mise en place d'un traitement des effluents mercuriels, et dans *Patella* et *Pachygrapsus* de plusieurs autres sites de la Méditerranée. (R7 = Fiumicino, R8 = Montecarlo, R9 = S.Stefano, R10 = Talamone) (Bernhard et Renzoni, 1977).

répartition verticale du mercure et du carbonate de calcium en relation avec l'activité productive de l'usine. La partie inférieure du profil indique des niveaux naturels tant du carbonate de calcium que du mercure. Une première hausse de la teneur en carbonate de calcium de la carotte sédimentaire est associée au début de la production d'ammoniaque par l'usine en 1914. La première pointe de la teneur en mercure, à environ 35 m de profondeur, est associée au début d'exploitation de l'usine de chlorures alcalins en 1940, laquelle, toutefois, en raison de la guerre, a réduit sa production presque aussitôt après. Après la guerre, l'usine a repris sa production, entraînant une émission de déchets qui s'est accrue jusqu'en 1973. Après cette date, les émissions de mercure ont diminué. En utilisant les concentrations de mercure dans divers organismes et en appliquant à ces données un modèle à un seul compartiment, Bacci et al. (1986) ont procédé à l'estimation d'un "temps de récupération" débutant à partir de 1973 et qui variait de 13 à 24 ans (tableau XXX; fig.39). Le "temps de récupération" élevé calculé à partir des deux

Tableau XXIX

Concentration de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids sec) et pourcentage de baisse de la concentration de mercure de 1973 à 1976 dans des organismes marins, soit avant et après la mise en place d'un traitement des effluents mercuriels à l'usine de chlorures alcalins Solvay (Renzoni, 1977)

espèce	n	moy.	ET	n	moy.	ET	n	moy.	ET	baisse en %
<u>Pachygrapsus</u> <u>marmoratus,</u> organisme entier	50	4470	2770	39	1870	670	66	960	300	78,5
<u>Patella</u> <u>coerulea,</u> masse viscérale	45	5920	1740	42	5040	1870	67	4510	200	23,8
pied	45	620	180	42	650	220	68	490	490	23,8
<u>Serranus scriba</u> muscle blanc	13	4640	1780				16	3460	310	25,3
<u>Scorpaena</u> <u>porcus,</u> muscle blanc	50	2610	950	49	1470	270	50	1800	600	31

poissons s'explique du fait qu'on postulait que le poisson contenait des quantités de méthylmercure supérieures à celles des invertébrés. La demi-vie biologique du mercure inorganique est de l'ordre de 30 jours, tandis que celle du méthylmercure se compte en années (voir section 4.2).

Quatre cas similaires sont en cours d'étude en Sardaigne, Yougoslavie, Israël et Egypte. Plusieurs auteurs ont étudié la contamination par le mercure de la lagune de S. Gilla (Cagliari). La lagune de S. Gilla reçoit les déchets industriels d'une usine de chlorures alcalins et d'un complexe pétrochimique ("Pet" sur la fig.40), d'industries de traitement du minéral ("Ore") et d'autres installations, outre les eaux usées. La lagune a une superficie d'environ 11 km² et communique avec la mer (golfe de Cagliari) par un canal de 140 m de large. La profondeur moyenne est de 1 m seulement. Pendant plus de 20 ans, la lagune a reçu du mercure, en majeure partie sous forme de fines matières particulaires et de flocons de sulfure provenant de l'usine de chlorures alcalins. Sarritzu et al., (1983) ont décelé dans tous les échantillons sédimentaires de la lagune des niveaux supérieurs à 1 mg Hg-T kg de poids sec et près de l'émissaire du complexe pétrochimique une valeur extrêmement élevée de 300 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec. La concentration de mercure s'établissait encore à 5 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec à 1 km de l'émissaire, ce qui montrait qu'une zone assez importante avait été fortement contaminée par le mercure. Cottiglia et al., (1985; Capone et al., 1986; Porcu et Masala, 1983; Cottiglia et al., 1983) ont étudié les niveaux de mercure dans les sédiments de la lagune et du golfe du Cagliari, ainsi que dans divers organismes marins, y compris des oiseaux (voir section 3.5.6). Ils ont divisé la lagune en quatre parties: une zone fortement polluée par Hg (R), une zone moins polluée (S), une zone faiblement polluée (B) et l'entrée de la lagune (A) (fig.40). Contu et al. (1985) ont étudié la remobilisation du mercure dans ces sédiments en recourant à diverses

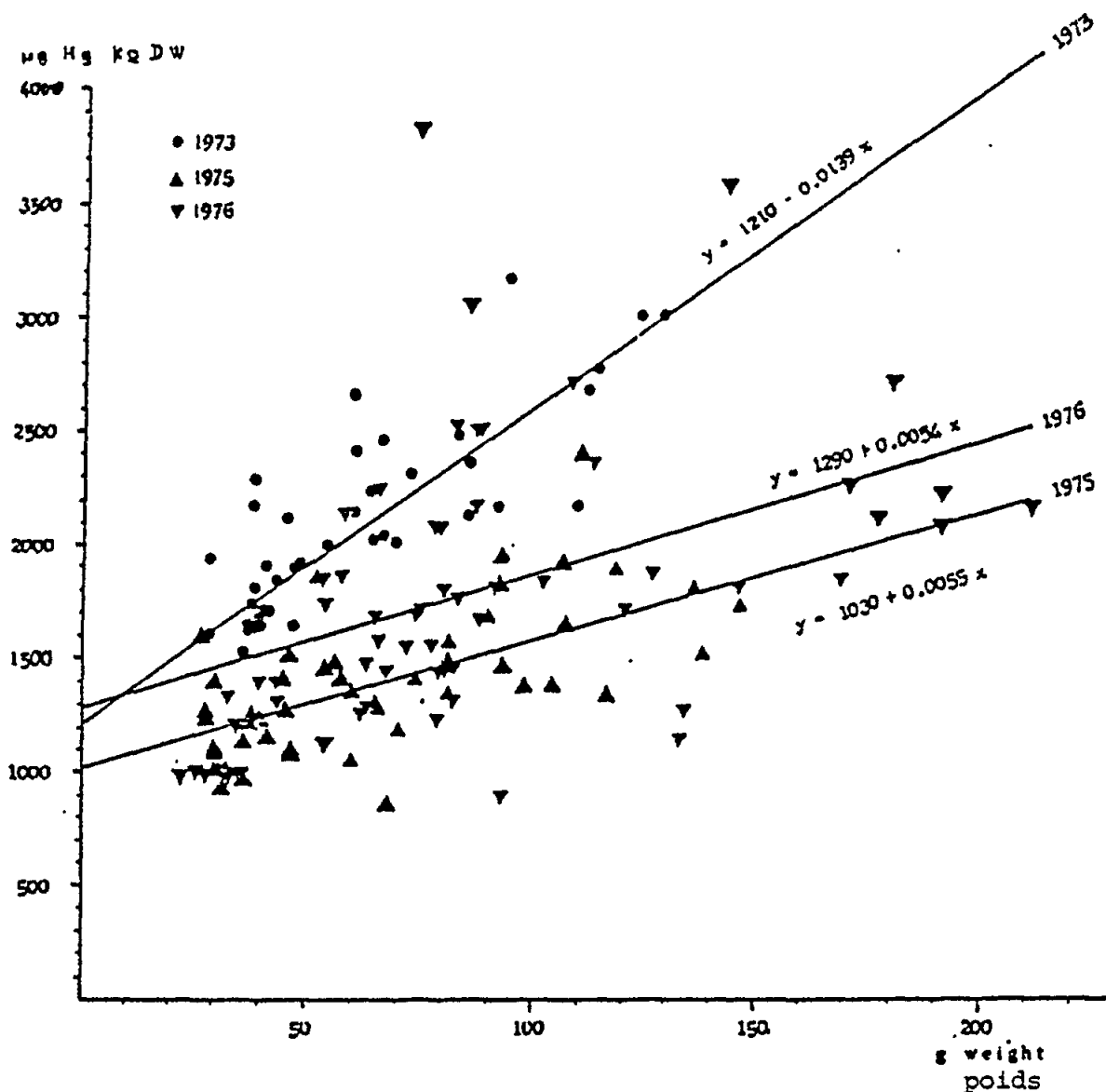


Figure 37. Concentration de mercure en fonction du poids dans Scorpaena porcus des rives du Vada avant (1973) et après (1975 et 1976) qu'ait commencé le traitement des effluents à l'usine de chlorures alcalins Solvay (Renzonei, 1977).

méthodes d'extraction. Comme on peut le voir sur le Tableau XXXI, seules des méthodes d'extraction très énergiques peuvent libérer 1 à 5% du mercure présent dans les sédiments. Il est intéressant de remarquer la grande différence enregistrée entre les échantillons prélevés en janvier et en avril 1981. Bien que seul un faible pourcentage du mercure puisse être mobilisé, en examinant les données du tableau XXXII on est surpris de constater combien les hauts niveaux de mercure des sédiments des différentes zones ont des effets peu marquée sur les teneurs de divers biotes. Les teneurs des biotes de la zone A (R) sont certes plus élevés, mais guère plus élevées que dans les autres zones et en tout cas pas autant que ne le laissaient prévoir les

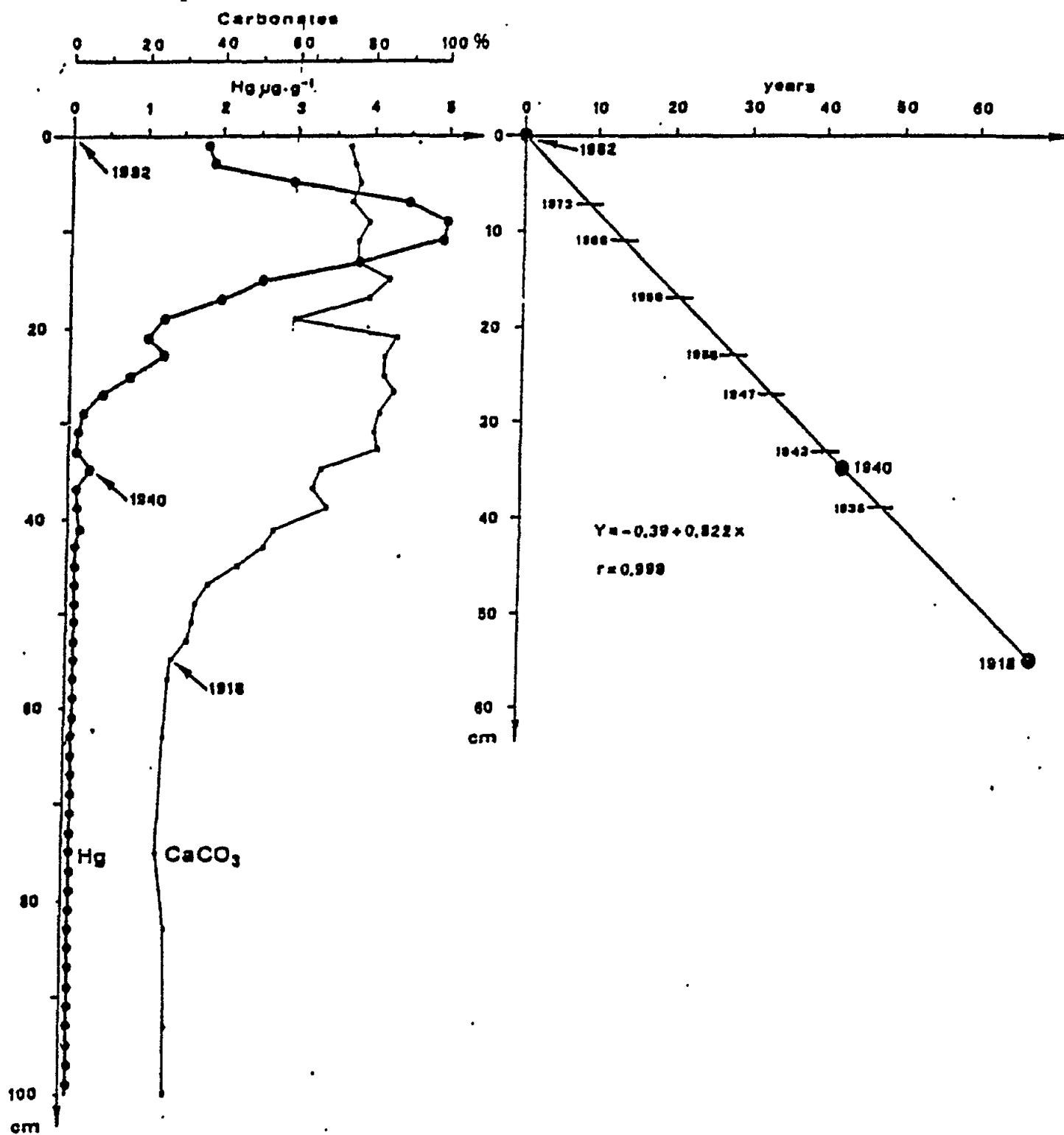


Figure 38. Profils des concentrations de mercure et de carbonate de calcium dans une carotte sédimentaire prélevée à proximité de l'usine de chlorures alcalins Solvay et estimation de la vitesse de sédimentation (Bacci et al., 1986).

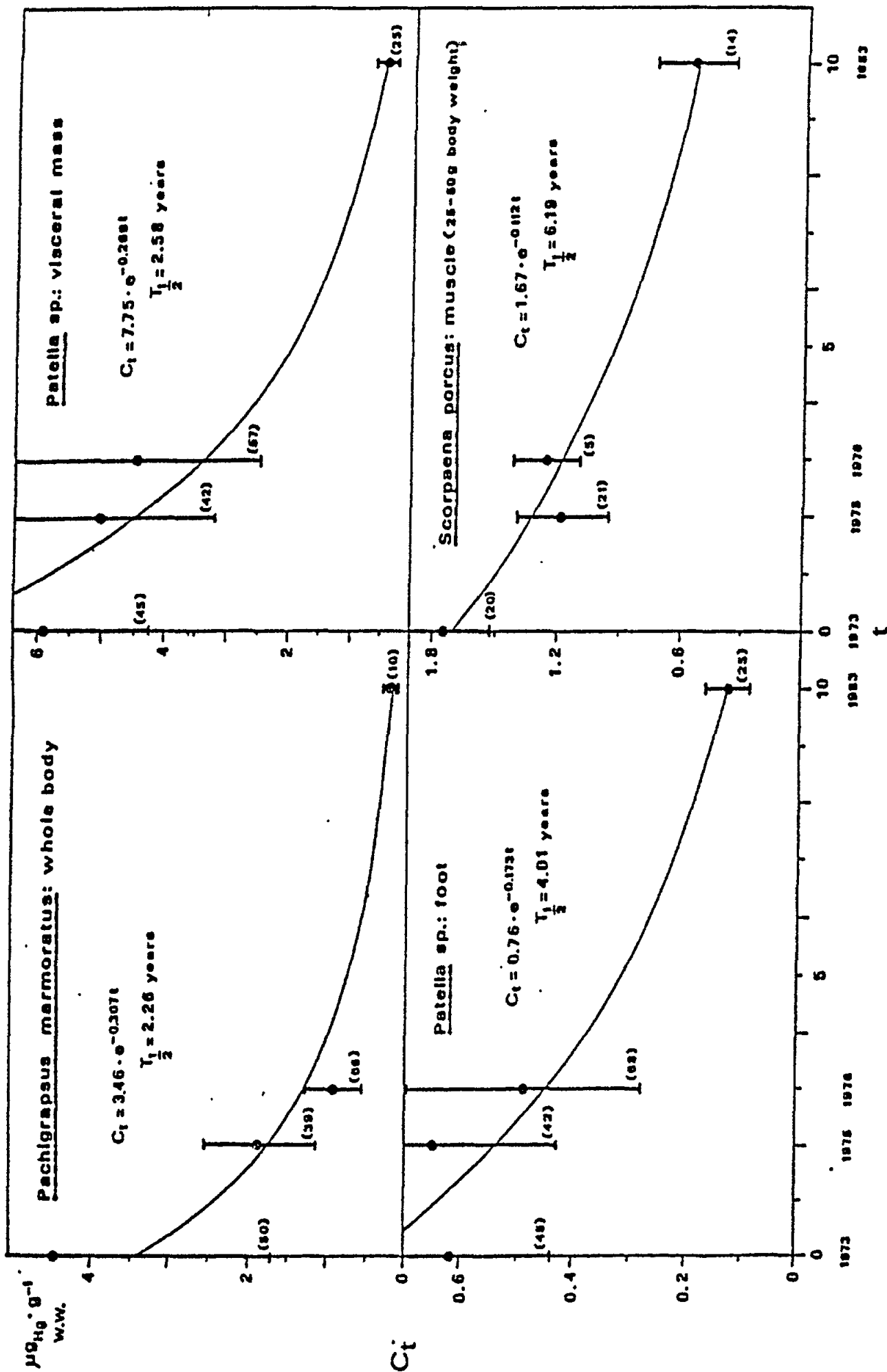


Figure 39. Tendances à la récupération estimées à partir de divers "bio-indicateurs" dans la zone de l'émissaire de l'usine de soude Solvay (Bacci et al. 1986).

Tableau XXX

Niveau d'une zone témoin et estimation du "temps de récupération" nécessaire dans la zone de l'émissaire de l'usine de chlorures alcalins Solvay, pour atteindre ce niveau témoin (Bacci et al., 1986)

espèce	n	moyenne mg Hg-T	ET kg ⁻¹ de poids sec	temps de récupération (années)
<u>Pachygrapsus</u>				
<u>marmoratus</u>				
organisme entier	11	33	13	15,2
<u>Patella sp.</u>				
masse viscérale	30	208	51	13,4
<u>Scorpaena porcus</u>				
muscle (poids de 25-50 g)	17	124	39	23,2
<u>Coris julis</u>				
muscle (poids de 60-90 g)	8	340	160	23,8

Tableau XXXI

Pourcentage du mercure extrait par diverses méthodes, par comparaison avec l'extraction au HF/HNO₃/HClO₄, pour des échantillons sédimentaires (mailles de calibre 100) de la couche de 0 à 1 cm de profondeur recueillis dans la lagune de S. Gilla en janvier et avril 1981 (Contu et al., 1985)

station	<----- pourcentage avec l'extraction au HF/HNO ₃ /HClO ₄ ----->							
	4 N HNO ₃ + 0,4 N HCl		0,5 N HCl		1 N NH ₂ OH.HCl + 25% CH ₃ COOH		0,05 N EDTA	
	janv.	avril	janv.	avril	janv.	avril	janv.	avril
1	58	17	4,7	6,5	1,9	2	1	1,3
2	90	84	8,1	4,8	4	0,9	0,1	0,6
3	25	74	1,5	5,8	2,5	3,4	3,1	2,6
4	14	10	0,9	1,1	7,7	3,8	1	1
5	25	49	2,4	6,6	11,5	7,4	1,8	1,6
6	55	14	1,8	2,4	3,8	2,7	1,2	1,4
7	34	27	2,6	3,7	6,2	3,2	1,5	1,1

niveaux sédimentaires. La biodisponibilité constitue à n'en pas douter un facteur majeur, comme on l'avait déjà suggéré à propos des données recueillies dans le golfe de Trieste (section 3.8). L'effet le plus marqué de la pollution mercurielle s'observe chez les oiseaux (tableau XXIII). L'influence des concentrations sédimentaires sur les niveaux dans les organismes marins a

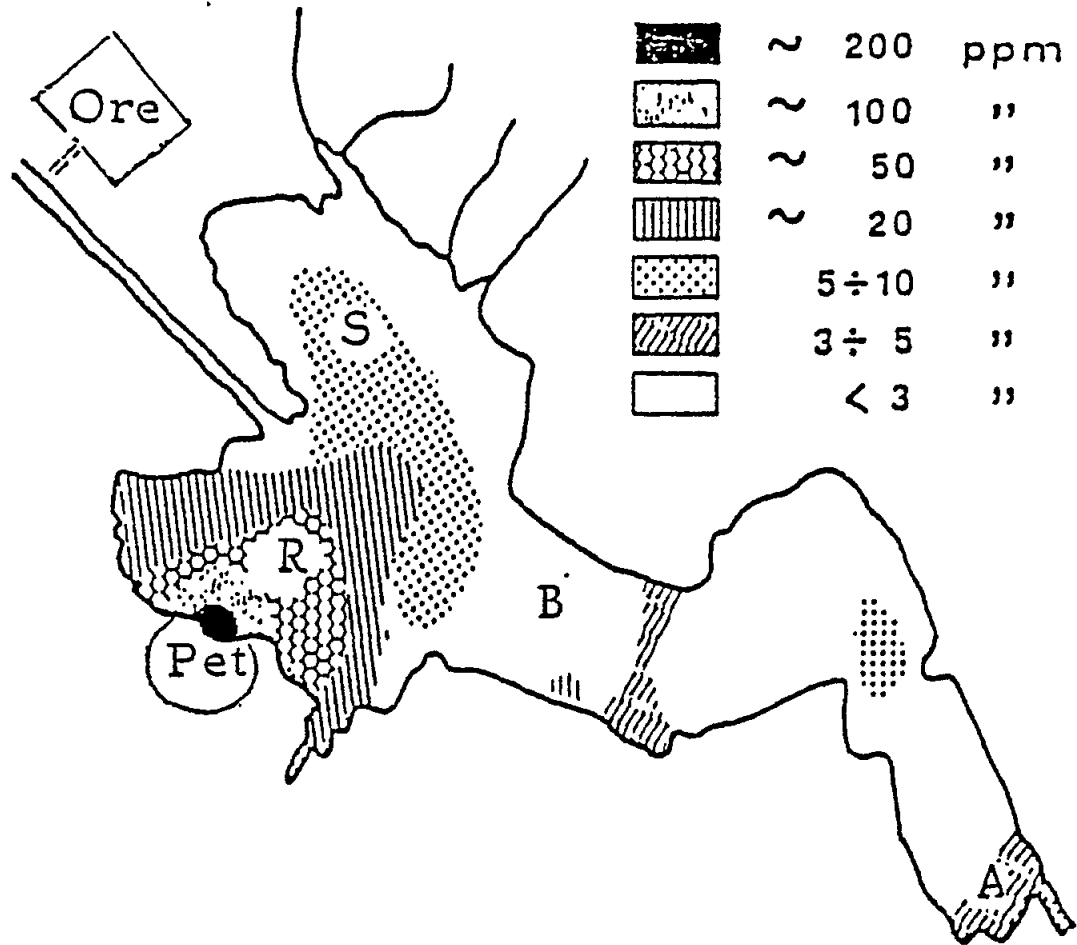


Figure 40. Concentrations de mercure dans des sédiments superficiels de la lagune de S. Gilla (Cagliari). A: entrée à partir du golfe de Cagliari; Pet: complexe pétrochimique; Ore: usine de traitement de minerai; B, S, R: zones de la lagune (Porcu et Masala, 1983, modifié).

été étudiée également dans quatre bassins expérimentaux remplis de sédiments contenant des quantités différentes de mercure: un bassin avec des sédiments et des biotes d'une lagune non contaminée (S. Giustia) et trois bassins avec des sédiments de la lagune de S. Gilla contenant diverses concentrations de mercure. Les résultats obtenus au bout de 18 mois ont nettement montré l'influence qu'exercent sur les biotes les concentrations de mercure dans les sédiments. Les effets les plus marqués ont été observés sur Anquilla sp. Sans aucun doute, l'âge et la position au sein de la chaîne alimentaire des trois espèces ont influé sur les niveaux respectivement atteints (fig.41).

En Yougoslavie, les sédiments proches de l'usine de chlorures alcalins et de chlorure de polyvinyle située dans la baie de Kastela (Split) ont révélé des niveaux élevés de mercure: une concentration maximale de 8,5 mg Hg kg⁻¹ de poids sec a été relevée au point proche (Stegnar *et al.*, 1981). L'usine est en service depuis 1950. On estime que, de 1950 à 1985, 2 MT Hg/an ont été libérés dans la baie de Kastela, avec une teneur de l'effluent d'environ 0,1 mg l⁻¹ et une quantité équivalente dans l'atmosphère. Depuis 1986, le débit dans le milieu marin a été ramené à environ 50 kg Hg an⁻¹ avec une concentration de l'effluent de 0,01 mg Hg l⁻¹. Dans la couche superficielle des sédiments, la contamination due à l'usine est aisément décelable (fig.42). Au-dessous de la couche superficielle, les niveaux avoisinent les niveaux naturels. Dans des moules recueillies à proximité de l'usine, on a également enregistré des niveaux bien plus élevés que dans des moules provenant d'un site écarté témoin (tableau XXXIII). En revenant au même site en 1982 et 1983, Tusek-Znidaric *et al.* (1983) ont à nouveau prélevé des échantillons de sédiments et de moules à proximité de l'usine de chlorures alcalins et de CPV et dans des sites écartés. La teneur en Hg des moules prélevées à proximité de l'usine était 25 fois plus élevée que dans les moules d'un site écarté (Ciove) de la même région, mais il est assez intéressant de noter que la teneur en méthylmercure des moules du site contaminé n'était que 1,75 fois plus élevée que celle des moules du site écarté.

Tableau XXXII

Concentration moyenne de mercure (ug Hg-T kg⁻¹ de poids sec) dans quelques macrophytes, crustacés, mollusques et poissons benthiques de diverses zones de la lagune de S. Gilla. (Données extraites de Porcu et Masala (1983); Capone *et al.*, 1986).

Espèces	<-- A -->		<-- B -->		<-- R -->		<-- S -->	
	n	Hg	n	Hg	n	Hg	n	Hg
<u>Ulva</u>	4	22	3	200	3	300	1	40
<u>Enteromorpha</u>	3	85	3	65	3	210	3	50
<u>Cladophora</u>	2	145	1	140	1	80	1	160
<u>Gracilaria</u>	5	154	3	310	7	550	2	185
<u>Ruppia</u> , feuilles	1	50	3	40	1	70	2	20
<u>Ruppia</u> , rhizomes	2	75	3	10	2	225	2	20
<u>Gammarus</u>	6	110	5	125	9	385	5	90
<u>C. mediterraneus</u>		560		580		640		460
<u>M. galloprovinc.</u>		220		380		420		-
<u>N. diversicolor</u>		90		70		1350		-
<u>M. surmuletus</u>		45		70		1350		-
<u>D. labrax</u>		1400		1100		2200		-
<u>M. cephalus</u>		180		200		210		200
<u>E. encrasicolus</u>		-		2000		-		-
<u>S. pilchardus</u>		-		670		-		-
<u>Solea vulgaris</u>		200		70		420		-

Tableau XXXIII
Concentrations de mercure et de sélénium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids frais)
dans des moules (parties molles) provenant de la baie de Kastela
(Stegnar et al., 1981)

	moyenne	intervalle de variation	
Hg-T	9600	4600 - 17400	près de l'usine de chlorures alcalins et CPV
Se-T	600	200 - 1600	près de l'usine de chlorures alcalins et CPV
Hg-T		300 - 400	site non contaminé (Trogir)
Se-T		300 - 400	site non contaminé (Trogir)

En Israël, Hornung et ses collaborateurs (Hornung et al., 1984; Hornung, 1986) ont étudié l'émission de mercure par une usine de chlorures alcalins et ses incidences sur les teneurs en mercure de sédiments et de biotes. Les concentrations de mercure étaient fortes à proximité de l'émissaire de l'usine, puis elles décroissaient à mesure qu'on s'en éloignait. A 20 km de la source, on obtenait à nouveau des niveaux naturels. La concentration de mercure diminuait de la même façon dans des organismes benthiques. La fig.43 présente la corrélation des niveaux de mercure dans trois invertébrés (un crabe, un bivalve et un gastropode) avec ceux de sédiments recueillis aux mêmes sites que les organismes. Le gastropode carnivore avait, aux mêmes sites, des niveaux de mercure plus élevés que le bivalve. Des corrélations similaires ont été observées pour plusieurs autres espèces.

L'impact d'une autre usine de chlorures alcalins et d'un drain agricole au sud-ouest d'Alexandrie a été étudié par El-Rayis et al. (1986) et El-Sayed et Halim (1979). El-Rayis et al. (1986) ont estimé que plus de $3,7 \text{ kg Hg j}^{-1}$ étaient évacués dans la baie d'El-Mex par ces deux sources terrestres. Dans le drain agricole qui constitue la principale source, la majeure partie du mercure était sous forme particulaire alors que l'usine de chlorures alcalins déversait surtout du mercure dissous (tableau XXXIV). Cette situation diffère de celle observée dans les déversements de l'usine Solvay et des sources contaminant la lagune S. Gilla. Près des stations 2a et 3a (fig.44), le mercure dissous et particulaire augmentait de façon plus marquée dans l'eau du fond à salinité supérieure et à proximité de l'usine de chlorures alcalins qui n'évacuait que le quart de la quantité de mercure dissous émise par le drain agricole d'Umum. Dans l'une et l'autre stations, le mercure particulaire est plus élevé que le mercure dissous dans les échantillons d'eau de mer. Aux stations extérieures (par exemple 2b et 3b), mercure particulaire et mercure dissous étaient également plus élevés dans les eaux du fond que dans la couche superficielle. Dans les sédiments de la bordure littorale proche de l'émissaire de l'usine de chlorures alcalins, les niveaux variaient de 11 à 15 mg Hg-T kg^{-1} de poids sec (El-Sayed et Halim, 1979). Les stations 2a et 3a de la baie enregistraient les plus hauts niveaux (tableau XXXV). On a également trouvé des niveaux relativement élevés près du port est d'Alexandrie. Des valeurs planctoniques élevées n'ont été décelées que près du drain d'Umum (station 3a et 4c), près de l'usine de chlorures alcalins (station 2c) et près du port est (station 5c). De plus, les niveaux de mercure dans plusieurs espèces de poisson s'avéraient plus élevés dans la baie d'El-Mex que dans d'autres sites jalonnant la côte d'Alexandrie (El-Sokkary, 1981).

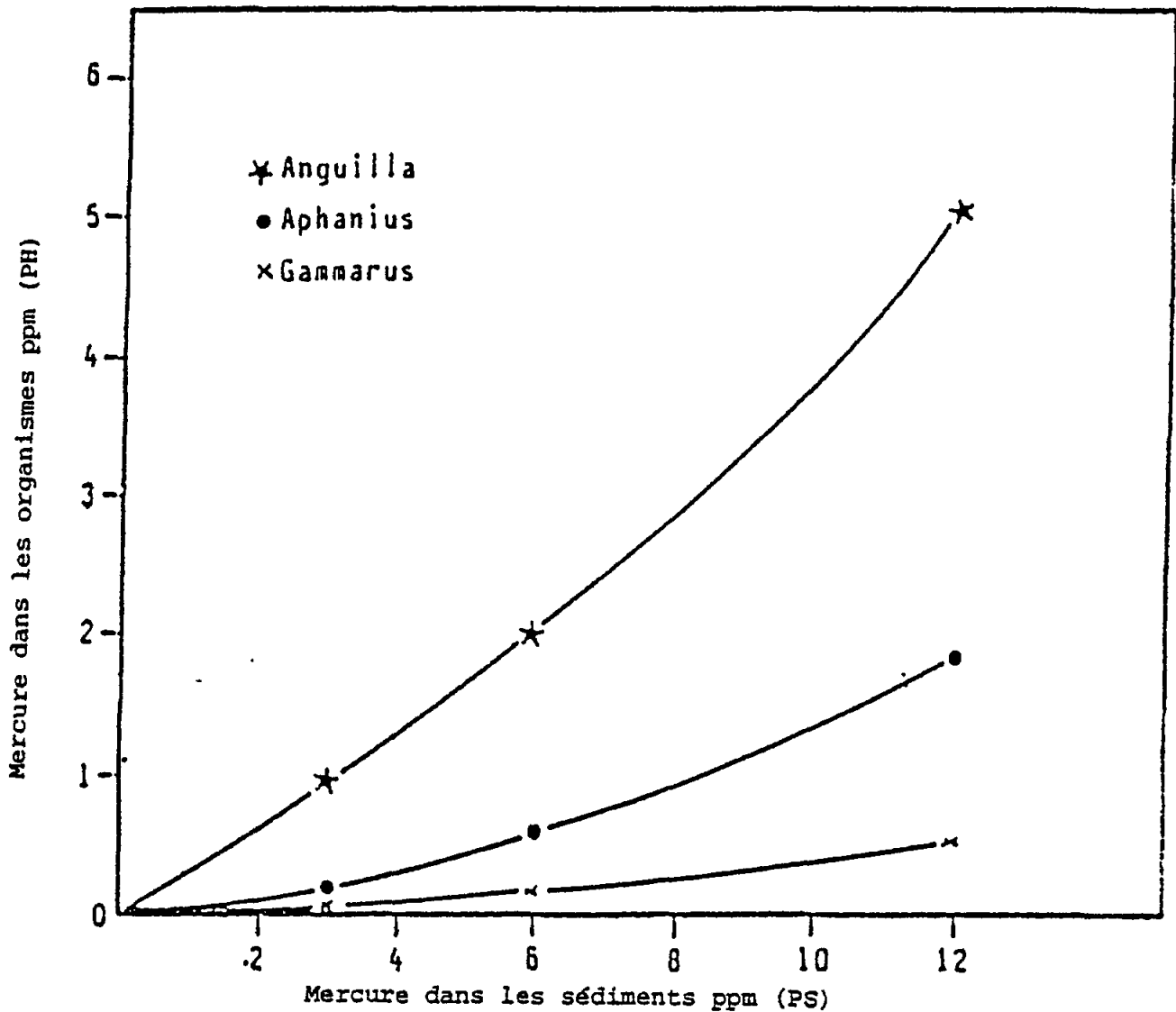


Figure 41. Relation entre les concentrations de mercure dans des sédiments et dans des biotes établie d'après des expériences en bassins (Cottiglia et al., 1984).

Tableau XXXIV
Quantités moyennes de mercure ($g\ j^{-1}$) déversées par deux sources terrestres dans la baie d'El-Mex (El-Rayis et al., 1986)

	usine de chlorures alcalins	drain agricole d'Umum
Hg particulaire	76,9	336
Hg dissous	27,7	3276
Hg-T	104,6	3612
	Total général	$\approx 3720\ g\ Hg-T\ j^{-1}$

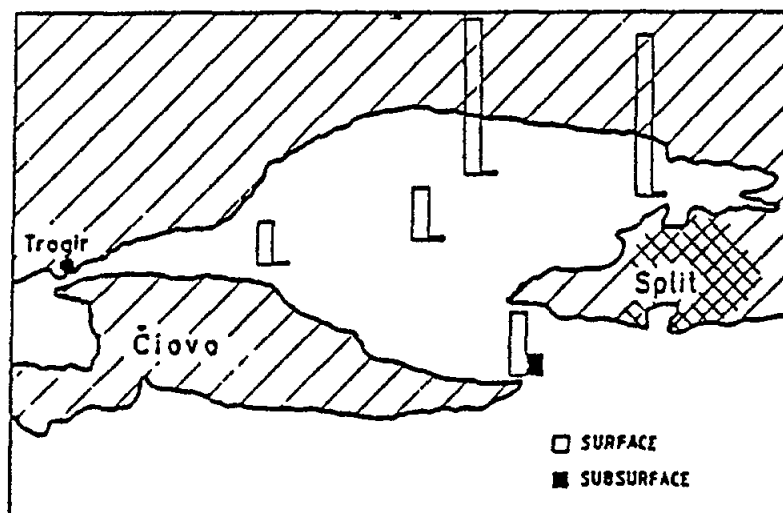


Figure 42. Rapport entre les concentrations de mercure à la surface et sous la surface de sédiments de la baie de Kastela (Stegnar et al., 1981).

Tableau XXXV

Teneurs en mercure d'échantillons sédimentaires et planctoniques de la baie d'El-Mex (El-Rayis et al., 1986)

Stations	Sédiment mg Hg-T kg ⁻¹ de poids sec	Plancton mélangé ug Hg-T kg ⁻¹ de poids sec(*)
1a	0,9	100
2a	8,3	135
3a	10,7	235
4a	5,4	165
5a	-	135
1b	0,3	115
2b	3,2	110
3b	2,4	105
4b	1,5	85
5b	2,5	100
6b	1,3	90
1c	-	70
2c	-	200
2d	-	120
4c	-	185
5c	-	160

(*) Les auteurs indiquent ug g⁻¹ de poids sec, mais il doit s'agir de ug kg⁻¹ de poids sec.

Total mercury in organisms, $\mu\text{g/g}$ dry wt.

Mercure total dans les organismes

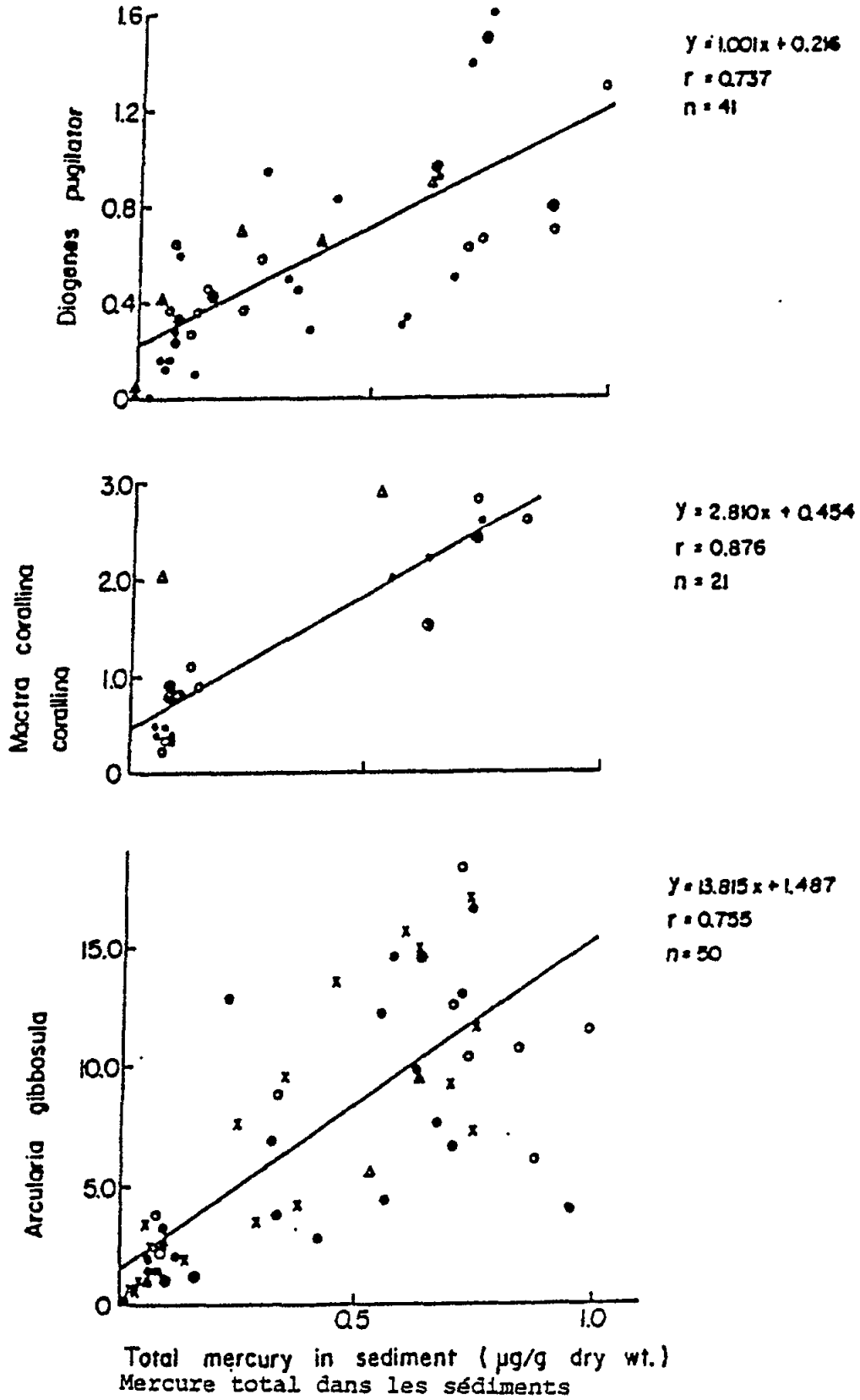


Figure 43. Relation entre les concentrations de mercure dans trois organismes benthiques et des sédiments superficiels du littoral d'Israël (Hornung, 1986). Remarque: chaque point correspond aux teneurs en Hg d'organismes et sédiments échantillonnés à la même date. Symboles: Δ = juillet 1980 O = juillet 1981 \bullet = sept. 1981 \ast = mai 1982 x = nov./déc. 1982.

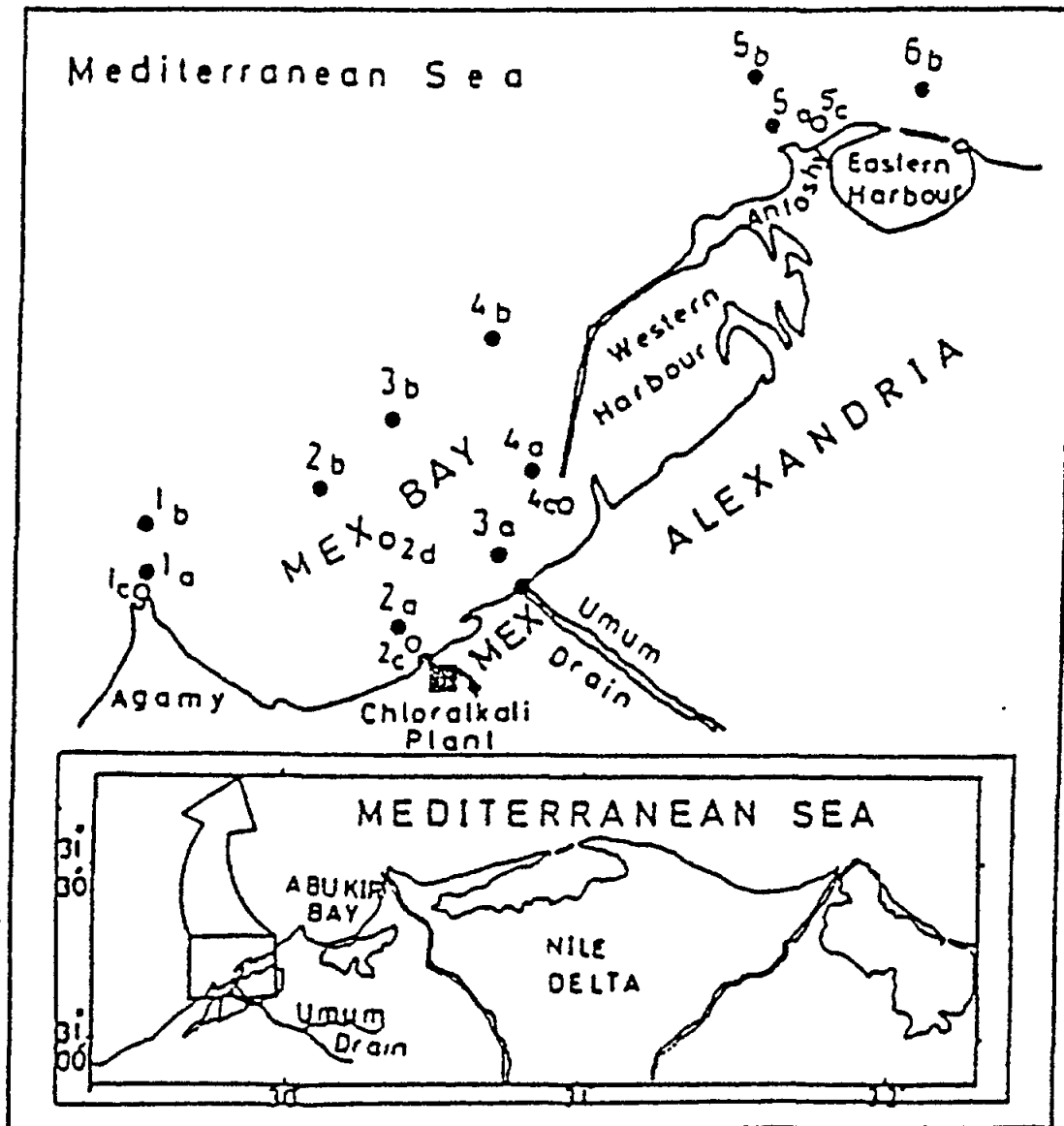


Figure 44. Stations d'échantillonnage de la zone côtière d'Alexandrie (El-Rayis et al., 1986).

4. Eléments du cycle biogéochimique du mercure

4.1 Transformation des formes physico-chimiques de mercure

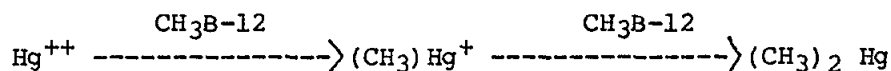
Les processus de transformation du mercure ont suscité une vive attention du fait que dans le milieu abiotique (minerai, atmosphère, sol, sédiment, etc.) le mercure prédomine sous ses formes inorganiques alors que dans de nombreux organismes, marins notamment, la majeure partie du mercure se présente sous forme de méthylmercure. En outre, le sinistre de Minamata soulève le problème de l'origine du méthylmercure qui en est responsable. Selon l'une des hypothèses avancées à ce sujet, le mercure libéré par l'usine chimique aurait été transformé en méthylmercure par des micro-organismes résidant dans les sédiments marins.

Les diverses formes de mercure empruntent des voies et des cheminements différents dans l'environnement. Toutes les voies de cheminement connues ont été étudiées dans des montages expérimentaux, mais l'importance écologique et environnementale de chaque voie particulière reste très mal élucidée. Dans le passé, on s'est attaché davantage à étudier les processus biologiques médiatisés que les processus non biologiques, ceux de nature microbiologique sollicitant avant tout l'attention.

On considère généralement que les foyers naturels de dissémination du mercure sont constitués par les gisements mercurifères (HgS) et non-mercurifères (tels que le plomb, l'arsenic et l'étain qui sont d'origine ignée et contiennent des traces de mercure). L'action naturelle des agents atmosphériques et l'exploitation par l'homme de ces gisements ainsi que l'utilisation du mercure pour la production de chlore et de soude caustique, la fabrication du papier et dans certains engrais, etc., ont introduit - et continuent à le faire - de nombreuses formes distinctes de mercure dans l'environnement. Selon la figure 45, les principales voies de conduction du cycle du mercure sont médiatisées par des micro-organismes; toutefois, un examen plus soigneux des montages expérimentaux servant à étudier la transformation des formes de mercure et l'interprétation des observations effectuées sur le terrain indiquent que d'autres voies abiotiques pourraient également jouer un rôle. Ce qui restreint le plus la portée de ces expériences sur la transformation tient au fait qu'on utilise des concentrations extrêmement élevées de mercure inorganique. Par exemple, il est courant lors de ces études d'ajouter 5 à 100 mg de sels de mercure inorganique par kg de sédiment. A titre de comparaison, les concentrations naturelles de mercure dans les sédiments varient de 0,02 à 0,05 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec de sédiment. Les très fortes concentrations de mercure utilisées dans ces expériences sont sélectives pour les bactéries résistantes au mercure et on ne sait pas avec certitude si ces organismes effectuent également la déméthylation du mercure sous les conditions de l'environnement, puisque la résistance au mercure peut être déclenchée par de fortes concentrations de mercure (Roberson et Tuovinen, 1984).

4.1.1 Transformation du mercure par les bactéries et origine du méthylmercure.

Comme il a été démontré que Hg⁺⁺ peut être méthylié in vitro et extracellulairement par la méthylcobalamine (CH₃B-12) et que la méthylation non-enzymatique du mercure par l'extrait libre d'une bactérie méthanogène peut être opérée grâce à la méthylcobalamine servant de donneur de groupements méthyles, on estime que les mécanismes suivants de méthylation se produisent dans les bactéries:



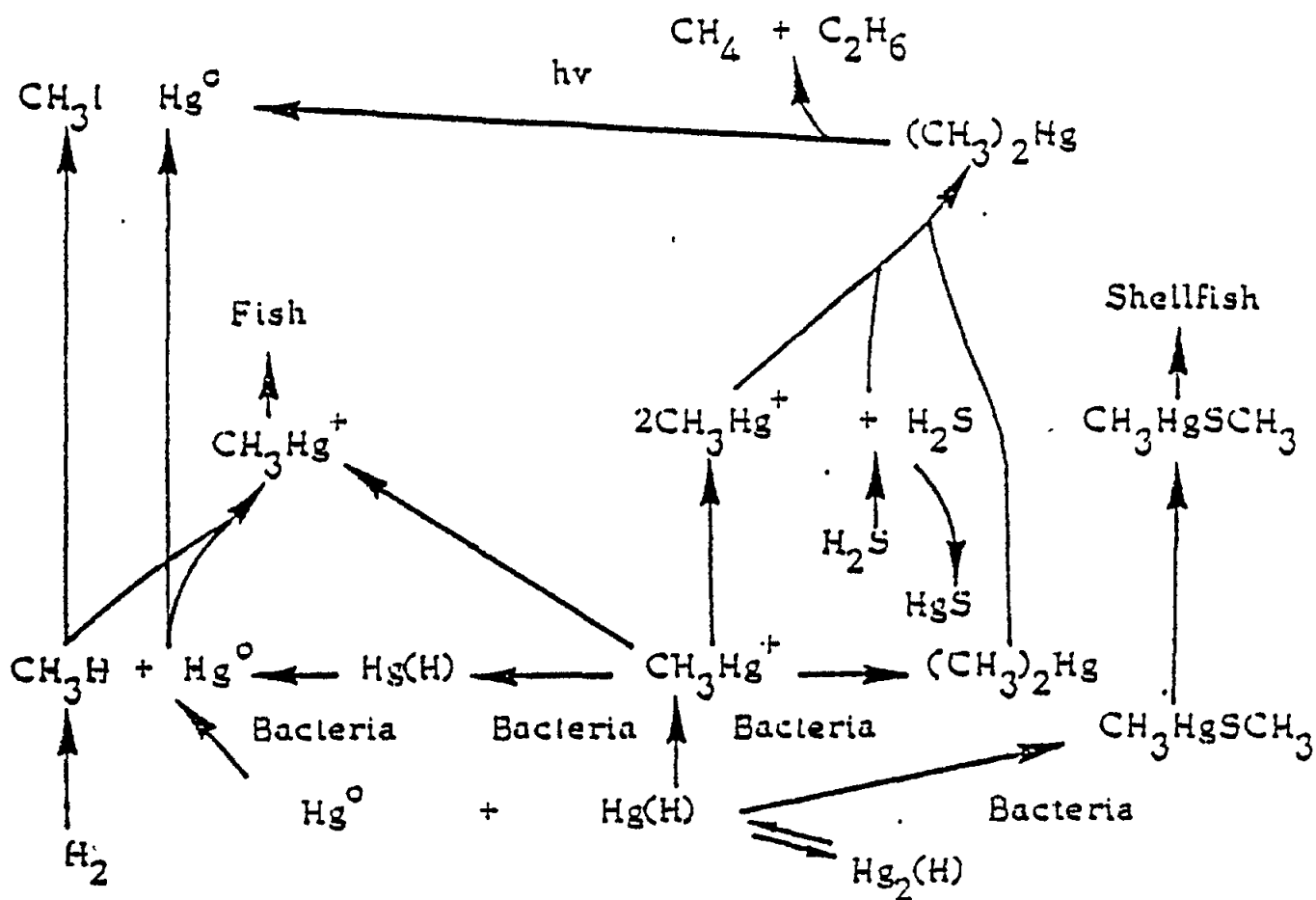


Figure 45. Le cycle du mercure (Wood et Wang, 1983).

La première étape de la méthylation est 6000 fois plus rapide que la seconde (Ehrlich, 1981; Summers et Silver, 1978).

Cependant, les cellules microbiennes ne peuvent pas toutes synthétiser B-12 et, point encore plus important, les souches B-12-indépendantes ne peuvent méthyler Hg^{++} . La cobalamine servant à la méthylation doit par conséquent ou bien être excrétée par ces cellules ou bien être libérée par la lyse cellulaire. D'autres bactéries, comme *E. coli* qui nécessite B-12 pour sa croissance, peuvent accumuler B-12 et le méthyler en méthylcobalamine si bien qu'elles sont capables d'utiliser B-12 pour les réactions de transfert de méthyles. On suppose que tant les bactéries que les champignons effectuent la méthylation de cette manière (Wood et Wang, 1983; Silver, 1984).

La différence entre les souches B-12-dépendantes et les souches B-12-indépendantes est mise en lumière par la différence de la capacité de méthylation de *Clostridium cochlearium*. La souche B-12-dépendante du bacille anaérobie *C. cochlearium* peut méthyler les sels de $\text{Hg}(\text{II})$ en CH_3Hg^+ en utilisant la méthyl-vitamine B-12 ($\text{CH}_3\text{B-12}$). La souche B-12-indépendante de *C. cochlearium* ne peut méthyler les sels de mercure. Les deux souches transportent $\text{Hg}(\text{II})$ dans les cellules au même rythme, mais la souche B-12-indépendante est inhibée par une concentration au moins 40 fois moindre de $\text{Hg}(\text{II})$ que la souche B-12-dépendante. Wood et Wang (1983) ont avancé que la souche dépendante se sert de la biométhylation comme d'un mécanisme de

détoxication car le méthylmercure est volatile. Cependant, on doit garder à l'esprit que Hg^0 est également volatile et beaucoup moins toxique que le méthylmercure.

L'incertitude entourant l'importance de la méthylation par rapport à la transformation et à la volatilisation subséquente de Hg^0 est également illustrée par les résultats obtenus avec des souches particulières de bactéries isolées de milieux marins et d'eau douce. Vonk et Sijpesteijn (1973) ont montré que des cultures pures de bactéries Hg-résistantes (P. fluorescens, M. phlei, B. megaterium, E. coli, E. coli W/B12, A. aerigenes, A. aerigenes W/B12) pouvaient méthyler $HgCl_2$ dans des conditions aérobies. A. aerogenes et E. coli méthylaient également le mercure dans des conditions anaérobies, mais à un rythme plus faible. Hamdy et Noyes (1975) ont isolé des souches Hg-résistantes de sédiments d'eau douce. Quatorze étaient des bacilles courts gram-négatifs appartenant aux genres Escherichia et Enterobacter, et six étaient des cocci gram-positifs (3 Staphylococcus sp. et 3 Streptococcus sp.). Ces auteurs ont constaté une si grande variabilité dans la production de méthylmercure par une souche E. aerogenes Hg-résistante, dans des conditions aussi bien aérobies qu'anaérobies, qu'ils n'ont pu établir aucune différence dans le rythme de la production aérobie ou anaérobie. Dans deux souches Hg-résistantes isolées de l'eau et de sédiments de la baie de Chesapeake, la volatilisation du mercure s'effectuait par médiation plasmidique (Olson et al. 1979; Barkey et al., 1979). Dans une souche, la volatilisation du mercure s'est avérée médiatée par les chromosomes. Toutes les autres souches étudiées pouvaient transformer Hg^{++} en Hg^0 . Dans des milieux contenant $10 \text{ mg } HgCl_2 \text{ l}^{-1}$ sous des conditions aérobies, 21,5 à 87,2% du mercure a été volatilisé en Hg^0 dans un délai de 24 heures; sous des conditions anaérobies, la proportion correspondante variait de 12,7 à 17,8%. La réductase mercurique codée génétiquement dans les plasmides médiait la volatilisation. Six des 24 souches Hg-résistantes (pour la plupart des Pseudomonas) pouvaient méthyler $HgCl_2$. Trois de ces souches renfermaient des plasmides. Seules deux souches ont été capables de produire du méthylmercure que ce soit dans des conditions anaérobies ou aérobies. Une souche de C. cochlearium capable de décomposer le méthylmercure a également été isolée (Pan-Hou et al., 1980). Cette faculté était inhibée par un colorant acridinique et récupérée par conjugaison de la souche inhibée avec la souche-mère. La souche inhibée a alors présenté la faculté de méthyler Hg^{++} . Les plasmides jouent un rôle intéressant dans la méthylation et la déméthylation puisqu'ils conditionnent la biotransformation du mercure par une souche de bactérie dans deux directions opposées:

- sans plasmides --> méthylation
- avec plasmides --> déméthylation

Blair et al. (1974) ont isolé plusieurs bactéries Hg-tolérantes de la baie de Chesapeake. Bien que la plupart d'entre elles ne produisaient que Hg^0 , une souche anaérobie obligatoire a généré à la fois Hg^0 et CH_3Hg^+ . L'une des souches anaérobies facultatives a produit à la fois Hg^0 et CH_3Hg^+ sous des conditions anaérobies mais seulement Hg^0 sous des conditions aérobies. Une autre souche anaérobie facultative a produit seulement Hg^0 dans des conditions aérobies et l'une des espèces a transformé des formes de mercure dans des conditions aérobies.

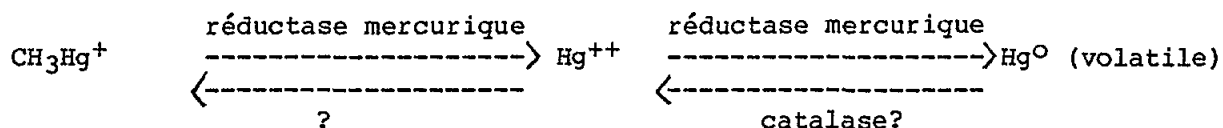
Sprangler et al. (1973) ont constaté que 30 cultures bactériennes isolées d'eaux douces avaient la faculté de dégrader le méthylmercure sous des conditions aérobies et que 21 cultures pouvaient en faire autant sous des conditions anaérobies. Billen et al. (1974) ont démontré que le méthylmercure était décomposé, sous des conditions anaérobies et aérobies, en présence de cultures bactériennes obtenues à partir de sédiments de cours d'eau. Furakawa et al. (1969) ont mis en évidence la décomposition de CH_3HgCl en méthane et

Hg⁰ par une souche de bactérie (Pseudomonas sp.) provenant du sol. Il semble, au vu de ces données, qu'un plus grand nombre d'espèces bactériennes sont capables de réduire les sels de mercure en mercure métallique plutôt qu'en méthylmercure et que de nombreuses bactéries ont également la faculté de décomposer le méthylmercure.

On pense à l'heure actuelle que le méthylmercure, une fois qu'il est libéré du système microbien dans l'eau environnante, pénètre dans la chaîne alimentaire du milieu aquatique sous forme de méthylmercure associé soit à des matières organiques soit à des particules.

Comme on l'a examiné plus haut, une large gamme de bactéries peut oxyder Hg⁰ en Hg⁺⁺. L'enzyme responsable de cette oxydation n'a pas encore été identifiée, mais il est fort probable qu'il pourrait s'agir de la catalase ubiquiste (présente dans les bactéries et les tissus animaux) (Silver, 1984).

La réduction du méthylmercure en Hg⁺⁺ et en Hg⁰ est, dans les deux cas, catalysée par des enzymes codés dans l'ADN de plasmides et transposons bactériens et n'est pas codée dans les chromosomes bactériens normaux de souches Hg-résistantes de micro-organismes isolés du sol, des milieux marins et d'eau douce (Silver, 1984; Wood et Wang, 1983). Les processus et les enzymes responsables sont les suivants:



Dans le milieu estuarien, la réduction de sulfate par l'espèce Desulfovibrio qui entraîne la formation d'acide sulfhydrique est importante pour obtenir la réduction de concentrations de CH₃Hg⁺, catalysée par S⁻², en (CH₃)₂Hg volatile et en HgS insoluble:



L'acide sulfhydrique est extrêmement efficace pour volatiliser et précipiter le mercure dans de milieux aqueux. Cette réaction mobilise des métaux du milieu aquatique dans l'atmosphère, mais elle ne se produira seulement que dans les lacs, cours d'eau, zones côtières, estuaires et marais salants atteints par une pollution organique et où l'espèce Desulfovibrio a accès au sulfate sous des conditions anaérobies.

La formation de méthylmercure est favorisée dans la nature par des conditions au moins partiellement aérobies, étant donné que H₂S, qui est produit dans les milieux anaérobies naturels, convertit Hg⁺⁺ en HgS. Le HgS n'est pas convertible en CH₃Hg⁺ s'il n'est pas converti au préalable en un sel soluble ou en Hg⁰ (Ehrlich, 1981).

4.1.2 Transformation du mercure par le phytoplancton et les algues

Le vif intérêt porté à la transformation des formes de mercure par les bactéries a détourné l'attention d'autres micro-organismes. Il semble que des algues unicellulaires soient capables de volatiliser le mercure. Ben-Massat et Mayer (1975) ont retenu des formes volatiles de mercure véhiculées par de l'air bulleux au sein d'une solution d'iode saturée dans l'iodure de

potassium. Au cours d'une expérience de 9 jours, ils ont observé que la solution de culture contenant 10 μM HgCl_2 sans algues avaient perdu 22% du mercure présent au début de l'expérience, alors que cette déperdition a été d'environ 75% quand le milieu de culture a été inoculé par des populations Chorella variables, de 300 millions à un milliard de cellules l^{-1} . Par la suite, Betz (1977) a également observé que, dans une culture de l'algue marine Dunaliella tertialerta, un accroissement du mercure volatile absorbé sur charbon de bois coïncidait avec la concentration maximale de chlorophylle a. Le plan d'expérience n'était pas optimal et, dans aucune des deux expériences, on n'a étudié quelle était la nature du mercure volatile; néanmoins, ces expériences montrent que des micro-organismes autres que les bactéries et les champignons sont également capables de transformer des formes de mercure.

Des algues telles que le varech produisent de l'iode et il a été établi que l'iodure de méthyle peut être synthétisé par réaction entre l'iode moléculaire et le méthyl-B-12 (Wood, 1975). Des concentrations importantes d'iodure de méthyle sont présentes dans les eaux de mer superficielles. Ce composé constitue un excellent agent méthylant et il est capable de méthylmercurer Hg^0 . Il est possible que cette action joue un rôle important dans la formation de méthylmercure dans les eaux océaniques du large isolées des sédiments par la thermocline.

4.1.3. Expériences de charge et expériences in situ

De nombreux auteurs ont ajouté des sels de mercure à de l'eau douce et des sédiments marins et ils ont déterminé la production nette de mercure (Bisogni, 1979). Dans ces expériences, on utilisait des sédiments auxquels on ajoutait des quantités élevées de mercure inorganique. Habituellement, les essais duraient de 10 à 50 jours, mais certains s'étendaient sur plusieurs mois. En raison des fortes concentrations de mercure (entraînant une sélection de bactéries Hg-résistantes) et des longues durées d'incubation auxquelles on recourait, les résultats de ces expériences ne peuvent être facilement extrapolés aux conditions naturelles. En outre, dans les conditions naturelles, on doit avoir affaire à d'autres formes de mercure que les sels qui étaient ajoutés. Il convient également de prendre en considération un autre point: dans aucune de ces expériences il n'était possible d'opérer une distinction entre méthylation et déméthylation, tous les niveaux de méthylmercure observés étant le résultat net de la méthylation et de la déméthylation.

Olson et Cooper (1976), réalisant leurs expériences avec des sédiments de la baie de San Francisco, ont constaté que la teneur en méthylmercure des sédiments était plus élevée sous des conditions anaérobies que sous des conditions aérobies (tableau XXXVI). On a également observé de plus fortes teneurs en méthylmercure dans les sédiments contenant davantage de matière organique. Au bout de 30 jours sous des conditions anaérobies, on n'enregistrait une transformation en méthylmercure que de 0,1% et 0,8% respectivement des 100 mg et des 10 mg $\text{HgCl}_2 \text{ kg}^{-1}$ ajoutés aux sédiments. Dans les sédiments contenant le moins de matière organique et auxquels on ajoutait 10 mg $\text{HgCl}_2 \text{ kg}^{-1}$, on ne pouvait pas déceler de méthylmercure. Des

échantillons de sédiments autoclavés ou non, sans addition de mercure, servaient de témoins. Il est intéressant de noter que, à l'exception du sédiment A, aucun des échantillons témoins n'a permis d'obtenir du méthylmercure, que ce fût sous conditions aérobies ou anaérobies, et aussi que le sédiment de type A n'a généré du méthylmercure que sous des conditions anaérobies. L'échantillon non-autoclavé de ce sédiment a généré environ quatre fois plus de méthylmercure que l'échantillon autoclavé. Cette constatation conduit à se demander pourquoi les échantillons témoins n'ont pas permis d'obtenir de méthylmercure en dehors des conditions anaérobies. Il se peut également que la quantité produite l'ait été en deçà des limites de détection.

Des expériences similaires ont été réalisées sur des sédiments autoclavés et non traités provenant d'une zone contaminée par une source anthropogène dans la baie de Haifa. D'importantes quantités de mercure (100 ug Hg-T l⁻¹) ajoutés avec le milieu bactérien aux fioles contenant les sédiments ne sont adsorbés sur le sédiment et la paroi de verre des fioles. Du méthylmercure a été observé tant sous des conditions tant aérobies qu'anaérobies dans le milieu couvrant le sédiment (tableau XXXVII). Le méthylmercure du sédiment n'a pas été déterminé et l'on ne peut donc comparer directement les résultats avec ceux des expériences précitées.

Tableau XXXVI

Estimation de la quantité nette de méthylmercure produite dans trois types de sédiments provenant de la baie de San Francisco (données extraites de Olson et Cooper, 1976)

Type de sédiments	HgCl ₂ ajouté mg kg ⁻¹ PS	production nette en ng g ⁻¹ de sédiment sec/jour	
		aérobie	anaérobie
A	10	1,5	2,5
	100	1,5	5
B	10	0,2	1,3
	100	0,3	2
C	10	Nd	0,6
	100	0,5	0,8

Nd = non décelé

Tableau XXXVII

Niveaux de méthylmercure observés dans le milieu couvrant des sédiments, exprimés en pourcentage des quantités de Hg ajoutées initialement (données extraites de Berdicevsky et al., 1979)

conditions	Hg dans le milieu	MeHg dans le milieu en % du total ajouté ult.		
	ug l ⁻¹	2è	5è	12è jour
anaérobie	100	77	100	5,2
	3100	-	3,2	0,08
	10100	-	0,07	0,008
aérobie	100	-	-	4,2
	10100	-	-	0,12

Bien que les données soient incomplètes, elles paraissent indiquer que le pourcentage de méthylmercure formé dans le milieu diminuait à mesure qu'augmentait la concentration de mercure et que se prolongeait la durée d'exposition. Malheureusement, le méthylmercure n'a pas été déterminé dans les sédiments. Les mêmes auteurs ont également constaté que, sous des conditions anaérobies, l'adjonction de $1 \text{ mg HgCl}_2 \text{ l}^{-1}$ réduisait déjà la croissance de la population naturelle présente dans les sédiments, alors que, sous des conditions aérobies, ce n'était le cas qu'à des concentrations supérieures à $5 \text{ mg HgCl}_2 \text{ l}^{-1}$. En vue de démontrer que les bactéries étaient nécessaires à la production de méthylmercure, les auteurs ont ajouté des bactéries Hg-résistantes à des milieux autoclavés eaux de mer/sédiments. Un milieu autoclavé sans bactéries servait de témoin. On a pu déceler de très faibles quantités de méthylmercure, soit de 0,01 à 0,04% du mercure ajouté au début de l'expérience. De toute évidence, seuls les résultats obtenus dans les milieux contenant des bactéries peuvent fournir une indication approximative de ce qui se passe dans l'environnement, puisque le système expérimental contenait aussi, outre des sédiments, des substances organiques du milieu de croissance, et par conséquent la concentration efficace dans la solution était certainement plus faible que le niveau prévu d'après les adjonctions de mercure. La réduction de la production de méthylmercure en fonction de la durée de l'expérience semble également indiquer que la faune bactérienne se modifiait considérablement. De fait, des effets toxiques (inhibition de 40 à 60%) ont été observés à 1 ug Hg l^{-1} dans des populations naturelles de la baie de Chesapeake (Olson et Cooper, 1976).

Récemment, Compeau et Bartha (1984) ont étudié l'influence du redox, du pH et de la salinité sur la transformation des formes de mercure dans des sédiments estuariens, en recourant à des réacteurs pour mesurer et surveiller en permanence plusieurs paramètres. Ils ont observé que la salinité et que l'Eh (mV) influençaient sur la méthylation du mercure. Au bout de 16 jours, les sédiments accusaient un pic avec $100 \text{ mg HgCl}_2 \text{ kg}^{-1}$ de sédiment et la concentration de méthylmercure atteignait un état d'équilibre entre méthylation et déméthylation (tableau XXXVIII).

Ces observations indiquent nettement qu'il se produit une réduction de la méthylation en fonction de la salinité et lorsqu'on passe de conditions anaérobies à des conditions aérobies. Au-delà de 16 jours, un nouveau pic avec $100 \text{ mg HgCl}_2 \text{ kg}^{-1}$ de sédiment entraînait un doublement de la concentration à l'état d'équilibre. Au cours de l'expérience, la volatilisation était minime. En ajoutant $1 \text{ mg de MeHg kg}^{-1}$ de sédiment sous des conditions anaérobies ($- 220 \text{ mV}$), les auteurs ont constaté que la déméthylation était plus élevée (du double) à une salinité de 25‰ qu'à une salinité de 4‰ , mais que sous des conditions aérobies ($+ 110 \text{ mV}$) la déméthylation était pratiquement la même que sous des conditions anaérobies et à une salinité de $2,5\text{‰}$.

Dans ce cas encore, les adjonctions importantes de HgCl_2 ont très vraisemblablement produit des artéfacts, si bien que ces expériences n'apportent qu'un nombre restreint de données utiles.

Tableau XXXVIII

Influence de la salinité et du potentiel redox sur la formation nette de méthylmercure (Compeau et Bartha, 1984)

Eh (mV)	salinité ‰	mg MeHg kg ⁻¹ de sédiment	méthylation en % de Hg-T dans le sédiment
- 220	4	260	0,25
- 220	25	150	0,16
+ 110	4	70	0,07
+ 110	25	50	0,05

Les expériences *in situ* de Bothner *et al.* (1980) présentent un grand intérêt. Ces auteurs ont placé une cloche de verre dans un site contaminé (station 3A) et une autre dans un site relativement peu contaminé (station 3) à la surface des sédiments de la baie de Bellingham (nord du Puget Sound, Etat de Washington). La station 3A était située à environ 100 m du déversoir d'une usine de soude caustique et la station 3 à 700 m. La zone de la station 3A recevait aussi des déchets d'un émissaire d'eaux usées et d'une fabrique de pâte à papier et carton. A la station 3, les conditions au sein du sédiment étaient aérobies jusqu'à environ 20 cm de profondeur. A la station 3A, les sédiments étaient anaérobies, mais la circulation de l'eau au-dessus de la surface sédimentaire entretenait des conditions d'oxydation. Les concentrations de mercure dans le sédiment et dans l'eau interstitielle à la station 3A étaient beaucoup plus élevées qu'à la station 3. Lors des expériences, on faisait circuler à travers la cloche un courant d'air exempt de mercure; le mercure volatile sous ses diverses formes (définies à titre opérationnel) était déterminé dans le courant d'air circulant ainsi que le mercure dissous dans l'eau couvrant le sédiment. En disposant sous la cloche une plaque de verre afin d'isoler l'eau contenue dans la cloche du mercure provenant du sédiment, on obtenait un témoin. Dans aucune des deux stations on n'a pu déceler de mercure volatile provenant du sédiment puisque le "témoin" et "l'échantillon" ont donné des résultats statistiquement égaux. Dans l'un et l'autre cas, environ 1 ng Hg h⁻¹ était véhiculé par le courant d'air dans les pièges à mercure, si bien qu'il s'avérait manifestement que le mercure provenait de l'eau et non des sédiments. D'autre part, le mercure dissous dans l'eau de mer de la cloche, à la station 3A, accusait une hausse marquée au-dessus du "témoin". Le flux allant du sédiment à l'eau couvrant le sédiment n'était pas mesurable à la station 3 sans doute en raison de l'écart réduit entre la concentration de mercure dans l'eau interstitielle (0,03 ug l⁻¹) et dans l'eau sus-jacente (0,01 ug l⁻¹). Il est intéressant de noter que 50 à 75% du mercure volatile étaient constitués de Hg⁰ et que, assez curieusement, l'augmentation du mercure dissous dans la cloche de la station 3A n'entraînait pas d'effets mesurables sur la quantité de mercure volatile produite, bien que la concentration de mercure soluble eût augmenté de 30 à 120 ng Hg l⁻¹. A partir de ces données, les auteurs ont estimé à 600 ng cm⁻² an⁻¹ le flux allant des sédiments à l'eau de mer sus-jacente. Si l'on postule une concentration d'environ 40 ug Hg g⁻¹ de sédiment, le sédiment devrait alors contenir environ 70 ug Hg cm⁻³ (PF = 0,7 PS; poids spécifique: 2,5). Autrement dit, au cours d'une année, 0,8% du mercure contenu dans le premier cm de sédiment s'était répandu dans l'eau de mer sous forme de mercure soluble. Lors d'une seconde expérience dans laquelle on n'a malheureusement

pas déterminé le flux de mercure volatile mais où une cloche était maintenue sous des conditions restreintes d'oxygénation, on a constaté que la concentration de mercure dissous dans l'eau de mer au-dessus du sédiment augmentait davantage dans les conditions restreintes que dans les conditions précédentes d'oxygénation.

4.1.4 Transformation du mercure par les organismes marins supérieurs

Les données recueillies sur la méthylation intervenant dans les organismes marins supérieurs sont encore contradictoires. La microflore locale d'intestins isolés de six poissons d'eau douce a pu méthyler du mercure sous des conditions anaérobies (Rudd et al., 1980). De même, le contenu intestinal de brochets et de vairons a méthylié une fraction plus importante de $^{203}\text{HgCl}_2$ que le contenu intestinal de poissons blancs et de catostéomes. En revanche, Pentreath (1976a, b) n'a pu déceler de mercure organique radioactif après avoir maintenu la plie ou le ver Nereis dans de l'eau de mer contenant $^{203}\text{HgCl}_2$. Le saumon de fontaine n'a pu méthyler des composés de Hg (II), et il en a été de même avec ses tissus ou organes. Des cultures bactériennes pures isolées de l'intestin du thon n'ont pu, pareillement, méthyler du mercure inorganique (Pan-Hou et Imura, 1981), mais certaines de ces cultures qui présentaient une résistance accrue au mercure ont été capables de déméthylmer le méthylmercure. La flore intestinale de rats peut méthyler HgCl_2 , mais aucune méthylation ne se produit avec la microflore du rumen de vache. La plupart des composés mercuriques transitaient sans être modifiés, seule une petite quantité étant réduite en Hg^0 (Thayer et Brinckman, 1982). Il semble que seuls des microorganismes (y compris ceux de l'intestin de poisson) aient la faculté de méthyler le mercure.

Il a été suggéré que le foie des mammifères marins pourrait être un site de déméthylation puisque le méthylmercure s'y trouve à de faibles concentrations, mais on ne dispose pas encore de preuves expérimentales à ce sujet.

$\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ a été trouvé dans des coquillages de la baie de Minamata (Uchida et al., 1961), mais ce composé n'a pas été nettement identifié dans les coquillages d'autres régions.

4.1.5 Transformation abiotique du mercure

Plusieurs mécanismes abiotiques de méthylation de formes de mercure ont été signalés. Le méthylmercure peut être formé à partir de sels de Hg (II) et d'acide acétique par des voies abiotiques, par exemple la transalkylation avec de l'étain méthylié ou du plomb tétraméthyle ou par réaction photochimique aux ultraviolets et à la lumière visible (Ehrlich, 1978). DeSimone (1972) a observé que les composés méthylsiliconés solubles dans l'eau peuvent réagir avec Hg^{++} pour donner du méthylmercure.

La photométhylation utilisant du méthanol, de l'éthanol, de l'acide acétique et de l'acide propionique a produit du méthylmercure à partir du chlorure mercurique (Akagi et al., 1977). Une quantité équivalant à 0,1% du HgCl_2 présent était transformée en méthylmercure dans un délai de 20 heures. Hayashi et al. (1979) ont également observé une photométhylation de mercure inorganique quand des acides aminés aliphatiques étaient irradiés par les ultraviolets pendant 4 heures. La formation de méthylmercure n'était pas liée aux résidus alkyles des acides aminés. La photolyse de la glycine et de la

phénylglycine n'a pas permis d'obtenir de composés alkylmercuriels, ce qui indique que la formation du méthylmercure était due à une fragmentation manifeste des résidus alkyles des acides aminés au cours de la photolyse. Il a également été signalé que la créatine et même les additifs à base de plomb et d'étain de l'essence méthylent le mercure (Tanaka et al., 1978).

Les acides humiques et fulviques ont la faculté de méthyler le mercure inorganique, bien qu'ils le fassent sous des conditions qui sont très éloignées de celles rencontrées dans le milieu naturel. Nagase et al. (1982) a étudié plusieurs facteurs qui influent sur la méthylation du mercure par les acides humiques (AH). La température, la concentration de Hg et la concentration de AH exercent une influence considérable. Si l'on tente d'extrapoler aux conditions du milieu naturel, à savoir 20 °C, 1 ng Hg l⁻¹ et 1 mg AH, on obtient les résultats suivants en trois jours, à pH 7. En commençant par l'influence de la température (car, comme on peut aisément le vérifier, les conditions types des diverses expériences ne donnent pas toutes les mêmes résultats), on obtient:

à 20 °C, 6 mg AH produisent 2 ug MeHg l⁻¹ à une concentration de 750 mg Hg l⁻¹

ou

6 mg AH méthylent 0,0003% du mercure inorganique présent en 3 jours

ou

1 mg AH l⁻¹ méthylent 0,00006% du mercure inorganique par jour

ou

1 mg AH l⁻¹ méthylent 0,006% du mercure inorganique par an.

Il s'agit là manifestement, d'une quantité très faible de mercure. Pour confirmer cette extrapolation, il faudrait recourir à des modèles expérimentaux sous des conditions proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, et notamment à des concentrations de mercure beaucoup plus faibles.

4.2 Fixation et libération de formes de mercure par les biotes

Etant donné que seul un petit nombre d'expériences a été réalisé sur les espèces méditerranéennes, il a fallu envisager les résultats obtenus sur les espèces d'autres zones afin de mieux appréhender la dynamique de la fixation et de la libération des formes de mercure.

Fisher et al. (1984) ont comparé des cellules traitées par la chaleur (45 °C) d'algues unicellulaires avec des cellules vivantes en utilisant du mercure inorganique radioactif dilué dans diverses concentrations de mercure stable et en confrontant les facteurs de concentration. La radioactivité fixée sur les cellules était aisément ôtée en lavant celles-ci dans de l'EDTA de 0,0001 M. Pour l'ensemble des quatre algues étudiées, le degré d'association du mercure aux cellules était directement proportionnel à la concentration du mercure externe; on s'y attendait, puisque les concentrations de mercure interne ne faisaient pas l'objet d'une régulation. A mesure que les cellules se divisaient pour former de nouvelles cellules, la teneur en mercure particulaire total par cellule demeurait constante. Les cellules tuées par la chaleur accumulaient de plus fortes quantités de mercure que les cellules vivantes. Les auteurs en ont déduit que le mercure n'est pas absorbé par voie métabolique. Cependant, il reste à savoir si la surface des cellules n'a pas été altérée par le traitement calorifique. Effectivement, Glooschenko (1969) avait déjà observé que des diatomées tuées par le formol accumulaient davantage de mercure que les cellules vivantes, très vraisemblablement parce que la surface cellulaire avait été modifiée par le traitement au formol. Davies (1976) a également conclu que le mercure est fixé par diffusion passive.

Les résultats obtenus avec des organismes planctoniques d'eau douce indiquent qu'il se produit une élimination très rapide du méthylmercure, avec une demi-vie biologique T_D d'environ 3 jours (Huckabee et al., 1979). Il faut très vraisemblablement l'attribuer à la dilution biologique.

La fixation de mercure par les mollusques a été étudiée par Cunningham et Tripp (1975), Fowler et al. (1978), Miettinen et al. (1970), Unlu et al. (1970) et Wrench (1978). Travaillant sur des espèces méditerranéennes, Fowler et al. (1978) ont étudié la fixation à partir de la nourriture et de l'eau, ainsi que la libération (perte) de $HgCl_2$ et de méthylmercure radiomarqués par des moules (M. galloprovincialis) et des crevettes (Lysmata seticaudata). Dans les moules, la fixation de méthylmercure à partir de l'eau de mer était plus importante que celle de $HgCl_2$, mais la grande variabilité des données n'a pas permis d'enregistrer une différence statistiquement significative. Les données ont également montré que l'apport de méthylmercure par l'eau ne constitue pas une voie importante dans les moules. Quand de l'eau de mer et des aliments marqués (phytoplancton pour les moules, et moules pour les crevettes) étaient offerts, au bout de 35 jours les moules avaient accumulé environ deux fois plus de mercure que de $HgCl_2$ et les crevettes 10 fois plus. On peut en conclure que le méthylmercure est plus aisément accumulé que le mercure inorganique, les quantités respectives accumulées dépendant naturellement de la quantité d'aliments radiomarqués offerte. La perte de radioactivité par les moules et les crevettes (marquées à la fois par l'eau et les aliments) dans l'eau de mer propre, en laboratoire et en cages situées dans le milieu naturel, a révélé que les moules perdaient le mercure inorganique et le méthylmercure plus rapidement dans les conditions in situ que dans celles du laboratoire. Il est probable qu'elles disposaient d'une nourriture plus abondante dans les conditions in situ. Mais, constatation assez étrange, les moules perdaient plus rapidement le méthylmercure que $HgCl_2$ dans les conditions in situ. Les auteurs n'ont malheureusement pas signalé si les moules in situ s'étaient développées davantage que les moules "de laboratoire". Pour les crevettes, aucune différence n'a été relevée.

Demi-vies biologiques en jours
MeHg $HgCl_2$

		MeHg	$HgCl_2$
moules	<u>in situ</u>	63	82
	en labor.	380	140
crevettes	<u>in situ</u> /labor.	530	110

La validité des résultats obtenus avec les moules et les crevettes dépend de l'hypothèse selon laquelle les formes de mercure n'étaient pas transformées au cours de l'expérience. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée; seule la radioactivité était déterminée, et aucun essai n'a été réalisé pour opérer la distinction entre le mercure radioactif organique et le mercure radioactif inorganique. Si l'on récapitule les résultats d'autres auteurs ayant aussi étudié les mollusques, on constate que les demi-vies biologiques varient de 20 à 40 jours pour le mercure inorganique, et de 150 à 1000 jours pour le méthylmercure. En l'absence de données sur l'activité métabolique au cours des expériences de déperdition de mercure, il est difficile de comparer les résultats.

Des études expérimentales portant sur la fixation, l'accumulation et la déperdition de méthylmercure et de mercure inorganique provenant tant de l'eau que des aliments, dans deux espèces de poisson plat (la plie et la raie bouclée), ont été réalisées par Pentreath (1976a, 1976b, 1976c, 1976d). La fixation par la plie de mercure inorganique uniquement à partir de l'eau était

directement proportionnelle à la concentration du métal dans l'eau jusqu'à 3 ug Hg l⁻¹. La déperdition se produisait à raison d'une demi-vie de 190 jours. Une demi-vie similaire a été observée dans la raie bouclée. Cependant, on n'a pu déceler aucune perte mesurable dans la raie lorsque celle-ci a été exposée à du mercure dans l'eau de mer. Quand la plie recevait du mercure dans son alimentation sous forme de vers (Nereis) radiomarqués, l'efficacité de fixation pour le mercure inorganique était faible (3 à 14%), alors que pour le méthylmercure elle était très élevée (80 à 100%). La déperdition de mercure inorganique était assez rapide (demi-vies de 30 à 60 jours) et celle de méthylmercure était très lente (275 à 325 jours). De plus, la répartition des deux formes de mercure dans les tissus était très différente. Quand les poissons étaient exposés à du méthylmercure, ce dernier se distribuait fortement dans le muscle, comme on l'a observé dans du poisson échantillonné in situ. En revanche, quand les poissons étaient exposés à du mercure inorganique, celui-ci était amplement distribué dans les organes du corps. Ces résultats concordent avec la thèse que l'alimentation serait la principale source de méthylmercure et qu'il se produirait à partir d'elle une fixation presque complète de mercure, s'accompagnant d'une méthylation peu marquée ou nulle et ensuite d'une élimination faible, voire absente, de l'organisme. Pour le mercure inorganique, l'efficacité de fixation est médiocre et pourrait être imputable à une faible absorption et à un métabolisme assez rapide au niveau du foie ainsi qu'à une excrétion rapide.

On a étudié la fixation par des poissons d'eau douce de sulfure mercurique provenant de sédiments (Gillespie et Scott, 1971). Bien que la fixation se produisant à partir de sédiments témoins (0,024 ug Hg kg⁻¹ de poids sec) était appréciable, des poissons exposés à des sédiments contenant 50 mg Hg kg⁻¹ de poids sec sous forme de sulfure mercurique ont accumulé des quantités encore plus élevées de mercure.

Il n'existe pas de données sur la fixation et la perte de mercure par des oiseaux et des mammifères marins.

Buffoni et al. (1982), puis Bernhard (1985) ont adopté une autre démarche. Ces auteurs ont utilisé un modèle relativement simple de chaîne alimentaire pélagique (eau de mer, plancton, sardine, thon), basé sur des données générales concernant le métabolisme du mercure (section 4.2) et les concentrations spécifiques de mercure dans des organismes marins de la Méditerranée et du détroit de Gibraltar. Comme on manque de données sur les concentrations de mercure en fonction de la taille dans le phytoplancton et le zooplancton naturels, les auteurs ont eu recours à un facteur de concentration pour les premiers niveaux trophiques (plancton). Il convient de remarquer que, dans ces conditions, la première partie du modèle est statique, et que seule la partie du modèle traitant de la fixation par les sardines et les thons est dynamique.

Comme on l'a vu à la section 3.5.5, les thons rouges capturés en Méditerranée occidentale peuvent être répartis en deux populations distinctes selon leurs concentrations de mercure: une population "mercure faible" et une population "mercure élevé". De même, les sardines (et d'autres poissons pélagiques) de Gibraltar et de la mer du Nord présentent des teneurs en mercure plus faibles que les mêmes espèces capturées en Méditerranée occidentale.

Sur la base des simulations qu'ils ont réalisées à l'aide de leur modèle, les auteurs ont pu expliquer les différences de teneurs en mercure observées dans les deux populations de thons, de quelle manière le Hg-T peut augmenter en fonction de la taille de l'organisme, et comment dans le même

temps le pourcentage de méthylmercure s'élève à la fois dans chaque espèce et selon le niveau de la chaîne alimentaire. En outre, le modèle indiquait qu'il n'est pas nécessaire de supposer que des organismes supérieurs sont capables de méthyler le mercure car les différences constatées dans la cinétique de fixation et de perte entre le méthylmercure et le mercure inorganique suffisent à expliquer le fort enrichissement en méthylmercure observé dans les spécimens plus âgés et dans les espèces situées aux niveaux trophiques supérieurs. En simulant différents taux de croissance dans les thons "mercure faible", les auteurs ont constaté qu'une réduction de 8 à 10 fois dans le taux de croissance pouvait entraîner des niveaux de mercure similaires à ceux obtenus dans les thons "mercure élevé". Bien qu'on ait signalé des taux de croissance variant de 10 à 20% pour des anchois de différentes parties de la Méditerranée, une telle réduction ne peut se produire dans la nature (Demir, 1965). Les données sur la croissance de thons de l'Atlantique et de la Méditerranée communiquées par Sella (1924), Rodriguez-Roda (1957), Tiews (1960), Scaccini (1965), Sara (1973) et Mather (1974) ne diffèrent pas significativement entre elles. Le modèle prédisait également que les concentrations de mercure dans les sardines dépendaient des concentrations de mercure dans l'eau de mer et, partant, que les concentrations de mercure dans l'eau de mer devraient être plus élevées (d'environ 5 fois) en Méditerranée (occidentale) que dans l'Atlantique ou que la quantité de mercure organique devrait être plus élevée en Méditerranée (occidentale) que dans l'Atlantique mais que cette différence ne doit pas être manifeste en raison de l'incertitude des données. Cette prédiction a été récemment critiquée par Aston et Fowler (1985), lesquels ont argué que la sardine ne constitue pas un aliment type du thon. Au cours d'un concours de pêche près de Monaco, les auteurs ont observé que tous les petits thons capturés avaient exclusivement des euphausides dans leurs estomacs. En outre, ils soutiennent que les teneurs en mercure de l'eau de la mer Méditerranée et de l'Atlantique sont les mêmes. Scaccini (1965), résumant la biologie de Thunnus thynnus, expose que les thons très petits se nourrissent de micro et de macro-plancton, et que les thons plus grands se nourrissent de nombreuses espèces pélagiques comme les sardines, les anchois, les scombridés, mais aussi de mollusques tels que les seiches, les calmars, et de crustacés. Dans le modèle, la sardine était retenue comme aliment type et par ce qu'il existe énormément de données concernant le mercure dans cette espèce. Comme tous les modèles, celui-ci appelle une vérification, mais elle a déjà eu lieu en partie grâce aux constatations de Capelli et al. (1986) (fig.19): ces auteurs ont établi que la répartition du mercure inorganique et du mercure organique dans Sarda sarda se produit de la manière prédite pour le thon. Une répartition similaire a récemment été observée pour la sardine (Cerrati et al., 1986). De plus, la partie statique du modèle, autrement dit les premiers niveaux trophiques, nécessite une modélisation dynamique puisque jusqu'à présent elle est basée sur des facteurs de concentration.

4.3 Cycles biogéochimiques

Les incertitudes entourant maintes concentrations de mercure et le manque de données sur les flux n'autorisent qu'une description qualitative générale des réservoirs et voies de pénétration (Zafiroopoulos, 1986). La répartition hétérogène du mercure au sein des formations géologiques de la terre entourant la Méditerranée ne semble guère propice pour tenter une description générale de l'ensemble de la Méditerranée. Il paraît plus pertinent d'évoquer le cycle biogéochimique sur un plan général et d'illustrer les voies de pénétration possibles d'après l'exemple d'une zone de la Méditerranée.

Pour le milieu marin, les cours d'eau et l'atmosphère constituent les sources les plus importantes de mercure. Le mercure atmosphérique provient du dégazage des terres et de la mer, et des émissions des volcans (section 3.2). Le dégazage au-dessus des gisements minéraux (anomalies géologiques mercurifères) devrait être beaucoup plus intense qu'au-dessus des terres présentant une concentration naturelle de base, et le dégazage au-dessus des terres s'est avéré plus marqué qu'au-dessus de l'océan. La grande majorité du mercure atmosphérique est Hg^0 . Le mercure soluble et particulaire représente environ 1% du mercure total, mais ces fractions correspondent aux flux les plus importants se produisant de l'atmosphère à la mer et à la terre par l'intermédiaire des dépôts secs et humides. Les formes de mercure anthropogènes doivent également contribuer à alimenter ces sources naturelles et, selon leur origine, elles contiennent éventuellement de petites quantités de mercure organique. On pense que le mercure organique est également libéré à partir de sources naturelles.

Le mercure naturellement présent dans le sol et les minéraux doit être solubilisé sous l'action des agents atmosphériques par des processus abiotiques et biotiques, puis transporté par les cours d'eau et le ruissellement terrestre jusque dans la mer. La plupart du mercure organique et inorganique est lié à des matières dissoutes organiques ou associé à des particules (soit sous forme de matières en suspension soit dans les sédiments de charriage). Les fortes concentrations relevées dans les sédiments des cours d'eau drainant les zones mercurifères et les teneurs en mercure supérieures au niveau naturel dans les sédiments des zones côtières voisines illustrent cette voie de transport. Dans les estuaires, le mercure est en partie mobilisé à partir des matières particulaires. Les particules plus grosses contenant du mercure déposent près de l'embouchure du cours d'eau, alors que les particules plus légères sont véhiculées au-delà, dans la mer. Dans le même temps, le mercure inorganique et le mercure organique produits par voie biotique et abiotique dans le système hydrographique et qui sont liés à des matières dissoutes organiques seront libérés dans l'eau de mer et fixés par des organismes marins, autotrophes principalement. Ces organismes autotrophes transmettront alors les deux formes de mercure - organique et inorganique - le long de la chaîne alimentaire. Au cours de ce passage le long de la chaîne alimentaire, les diverses efficacités de fixation et demi-vies de libération du mercure organique et inorganique enrichissent le premier (méthylmercure) par rapport au second (sections 3.5.5 et 4.2), aboutissant à des concentrations plus fortes tant de mercure total que de mercure organique dans les spécimens plus âgés et dans les espèces occupant les niveaux trophiques supérieurs (sections 3.5.5, 3.5.6 et 3.5.7). Durant la croissance d'un organisme, le mercure s'accroît jusqu'à une certaine quantité relative. A ce moment, fixation et libération atteignent un équilibre dynamique auquel la concentration de mercure inorganique reste à peu près constante et l'augmentation de $Hg-T$ sera entièrement due à celle du méthylmercure. Des matières fécales et des organismes morts tombent le long de la colonne d'eau, puis, après un recyclage partiel à travers divers organismes et bactéries se nourrissant de détritits, ils atteignent les sédiments du fond. Là, le mercure associé à des particules organiques et inorganiques et contenu dans des organismes va opérer un cycle à travers la faune benthique pour être finalement déposé et adsorbé sur les sédiments.

Dans les sédiments, un processus complexe médiaté par des microorganismes transforme le mercure inorganique en monométhylmercure et diméthylmercure (section 4.1). On pense que ces deux dernières formes produites dans les sédiments sont libérées dans l'eau de mer puis fixées par les biotes. On ignore à l'heure actuelle si un processus abiotique survenant dans les sédiments ou dans la colonne d'eau pourrait également produire des formes de mercure organique. Le diméthylmercure, volatile, passe à travers la colonne d'eau dans l'atmosphère où il est décomposé par la lumière solaire.

Baldi (1986) a proposé le schéma d'un tel cycle biogéochimique pour la mer Tyrrhénienne, assorti d'indications sur les teneurs en mercure des divers compartiments (fig.46).

Jusqu'ici, les données disponibles ne nous permettent pas d'être plus précis au sujet des cycles biogéochimiques en Méditerranée.

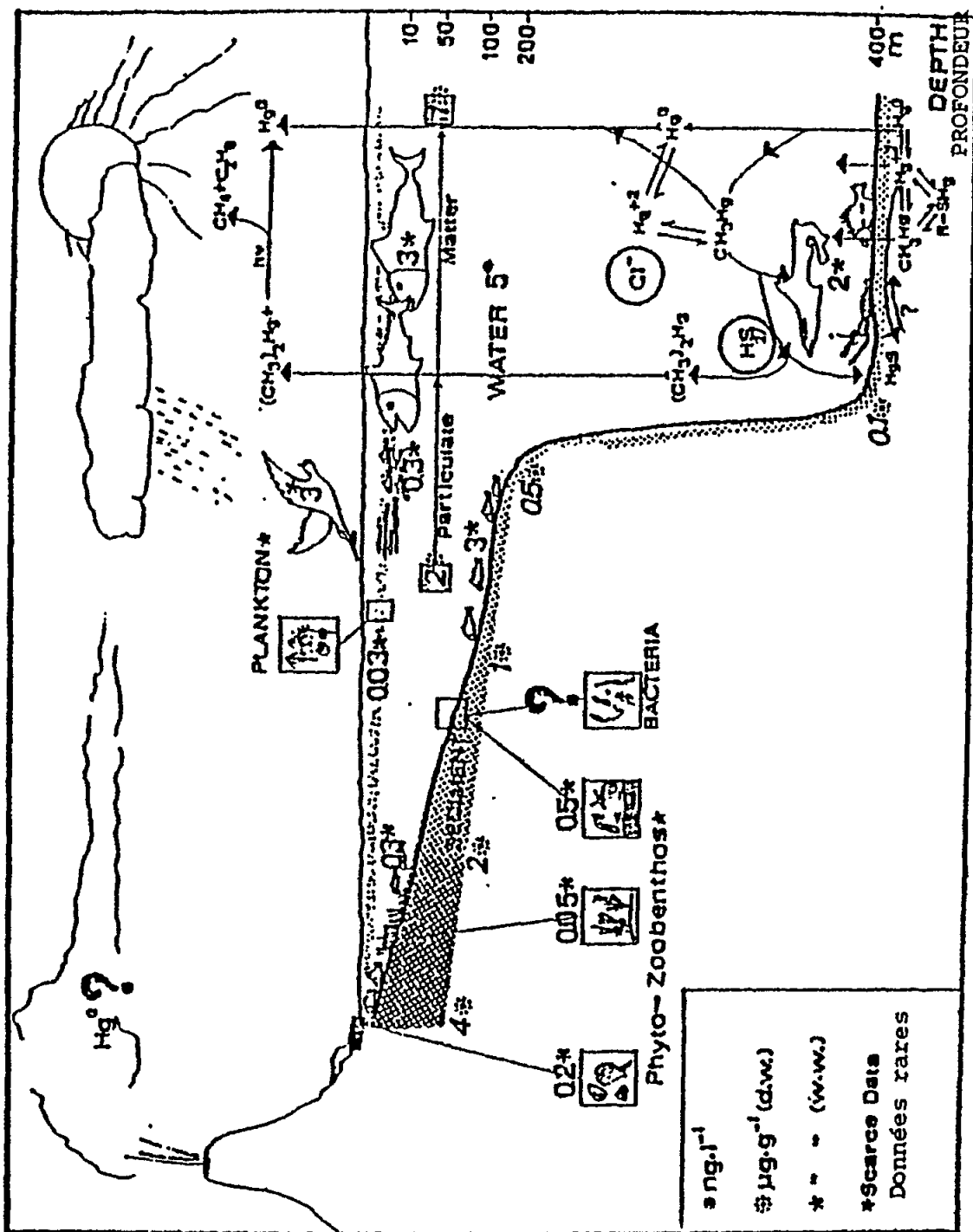


Figure 46. Le cycle biogéochimique du mercure (Baldi, 1986).

5. Effets des formes de mercure inorganique et organique sur les organismes et les écosystèmes marins

Si l'on se place sur le plan de la gestion des pêches, les effets des polluants sur les organismes marins et leur habitat doivent permettre un niveau acceptable de productivité. Sur le plan de la protection de l'environnement, des altérations graves du milieu marin ne peuvent être admises. Ce n'est pas seulement la survie des organismes importants mais le maintien de populations réellement viables qui s'imposent, et ces deux conditions ne peuvent être assurées que si une reproduction fructueuse s'accomplit (Perkins, 1979). En d'autres termes, pour évaluer les effets de polluants, il convient de recueillir des informations non seulement sur les organismes adultes mais aussi sur la reproduction, les taux de développement et de croissance. De nombreux effets biologiques dus à la pollution peuvent ne pas se manifester lors des épreuves biologiques de toxicité aiguë à court terme, car ces effets sont lents à se produire ou à engendrer un état d'épuisement général qui entrave certaines des fonctions vitales normales de l'organisme au lieu de le tuer directement au cours d'une brève exposition. Le fait que des organismes ayant survécu à l'exposition à court terme meurent après avoir été transférés dans une eau propre non toxique indique que les expositions à court terme ne permettent pas toujours d'évaluer la qualité de l'eau. Une exposition prolongée à des concentrations subléthales est nécessaire pour estimer le rendement de la reproduction, le taux de croissance, les altérations de la longévité, les adaptations aux perturbations du milieu, les habitudes alimentaires, les moeurs migratoires, les altérations des fonctions physiologiques et biochimiques, la prédisposition aux maladies, etc. (Water Quality Criteria, "Critères de la qualité de l'eau", 1972; Perkins, 1979). La pratique consistant à utiliser des expositions brèves aiguës (épreuve de la DL50) pour estimer les effets à long terme en recourant à un facteur d'application est également sujette à caution. En outre, lors des épreuves de la DL50, l'organisme n'est exposé que par une seule voie d'entrée, à savoir la voie directe à partir de l'eau, et les effets des polluants se produisant par l'alimentation de l'organisme sont totalement négligés. Cependant, même si des données pertinentes sont disponibles sur les réactions d'une espèce aux polluants au cours d'un cycle vital, les effets de ces polluants sur les écosystèmes ne peuvent être aisément prévus. Les changements se produisant naturellement dans les écosystèmes ne sont pas suffisamment élucidés pour permettre de distinguer entre ces changements et les effets imputables à des polluants déterminés. C'est seulement dans certaines conditions que l'on parvient à identifier les altérations des écosystèmes naturels qui sont dues à des polluants déterminés. Dans de vastes écosystèmes clos, les effets observés peuvent aider à appréhender l'action éventuelle des polluants, mais jusqu'à présent ce type d'étude s'est limité aux milieux pélagiques. A l'heure actuelle, il ne semble pas que l'on dispose de données suffisantes pour évaluer le risque général entraîné par le mercure pour les biotes et les écosystèmes marins.

Les observations dont il a été fait état à la section 4.2 montrent que la fixation de mercure par les organismes marins dépend à la fois des espèces chimiques de mercure et de la voie d'entrée dans l'organisme. Les organismes qui appartiennent au premier niveau trophique, comme les algues et les plantes aquatiques, fixent directement le mercure organique et inorganique à partir de l'eau environnante. Etant donné que le premier niveau trophique entraîne un enrichissement en mercure selon un facteur de concentration d'environ 5000 par rapport à la concentration dans l'eau de mer, la fixation aux niveaux trophiques supérieurs devrait se produire avant tout par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire. Le méthylmercure est un polluant accumulatif doué d'une efficacité de fixation voisine de 100% et de délais très longs de rétention

(sa demi-vie se compte en années), alors que l'efficacité de fixation du mercure inorganique est inférieure à 10% et sa demi-vie de l'ordre de dizaines de jours. Cela signifie que les organismes plus âgés contiennent davantage de mercure que de méthylmercure. Comme les organismes appartenant aux niveaux trophiques supérieurs se nourrissent de plus grands poissons que les organismes appartenant aux niveaux trophiques inférieurs, la répartition entre mercure inorganique et méthylmercure dans les tissus des prédateurs va se modifier en faveur du second, conférant ainsi une importance croissante à la fixation de méthylmercure à travers la chaîne alimentaire aux niveaux supérieurs de celle-ci.

Les données sur les effets chroniques et subléthaux du mercure chez les espèces méditerranéennes sont restreintes, aussi envisagera-t-on également les données provenant d'autres régions.

5.1 Phytoplancton et zooplancton

Davies (1978) a examiné les effets des "métaux lourds" sur les organismes phyto et zooplanctoniques. Malheureusement, dans la majorité des cas, les concentrations effectives ne sont pas connues étant donné que l'on n'a pas mesuré la concentration résultante ni pris en compte les substances chélatrices dans les milieux de culture. Si les organismes phytoplanctoniques sont étudiés dans les cultures d'expériences de charge, la concentration effective de mercure dans l'eau de mer est très notablement réduite lors des premiers jours et la plupart du mercure est fixé sur les algues (Smith, 1983). Ultérieurement, pendant la croissance, la population cellulaire croît en nombre et, partant, la concentration de mercure par cellule diminue rapidement, réduisant ainsi la concentration d'exposition interne et externe. En l'absence d'agents chélateurs, les concentrations nominales effectives les plus faibles enregistrées variaient de 0,02 à 0,35 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$. La tolérance plus marquée est due à une diminution de la fixation du mercure (Davies, 1976). Mais apparemment, des souches différentes de la même espèce présentent aussi des tolérances variables. Dunaliella tertiolecta étudié par Davies (1976) était 1000 fois moins sensible que la même espèce examinée par Sick et Windom (1975). Une comparaison des effets respectifs de HgCl_2 et du méthylmercure a mis en évidence qu'une inhibition de la fixation de C-14 par des populations phytoplanctoniques naturelles commençait à moins de 0,1 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ pour MeHg et à 1 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ pour HgCl_2 (Knauer et Martin, 1972) A titre comparatif, Holderness et al. (1975) ont observé que la croissance de l'algue verte d'eau douce (Coelastrum microporum) n'était pas inhibée à des concentrations de 0,8 $\mu\text{g MeHg l}^{-1}$. L'inhibition ne débutait qu'à 3 $\mu\text{g MeHg l}^{-1}$. Dans des organismes zooplanctoniques, une concentration de 2 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$ a entraîné une diminution de la production de grains fécaux au cours des deux premiers jours, mais non les jours suivants (Reeve et al., 1977) probablement du fait que la concentration effective de mercure avait diminué dans l'intervalle.

5.2 Macrophytes

Des fucacées (algues marines) exposées dans un système à circuit d'eau continue à des concentrations de mercure variant de 0,9 à 1250 $\mu\text{g Hg}$ (sous forme de HgCl_2) l^{-1} ont permis de constater qu'aux concentrations minimales aucun effet sur la croissance des apex végétants ne pouvait être décelé. A des concentrations supérieures à environ 10 $\mu\text{g Hg l}^{-1}$, on relevait une légère réduction de la croissance par rapport à des témoins (Stroemgren, 1980).

5.3 Bactéries

On possède fort peu de données concernant la toxicité des composés mercuriels sur les bactéries du milieu marin. Jonas et al. (1984) ont observé que des populations naturelles de la baie de Chesapeake présentaient une inhibition de 40 à 60% de leur croissance à une concentration de 1 ug Hg inorganique l⁻¹. Ils ont enregistré une inhibition analogue avec 1 ug MeHg l⁻¹. Des effets toxiques du méthylmercure se sont manifestés dès 0,1 ug Hg l⁻¹. Malheureusement, les auteurs n'ont pas testé de faibles concentrations de mercure inorganique, si bien que le début de l'inhibition par le mercure inorganique n'a pu être précisé. Ces données semblent indiquer que le mercure organique ou inorganique possède la même toxicité pour les bactéries du milieu marin. Pan-Hou et Imura (1981) ont relevé des différences dans les concentrations minimales d'inhibition de HgCl₂ et CH₃HgCl sur des souches pures de bactéries isolées de l'intestin de thon albicores. Sur les 14 souches étudiées, 9 présentaient des effets aux concentrations inférieures: 800 à 1600 ug CH₃HgCl et 4000 à 8000 ug HgCl₂ l⁻¹. Cinq souches étaient plus résistantes et ne présentaient des effets qu'à des concentrations de 6400 à 12800 ug CH₃HgCl l⁻¹ et de 16000 à 32000 ug HgCl₂ l⁻¹. On comprend mal pourquoi les souches examinées par Pan-Hou et Imura (1981) étaient plus résistantes que les populations naturelles étudiées par Jonas et al. (1984). Il se pourrait que les souches de Pan-Hou et Imura, provenaient d'un autre chercheur qui les avait isolées sur un milieu sélectif pour les souches Hg-résistantes.

5.4 Crustacés

La CL₅₀ à 48 h pour les zoés récemment écloses de Palaemonetes vulgaris (crevettes) s'établissait à 10 ug HgCl₂ l⁻¹ pour les larves non nourries et à 15 ug HgCl₂ pour les larves nourries avec Artemia salina. On n'a pas décelé d'effets après une exposition de 48 h à 5 ug HgCl₂ l⁻¹ pour des larves nourries et à 3 ug HgCl₂ l⁻¹ pour des larves non nourries. Après avoir transféré des larves dans de l'eau de mer propre après une exposition de 48 h afin d'étudier les effets retardés, on a constaté qu'aucune des larves exposées à 32 ug HgCl₂ l⁻¹ ne survivait au-delà d'une journée, ce qui démontrait la portée restreinte des épreuves biologiques de toxicité à court terme. Une exposition de 48 h à 10 et 18 ug HgCl₂ a entraîné un retard marqué de la première mue et occasionné des déformations. La croissance de spécimens jeunes de Penaeus indicus a été significativement réduite à une concentration de 6 ug Hg l⁻¹ (McClurg, 1984).

Vernberg et Vernberg (1972), De Coursey et Vernberg (1972) ont établi que des adultes U. pugilator (crabe enragé) pouvaient survivre pendant plusieurs mois dans de l'eau de mer contenant 180 ug Hg l⁻¹, alors que toutes les zoés de stade I mouraient au bout de 48 heures seulement quand elles étaient exposées à la même concentration. Dans les trois espèces de crabe enragé, 100 ug MeHg l⁻¹ n'ont pas eu d'effets sur la régénération des membres et la mue (Weis, 1977). Toutefois, cette concentration a provoqué une inhibition de la mélanogenèse chez U. thayeri, une inhibition partielle chez U. pugilator mais aucune inhibition chez U. rapax. Une concentration de 500 ug MeHg l⁻¹ inhibait le plus U. rapax et le moins U. rapax. Le mercure inorganique inhibait la régénération des membres à 1000 ug Hg l⁻¹, mais n'avait pas d'effet à 100 ug Hg l⁻¹. Une exposition préalable de U. pugilator à 60 et 100 ug MeHg l⁻¹ ne réduisait pas les effets inhibiteurs provoqués ensuite par 500 ug MeHg l⁻¹, bien qu'on ait pu observer des différences dans les effets inhibiteurs quand on a comparé les populations provenant de trois sites: non pollué, légèrement pollué et pollué en

permanence. L'effet inhibiteur était moins marqué parmi la population provenant du site pollué en permanence (Callaghan et Weis, 1983). On pourrait en déduire que le mercure ne provoque pas la formation de méthionine mais que celle-ci est induite par d'autres polluants. Green et al. (1976) ont obtenu des résultats semblables et ont constaté que l'exposition préalable de crevettes à l'état post-larvaire (Penaeus setiferus) à 0,1 et 0,5 ug Hg l⁻¹ pendant 59 jours n'avait pas augmenté la valeur de la CL₅₀ à 96 h obtenue avec des crevettes non exposées. L'exposition prolongée de la crevette à 0,5 et 1 ug Hg l⁻¹ n'a pas eu d'incidences sur la fréquence respiratoire, le taux de croissance et la fréquence de mue. Des concentrations supérieures n'ont pas été étudiées.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un organisme marin, le bouquet des marais, exposé pendant un cycle vital complet à du mercure inorganique et du méthylmercure dans l'eau, peut fournir certaines indications valables pour les organismes purement marins. A des concentrations de 10 ug HgCl₂ et de 5 ug MeHg, on a enregistré une réduction significative de la longévité chez l'adulte (Cunningham et Grosch, 1978). La survie de nauplius issus de parents traités n'a pas été réduite à 10 ug HgCl₂ l⁻¹, mais elle l'était à 1 ug MeHg l⁻¹. Des couples exposés à 10 ug HgCl₂ l⁻¹ n'ont présenté qu'une légère réduction du rendement des couvées, alors que des couples exposés à 5 ug MeHg l⁻¹ et à des concentrations supérieures n'ont produit aucun nauplius.

5.5 Mollusques

Très rares sont les données sur les mollusques. La CL₅₀ à 7 j pour des moules (M. edulis) est de 150 ug Hg l⁻¹ (Martin et al., 1975). La croissance de la coquille est réduite de 50% après une exposition à seulement 0,3 ug Hg l⁻¹ (Stromgren, 1982). A des concentrations supérieures à 1,6 ug Hg l⁻¹, la croissance s'est interrompue au bout de 3 jours.

5.6 Poissons

Le choquemort (Fundulus heteroclitus), du fait qu'il est facile à cultiver, a servi à plusieurs études sur la toxicité du mercure inorganique et du méthylmercure. Sharp et Neff (1985) ont exposé des embryons de F. heteroclitus, à différents délais après l'éclosion, à des concentrations variables (0 à 100 ug Hg l⁻¹) de HgCl₂ et de méthylmercure. Comparant les données de la mortalité et d'un développement anormal au bout de 4 jours, ils ont constaté que les embryons exposés aussitôt après la fécondation étaient plus sensibles à la fois à HgCl₂ et à MeHg que les embryons plus âgés (jusqu'à 5 jours). D'une façon générale, le méthylmercure s'avérait plus toxique, mais sa toxicité par rapport à HgCl₂ variait énormément: elle passait d'une valeur moitié moindre à une valeur dix fois plus élevée par comparaison avec la toxicité du méthylmercure. Des embryons de choquemort Fundulus heteroclitus provenant d'un site pollué et d'un site non pollué, exposés pendant une semaine à 30 ug MeHg l⁻¹, ont présenté une malformation d'un degré différent. Les embryons provenant du site pollué ne présentaient pratiquement pas d'anomalies alors que ceux du site non pollué étaient atteints de toute une gamme de malformations, depuis des états bénins à des états sévèrement atteints (Weis et al., 1981). De plus, quand ils ont été exposés à 50 ug MeHg l⁻¹, 55% des embryons du site pollué n'ont pas présenté de malformations, alors que les embryons du site non pollué en avaient de très prononcées. A titre comparatif, la CL₅₀ à 96 h du mercure inorganique pour F. heteroclitus adulte varie de 230 à 2010 ug Hg l⁻¹, soit une valeur 8 à 70 fois supérieure à la dose tératogène pour cette espèce (Jackim et al., 1970; Klaunig et al., 1975), et la DL₅₀ à 96 h de MeHg pour F. heteroclitus est

de 5320 ug MeHg l⁻¹ (Weis et al., 1985). Mais quand des adultes Fundulus heteroclitus étaient maintenus dans 5 ug MeHg l⁻¹ seulement, ils ne parvenaient pas à produire de couvées d'oeufs supplémentaires (Weis et al., 1985).

Weis et al. (1982) ont cherché à vérifier si le traitement préalable d'embryons et d'adultes de F. heteroclitus par le méthylmercure était capable d'accroître leur tolérance à une exposition ultérieure. Ils ont observé que des embryons de F. heteroclitus provenant d'un site non pollué présentaient davantage de malformations après une exposition au méthylmercure qu'après une exposition à HgCl₂. Mais s'agissant d'un site pollué, on enregistrait une tolérance plus faible à HgCl₂ qu'au méthylmercure. Dans certains lots d'oeufs non fécondés, on a décelé de la métalloergothionéine, mais à des concentrations très basses, vraisemblablement trop basses pour retentir sur la toxicité. Après avoir exposé des poissons adultes à un traitement préalable par 10 ug de méthylmercure, les nageoires caudales ont été régénérées plus lentement que chez les témoins après une nouvelle exposition à une concentration de 10 à 50 ug MeHg l⁻¹. Cette incapacité à développer un mécanisme protecteur est corroborée par une observation d'après laquelle, chez des embryons exposés à du méthylmercure, le niveau de la métalloergothionéine n'a pas augmenté plus que chez les témoins (Weis, 1984). Ainsi, il apparaît que la tolérance acquise plus marquée des embryons provenant d'un site pollué doit avoir été induite par des oligo-éléments autres que le mercure. Weis (1984) a observé que des oeufs n'avaient que très peu de métalloergothionéine mais que des embryons non traités de couvées présentant une tolérance avaient deux fois plus de métalloergothionéine que des couvées dénuées de tolérance au moment de l'éclosion, ce qui autorise à penser que la métalloergothionéine serait produite au cours du développement embryonnaire. Le traitement d'embryons par Hg⁺⁺ ou par MeHg n'a permis de déceler aucune trace de métalloergothionéine.

Il convient de mentionner ici une expérience réalisée sur un poisson d'eau douce car elle s'est poursuivie sur plusieurs générations. L'exposition de trois générations de saumon de fontaine au méthylmercure dans l'eau douce seulement (la nourriture n'était pas contaminée) a permis de constater que des concentrations de méthylmercure de 0,3 ug l⁻¹ ou plus faibles n'avaient eu aucun effet sur l'ensemble de ces trois générations. Les concentrations toxiques maximales admissibles se situaient entre 0,93 et 0,3 ug Hg (sous forme de MeHg) l⁻¹ (dureté: 45 mg l⁻¹; pH: 7,5). D'autre part, la CL₅₀ moyenne à 96 h pour des spécimens âgés de 20 semaines et d'un an était de 75 ug Hg (sous forme de MeHg) l⁻¹. Cela aboutirait à l'application d'un facteur compris entre 0,004 et 0,013. Le contrôle suivi des études de toxicité a montré que les facteurs de concentration (FC) entre l'eau et les tissus variaient de 1000 à 10000, le FC maximum se situant entre 7000 et 63000. Le sang, la rate et le rein avaient les niveaux les plus élevés de mercure, suivis par le foie, les ouies, le cerveau, les gonades et le muscle. 90 à 95% de la charge totale en méthylmercure de l'organisme était située dans le muscle. La concentration musculaire moyenne dans les saumons de fontaine mourant après une exposition à 2930 ngHg (MeHg) l⁻¹ s'établissait à 23,5 mg Hg kg⁻¹ de poids frais, alors que dans la deuxième génération mourant après une exposition à 930 ng Hg l⁻¹ elle s'établissait à 9,5 mg Hg kg⁻¹ de poids frais. Quand on reliait la toxicité aux concentrations de mercure dans les tissus organiques, on constatait que des niveaux de 2,7 mg Hg kg⁻¹ de poids frais n'avaient pas d'effets, mais qu'à 5-7 mg Hg kg⁻¹ de poids frais des effets pouvaient être décelés. On n'a observé aucune élimination appréciable de mercure au bout de 12 à 16 semaines.

5.7 Mammifères marins

Chez deux phoques auxquels on a administré une dose orale quotidienne de 250 ug MeHg kg⁻¹ de poids corporel, on n'a pas enregistré de valeurs anormales dans le sang mais une réduction de l'activité et du poids. Deux autres phoques ayant reçu une dose quotidienne de 25 mg MeHg kg⁻¹ de poids corporel sont morts respectivement au bout de 20 et 26 jours d'exposition après avoir présenté des symptômes graves d'intoxication (Ronald et al., 1977).

5.8 Ecosystèmes pélagiques clos

L'adjonction par impulsions de 5 ug Hg l⁻¹ à de grands conteneurs en plastique (1,5 m³ et 15 m³) a permis de constater que la concentration de mercure diminuait rapidement dans la masse d'eau et inhibait le taux d'assimilation relative du carbone dans le sac lorsqu'on n'ajoutait aucun nutriment pendant toute la durée de l'expérience (15 jours) (Kniper et al., 1983). Dans les enceintes enrichies en nutriments, la croissance du phytoplancton a été inhibée par des concentrations supérieures à 2-2,5 ug Hg l⁻¹ dans la masse d'eau. D'autres auteurs ont fait part d'observations analogues (par ex., Grice et Menzel, 1978). Des adjonctions par impulsions de 5 ug Hg l⁻¹ ont entraîné une baisse de la capacité de production du phytoplancton pendant 12 jours, ont retenti sur la répartition des espèces phytoplanctoniques et mesozooplanctoniques et ont réduit le nombre des nauplius copépodes pendant 34 jours. Des copépodes (Pseudocalanus) prélevés de l'enceinte ne sont pas parvenus à effectuer leur mue avant que la teneur en mercure de l'enceinte ne soit tombée en dessous de 2 ug Hg l⁻¹. En revanche, des adjonctions par impulsions de 1 ug Hg l⁻¹ n'ont eu aucun effet décelable. En étudiant la biochimie et la toxicité du mercure dans un écosystème expérimental placé sous conditions contrôlées, Wallace et al. (1983) ont constaté que l'importante affinité du mercure pour les matières organiques présentes dans le système constituait le principal paramètre qui régissait la répartition des formes physicochimiques de mercure. Quatre-vingt dix pour cent du mercure était présent sous des formes particulières, colloïdales ou dissoutes de poids moléculaire élevé et n'était donc pas biodisponible. De fait, quand ces fractions de matière organique ont été ôtées de l'eau de mer par ultrafiltration, les épreuves biologiques ont permis d'établir que 1 ug Hg l⁻¹ était toxique pour des populations phytoplanctoniques naturelles.

6. Exposition humaine

6.1. Propriétés toxicocinétiques et doses occasionnant des effets sur la santé

Le méthylmercure ingéré ou lié aux protéines est presque complètement absorbé (95-100%) au niveau intestinal. Il diffuse rapidement dans les tissus de l'organisme, cette phase de diffusion étant achevée en un délai approximatif de 3 à 4 jours (Clarkson et al., 1984). L'expérimentation animale indique que la répartition du mercure entre les divers tissus après administration de méthylmercure est plus uniforme qu'après administration de sels mercuriels inorganiques. Le méthylmercure franchit la barrière hémato-encéphalique pour atteindre le système nerveux central et la barrière placentaire pour atteindre le fœtus (Berlin, 1963). Environ 10% du méthylmercure ingéré aboutit au cerveau et 7% dans le sang. A titre empirique, chez une personne de 70 kg, un litre de sang contient environ 1.0% de la charge corporelle de méthylmercure. Le rapport concentration céphalique/concentration sanguine chez l'homme est d'environ 5/1 (Clarkson, et al. 1984). Il existe également un rapport relativement constant entre les concentrations dans le sang et les concentrations dans les cheveux, si bien que ces derniers constituent un indicateur commode des niveaux de l'organisme. La teneur en mercure des cheveux au voisinage du cuir chevelu est 200 à 300 fois plus élevée que la teneur du sang. Une analyse par segments du mercure contenu dans les cheveux peut servir à évaluer les taux sanguins (et la charge corporelle) aux différents moments où les segments de cheveu se sont constitués (Bakir et al., 1973).

Après ingestion expérimentale de méthylmercure par l'homme, deux phases d'épuration sanguine ont été identifiées, avec une première demi-vie d'environ 8 heures correspondant à la diffusion aux tissus, et avec une deuxième demi-vie d'environ 50 jours correspondant à l'élimination par l'organisme (Miettinen, 1973; Kershaw et al., 1980). D'autres études ont confirmé la lenteur de l'élément "demi-vie" dans le sang et celle-ci dans l'ensemble de l'organisme a été estimée à 70 jours (OMS, 1976). Les données calculées à partir des études expérimentales menées chez l'homme indiquent que le taux sanguin est proportionnel à l'ingestion à long terme lorsque celle-ci se situe dans une gamme non toxique.

Environ 80% de l'élimination du mercure total chez l'homme se produit par les fèces. Il existe une sécrétion considérable de mercure s'effectuant jusqu'à l'intestin par voie biliaire, et une quantité importante de ce mercure est réabsorbée, créant ainsi un système entéro-hépatique (Bakir et al., 1973). L'excrétion totale quotidienne par voie urinaire et fécale représente environ 1% de la charge de l'organisme (Clarkson et al., 1984). Pratiquement l'ensemble du mercure excrété l'est sous forme de mercure inorganique, même après exposition au méthylmercure. On sait que la microflore intestinale est capable de déméthyle le méthylmercure. On a également vérifié qu'une déméthylation se produit au niveau des tissus de l'organisme, car du mercure inorganique est sécrété par voie biliaire après exposition au méthylmercure mais le site de cette déméthylation demeure ignoré.

Les effets toxiques du méthylmercure se manifestent avant tout par des altérations de la partie sensorielle du système nerveux. Selon l'OMS (1976), on estime que 5% d'une population adulte présente des symptômes patents quand la concentration sanguine de mercure total se situe entre 0,2 et 0,5 mg l⁻¹, ce qui correspond à 50-125 mg Hg kg⁻¹ de cheveux ou à un apport quotidien prolongé de 3-7 ug Hg kg⁻¹ de poids corporel sous forme de méthylmercure. Le fœtus et les enfants en bas âge sont plus sensibles que les adultes aux effets toxiques du méthylmercure. Des études récentes portant sur la toxicité du méthylmercure ont confirmé ces conclusions (par ex., OMS, 1980).

Le signe et symptôme clinique le plus précoce de l'intoxication par le méthylmercure consiste en une sensation anormale ou engourdissement (paresthésie) des mains et des pieds, ainsi qu'autour de la bouche. Une exposition accrue peut aboutir à un manque de coordination des mouvements (ataxie), à un rétrécissement du champ visuel, un trouble de l'élocution et un déficit de l'audition. Dans les cas plus graves d'intoxication, le patient peut présenter une cécité, une surdité, des spasmes musculaires involontaires, une paralysie et une débilité physique et mentale généralisée (OMS, 1976). En Iraq, en 1971/72, de nombreux patients sont décédés après avoir mangé du pain préparé à partir de blé et d'autres céréales qui avaient été traités par des fongicides à base de mercure organique (OMS, 1976). Le système nerveux subit des lésions irréversibles sous l'effet du méthylmercure, mais on peut assister à une certaine amélioration clinique du fait que la fonction de neurones détruits est assumée par d'autres et que les neurones légèrement lésés régénèrent (Clarkson et al., 1984). D'autre part, quand l'exposition est brève, il peut s'écouler une période de latence entre la fin de l'exposition et la survenue de l'intoxication car l'accumulation du méthylmercure et la manifestation des lésions neurologiques réclament un certain temps (Magos et al., 1978).

L'exposition au méthylmercure dans la prime enfance et avant la naissance (à travers le placenta d'une mère exposée) entraîne également des lésions du système nerveux central. Lors des cas graves de Minamata (Tsybaki et Irukayama, 1977), les enfants présentaient une infirmité motrice cérébrale et certains d'entre eux sont décédés. D'autres auteurs ont signalé des altérations de la structure encéphalique (Choi et al., 1978), une taille du cerveau inférieure à la normale, de la cécité et des troubles moteurs graves (Gerstner et Huff, 1977) après exposition intra-utérine. A Minamata, on a trouvé une concentration de mercure plus élevée dans les cordons ombilicaux des enfants atteints d'arriération mentale que dans ceux des enfants témoins (Harada et al., 1977).

Dans l'intoxication collective de l'Iraq, on a eu affaire à des symptômes moins graves de lésion cérébrale. Marsh et al. (1980) ont constaté une augmentation importante de l'apparition de l'arriération mentale, des signes neurologiques et des accès d'épilepsie chez des enfants qui avaient été exposés avant leur naissance.

Hormis ces effets au niveau du système nerveux, le méthylmercure n'entraîne pas d'autres effets connus qui présenteraient un intérêt pour la chaîne alimentaire marine.

En expérimentation animale et dans les cultures cellulaires, le sélénium et la vitamine E peuvent retarder l'apparition de l'intoxication par le méthylmercure, mais on sait mal encore si ces deux agents peuvent contrecarrer les effets toxiques du méthylmercure chez l'homme (pour plus de détails, voir: GESAMP, 1987).

6.2 Profils de consommation des produits de la mer

Les préférences alimentaires, les prix et la disponibilité influent grandement sur les profils de consommation des produits de la mer. D'une manière générale, dans les zones côtières, les produits de la mer sont plus disponibles que dans l'intérieur, notamment dans les pays moins développés. Certains secteurs de la population comme les pêcheurs, les marchands de poisson et leurs familles ont un accès plus aisé aux produits de la mer que le reste de la population. De plus, les personnes suivant un régime sont susceptibles de consommer de préférence du poisson et des coquillages. Il n'a pas été réalisé d'études générales sur la consommation de produits de la mer

dans les pays méditerranéens. Les moyennes et pourcentages par nation de produits de la mer d'origine méditerranéenne peuvent être estimés d'après les données d'approvisionnement en produits de la mer (quantités débarquées, exportation et importation) (tableau XXXIX), mais ces données ne conviennent pas pour une estimation du risque de l'ingestion de mercure par les produits de la mer puisque ces moyennes reposent sur les approvisionnements (la consommation étant estimée à 50% de chaque approvisionnement), et les moyennes estimées ne fournissent pas d'indication sur les différences de consommation entre les groupes de population. L'enquête de consommation alimentaire réalisée sur trois groupes d'âge différent dans neuf régions des Etats-Unis révèle à quel point ces chiffres peuvent induire en erreur (Rupp *et al.*, 1980). Par exemple, en Nouvelle-Angleterre, la consommation moyenne de poisson de mer était de 4,55 kg an⁻¹ pour les adultes, alors que le centile était seulement de 3,46 kg de poisson de mer par an⁻¹. Autrement dit, 50% de la population ne consommait seulement que 3,46 kg, alors que la moyenne était supérieure d'environ un kg par an. Le centile 90% était de 9,85 kg an⁻¹ et le centile 99% de 20,27 kg an⁻¹. En d'autres termes, 10% des habitants de Nouvelle-Angleterre consommaient plus de 2,2 fois la moyenne et 1% consommaient plus de 4,5 fois la moyenne. La consommation maximale s'établissait à 29,76 kg de poisson de mer an⁻¹, soit 6,5 fois la moyenne. S'agissant de la consommation de poisson d'eau douce, le profil de consommation était encore plus asymétrique. La consommation moyenne était de 0,11 kg an⁻¹, les centiles 50% et 90% étaient tous les deux nuls, mais le centile 99% était de 2,44 kg an⁻¹. Il s'ensuit donc que plus de 90% des habitants de Nouvelle-Angleterre ne consommaient pas du tout de poisson d'eau douce. Un pour cent de la population consommait au moins 22 fois la moyenne et la consommation maximale (8,2 kg an⁻¹) était 74,5 fois supérieure à la moyenne.

Malheureusement, on ne dispose pas de données similaires pour la Méditerranée et les estimations des moyennes nationales n'ont qu'une portée restreinte pour évaluer l'ingestion de produits de la mer. On peut également se livrer à quelques observations d'un caractère plus général. Dans les pays méditerranéens où prédominent des traditions chrétiennes, nombreux sont les habitants qui consomment des produits de la mer le vendredi, autrement dit une fois par semaine. En été, un grand nombre de vacanciers choisissent de se rendre au bord de la mer et ils ont donc davantage l'occasion de manger des produits frais de la mer qu'à leur lieu habituel de résidence à l'intérieur du pays. Ces produits ont toute chance de provenir de la Méditerranée et ils contiennent donc une quantité plus importante de mercure que le poisson surgelé disponible sur les marchés intérieurs et qui, dans maints pays, est importé de zones de pêche hors-Méditerranée (voir le tableau XXXIX) et renferme ainsi moins de mercure que les produits locaux du littoral. Ces scénarios qualitatifs semblent indiquer qu'un vaste secteur de la population prend au moins un repas à base de produits de mer par semaine, avec un regain de fréquence pendant l'été, et, compte non tenu des consommateurs exceptionnels, ne prend pas plus de deux repas de ce genre par semaine sur une base à long terme.

Autrement dit, il convient de centrer l'attention sur l'identification des groupes critiques qui consomment une quantité importante de produits de la mer. Mais on se heurte sur ce point aussi à des problèmes. L'individu qui est le plus gros consommateur de produits de la mer n'est pas forcément le plus exposé puisque l'ingestion de mercure dépend des concentrations de cette substance dans le poisson et les coquillages qui sont consommés. C'est ce qu'a bien mis en évidence l'Australian Working Group (1980). Comme il ressort du tableau XL, les personnes ne mangeant que la moitié de la quantité correspondant au plus gros consommateur ingéraient, selon les calculs, trois

Tableau XXXIX

Estimation de la consommation nationale moyenne de poisson et produits de la pêche pour les années 1979-1981 dans les pays méditerranéens et certains autres pays

Consommation hebdomadaire en grammes de poids vivant par habitant			
Pays	Total (FAO, 1983)	% d'origine méditerranéenne (PNUE/FAO/OMS, 1983)	usages non alimentaires en millieus de MT
Algérie	20	100	-
Chypre	80	30	-
Egypte	45	10	-
Espagne	300	4	2,4
France	230	60	-
Grèce	155	8	-
Israël	160	55	3,4
Italie	120	25	-
Liban	55	30	-
Libye	75	20	-
Malte	200	10	103
Maroc	55	10	175
Syrie	15	10	-
Tunisie	75	100	1,1
Turquie	60	10	101
Yugoslavie	30	45	0,1
<hr/>			
Monde	115	-	19088
Iles Féroé	950	-	100
Islande	855	-	810
Japon	800	-	1812
Etats-Unis	155	-	1229
URSS	245	-	2237

On estime que la consommation équivaut à 50% des approvisionnements, en prenant en considération les importations et les exportations.

fois plus de mercure que ce dernier. En fait, si le plus gros consommateur avait mangé les mêmes espèces que le petit consommateur, il aurait ingéré 7,5 fois plus de mercure ou son apport hebdomadaire aurait été d'environ 80 ug Hg kg⁻¹ de poids corporel. A titre de comparaison, l'apport hebdomadaire tolérable est provisoirement fixé à 5 ug Hg kg⁻¹ de poids corporel (voir section 9.2). Des résultats analogues ont été obtenus en estimant l'apport de mercure en Italie, pays où le plus gros consommateur de produits de la mer n'ingérait que 40% de l'apport de mercure (par kg de poids corporel) d'un petit consommateur (tableau XLI). A cet égard, il est manifeste que l'on ne s'est pas suffisamment attaché à l'étude des groupes critiques (gros consommateurs de produits de la mer) et des concentrations de mercure dans les espèces consommées par ces groupes.

Tableau XL
Incidences des espèces de produits de la mer sur l'apport
de mercure calculé (Australian Working Group, 1980)

Consommation de poisson en g/semaine	Poids du consommateur	Apport calculé de Hg en ug/kg de poids corp./semaine
3580	73,1	3,3
2840	74,7	8,5
2000	95,4	5,0
1440	54,5	10,4

Très rares sont les données sur la consommation de produits de la mer par les groupes critiques en Méditerranée. Certains auteurs ont estimé directement la consommation alimentaire, alors que d'autres ont analysé le mercure dans les cheveux et le sang sans fournir de données sur les quantités des espèces marines consommées (section 6.3).

Paccagnella et al. (1973) ont choisi la population de Carloforte (Sardaigne) pour y mener une étude épidémiologique, car sa consommation moyenne de produits de la mer était environ 4 fois supérieure à la consommation moyenne nationale de l'Italie et aussi car durant les mois d'été les habitants faisaient des repas à base de thon frais provenant des madragues locales. Sur les 6200 résidents, 195 choisis au hasard avaient accepté de fournir des renseignements sur leurs habitudes alimentaires, de subir un examen médical et une analyse du sang et des cheveux. Environ 65% de ces sujets mangeaient des produits de la mer plus de trois fois par semaine. 11,7% prenaient 7 repas ou plus, et 1,5% jusqu'à 13 ou 14 repas équivalant à environ 1400 g de produits de la mer par semaine. Nauen et al. (1980) ont signalé que des pêcheurs de trois sites italiens avaient consommé de 5 à 11 kg de poids frais de 71 espèces différentes dans un délai de trois semaines (soit 1,6 à 3,6 kg/semaine/personne). Ils citaient 5 exemples de pêcheurs consommant 27 espèces de poisson, 4 espèces de crustacés et 5 espèces de mollusques, leur consommation totale variant de 1840 à 3820 g PF/semaine/personne (tableau XLI).

D'après d'autres estimations et données concernant la Méditerranée et d'autres régions européennes, la consommation varie de 2100 à 5600 g/semaine/personne (Bernhard et al., 1972; Riolfatti, 1977; Cigna-Rossi et al., 1967; Bacci et al., 1976; Preston et al., 1974; Haxton et al., 1979). En particulier, à bord des bateaux de pêche, les équipages ne mangent que le poisson et les fruits de mer qu'ils ont capturés, et ils peuvent le faire trois fois par jour.

Pour d'autres mers, on enregistre aussi des taux élevés de consommation chez de gros mangeurs de poisson, notamment au Japon (Doi et Ui, 1975) où, sur 34 marchands de thon, 22 consommaient chaque jour 100 à 200 g de viande de thon en plus de 70 à 300 g de coquillages et autre viande de poisson. Une personne consommait chaque jour 200 g PF de viande de thon, outre 1000 g d'autres produits de la mer. A bord des bateaux, la consommation quotidienne de thon parmi les pêcheurs capturant cette espèce variait de 50 à 400 g pendant des périodes saisonnières comprises entre 130 et 180 jours.

Pour plus de sûreté, il est raisonnable d'admettre qu'il existe des consommateurs exceptionnels de produits de la mer qui sont capables d'en ingérer 1 kg ou davantage par jour.

Tableau XLI

Exemples de consommation de produits de la mer et estimation de l'apport de mercure parmi des pêcheurs suivis sur une période de 20 jours (Nauen et al., 1980)

	Classif.	Marina	Ravenne	Fumicino	Bagnara	Calabra
Age (années)		52	55	54	36	28
poids (kg)		65	86	82	68	60
Espèce		Produits de la mer consommés (g en 20 jours)				
<u>Anquilla anguilla</u>	P			685		
<u>Arnoglossus laterna</u>	P		300			
<u>Atherina hepsetus</u>	P				250	
<u>Auxis auxis</u>	P				670	1030
<u>Boops boops</u>	P				200	
<u>Callinectes sapidus</u>	P		500			
<u>Dicentrarchus labrax</u>	P			170		
<u>Diplodus sargus</u>	P			685		
<u>Engraulis encrasicolus</u>	P	500		200	250	120
<u>Euthynnus alletteratus</u>	P				145	
<u>Gobius sp.</u>	P		600			
<u>Lepidopus</u>	P				250	
<u>Loligo vulgaris</u>	M	400	900		640	330
<u>Maena sp.</u>	P				570	150
<u>Merlangius merlangus</u>	P				970	860
<u>Merluccius merluccius</u>	P			1675		
<u>Mola *)</u>					200	370
<u>Mugil cephalus</u>	P	500	700			
<u>Mytilus galloprovincialis</u>	M		600		450	400
<u>Octopus vulgaris</u>	M			1250		
<u>Parapenaeus longirostris</u>	C			350	350	270
<u>Penaeus kerathurus</u>	C			150		
<u>Salmo salar</u>	P			150		
<u>Sardina pilchardus</u>	P	4835	500	100	400	
<u>Scomber sp.</u>	P			485		
<u>Scorpaena sp.</u>	P				160	
<u>Scyllarus arctus</u>	C			350		
<u>Sepia officinalis</u>	M	500		1090	200	
<u>Sprattus sprattus</u>	P		1700			
<u>Sphaeronassa mutabilis</u>	P		1600	580		
<u>Squilla mantis</u>	C	1500	1500			
<u>Tapes decussatus</u>	M	2670				
<u>Thunnus alalunga</u>	P				335	
<u>Thunnus thynnus</u>	P		110		935	340
<u>Torpedo</u>	P			100		
<u>Xiphias gladius</u>	P				1590	1390
Consommation totale en 20 jours		10900	9010	7945	8560	5260
App. total de Hg en ug/20 jours		2000	1670	1755	4720	3260
Consommation hebdomadaire		3815	3155	2780	2995	1840
Apport hebdomadaire de Hg		700	585	615	1650	1140
ug Hg/kg de poids corporel/semaine		10,5	7,0	7,7	24,5	19,0

*) Espèce non identifiée

C = crustacé; M = mollusque, P = poisson

6.3 Apport direct et indirect de mercure par les produits de la mer

Il n'a été réalisé dans la zone de la Méditerranée que peu d'études relatives à l'apport de mercure, alors que d'autres études ont concerné le dosage du mercure dans le sang et les cheveux. A Carloforte (Sardaigne), Paccagnella et al. (1973) ont analysé des régimes alimentaires typiques comportant les parties comestibles du thon et d'autres produits de la mer:

Thon	1230 (50-2800) ug Hg-T kg ⁻¹ FW
autres poissons et coquillages	330 (10- 490) ug Hg-T kg ⁻¹ FW

Comme le thon n'est disponible que pendant l'été (juillet/août), époque où il est capturé dans les madragues locales, les auteurs ont estimé que l'apport moyen de mercure pendant l'été était de 150 ug/semaine/personne et pendant l'hiver de 100 ug/semaine/personne. Le groupe présentant la plus forte consommation (14 repas de produits de la mer par semaine) avait un apport de mercure estimé à 700 ug Hg/semaine/personne pendant l'été quand le thon est disponible, et à 460 ug/semaine/personne pendant l'hiver quand le thon frais fait défaut.

Nauen et al. (1983) ont estimé le montant de l'apport de mercure dans le cadre d'une enquête de consommation alimentaire réalisée en trois sites de l'Italie. Les renseignements recueillis sur la consommation individuelle de produits de la mer sur une période de 20 jours ont été mis en corrélation avec les données analytiques sur les teneurs en mercure du poisson et des fruits de mer consommés. On prêtait une attention toute particulière aux pêcheurs et à leurs familles (tableau XLI). En recourant à un modèle de simulation du risque encouru par les consommateurs, les auteurs ont constaté qu'un pourcentage élevé des personnes sondées dépassaient l'apport quotidien autorisé, et parmi eux de nombreux enfants. De fait, la moyenne maximale enregistrée concernait un enfant âgé de trois ans et atteignait 30 ug Hg/kg de poids corporel/semaine, soit six fois l'apport hebdomadaire tolérable provisoire de la FAO/OMS.

S'agissant du thon japonais, Doi et Ui (1975), postulant une concentration moyenne de 0,5 mg Hg kg⁻¹ PF et la mettant en rapport avec le taux de consommation moyen de pêcheurs, ont estimé que l'apport hebdomadaire imputable au thon s'établissait à environ 500 ug Hg. Les poissonniers ingéraient un apport supplémentaire de mercure d'environ 140 ug Hg par semaine imputable à d'autres produits de la mer qui contenaient en moyenne 0,1 mg Hg kg⁻¹. Cet apport élevé de mercure, notamment par le thon, se reflétait dans les teneurs en Hg des cheveux et du sang. Les cheveux de ces pêcheurs de thon contenaient de 25 à 46 mg Hg kg⁻¹. La teneur moyenne en mercure des cheveux des poissonniers était de 26 mg kg⁻¹ (limites de variation: 6,4 - 44 mg Hg kg⁻¹), alors que celle du sang était de 100 ug Hg l⁻¹ (limites de variation: 45 - 175 ug Hg l⁻¹). On a relevé une fois chez un sujet 65 mg Hg kg⁻¹ de cheveux.

Les analyses des cheveux et du sang fournissent une preuve indirecte de l'apport élevé de mercure par les produits de la mer. Astier-Dumas et Cumont (1975) ont étudié la consommation de produits de la mer dans quatre régions de France. Ils ont établi que les personnes prenant par semaine plus de quatre repas à base de ces produits présentaient dans leurs cheveux des teneurs en mercure (moyenne: 7,60 ± 3,4 ppm avec n = 5) supérieures à celles de personnes consommant moins de produits de la mer (moyenne 1,1 ± 0,6 ppm avec n = 6). La teneur moyenne en mercure des cheveux chez les gros consommateurs (apport estimé à 700 ug Hg/personne pendant l'été et à 460 ug Hg/personne pendant l'hiver) de Sardaigne s'établissait à 11 mg Hg kg⁻¹ (limites de variation: de "non décelé" à 60 mg kg⁻¹), valeur qui concorde bien avec l'estimation

selon laquelle, pour un apport moyen de 300 ug Hg/semaine, la teneur des cheveux devrait être d'environ 6 mg Hg kg⁻¹ (Paccagnella et al., 1973). Riolfatti (1977) a comparé les teneurs en mercure des cheveux dans une ville de l'intérieur et une ville de la côte, 13% des 52 personnes examinées ayant pris plus de quatre repas à base de poisson par semaine. Un sujet de la ville côtière avait des teneurs en Hg de ses cheveux qui se situaient dans les limites susceptibles d'occasionner les premiers effets de l'intoxication mercurielle, soit environ 45 mg Hg kg⁻¹. Six autres sujets atteignaient de 16 à 20 mg kg⁻¹. Dans la ville de l'intérieur, on observait des teneurs relativement élevées. Une femme avait environ 30 mg kg⁻¹ et trois autres avaient des niveaux compris entre 16 et 25 mg kg⁻¹, en dépit du fait qu'aucune des personnes examinées de cette ville n'avait pris plus de deux repas à base de poisson par semaine.

Bacci et al. (1976) ont étudié les concentrations de mercure total et de méthylmercure dans le sang, l'urine, les cheveux et les ongles de 16 habitants de la ville de Vada qui prenaient de 0 à plus de 6 repas à base de produits de la mer par semaine. Le poisson venait des rives du Vada, à environ 10 km de l'usine de chlorures alcalins Solvay. Comme on s'y attendait, les concentrations de mercure augmentaient en fonction du nombre de repas à base de produits de la mer. Les concentrations dans les cheveux variaient de 4 à 110 mg Hg kg⁻¹. Bien que cette teneur élevée se situât dans la gamme susceptible de provoquer des effets, on n'observa pas de symptômes.

Il a récemment été communiqué les résultats préliminaires des études pilotes réalisées dans le cadre du projet OMS/FAO/PNUE sur le méthylmercure parmi les populations de la méditerranée et les risques sanitaires associés (OMS/FAO/PNUE, 1986). Une enquête sur les régimes alimentaires menée en Grèce parmi 1500 individus a permis d'en identifier 250 qui prenaient par semaine deux repas ou plus à base de poisson. Sur ce nombre, 140 ont subi une détermination de la teneur en mercure total et méthylmercure de leurs cheveux. Seul un individu avait une teneur en méthylmercure dépassant 10 mg kg⁻¹. Une enquête préliminaire réalisée en Italie parmi 200 personnes a révélé que, dans ce groupe, 51 pêcheurs sur 58 qui avaient été interrogés prenaient deux repas ou plus par semaine. L'analyse de 26 échantillons de cheveux a montré que si la teneur en méthylmercure était inférieure à 2,1 mg kg⁻¹ chez 19 non-consommateurs de poisson, celle des 7 pêcheurs examinés variait de 3,58 à 30 mg kg⁻¹, un seul d'entre eux étant au-dessous de 4 mg kg⁻¹.

S'intégrant dans le même projet, des études réalisées en Yougoslavie ont indiqué que la teneur en mercure des produits de la mer consommés par la population d'une région côtière assez fortement industrialisée était supérieure à celle d'une région non industrialisée. Une enquête alimentaire menée parmi 314 individus de la première et 255 de la deuxième région, lorsqu'elle a été mise en rapport avec le dosage du mercure total et du méthylmercure dans les espèces consommées, a permis d'obtenir un apport hebdomadaire moyen de 64,5 à 177 mg de mercure total avec 34,5 à 90,8 mg de méthylmercure dans la région industrialisée, et un apport correspondant de 44,5 à 125,7 de mercure total avec 27,5 à 102 mg de méthylmercure dans la région non industrialisée. Le plus fort apport de méthylmercure dans la région moins polluée est attribué à une consommation plus importante de poisson. Vingt individus de la région industrialisée et 43 de la région non industrialisée présentaient, selon les estimations effectuées, un apport de méthylmercure supérieur à l'apport hebdomadaire tolérable provisoire fixé par le Comité mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires. On a dosé le mercure total et le méthylmercure dans les cheveux de 42 individus de chaque région, et seul l'un d'eux s'est avéré avoir une consommation de méthylmercure supérieure à 4 mg kg⁻¹.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus dans le cadre du projet n'ont pas révélé jusqu'ici un seul cas de forte exposition, mis à part les pêcheurs, ce qui confirme qu'il faudrait adopter une approche hautement sélective en vue d'identifier les groupes potentiels à risque dans la zone de la Méditerranée.

Une autre voie (indirecte) de contamination de populations humaines par le mercure résulte de l'utilisation de la poudre de poisson et autres produits d'affouragement pour l'élevage de la volaille, du porc, etc. Les concentrations de Hg-T et de MeHg dans la poudre de poisson étaient supérieures à celles de la poudre d'os et de viande (Szprengler, 1975). Par exemple, on a constaté une élévation des niveaux de mercure dans l'organisme de poulets nourris avec de la farine de hareng contenant de 0,014 à 0,018 mg Hg-T kg⁻¹ de poids frais.

Les espèces utilisées pour la production de poudre de poisson varient selon les régions. En Europe du Nord, la poudre de poisson est principalement produite à partir des grosses prises de sardines et d'anchois (tableau XLII). On utilise également des déchets de thon, hareng, maquereau, homard, crabe, crevette et de diverses autres espèces. Dans certains pays, la poudre est également produite à partir de baleine. Naturellement, la poudre de poisson n'est pas toute utilisée dans le pays où elle est produite. Ainsi, le Pérou en exporte 96%, le Chili 91% et la Norvège 81%, tandis que les pays européens sont nombreux à en importer de grosses quantités.

La teneur en mercure de ces poudres de poisson peut être estimée d'après celle de l'espèce fraîche correspondante et un rapport PF/PS égal à 5. Par exemple, la détermination directe de farines de hareng provenant de Colombie britannique, du Canada, de Terre-Neuve, du Danemark et de Norvège fait apparaître une gamme de variation de 0,9 à 0,29 mg Hg-T kg⁻¹ PS (communic. anonyme, 1971). Des poudres de poisson blanc provenant de l'Angleterre, du Canada, du Danemark, d'Islande et d'Afrique du Sud ont des teneurs variant dans des limites voisines (0,04 à 0,29). Beasley (1971) a relevé une concentration moyenne de 0,44 mg Hg-T kg⁻¹ PS dans Engraulis mordax de la côte de Californie, de 0,6 mg Hg-T kg⁻¹ PS dans Clupea harengus de la côte du Massachusetts, de 0,5 mg Hg-T kg⁻¹ PS dans Brevoortia patrona de la côte de l'Etat du Mississippi, et de 0,34 mg Hg-T kg⁻¹ PS dans B. tyrannus de la baie de Chesapeake. En tenant compte de ce que ces niveaux sont exprimés en poids sec et en appliquant un rapport PF/PS de 0,2, on obtient une réduction de ces niveaux d'un cinquième si on les exprime en poids frais. Etant donné que les concentrations de Hg-T dans les poissons blancs de la Méditerranée sont supérieures à celles mentionnées ci-dessus, les poudres de poisson de provenance méditerranéenne devraient donc avoir aussi une teneur proportionnellement plus élevée.

Tableau XLIII
Prises théoriques et importations nettes de poisson
(en tonnes métriques) en Méditerranée pour 1980
(PNUE/FAO/OMS, 1983)

Pays	Production totale	Importations nettes	Captures en Méditerranée	Clupéides (sardines)	Dysommidae (anchova)	Carangidae (trachurus)	Auxides et autres thonides	Gadiformes	Sparides	Mullus	Céphalopodes
Algérie	38 678	69	38 678	22 773	3 290	1 597	515	1 739	3 676	1 090	
Chypre	1 336	2 771	1 304			11	17	4	324	126	112
Egypte	140 397	47 502	19 939	6 501		100			2 162	1 576	743
Espagne	1 264 680	121 731	149 606	37 083	31 239	7 244	3 415	16 919	8 248	2 575	2 436
France et Monaco	793 458	299 557	46 800	15 393	2 448	912	1 701	3 706	1 684	276	1 715
Grèce	103 042	25 732	75 745	12 541	9 860	8 300	794	2 385	8 284	2 397	2 320
Israël	25 718	20 644	3 702	816		187		52	627	277	
Italie	447 696	209 701	352 631	47 712	79 282	8 126	4 299	14 895	12 950	8 134	31 937
Liban	2 500	7 713	2 400	800							
Libye	4 803	10 167	4 803	634			634	130	634		
Malte	1 023	4 223	1 023	3		192	43	40	118	7	26
Maroc	323 907	-59 857	27 316	9 403	7 127	3 205	56	50	3 871	185	174
Syrie	3 911	9 692	976	121		50	80	70	90	80	
Tunisie	60 154	-6 398	60 154	13 969	536	1 534	2 646	620	5 608	2 316	5 489
Turquie	426 855	-9 085	41 405	8 384	1 509	1 421	15 301	220	2 780	1 435	354
Yougoslavie	58 396	19 576	34 968	24 004	2 214	1 283	639	799	922	228	743
TOTAL	3 696 554	703 738	861 450	200 137	137 505	34 062	30 140	41 629	51 978	20 722	52 069

Sources: a) FAO, 1981. Yearbook of Fishery Statistics: i) Catches and landings, vol. 52; ii) Fishery commodities, vol. 53.
b) FAO/CGPM, Bulletin statistique no 4.

6.4 Apport de mercure par les aliments d'une origine autre que marine

La plupart des données sur le mercure dans les denrées alimentaires ne font état que de la teneur en Hg-T, si bien qu'on ne peut opérer la distinction entre le méthylmercure et les autres composés mercuriels (OMS, 1976). Il n'a pas été publié récemment de données dans la littérature scientifique. D'après des données plus anciennes sur l'apport de mercure total par les aliments, celui-ci correspondait à 20 ug j⁻¹ ou moins (OMS, 1976). Cigna-Rossi et al. (1967) ont estimé l'apport à 7-12 ug Hg-T j⁻¹ en moyenne pour l'Italie, Schelenz et Diehl (1973) ont fait état de 70 ug j⁻¹ pour la République Fédérale d'Allemagne et Cohen (1974) de 5 à 10 ug Hg j⁻¹ pour l'Angleterre. Pour la Suède, il a été estimé (Swedish Expert Group, 1971) qu'environ 5 ug Hg j⁻¹ provenaient de sources autres que le poisson d'eau douce et les produits de la mer (autrement dit l'eau potable et les aliments "terrestres"). Le pain et les céréales contribuent pour plus de 50% à l'apport de mercure par les aliments "terrestres". Comme les pesticides mercuriels ont cessé d'être utilisés pour le traitement des semences, l'apport de mercure d'origine terrestre doit avoir diminué depuis les années 1960. Des études sur la teneur en mercure de l'alimentation autorisent à penser que l'apport de mercure par les aliments terrestres est négligeable (Swedish Expert Group, 1971).

7. Evaluation du risque imputable au mercure

7.1 Risque pour les biotes marins

Trois types de données renseignent sur le risque que le mercure entraîne pour les organismes: les épreuves biologiques, les concentrations dans l'organisme et les observations recueillies sur les écosystèmes voisins de sources de mercure.

Des données expérimentales valables provenant des épreuves de toxicité du mercure inorganique et surtout du méthylmercure à l'égard des biotes marins sont très clairsemées. Comme c'est seulement dans les premiers niveaux trophiques (invertébrés herbivores et autotrophes) que la fixation de mercure à partir de l'eau est plus importante que celle qui s'effectue par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, la seule exposition au mercure présent dans l'eau de mer sans qu'intervienne le mercure de la chaîne alimentaire n'offre qu'un intérêt très restreint pour les organismes occupant les niveaux trophiques supérieurs. Le recours à des facteurs de sécurité lors de l'extrapolation des données de toxicité aiguë dans l'eau de mer pour l'estimation des effets continus à long terme est fortement sujet à caution et l'on devrait y renoncer. Le nombre limité de données disponibles sur les autotrophes permet de constater que dans les épreuves biologiques le mercure inorganique est toxique pour les espèces les plus sensibles, à une concentration d'environ 20 ng l^{-1} . Pour les espèces les moins sensibles, le méthylmercure s'est avéré efficace à 100 ng l^{-1} et HgCl_2 à 1000 ng l^{-1} . Il s'agit là de concentrations théoriques relevées dans des cultures par lots. Comme au cours des expériences la concentration de mercure à laquelle étaient exposés les organismes diminuait, la concentration efficace de mercure était sans doute plus faible. Pour parvenir à une certaine estimation de la toxicité du mercure, on peut admettre qu'aucun effet ne devrait se manifester à des concentrations dix fois inférieures à la concentration efficace théorique pour les autotrophes les plus sensibles qui ont été jusqu'à présent étudiés. On obtiendrait alors une concentration de "risque minimal" d'environ 4 ng Hg l^{-1} pour les sels de mercure inorganique. Les concentrations efficaces de méthylmercure peuvent être estimées à une valeur 100 fois plus faible, soit $0,04 \text{ ng Hg l}^{-1}$. Il apparaît que certaines souches d'espèces phytoplanctoniques sont beaucoup moins sensibles que d'autres, ce qui implique qu'il faut réaliser les épreuves sur des souches récemment isolées qui ne sont pas encore devenues résistantes et que l'on doit contrôler les concentrations efficaces dans la solution de culture. L'extrapolation des résultats de ces expériences aux conditions naturelles soulève à nouveau des difficultés car le mercure présent dans les rejets de déchets l'est certainement sous une forme non-ionique et sa biodisponibilité sera donc différente de celles des formes ioniques. Dans beaucoup de situations de rejet, la concentration ionique efficace du mercure inorganique libéré ne représentera qu'un pourcentage minime du Hg-T déterminé dans le rejet. La biodisponibilité du mercure inorganique déversé dans le milieu marin est difficile à prévoir, mais elle devrait être beaucoup plus élevée que celle du mercure inorganique.

On a observé des niveaux élevés dans les organismes de nombreuses espèces de zones polluées et non polluées. Les déversements passés de quantités importantes de mercure par les usines de chlorures alcalins et les complexes pétrochimiques ($\sim 10 \text{ MT/an}$) ont localement accru la teneur en mercure des biotes. Les organismes vivant dans un rayon de 10 à 20 km des déversements ont des taux de mercure 1000 à 10000 fois supérieurs aux niveaux naturels, mais tous les effets nocifs que l'on a observés sur les biotes marins ne pouvaient être attribués à des concentrations plus fortes de mercure et paraissaient

plutôt résulter de la libération simultanée d'autres déversements. Il ne devrait plus se produire en Méditerranée de déversements d'une telle ampleur en raison des contrôles de plus en plus rigoureux et les progrès réalisés dans les techniques de traitement des effluents ont abouti à une réduction importante des déversements de mercure par l'industrie; mais le mercure libéré par les rejets passés maintiendra encore des niveaux élevés dans les écosystèmes marins pendant de nombreuses années.

Dans les zones marines situées à proximité des anomalies géologiques mercurifères, on a relevé des teneurs en mercure élevées des biotes mais qui ne s'accompagnaient toutefois pas d'effets nocifs sur les organismes et les écosystèmes.

7.2 Risque pour l'homme

Les concentrations élevées de mercure observées dans les organismes marins comestibles et les niveaux d'apport important qu'atteignent certains groupes de population soulèvent la question des risques que ces ingestions font éventuellement courir à la santé. L'OMS (1976) a estimé que les premiers symptômes d'intoxication parmi le groupe le plus sensible d'une population adulte peuvent apparaître après une ingestion quotidienne prolongée de 180 à 420 ug Hg (sous forme de MeHg) chez une personne pesant 60 kg. Cette ingestion prolongée s'accompagne d'un taux sanguin variant de 200 à 500 ug l⁻¹ et d'une concentration dans les cheveux comprise entre 50 et 125 mg Hg kg⁻¹. Si l'on applique un facteur de sécurité de 10, on obtient alors un "apport de sécurité" de 18 à 42 ug Hg j⁻¹ pour une personne de 60 kg ou, sur une base hebdomadaire, de 126 à 294 ug Hg/semaine. La FAO et l'OMS (1972) ont proposé un apport hebdomadaire tolérable provisoire pour une personne de 60 kg qu'ils ont fixé à 300 ug Hg sur lesquels le méthylmercure ne devrait pas représenter plus de 200 g. Pour les personnes d'un poids différent (comme les enfants), on peut estimer que l'apport hebdomadaire doit s'établir à 5 ug Hg-T kg⁻¹ de poids corporel, sur lesquels le méthylmercure ne devrait pas représenter plus de 200 g. Pour les personnes d'un poids différent (comme les enfants), on peut estimer que l'apport hebdomadaire doit s'établir à 5 ug Hg-T kg⁻¹ de poids corporel, sur lesquels le méthylmercure ne devrait pas représenter plus de 3,3 ug. Ces apports hebdomadaires tolérables ont été à nouveau confirmés (OMS, 1980), mais assortis de restrictions supplémentaires pour les femmes enceintes ou allaitant du fait que la réévaluation des critères OMS de salubrité du milieu mettait l'accent, s'agissant du mercure, sur la sensibilité du fœtus au méthylmercure lors de son développement.

Le tableau XLIII indique les apports hebdomadaires de méthylmercure susceptibles d'être atteints par diverses combinaisons de consommation de poisson et de concentration de méthylmercure dans différentes espèces marines comestibles. Il ressort de ce tableau qu'un gros consommateur, par exemple un pêcheur à bord de son navire qui prend 2 repas par jour ou 14 repas par semaine à base de poisson, dépasse l'apport hebdomadaire tolérable si les aliments qu'il consomme contiennent plus de 100 ug MeHg kg⁻¹ de poids frais. En revanche, une personne qui ne prend qu'un seul repas à base de poisson par semaine peut consommer sans risque des aliments contenant environ 1500 ug MeHg kg⁻¹ de poids frais à condition qu'elle ne reçoive pas du mercure d'autres sources. Ces estimations sont valables pour une consommation à long terme et elles comportent en outre un facteur de sécurité de 10. C'est pourquoi on ne doit s'attendre à des effets que dans le cas de dépassement de l'apport hebdomadaire tolérable pendant des périodes d'ingestion durant des mois, voire des années. Des taux élevés enregistrés dans le sang et les cheveux d'un sujet suggèrent que celui-ci consomme d'importantes quantités de produits de la mer.

Tableau XLIII
 Apport de mercure ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PF) imputable aux produits
 comestibles de la mer d'après le nombre de repas
 par semaine (un repas = 150 g) et la teneur en
 MeHg du poisson

Concentration dans les produits de la mer (en $\mu\text{g MeHg kg}^{-1}$ PF	1	2	3	4	5	6	7	14	Nombre de repas par semaine g/sem
100	15	30	45	60	75	90	105	210	
250	38	75	113	150	188	225	262	525	
500	75	150	225	300	375	450	525	1050	
750	112	225	338	450	562	675	788	1575	
1000	150	300	450	600	750	900	1050	2100	
1250	188	375	562	750	938	1125	1312	2625	
1500	225	450	675	900	1125	1050	1575	3150	

Il convient de souligner que l'apport hebdomadaire tolérable intègre un "facteur de sécurité" de 10 d'après un apport ayant occasionné un taux de fréquence de 5% d'intoxication méthylmercurielle symptomatique, ce qui est compatible avec le fait que des études menées à une échelle relativement réduite ne permettent pas de mettre en évidence un accroissement de la fréquence des effets sur la santé pour des apports supérieurs à la valeur hebdomadaire tolérable. Même dans le cas d'un apport 10 fois plus élevé que l'apport hebdomadaire tolérable, on ne devrait s'attendre à l'apparition d'effets que chez un sujet parmi un groupe de 20 sujets examinés.

En résumé, il existe des groupes critiques absorbant du méthylmercure avec l'ingestion de produits de la mer (notamment de poisson) dans la mesure où ils dépassent l'apport hebdomadaire tolérable qui a été fixé. Si la concentration moyenne de méthylmercure dans le poisson consommé est élevée, des consommations plutôt modestes de poisson (à raison d'un repas ou moins par semaine) ne s'accompagnent pas d'un dépassement de l'apport hebdomadaire fixé. Il est difficile, par suite du manque de données, de procéder à une estimation du nombre de personnes dépassant cet apport, mais dans la Méditerranée où l'on relève, dans de nombreuses régions, de fortes concentrations de mercure, on devrait identifier sur une vaste échelle les groupes critiques des divers pays.

8. Conclusions sur l'évaluation du mercure

Les incertitudes analytiques affectant les dosages, notamment dans l'atmosphère et l'eau de mer, mais aussi dans les sédiments, rendent extrêmement difficile, voire impossible, d'évaluer et de comparer les données de différents auteurs. C'est seulement pour les biotes et les sédiments que l'on dispose de matériaux et de normes de référence pour les niveaux auxquels se trouve le mercure dans le milieu marin. Mais ces normes ne sont valables que si on les applique aux concentrations de mercure total. Il n'existe pas de normes permettant de comparer les principales formes physico-chimiques du mercure (comme le méthylmercure).

Il convient d'ajouter que les données qui n'ont pas été obtenues sous un contrôle satisfaisant de leur qualité (comparaison avec des normes de référence et/ou inter-étalonnage, vérifications répétées pour relever les normes déficientes des laboratoires) ne peuvent être envisagées sans réserves. Les scientifiques responsables se rendent compte, naturellement, que les décisions prises en matière de gestion d'après des données d'analyse erronées peuvent entraîner des conséquences économiques très importantes.

Les diverses zones de la Méditerranée ont très inégalement fait l'objet de relevés. Par exemple, à l'exception de l'Égypte, on dispose de fort peu de données pour le littoral sud de la Méditerranée.

Atmosphère: les données disponibles jusqu'à ce jour se limitent à la Méditerranée occidentale, et encore sont-elles dispersées dans l'espace et le temps. Néanmoins, elles indiquent que les niveaux de mercure dans l'atmosphère des zones du large sont plus faibles que dans celle des zones terrestres. Comme prévu, la teneur en mercure de l'atmosphère est plus élevée dans les villes qu'à la campagne. On relève, dans les zones rurales de l'anomalie mercurifère du Mt Amiata, des teneurs en mercure de l'atmosphère considérablement plus élevées que dans les zones qui ne sont pas soumises à cette influence géologique. Pour l'heure, les formes physico-chimiques du mercure ne sont définies qu'à titre opérationnel, mais il est nécessaire de procéder à une véritable identification afin de comprendre le rôle que jouent diverses formes de mercure aussi bien dans l'atmosphère que dans le transfert de l'atmosphère à l'océan et réciproquement.

Eau de mer: l'absence d'un contrôle correct de la qualité des données concernant l'eau de mer ne permet guère d'établir quels sont les niveaux typiques au large de la Méditerranée. Si l'on prend en compte les données récentes ayant trait à des échantillons d'eau de mer recueillis "au large de l'océan", les concentrations moyennes de "Hg total dissous" varient entre 7 et 25 ng Hg-T l⁻¹. A titre de comparaison, les moyennes correspondant à des données récentes équivalentes pour des zones hors-Méditerranée s'échelonnent de 2 à 14 ng Hg-T l⁻¹. Le tableau XLIV présente quelques valeurs "typiques" pour des zones de la Méditerranée et des zones hors-Méditerranée. Les données sur les zones côtières paraissent très "en hausse" à certains sites et nécessitent instamment d'être confirmées par d'autres chercheurs. Mais surtout, les chercheurs procédant à des analyses de l'eau de mer devraient recourir à l'inter-étalonnage au moins à un niveau local, autrement dit entre laboratoires en mesure d'analyser simultanément les mêmes échantillons. Aucune de ces données ne fournit de renseignements sur les formes chimiques de mercure présentes dans l'eau de mer. Il incombe d'obtenir sans délai ces renseignements afin de mieux comprendre le cycle biogéochimique du mercure.

Sédiments: des niveaux élevés de mercure ont été décelés à proximité de certaines villes et dans les zones attenantes aux embouchures de cours d'eau. Les investigations urbaines, notamment près des émissaires d'eaux usées, permettront vraisemblablement de découvrir d'autres "sites critiques" dans l'intervalle compris entre 1 et 10 mg Hg-T kg⁻¹ de poids sec.

Biotes: le grand nombre de niveaux mercuriels étudiés dans les organismes marins au cours de la Phase I du MED POL a largement contribué à une meilleure compréhension de la distribution des concentrations de mercure dans les produits comestibles de la mer. Cependant, il faut obtenir davantage de relations "concentration de mercure/taille" pour une comparaison précise des niveaux de mercure entre les diverses espèces provenant de sites différents et pour prévoir les niveaux possibles de mercure dans divers produits de la mer. Pour certaines zones (comme le littoral sud de la méditerranée), la base de données disponible est encore fort réduite. Mais, en dépit de ces insuffisances, il est indubitable que les organismes marins de nombreuses zones de la Méditerranée qui ne sont pas polluées par des sources anthropogènes présentent des niveaux supérieures à ceux de zones correspondantes d'autres océans (comme l'Atlantique Nord) (Tableau XLIV). Les concentrations de mercure dans des échantillons de plancton mélangés dont on ne connaît pas la composition en espèces ont souvent été déterminées, surtout en dehors des principales zones de pêche et, partant, l'utilité de ces données se borne à pouvoir établir un facteur de concentration eau de mer/plancton dont la valeur varie de 1000 à 5000. Les mollusques, les crustacés et les poissons ont dans l'ensemble des niveaux de mercure beaucoup plus élevés que les groupes taxonomiques correspondants de l'Atlantique. Les concentrations maximales dans les produits de la mer ont été observées à propos des grands poissons prédateurs occupant les niveaux trophiques supérieurs, tels que le thon (maximum : 6300 ug Hg-T kg⁻¹ PF). Des teneurs en mercure élevées de produits de la mer ont été observées dans les zones II, IV, V et VIII. Il est difficile de préciser les concentrations typiques de mercure. On peut toutefois relever, à titre indicatif, que les concentrations moyennes sont rarement inférieures à 100 ug Hg-T kg⁻¹ PF. Dans leur quasi-totalité, les données ont fait l'objet d'un contrôle de leur qualité, si bien qu'on peut dans l'ensemble les tenir pour fiables. Les oiseaux présentent de fortes concentrations de mercure, et même ces organismes paraissent avoir des concentrations plus élevées en Méditerranée que dans l'Atlantique. Les plus hauts niveaux de mercure relevés parmi l'ensemble des biotes ont trait aux mammifères marins. Pour eux aussi, des concentrations plus fortes de Hg-T paraissent survenir en Méditerranée.

Tableau XLIV

Exemples de niveaux relevés en Méditerranée et dans d'autres mers et que l'on peut considérer comme "typiques" en l'état actuel des connaissances, compte tenu des nombreuses réserves formulées dans le présent document.

Méditerranée:

Atmosphère:	côtière	2 - 3 ng Hg "gazeux" m ⁻³
		1 % de Hg particulaire
	urbaine	10 - 20 ng Hg "gazeux" m ⁻³
	usine de chlorures alcalins	inferieur à 73 ng Hg "gazeux" m ⁻³

Tableau XLIV suite

Eau de mer:	haute mer côtière	7 - 25 ng Hg-T l ⁻¹ inférieur à 100 ng Hg-T l ⁻¹
Sédiments:	haute mer côtière	0,01 - 0,03 mg Hg kg ⁻¹ PS inférieur à 45 mg Hg kg ⁻¹ PS
Plancton:	haute mer	15 - 560 ug Hg-T kg ⁻¹ PS (3 - 120 ug Hg-T kg ⁻¹ PF)
Crustacés:	zones II+IV	20 - 300 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 1000 - 1100 ug Hg-T kg ⁻¹ PF
Mollusques:	zones IV+V	70 - 200 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 250 - 870 ug Hg-T kg ⁻¹ PF
Poissons:	pélagiques zone IV thon <u>M. barbatus</u> zones II+IV espèces diverses	100 - 300 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 300 - 400 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 850 - 1700 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 55 - 215 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 590 - 1450 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 10 - 815 ug Hg-T kg ⁻¹ PF
Hors Méditerranée:		
Atmosphère:	haute mer, Atlantique hémisphère nord hémisphère sud terres écartées	1 - 3 ng Hg "gazeux" m ⁻³ 0,5-2,5 ng Hg "gazeux" m ⁻³ 2 - 9 ng Hg "gazeux" m ⁻³
Eau de mer:	haute mer côtière	2 - 14 ng Hg-T l ⁻¹ 8 - 12 ng Hg-T l ⁻¹
Plancton:	haute mer	100 - 1100 ug Hg-T kg ⁻¹ PS (50 - 500 ug Hg-T kg ⁻¹ PF)
Crustacés:	crevette grise (Atlantique N.)	20 - 390 ug Hg-T kg ⁻¹ PF
Mollusques:	<u>M. edulis</u> (Atlantique N.)	20 - 130 ug Hg-T kg ⁻¹ PF
Poissons:	hareng morue merlu/églefin carrelet (Atlantique N.)	20 - 240 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 30 - 480 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 20 - 130 ug Hg-T kg ⁻¹ PF 20 - 500 ug Hg-T kg ⁻¹ PF

Sources naturelles: les données examinées précédemment montrent clairement que les niveaux d'origine naturelle dans le milieu influent sur les niveaux observés dans les biotes. L'expérience de transplantation de moules, notamment, est très éclairante à cet égard. Mais la détermination de la quantité totale de mercure dans l'eau et les sédiments n'est pas suffisante pour prévoir les niveaux dans les biotes. La très forte teneur des sédiments du golfe de Trieste (jusqu'à près de 50 mg Hg-T kg⁻¹ PS), confirmée par deux auteurs, n'entraîne qu'une augmentation relativement réduite de la teneur en mercure des moules. Des teneurs bien plus faibles de sédiments (inférieures à 5 mg Hg-T kg⁻¹ PS) au large de la côte de l'anomalie géologique mercurifère du Mt Amiata ont provoqué une hausse des concentrations de mercure jusqu'à des niveaux bien supérieurs dans M. barbatus. Malheureusement, les concentrations de mercure chez ce poisson n'ont pas fait l'objet d'études poussées dans le golfe de Trieste, mais les rares données disponibles (sans indication de la taille) n'ont révélé qu'une augmentation légère des niveaux par rapport à ceux relevés dans d'autres parties de la Méditerranée qui ne sont pas soumises à l'influence d'anomalies géologiques. Les essais d'extraction du mercure par lixiviation réalisés sur des sédiments de la zone du Mt Amiata montre que l'étude des formes physico-chimiques du mercure est déterminante pour la compréhension du mode de répartition de ce métal dans l'environnement. Des expériences analogues où l'on envisagerait les processus intervenant dans la fixation du mercure par les organismes marins aux divers maillons de la chaîne alimentaire pourraient permettre d'expliquer les différences enregistrées dans le golfe de Trieste et le littoral toscan.

Sources anthropogènes: l'émission de mercure par les complexes industriels, principalement les usines de chlorures alcalins, a montré que le mercure est fortement enrichi dans les sédiments et dans les matières en suspension à proximité des déversoirs, mais que, de manière quelque peu imprévue, il ne l'est que légèrement dans les biotes habitant les parages immédiats. A une distance de 10 à 20 km, les niveaux de mercure, même dans des zones soumises à des apports massifs de mercure, retombent aux niveaux naturels de base. La forme physico-chimique du mercure libéré semble jouer un rôle très important dans sa biodisponibilité. Comme on l'a vu à la section 4.3, la détermination des concentrations de mercure total n'est pas suffisante pour comprendre et prévoir les modalités de la répartition du mercure libéré dans les diverses composantes de l'écosystème marin.

Mercure organique: les rares données disponibles jusqu'ici indiquent que les quantités relatives de mercure organique augmentent en fonction de l'âge de l'organisme et de sa position croissante le long de la chaîne alimentaire. Les végétaux et le plancton ont des niveaux relativement beaucoup plus faibles que les crustacés et les poissons. Les mollusques bivalves semblent constituer une exception puisque leur teneur en mercure organique (et total) diminue en raison inverse de leur taille. Dans le foie de certains poissons, on a décelé un faible pourcentage de mercure organique.

Relations mercure/sélénium: on s'est énormément employé à rechercher une augmentation simultanée du mercure et du sélénium dans les organismes marins, car le sélénium constitue un antidote à l'intoxication mercurielle. Il apparaît, dans la plupart des cas, que les niveaux de sélénium sont indépendants de ceux du mercure. Mais dans certains tissus particuliers, comme le foie et le cerveau, on a observé des rapports molaires voisins de 1. Il a récemment été avancé que la somme des concentrations molaires du mercure et du sélénium est en rapport avec la longueur (âge).

Indicateurs de pollution: comme le mercure est un élément accumulatif, c'est-à-dire que la concentration de mercure augmente selon la taille de l'organisme marin (les bivalves semblant constituer la seule exception), divers organismes marins peuvent servir d'indicateurs de la pollution de zones d'une étendue variable: ainsi, les organismes sessiles peuvent servir d'indicateurs pour des zones très réduites, alors que les organismes migrant sur des distances plus ou moins importantes peuvent servir d'indicateurs de zones plus ou moins vastes.

Effets sur les biotes: un examen des données sur la toxicité du mercure à l'égard d'organismes marins montre que l'on a identifié de nombreux paramètres influant sur cette toxicité. Les organismes qui présentent des effets aux concentrations les plus faibles appartiennent au phytoplancton car la fixation à partir de l'eau est la principale voie de contamination. La plus faible concentration apparente ayant occasionné un effet qui ait été signalée est de 20 ng de Hg inorganique par litre. Mais comme la concentration effective dans l'eau de mer n'était pas déterminée par analyse chimique mais inférée de la quantité de mercure ajoutée au milieu, il se pourrait bien que la concentration effective fût plus faible. Les organismes situés aux niveaux supérieurs de la chaîne alimentaire peuvent apparemment résister à des concentrations considérables de mercure inorganique et organique. Il faut très vraisemblablement l'attribuer au fait que la voie de contamination emprunte la chaîne alimentaire, une voie qui n'a pas fait l'objet d'investigations. Toutefois, les données sont insuffisantes pour évaluer le risque de pollution par le mercure. En outre, les études futures sur les concentrations toxiques efficaces devraient s'accompagner de données sur les niveaux effectifs déterminés par analyse chimique de l'eau, des aliments et des divers tissus des organismes, et les organes ou tissus cibles identifiés grâce à ces renseignements pourraient alors servir à comparer les données obtenues en laboratoire et celles recueillies sur le terrain.

Risque pour l'homme: les personnes prenant tout au plus par semaine un repas à base de produits de la mer ont fort peu de chances de dépasser l'apport hebdomadaire tolérable provisoire, même si elles consomment des produits contenant de fortes quantités de méthylmercure. Il existe toutefois de nombreux groupes critiques (pêcheurs, marchands de poisson et leurs familles) qui absorbent de grosses quantités de poisson. Les études de consommation de produits de la mer réalisées parmi ces groupes critiques ont montré qu'à l'heure actuelle presque toutes les personnes qui en font partie dépassent l'apport hebdomadaire tolérable. Le nombre limité d'analyses sur les teneurs en mercure des cheveux et du sang chez les membres de ces groupes critiques apportent des preuves suffisantes du dépassement de l'apport hebdomadaire tolérable. Certains des taux relevés dans les cheveux se situent dans l'intervalle où une intoxication mercurielle est susceptible de se produire.

II. MESURES ANTIPOLLUTION

9. Mesures et contrôles existant au niveau national et international afin de prévenir la pollution mercurielle

Les renseignements sur les dispositions nationales existantes ont été communiqués par les structures focales nationales. Les seules dispositions internationales couvrant également des pays méditerranéens sont celles de la CEE et elles figurent à la section 9.2.

9.1 Dispositions nationales existantes

Le tableau XLV résume les renseignements communiqués par les coordonnateurs nationaux pour le MED POL à propos des limites légales nationales prescrites pour les concentrations de mercure dans les produits comestibles de la mer et qui étaient en vigueur en 1986 dans les pays méditerranéens. Le tableau XLVI énumère les données concernant les critères de qualité de l'eau et les normes d'effluent.

Tableau XLV
Niveaux maximaux admissibles de mercure dans les produits de la mer pour les pays Méditerranéens

<u>Pays</u>	<u>Année d'entrée en vigueur</u>	<u>Concentrations maximum admissibles de mercure</u>	<u>Observations</u>
Albanie	*	*	
Algérie	*	*	
Chypre	1983	0,5 mg kg ⁻¹	Tous les poissons (séchés, congelés, frais, en conserve) Tous les fruits de la mer (frais, congelés)
Egypte	*	*	
France	1976	0,5 mg kg ⁻¹ 0,7 mg kg ⁻¹	Tous les poissons, crustacés et mollusques, sauf thonidés et espadons. Thonidés et espadons. Pas de législation mais des prélèvements aléatoires sur les espèces importantes. Les spécimens dépassant les limites sont retirés du marché. Les niveaux ci-dessus indiqués ne s'appliquent qu'aux produits locaux et importés.
Grèce	1974	0,7 mg kg ⁻¹ (méthyl-mercure)	Limite pour tous les produits de la mer capturés localement ou importés et destinés à la consommation locale. Application par pratique vétérinaire. Nouvelle législation en préparation.
Israël	1979	1,0 mg kg ⁻¹	Tous poissons comestibles

Tableau XLV (suite)

<u>Pays</u>	<u>Année d'entrée en vigueur</u>	<u>Concentrations maximum admissibles de mercure</u>	<u>Observations</u>
Italie	1971	0,7 mg kg ⁻¹	En vigueur pour le poisson et les produits de la pêche importés de pays extérieurs à la zone CEE.
	1976	0,7 mg kg ⁻¹	En vigueur pour le thon congelé (<u>Thunnus thynnus</u>) et autres thonidés d'origine locale et CEE
	1978	0,7 mg kg ⁻¹	En vigueur pour les mollusques bivalves de production locale.
	1980	0,7 mg kg ⁻¹	En vigueur pour les requins et chiens de mer frais.
Liban	*	*	
Libye	*	*	
Malte	1983	0,7 mg kg ⁻¹	Pour le thon et "poissons apparentés"
		0,5 mg kg ⁻¹	Autres poissons de la mer.
Monaco	*	*	
Maroc	*	*	
Espagne	1973	0,5 mg kg ⁻¹	En vigueur pour les produits de la pêche frais, réfrigérés et congelés de 5 kg au moins, et pour tous les produits de la pêche en conserve ou traités
Syrie	*	*	
Tunisie	*	*	
Turquie	-	-	L'analyse des sardines, anchois et des thons en boîte a fait apparaître de faibles concentrations de mercure d'où il est apparu qu'aucune législation n'est nécessaire.

Tableau XLV (suite)

<u>Pays</u>	<u>Année d'entrée en vigueur</u>	<u>Concentrations maximum admissibles de mercure</u>	<u>Observations</u>
Yugoslavie	1983	0,5 mg Hg-T kg ⁻¹	Poisson frais
		1,0 mg Hg-T kg ⁻¹	Thon, coquillages et crabe frais
		0,8 mg Hg-T kg ⁻¹	Poisson en conserve
		1,5 mg Hg-T kg ⁻¹	Thon, coquillages et crabe en conserve
		0,4 mg Hg-O kg ⁻¹	Poisson frais
		0,8 mg Hg-O kg ⁻¹	Thon, coquillages et crabe frais
		0,6 mg Hg-O kg ⁻¹	Poisson en conserve
		1,0 mg Hg-O kg ⁻¹	Thon, coquillages et crabe en conserve

- Pas de normes en vigueur

* Pas d'informations disponibles

Hg-T = mercure total

Hg-O = mercure organique

Tableau XLVI

Critères de qualité de l'eau et normes d'effluent
en vigueur dans les pays méditerranéens

<u>Pays</u>	<u>Année d'entrée en vigueur</u>	<u>Concentration maximum de Hg dans l'eau de mer</u>	<u>Norme d' effluent</u>	<u>Observations</u>
Albanie	*	*	*	
Algérie	*	*	*	
Chypre		-	-	
Egypte	*	*	*	
France				Les limites de la CEE sont en vigueur
Grèce				Les limites de la CEE sont en vigueur
Israël		-	-	Contrôle exercé selon chaque cas
Italie	*	*	*	Les limites de la CEE sont en vigueur

Tableau XLVI (suite)

<u>Pays</u>	<u>Année d'entrée en vigueur</u>	<u>Concentration maximum de Hg dans l'eau de mer</u>	<u>Norme d' effluent</u>	<u>Observations</u>
Liban	*	*	*	
Libye	*	*	*	
Malte		-		Des contrôles administratifs sont pratiqués à 1 ug Hg kg ⁻¹ d'effluents
Monaco	*	*	*	
Maroc	*	*	*	
Espagne				Les limites de la CEE sont en vigueur
Syrie	*	*	*	
Tunisie	*	*	*	
Turquie	?	4 ug l ⁻¹	200 ug l ⁻¹	Contrôles pratiqués seulement pour les déversements dans les réseaux d'évacuation d'eaux usées avec traitement complet ou pour les déversements en eau profonde
			50-160 ug l ⁻¹	Pour différents types d'industries
Yugoslavie (Croatie)	1984	0,2 ug Hg-T l ⁻¹ 0,02-0.1 ug jusqu'à Hg-O l ⁻¹	-	Selon la catégorie de l'eau de mer

* = pas d'informations disponibles
- = pas de normes en vigueur

9.2 Dispositions internationales existantes

La Communauté économique européenne a émis des directives détaillées sur les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure par l'industrie électrolytique des chlorures alcalins et par des secteurs autres que celle-ci.

Les annexes (I à IV) de la première directive figurent au tableau XLVII. Les Etats membres peuvent soit appliquer les valeurs limites de l'annexe I, soit les objectifs de qualité de l'annexe II et la procédure de contrôle de l'annexe IV. Les autorisations de rejet délivrées par les Etats membres choisissant d'appliquer les valeurs limites doivent contenir des clauses au moins aussi strictes que celles de l'annexe I. Toutes les autorisations doivent faire l'objet d'un réexamen au moins tous les quatre ans. En outre, les autorisations de nouvelles usines doivent contenir une référence aux normes correspondant aux meilleurs moyens techniques disponibles pour prévenir les rejets de mercure (voir la note en bas du tableau).

Tableau XLVII

Annexe I à IV de la Directive du Conseil 82/176/CEE en date du 22 mars 1982 sur les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure par l'industrie électrolytique des chlorures alcalins (J.O. L81 du 27 mars 1982)

Valeurs limites, délais fixés pour le respect de ces valeurs et procédure de surveillance et de contrôle à appliquer aux rejets.

1. Les valeurs limites exprimées en termes de concentration qui, en principe, ne doivent pas être dépassées figurent dans le tableau ci-après.

Unité de mesure	Valeurs limites de la moyenne mensuelle à ne pas dépasser au 1er juillet		Observations
	1983	1986	
<u>Saumure recyclée et saumure perdue</u> Microgrammes de mercure par litre	75	50	Applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eau contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel

Dans tous les cas, les valeurs limites exprimées en concentrations maximales ne peuvent être supérieures à celles exprimées en quantités maximales divisées par les besoins en eau par tonne de capacité de production de chlore installée.

2. Toutefois, étant donné que la concentration de mercure dans les effluents dépend du volume d'eau impliqué, qui diffère selon les différents procédés et établissements, les valeurs limites - exprimées en termes de quantité de mercure rejeté par rapport à la capacité de production de chlore installée - figurant dans le tableau ci-après, doivent être respectées dans tous les cas.

Tableau XLVII (suite)

Unité de mesure	Valeurs limites de la moyenne mensuelle à ne pas dépasser au 1er juillet		Observations
	1983	1986	
<u>Saumure perdue</u>			
Grammes de mercure par tonne de capacité de production de chlore installée	0,5	0,5	Applicables au mercure présent dans les effluents provenant de l'unité de production de chlore
	1,5	1,0	Applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eaux contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel
<u>Saumure perdue</u>			
Grammes de mercure par tonne de capacité de production de chlore installée	8,0	5,0	Applicables à la quantité totale de mercure présent dans tous les déversements d'eaux contenant du mercure, provenant du site de l'établissement industriel

3. Les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au quadruple des valeurs limites des moyennes mensuelles figurant aux points 1 et 2.

4. Pour vérifier si les rejets satisfont aux normes d'émission fixées conformément aux valeurs limites définies dans la présente annexe, une procédure de contrôle doit être instituée. Cette procédure prévoit:

- le prélèvement quotidien d'un échantillon représentatif du rejet pendant une période de 24 heures et la mesure de la concentration de mercure dudit échantillon, et
- la mesure du débit total des rejets durant cette période.

La quantité de mercure rejeté au cours d'un mois doit être calculée en additionnant les quantités de mercure rejeté chaque jour au cours de ce mois. Cette somme doit alors être divisée par la capacité de production de chlore installée.

Tableau XLVII (suite)

Objectifs de qualité

Pour ceux des Etats membres qui appliquent l'exception visée à l'article 6 paragraphe 3 de la directive 76/464/CEE, les normes d'émission que les Etats membres doivent établir et faire appliquer conformément à l'article 5 de ladite directive sont fixées de manière à ce que le (ou les) objectif(s) de qualité approprié(s) parmi ceux énumérés ci-après soit(ent) respecté(s) dans la région affectée par des rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins. L'autorité compétente désigne la région affectée dans chaque cas et sélectionne, parmi les objectifs de qualité figurant au point 1, celui ou ceux qu'elle juge appropriés eu égard à la destination de la région affectée, en tenant compte du fait que l'objectif de la présente directive est d'éliminer toute pollution.

1. Dans le but d'éliminer la pollution telle que définie dans la directive 76/464/CEE et en application de l'article 2 de ladite directive, les objectifs de qualité ci-après sont fixés:
 - 1.1 La concentration de mercure dans un échantillon représentatif de la chair de poisson choisie comme indicateur ne doit pas excéder 0,3 mg/kg de chair humide.
 - 1.2 La concentration totale de mercure dans les eaux intérieures de surface affectées par les rejets ne doit pas excéder 1 ug/l en tant que moyenne arithmétique des résultats obtenus au cours d'une année.
 - 1.3. La concentration de mercure en solution dans les eaux des estuaires affectées par les rejets ne doit pas excéder 0,5 ug/l en tant que moyenne arithmétique des résultats obtenus au cours d'une année.
 - 1.4 La concentration de mercure en solution dans les eaux de mer territoriales et dans les eaux intérieures du littoral autres que les eaux des estuaires, affectées par les rejets, ne doit pas excéder 0,3 ug/l en tant que moyenne arithmétique des résultats obtenus au cours d'une année.
 - 1.5 La qualité des eaux doit être suffisante pour répondre aux prescriptions de toute autre directive du Conseil qui leur sont applicables en ce qui concerne la présence de mercure.
2. La concentration de mercure dans les sédiments ou mollusques et crustacés ne doit pas augmenter de manière significative avec le temps.
3. Lorsque plusieurs objectifs de qualité sont appliqués aux eaux d'une région, la qualité des eaux doit être suffisante pour respecter chacun de ces objectifs.
4. A titre d'exception, dans la mesure où cela s'avère nécessaire pour des raisons techniques et après notification préalable à la Commission, les valeurs numériques des objectifs de qualité figurant aux points 1.2, 1.3 et 1.4 peuvent être multipliées par 1,5 jusqu'au 30 juin 1986.

Tableau XLVII (suite)

Méthodes de mesure de référence

1. La méthode d'analyse de référence utilisée pour déterminer la teneur en mercure des eaux, de la chair de poisson, des sédiments et des mollusques et crustacés, est la mesure de l'absorption atomique sans flamme par spectrophotométrie, après avoir soumis l'échantillon à un traitement préalable adéquat tenant compte notamment de la pré-oxydation du mercure et de la réduction successive des ions mercuriques Hg (II).

Les limites de détection (*) doivent être telles que la concentration en mercure puisse être mesurée avec une exactitude (*) de $\pm 30\%$ et une précision (*) de $\pm 30\%$ pour les concentrations suivantes:

- dans le cas de rejets, un dixième de la concentration maximale autorisée en mercure spécifiée dans l'autorisation;
- dans le cas d'eaux superficielles, un dixième de la concentration en mercure spécifiée par l'objectif de qualité;
- dans le cas de la chair de poisson ainsi que dans le cas de mollusques et de crustacés, un dixième de la concentration en mercure spécifiée par l'objectif de qualité;
- dans le cas de sédiments, un dixième de la concentration du mercure de l'échantillon ou 0.05 mg kg^{-1} poids sec, le chiffre le plus élevé étant d'application.

2. La mesure du débit doit être effectuée avec une exactitude de $\pm 20\%$.

Procédure de contrôle pour les objectifs de qualité

1. Pour toute autorisation accordée en application de la présente directive, l'autorité compétente précise les restrictions, les modalités de surveillance et les délais pour assurer le respect du ou des objectifs de qualité en cause.

2. Conformément à l'article 6 paragraphe 3 de la directive 76/464/CEE, l'Etat membre, pour chaque objectif de qualité choisi et appliqué fait rapport à la Commission sur:

- les points de rejet et le dispositif de dispersion,
- la zone dans laquelle est appliqué l'objectif de qualité,
- la localisation des points de prélèvement,
- la fréquence d'échantillonnage,
- les méthodes d'échantillonnage et de mesure,
- les résultats obtenus.

(*) Les définitions de ces termes figurent dans la directive 79/869/CEE du Conseil, du 9 octobre 1979, relative aux méthodes de mesure et à la fréquence des échantillonnages et de l'analyse des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres (JO No L 271, 29.10.1979, p. 44).

Tableau XLVII (suite)

3. Les échantillons doivent être suffisamment représentatifs de la qualité du milieu aquatique dans la région affectée par les rejets et la fréquence d'échantillonnage doit être suffisante pour mettre en évidence les modifications éventuelles du milieu aquatique, compte tenu notamment des variations naturelles du régime hydrologique. L'analyse des poissons d'eaux de mer doit porter sur un nombre suffisamment représentatif d'échantillons et d'espèces.

4. En ce qui concerne l'objectif de qualité visé au point 1.1 de l'annexe II, l'autorité compétente choisit les espèces de poissons à retenir comme indicateurs à analyser. Pour les eaux salines, les espèces localement capturées et choisies parmi celles habitant les eaux côtières peuvent inclure le cabillaud, le merlan, la plie, le maquereau, l'églefin et le flet.

Déclaration relative à l'article 3, paragraphe 3

Le Conseil et la Commission déclarent que l'application des meilleurs moyens techniques disponibles permet de limiter les rejets de mercure provenant du site d'établissement industriel nouveau à saumure recyclée à moins de 0,5 g/t de capacité de production de chlore installée.

Les annexes (I-II) de la deuxième directive sur les rejets de mercure par des secteurs autres que l'industrie électrolytique des chlorures alcalins figurent au tableau XLVIII. Comme dans le cas précédent, les Etats membres peuvent soit appliquer les valeurs limites de l'annexe I, soit les objectifs de qualité de l'annexe II. Les valeurs limites s'appliquent au point où les eaux usées sortent de l'usine ou de la station d'épuration. Les conditions régissant les autorisations sont les mêmes que celles de la directive précédente.

Tableau XLVIII

Annexes I et II de la Directive du Conseil 84/156/CEE sur les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure par des secteurs autres que l'industrie électrolytique des chlorures alcalins (J.O. L74 du 17 mars 1984)

Valeurs limites, délais fixés pour le respect de ces valeurs et procédure de surveillance et de contrôle à appliquer aux rejets.

1. Pour les secteurs industriels concernés, les valeurs limites et les délais d'application sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Tableau XLVIII (suite)

Secteur industriel (*)	Valeur limite à respecter à partir du:		Unité de mesure
	1 juillet 1986	1 juillet 1989	
1. Industries chimiques utilisant les catalyseurs mercuriels:			
(a) pour la production du chlorure de vinyle	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
	0,2	0,1	g t ⁻¹ capacité de production de chlorure de vinyle
(b) pour d'autres productions	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
	10	5	g kg ⁻¹ mercure traité
2. Fabrication des catalyseurs mercuriels utilisés pour la production de chlorure de vinyle	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
	1,4	0,7	g kg ⁻¹ mercure traité
3. Fabrication des composés organiques et non organiques du mercure à l'exception des produits visés au point 2	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
	0,1	0,05	g kg ⁻¹ mercure traité
4. Fabrication des batteries primaires contenant du mercure	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
	0,05	0,03	g kg ⁻¹ mercure traité
5. Industrie des métaux non ferreux (**)			
5.1 Etablissements de récupération du mercure	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
5.2 Extraction et raffinage de métaux non ferreux	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée
6. Etablissements de traitement de déchets toxiques contenant du mercure	0,1	0,05	mg l ⁻¹ eau rejetée

(*) voir page suivante

(**) voir page suivante

Tableaux XLVIII (suite)

(*) Pour les secteurs industriels autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins, qui ne sont pas mentionnés dans le présent tableau, tels que les industries du papier et de l'acier ou les centrales thermiques au charbon, les valeurs limites sont fixées en cas de besoin par le Conseil à un stade ultérieur. Entretemps, les Etats membres fixent de manière autonome, conformément à la directive 76/464/CEE, des normes d'émission pour les rejets de mercure. Ces normes doivent tenir compte des meilleurs moyens techniques disponibles et ne doivent pas être moins strictes que la valeur limite la plus comparable contenue dans la présente annexe.

(**) Sur la base de l'expérience acquise lors de l'application de la présente directive, la Commission présente au Conseil, en application de l'article 6 paragraphe 3, des propositions ayant pour but de fixer des valeurs limites plus restrictives en vue de leur entrée en vigueur dix ans après la notification de cette directive.

Les valeurs limites indiquées dans le tableau correspondent à une concentration moyenne mensuelle ou à une charge mensuelle maximale.

Les quantités de mercure rejeté sont exprimées en quantité traitée par l'établissement industriel pendant la même période ou en fonction de la capacité de production de chlorure de vinyle installée.

2. Les valeurs limites exprimées en termes de concentration qui en principe ne doivent pas être dépassées figurent dans le tableau ci-avant pour les secteurs industriels 1 à 4. Dans tous les cas, les valeurs limites exprimées en concentrations maximales ne peuvent être supérieures à celles exprimées en quantités maximales divisées par les besoins en eau par kilogramme de mercure traité ou par tonne de capacité de production de chlorure de vinyle installée.

Toutefois, étant donné que la concentration de mercure dans les effluents dépend du volume d'eau impliqué, qui diffère selon les différents procédés et établissements, les valeurs limites, exprimées en termes de quantité de mercure rejeté par rapport à la quantité de mercure traité ou à la capacité de production de chlorure de vinyle installé, figurant dans le tableau ci-avant, doivent être respectées dans tous les cas.

3. Les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles correspondantes figurant au tableau.

4. Pour vérifier si les rejets satisfont aux normes d'émission fixées conformément aux valeurs limites définies dans la présente annexe, une procédure de contrôle doit être instituée.

Cette procédure doit prévoir le prélèvement et l'analyse d'échantillons, la mesure du débit des rejets et, le cas échéant, de la quantité de mercure traité.

Si la quantité de mercure traité est impossible à déterminer, la procédure de contrôle peut se fonder sur la quantité de mercure qui peut être utilisée en fonction de la capacité de production sur laquelle se fonde l'autorisation.

Tableaux XLVIII (suite)

5. Un échantillon représentatif du rejet pendant une période de vingt-quatre heures est prélevé. La quantité de mercure rejeté au cours d'un mois est calculée sur la base des quantités quotidiennes de mercure rejeté.

Toutefois, une procédure de contrôle simplifiée peut être instaurée pour les établissements industriels qui ne rejettent pas plus de 7.5 kg de mercure par an.

Objectifs de qualité

Pour ceux des Etats membres qui appliquent l'exception visée à l'article 6 paragraphe 3 de la directive 76/464/CEE, les normes d'émission que les Etats membres doivent établir et faire appliquer, conformément à l'article 5 de ladite directive, sont fixées de manière à ce que le ou les objectifs de qualité appropriés, parmi ceux énumérés aux points 1, 2 et 3 de l'annexe II de la directive 82/176/CEE, soient respectés dans la région affectée par des rejets de mercure.

L'autorité compétente désigne la région affectée dans chaque cas et sélectionne, parmi les objectifs de qualité figurant au point 1 de l'annexe II de la directive 82/176/CEE, celui ou ceux qu'elle juge appropriés, eu égard à la destination de la région affectée, en tenant compte du fait que l'objectif de la présente directive est d'éviter ou d'éliminer toute pollution.

A titre d'exception, dans la mesure où cela se révèle nécessaire pour des raisons techniques et après notification préalable à la Commission, les valeurs numériques des objectifs de qualité figurant aux points 1.2, 1.3 et 1.4 de l'annexe II de la directive 82/176/CEE peuvent être multipliées par 1.5 jusqu'au 1er juillet 1989.

10. Justification scientifique de l'adoption de mesures antipollution communes dans la région méditerranéenne

10.1 Justification scientifique de l'instauration de restrictions de l'apport et de limites légales applicables aux produits de la mer en vue de protéger la santé humaine

L'équivalent de l'apport quotidien à long terme de mercure sous forme de méthylmercure entraînant les premiers effets de l'intoxication mercurielle dans le groupe le plus sensible de la population adulte a été estimé à 3-7 ug par kg de poids corporel (OMS, 1976). Cette estimation reposait sur des données recueillies aux cours des intoxications collectives du Japon (1953-60) et de l'Iraq (1971-72). Cet apport quotidien à long terme est associé à des concentrations de méthylmercure dans le sang de 200-500 ug l⁻¹ et dans les cheveux de 50-125 mg kg⁻¹. L'apport quotidien ci-dessus, comportant un facteur de sécurité égal à 10, correspond à un apport hebdomadaire de 126-294 ug de méthylmercure pour une personne pesant 60 kg (voir aussi section 7.2). Le Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires (1972) a fixé, à titre provisoire, à 300 ug de mercure total l'apport hebdomadaire tolérable pour une personne de 60 kg; sur ces 300 ug, le méthylmercure ne doit pas représenter plus de 200 ug. Ces chiffres correspondent à 5 et 3,3 ug par kilo de poids corporel. Cet apport hebdomadaire tolérable a été à nouveau confirmé (OMS, 1980), mais assorti de restrictions concernant les femmes enceintes ou allaitant. L'apport que reçoivent ces femmes doit être plus faible puisque le cerveau du fœtus et de l'enfant en croissance est très sensible au méthylmercure.

Comme on l'a déjà vu à la section 7.2, l'apport de mercure ne dépend pas seulement de la concentration de mercure dans les produits de la mer mais aussi de la quantité de ces produits qui est consommée. Comme il ressort du tableau XLIII, et en admettant que les 2/3 du mercure présent dans les produits de la mer s'y trouvent sous forme de méthylmercure, une personne de 60 kg ne dépasse pas l'apport hebdomadaire tolérable si elle prend trois repas par semaine (un repas = 150 g) à base de produits de la mer contenant environ 0,7 mg kg⁻¹ de mercure. Les limites légales prescrites dans certains pays reposent sur des calculs similaires. Le tableau XLV indique que, dans les pays méditerranéens, ces limites se situent généralement entre 0,4 et 1,0 mg kg⁻¹. Ces estimations sont valables pour une consommation à long terme et elles comportent en outre un facteur de sécurité égal à 10. Par conséquent, on ne doit s'attendre à des effets pathologiques que dans le cas d'un apport dix fois supérieur à l'apport hebdomadaire tolérable et se prolongeant sur des périodes d'ingestion se comptant en mois et en années.

Toutefois, l'application de limites légales ne résoud pas tous les problèmes. Des calculs très simples permettent de démontrer que de gros consommateurs de poisson et de fruits de mer peuvent dépasser jusqu'à dix fois le niveau de l'apport hebdomadaire tolérable même si les produits qu'ils consomment n'excèdent pas la limite légale. En revanche, une personne qui consomme du poisson une seule fois par semaine ne dépassera pas l'apport hebdomadaire tolérable, même si la teneur en mercure du poisson est deux fois supérieure à la limite supérieure légale.

Les arguments ci-dessus indiquent que la prescription réglementaire de niveaux maximum admissibles de mercure dans les produits de la mer ne constitue pas une garantie suffisante pour la santé des gros consommateurs, alors que les personnes consommant de petites quantités de produits de la mer n'ont guère besoin de ces limites légales. En outre, la prescription de ces limites peut avoir des répercussions fâcheuses sur l'industrie et le commerce

des produits de la pêche. Un autre inconvénient de la prescription de limites tient à son coût élevé puisqu'elle implique la mise en place d'un système pour contrôler l'application des règlements. De plus, pour ceux qui ont un accès direct aux produits concernés, tels les pêcheurs qui constituent un groupe à haut risque, il est pratiquement impossible de se conformer à la réglementation.

Il ressort du tableau XXXIX (section 6.2) que la consommation moyenne de poisson et produits de la pêche en Méditerranée se situe entre 15 et 300 g de poids frais par habitant, et du tableau XVIII (section 3.5.5) que la concentration moyenne dans la très grande majorité des poissons est inférieure à 600 ug kg^{-1} PF. Cette valeur n'est dépassée que dans les poissons prédateurs et dans certaines zones polluées. En se fondant sur les données ci-dessus, on peut considérer que la majeure partie de la population reçoit un apport inférieur à l'apport hebdomadaire tolérable. Dans ces conditions, il ne semblerait pas que la population, prise dans son ensemble, courre un risque quelconque et qu'il s'avère donc nécessaire d'imposer, sur le plan régional, une limite supérieure réglementaire aux concentrations de mercure dans les organismes marins comestibles, bien qu'une telle mesure puisse, le cas échéant, être dictée par des conditions nationales ou locales particulières.

Néanmoins, des secteurs limités de la population de la zone méditerranéenne ont un apport de mercure dû à l'ingestion de produits de la mer qui dépasse l'apport hebdomadaire tolérable. Le projet en cours sur l'évaluation du méthylmercure et des risques pour la santé y relatifs parmi les populations méditerranéennes, actuellement opérationnel en Grèce, en Italie et en Yougoslavie, a jusqu'ici permis d'identifier des pêcheurs soumis à un apport élevé, dépassant de plusieurs fois, dans certains cas, la limite tolérable, en raison d'une consommation excessive de poisson. Les femmes enceintes constituent également un groupe à haut risque. Eu égard à leur consommation exceptionnelle, ces groupes ne sont pas suffisamment protégés par la prescription de limites réglementaires sur les concentrations de mercure dans les produits comestibles de la mer, et ils devraient faire l'objet de mesures distinctes comportant notamment des recommandations diététiques et une protection assurée dans la cadre d'une surveillance biologique régulière.

10.2 Justification scientifique de l'adoption de mesures antipollution visant à prévenir les risques pour les organismes et les écosystèmes marins

Pour réduire le niveau d'un polluant dans l'eau de mer à une concentration qui ne s'accompagne pas d'effets nocifs pour les organismes et les écosystèmes marins, il est nécessaire de limiter la libération de ce polluant dans le milieu marin tant en quantité déversée par unité de temps qu'en concentration dans l'effluent liquide.

La concentration dans le milieu marin (critère de qualité du milieu) doit être inférieure à celle qui n'occasionne pas de dommage significatif ("concentration à risque minimal").

L'application d'un facteur de sécurité égal à 4 à la concentration efficace de 20 ng Hg (sous forme de mercure inorganique) l^{-1} pour l'espèce phytoplanctonique la plus sensible étudiée (section 7.1) aboutit à une valeur de 5 ng Hg (Hg inorganique) l^{-1} . Cette valeur peut donc être retenue comme "concentration à risque minimal".

Bien qu'une concentration de 10 ng Hg-T l⁻¹ puisse être considérée comme un niveau "typique" pour l'eau de mer d'une zone non polluée de la Méditerranée (tableau XLIV), cette concentration efficace plus faible n'a rien de contradictoire car le mercure présent dans l'eau de mer n'est pas égal à la "concentration bioefficace". De fait, la majeure partie du mercure présent dans l'eau de mer ne s'y trouve pas sous une forme biodisponible (se reporter aux sections 3.3 et 4.2) et la "concentration bioefficace" de l'eau de mer d'une zone côtière naturelle peut être estimée à un taux inférieur à 10% du Hg-T, soit 1 ng Hg l⁻¹. De même, le mercure déversé dans les déchets ne s'y trouve pas entièrement sous une "forme bioefficace" car une certaine quantité de ce mercure réagit avec des éléments contenus dans le déchet et dans le milieu marin, si bien que cette quantité ne sera plus "biodisponible".

En admettant que, grâce au recours à des diffuseurs à jet employés dans l'élimination des eaux usées, un effluent puisse être dilué au 10.000e dans la zone de brassage voisine du débouché de l'émissaire, on pourrait tolérer dans cet effluent une concentration maximale de 50 ug Hg l⁻¹.

Pour éviter que des quantités excessives de mercure, même présentes à faibles concentrations dans les effluents, ne soient libérées dans le milieu marin, il conviendrait de limiter aussi la quantité totale par unité de temps (généralement en moyenne par mois) qui est destinée à être déversée. Ces limites sont normalement liées à la capacité de production des usines ou à leur capacité de traitement du mercure contenu dans les déchets. Dans le cas de la fabrication de chlorures alcalins par électrolyse, il est établi que l'application des moyens techniques les plus modernes permet de limiter les déversements de mercure à partir du site d'implantation d'une nouvelle usine, grâce au procédé de recyclage de la saumure résiduaire, à moins de 0.5 g/tonne de capacité installée de production de chlorure (CEE, 1982).

Il convient de souligner que ces limites ne sont valables que pour les déversements effectués par des conduits équipés de diffuseurs ou d'autres dispositifs appropriés qui assurent une dilution du 10.000e. Si la dilution est plus faible, on doit appliquer les réductions appropriées. Les lagunes et les baies semi-fermées ayant des échanges limités avec le large ne peuvent être retenues comme sites d'évacuation de nouvelles usines. Dans le cas d'usines déjà implantées, on devrait déterminer le délai de renouvellement de l'eau de la masse d'eau semi-fermée, et la concentration dans l'effluent tout comme la quantité déchargée dans ces masses d'eau semi-fermées devraient être réduites en conséquence.

Comme il n'est pas possible de prévoir avec une précision suffisante la répartition du mercure et de ses formes chimiques dans le milieu marin, il incombe de vérifier l'efficacité des mesures antipollution. On y parvient en surveillant régulièrement la concentration dans l'effluent et la concentration en dehors de la zone de brassage (à 500 m du débouché du conduit d'évacuation). Une surveillance plus poussée est nécessaire pour établir la tendance de Hg-T dans le tissu de biotes sessiles ou non-migrateurs dont la concentration ne devrait pas augmenter de plus de 50% par rapport au niveau naturel de base. Etant donné que la concentration du mercure augmente en fonction de la taille de l'organisme et que l'on décèle des teneurs différentes selon les tissus de diverses espèces biologiques (voir sections 3.5 et 4.2), il convient de déterminer la tendance de Hg-T en le dosant dans le même tissu de spécimens de la même espèce.

Il ressort des enseignements tirés des études passées sur la libération de mercure par les usines de soude caustique que, à une distance d'environ 20 km du point de déversement, les concentrations de mercure dans les biotes

sessiles et dans les sédiments retombent au niveau naturel de base (section 3.9); c'est la raison pour laquelle, dans un rayon de 10 km, on doit prendre en compte des libérations multiples de mercure dans le même milieu marin lorsqu'on calcule les quantités totales qui doivent être déversées par unité de temps.

Des études menées sur la réduction des concentrations de mercure dans une zone fortement polluée par des rejets mercuriels d'une usine de chlorures alcalins (section 3.9) ont montré qu'une réduction marquée des quantités de mercure déversées ne permettra aux sédiments et aux biotes de retrouver des concentrations naturelles de base qu'au bout de plusieurs années car le sédiment fortement pollué ne libère que lentement sa charge de mercure. La surveillance exercée pour vérifier si les usines existantes se conforment aux normes restrictives sur les rejets de mercure devrait entraîner une tendance à la baisse des teneurs en mercure des biotes et des sédiments. D'après les données restreintes dont on dispose, on peut estimer que la demi-vie de la concentration de mercure dans les biotes et les sédiments devrait être de l'ordre de 5 ans. Autrement dit, avec les procédés évoqués plus haut, la teneur en mercure de déchets éliminés par une usine existante dans le milieu marin voisin devrait aboutir tous les 5 ans à une diminution de la moitié des teneurs en mercure des biotes et des sédiments jusqu'à ce que soient atteints des niveaux n'excédant pas de plus de 50% les niveaux naturels de base.

Il convient de prêter une attention toute particulière aux habitudes alimentaires des pêcheurs et de leurs familles qui consomment une nourriture à base de produits de la mer dont la majeure partie, sinon la totalité, provient de zones fortement polluées. Il faut mener des enquêtes afin d'identifier ces groupes de consommateurs et de s'assurer qu'ils ne dépassent pas l'apport hebdomadaire tolérable. On pourrait même envisager de restreindre les activités halieutiques dans ces zones jusqu'à ce que des niveaux naturels de base aient été restaurés, et à moins qu'on puisse assurer le degré nécessaire de protection en recourant à d'autres mesures.

11. REFERENCES

11.1 Références citées

- Aboul-Dahab, O., Y. Halim and O. El-Rayis (1986), Mercury species in coastal marine organisms from different trophic levels west of Alexandria. In: FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Seian, 27-31 August 1984), FAO Fish.Rep. 325 (suppl.):1-7
- Agence de Bassin Rhone Méditerranée Corse (1983), Annuaire de la qualité des rivières et canaux. Resultats des campagnes 1981, 1982, 1983.
- AIEA (1978), Trace element measurements on sea plant (SP-M-1) and copepod (MA-A-1) (Supplement). Progr. Rep. no. 19 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- AIEA (1980), Trace element measurements on fish-flesh sample (MA-A-2) (Supplement). Progr. Rep. no. 20 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- AIEA (1985), Intercalibration of analytical methods on marine environmental samples. Trace element measurements on mussel homogenate (MA-M-2/TM). Monaco: IAEA Report no. 26 (IAEA/R1/126)
- Akagi, H., D. R. Miller and A. Kudo (1977), Photochemical transformation of mercury. In: Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems. Final report. Ottawa river Project, Univ. Ottawa. National Res. Council Canada
- Alpha, M., C. Caristi, G. Cimino and M. Zino (1982), Heavy metals in Ionian and Tyrrhenian waters from a section of the Sicilian coast. Mar.Pollut.Bull., 13:399-400
- Ambroggi, R. P. (1977), Freshwater resources of the Mediterranean basin. Ambio, 6:371-373
- Amiel, A. J. and J. Navrot (1976), Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. Mar.Pollut.Bull., 9:10-14
- Andren, A. W. and R. C. Harriss (1975), Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. Geochim.Cosmochim.Acta, 39:1253-1257
- Angela, G., R. Donazzolo, O. Hilke Merlin, L. Menegazzo-Vitturi, A. A. Orio, B. Pavoni, G. Prion and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparisons on their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412
- Anonymous (1971), Working party on the monitoring of foodstuffs for mercury and other heavy metals. Survey of mercury in food. London: Her Majesty's Stationary Office.
- Arnold, M., A. Seghaier, D. Martin, P. Buat-Menard et R. Chesselet (1983), Geochimie de l'aerosol marin au-dessus de la Mediterranee occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):27-37

- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J. L. Monad and J. Tatossian (1981), Pollutants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission Biomedé I). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432
- Arnoux, A., H. Chamley, D. Bellan-Santini, J. Tatossian et C. Diana (1983a), Etude mineralogique et chimique des sédiments profonds de la Méditerranée Occidentale (Mission BIOMEDE II). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):385-394
- Arnoux, A., J. Tatossian and C. Diana (1983b), Bilan de la pollution mercurielle totale dans les sédiments en bordure et au large de la région Marseillaise. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):359-365
- Astier-Dumas, M. and G. Cumont (1975), Consommation hebdomadaire de poisson et teneur du sang et des cheveux en mercure en France. Ann.Hyg.L.Fr.-Med.et Nut. 11:135-139
- Aston, S. R. and S. W. Fowler (1985), Mercury in the open Mediterranean: evidence of contamination. Sci.Total Environ., 43:13-26
- Aston, S. R., S. W. Fowler and N. Whitehead (1986), Mercury biogeochemistry in the Mediterranean marine environment; an assessment of contamination. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean (Siena 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):8-20
- Australian Working Group (1980), Working group on mercury in fish. Report on Mercury in fish and fish products. Canberra: Australian Govt. Publ. Service
- Aydogdu, T., T. I. Balkas, F. Bingel, I. Salilhoglu and S. Tugrul (1983), Mercury in some fish of the North Levantine (Eastern Mediterranean). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):261-269
- Bacci, E., G. Angotzi, A. Bralia, L. Lampariello and E. Zanette (1976), Etude sur une population humaine exposée au méthylmercure par la consommation de poisson. Rev.Int.Oceanogr.Med., 41/42:127-141
- Bacci, E., F. Baldi, R. Bargagli and C. Gaggi (1986), Recovery trends in a mercury polluted marine area. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 Aug. 1984. FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):20-28
- Baker, C. W. (1977), Mercury in surface waters of seas around the United Kingdom. Nature, (Lond.) 270:230-232
- Bakir, F., S.F. Damlougi, L. Amin-Zaki, M. Murtadha, A. Khalidi, N.Y. Al-Rawi, S. Tikriti, H.I. Dhahir, T.W. Clarkson, J.C. Smith, R.A. Doherty (1973), Methyl mercury poisoning in Iraq. Science, (Wash.) 181:230-241
- Baldi, F. (1986), The biogeochemical cycle of mercury in the Tyrrhenian Sea. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 Aug. 1984. FAO Fish.Rep. 325 (Suppl.):29-43

- Baldi, F. and R. Bargagli (1982), Chemical leaching and specific surface area measurements of marine sediments in the evaluation of mercury contamination near cinnabar deposits. Mar. Environ. Res., 6:69-82
- Baldi, F. and R. Bargagli (1984), Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. Sci. Total Environ., 37:1-12
- Baldi, F., A. Renzoni and M. Bernhard (1979a), Mercury concentrations in pelagic fishes (anchovy, mackerel and sardine) from the Italian coast and Strait of Gibraltar. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 4(1978):251-254
- Baldi, F., R. Bargagli and A. Renzoni (1979b), The distribution of mercury in the surficial sediments of the northern Tyrrhenian Sea. Mar. Pollut. Bull., 10:301-303
- 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
- Ballester, A., L. Cros and R. Ras (1978), Contenido en mercurio de algunos organismos marinos comerciales des Mediterraneo Catalan. Invest. Pesq. minograph 27 p.
- Barghigiani, C., R. Ferrara, A. Seritti, A. Petrosino, A. Masoni and E. Morelli (1981), Determination of reactive, total and particulate mercury in the coastal waters of Tuscany (Italy) by atomic fluorescence spectrometry. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 5(1980):127-130
- Barkey, T., B. H. Olson and R. R. Colwell (1979), Heavy metal transformation mediated by estuarine bacteria. In: Intern. Conf. Management Control Heavy Metals Environment, pp.356-364
- Ben-Bassat, D. and A. M. Mayer (1975), Volatilization of mercury by algae. Physiol. Plant. 33:128-132
- Benes, P. and B. Havlik (1979), Speciation of mercury in natural waters. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier North-Holland, pp.175-202
- Berdicevsky, I., H. Sjhoyerman and S. Yannai (1979), Formation of methyl mercury in the marine sediments under in vitro conditions. Environ. Res., 20:325-34
- Berlin, M. (1963), On estimating threshold limits for mercury in biological material. Acta. Med. Scand. 173, Suppl. 396 (dissertation)
- Bernardi, S., F. Costa, S. Vazzoler, R. Cecchi, G. Ghermandi and G. Magnoni (1983), Transfer of fresh water and pollutants into the lagoon of Venice. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 6(1982):73-78
- Bernhard, M., P. Cagnetti, A. Nassogne, C. Peroni, A. Piro and A. Zattera (1972), Radioecological investigations in the Gulf of Taranto. 2. Preliminary estimation of the receptivity for low level radioactive wastes of the site in the Gulf of Taranto. In: Proc. Symp. Radiology applied to the protection of man and his environment. Rome: CNEN Rep. EUR 4800d-f-i-e, pp.347-380

- Bernhard, M. (1973), Influence of pore size of plankton nets and towing speed on the sampling performance of two high-speed samplers (Delfino I and II) and its consequences for the assessment of plankton populations. Mar.Biol., 20:109-136
- Bernhard, M. (1985), Mercury accumulation in a pelagic foodchain. In: Matertell, A. E. and Irgolic, K. J. (Eds.) Environmental Inorganic Chemistry. Weinheim: Verlag Chemie, pp.349-358
- Bernhard, M. and A. Renzoni (1977), Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural or anthropogenic origin. Thalassia Jugoslavica, 13:265-300
- Betz, M. (1977), Investigations on the simultaneous uptake and release of mercury by Dunaliella tertiolecta. Mar.Biol., 41:89-97
- Bijleveld, M. F. I. J., P. Goedlin and J. Mayol (1979), Persistent pollutants in Audouin Gull (Larus audouinii) in the Western Mediterranean. A case-study with wide implications? Environ.Conserv. 6:139-142
- Billen, G., C. Joiris and R. Wollast (1974), A bacterial methyl mercury-mineralizing activity in river sediments. Water Res., 8:219-225
- Bisogni, J. J. (1979), Kinetics of methylmercury formation and decomposition in aquatic environments. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North-Holland., pp.211-230
- Blair, W., W. P. Iverson and F. E. Brinckman (1974), Application of a gas chromatograph - atomic absorption detection system to survey mercury transformations by microorganisms in Chesapeake Bay. Chemosphere, 4:167-174
- Bloom, N. and E. A. Crecelius (1983), Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. Mar.Chem., 14:49-59
- Bothner, M. H., R. A. Jahnke, J. L. Peterson and R. Carpenter (1980), Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. Geochim.Cosmochim.Acta, 44:273-285
- Braman, R. S. and D. L. Johnson (1974), Selective absorption tubes and emission technique for the determination of ambient forms of mercury in air. Environ.Sci.Technol., 8:996-1003
- Breder, R. and R. Flucht (1984), Mercury levels in the atmosphere of various regions and locations in Italy. Sci.Total Environ., 40:231-244
- Breder, R., R. Flucht, R. Ferrara, C. Barghigiani and A. Seritti (1983), Mercury levels in the air of a Mediterranean area. In: Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment. Brussels: CEC, pp.151-154
- Breder, R., H. W. Nuernberg and M. Stoeppler (1981), Toxic trace metal levels in water and sediments from the estuaries of the Southern Ligurian and Northern Tyrrhenian coasts: a comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):285-292

- Brondi, M., R. Gragnani, C. Mignuzzi and C. Orlando, Trace element distribution in the Gulf of Taranto. Zn, Cu, Pb, Cr, V, Mo, Hg, Mn, Fe, U, 226-Ra and 210-Po in waters and in particulate of the coastal seawater and the most important rivers. Mar.Chem., (in press).
- Bruland, K. W. (1983), Trace elements in seawater. In: J. P. Riley and R. Chester (Eds.) Chemical Oceanography. London: Acad. Press., 8:157-221
- Buat-Menard, P. (1983), Particle geochemistry in the atmosphere and oceans. In: P.S. Liss and W. G. N. Slinn (Eds.) Air-sea exchange of gases and particles. Reidel Publ. Comp., pp.455-532
- Buat-Menard, P. and M. Arnold (1978), The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano. Geophys.Res.Lett. 5:245-248
- Buat-Menard, P., M. Arnold, D. Baron, H. Benard and R. Chesselet (1981), Particulate trace metal chemistry in the open and the Western Mediterranean: A comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):1003-1009
- Buffoni, G., M. Bernhard and A. Renzoni (1982), Mercury in Mediterranean tuna. Why is their level higher than in Atlantic tuna A model. Thalassia Jugosl., 18:231-243
- Callaghan, P and J. S. Weis (1983), Methylmercury effects on regeneration and ecdysis in fiddler crabs (Uca pugilator, U. pugnax) after short-term and chronic pre-exposure. Arch.Environ.Contam.Toxicol., 12:707-714
- Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti and G. Zanicchi (1983), Element en traces dans le chair des Langoustines (Nephrops norvegicus). pechees dans le golfe de Genes. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):277-282
- Capelli, R., V. Minganti and M. Bernhard, Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium, and zinc in Sarda sarda from the Gulf of Genoa. Sci.Total Environ., (in press).
- Capone, W., M. Cottiglia, C. Mascia and M. Porcu, Biogeochemical cycle of mercury in a polluted coastal lagoon. Thalassia Jugosl., (in press)
- Caracciolo, S., A. Perna and C. Di Silvestro (1972), Ricerche sul contenuto in mercurio totale di pesci e di altri prodotti della pesca catturati alla foce del fiume Pescara e nel mare antistante Pescara. Quaderni Merceologia, 11:1-11
- Choi, B.H., L.W. Capham, L. Amin-Zaki and T. Saleem (1978), Abnormal neuronal migraton, deranged cerebral cortical organization and diffuse white matter astrocytosis of human foetal brain. A major effect of methyl mercury exposure in utero. J.Neuropathol.Exp.Neurol., 37:719-733
- Cigna-Rossi, L., G.R. Clement and G. Santarossi (1967), Mercury and selenium in a defined area and in its population. Arch.Environ.Health., 31:160-165
- Ciusa, W., M. Giaccio, F. di Donato and L. Lucianetti (1973), Il contenuto in rame, zinco, cadmium, mercurio e piombo di alcune specie ittiche del Mar Tirreno. Quaderni Merceologia, 12:33-48

- Clarkson, T.W., R. Hamada and I. Amin-Zaki (1984), Mercury. In: Changing metal cycles and human health. Dahlem Workshop Rep. Life Sc. Res. Rep. no. 28. Berlin: Springer-Verlag. pp.285-310
- Cohen, M. (1974), Recent survey of mercury and cadmium in food in the United Kingdom. Proc. Intern. Symp. Problems of the contamination of man and his environment by mercury and cadmium. Luxembourg: Comm. European Communities (EUR-5075) pp.543-570
- Compeau, G. and R. Bartha (1984), Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions. Appl.Environ.Microbiol., 48:1203-1207
- Contu, A., G. Sarritzu and M. Schintu (1985), The application of different analytical extraction methods in the study of sediments in a polluted lagoon. Journ.Etud.Pollut.Mar.Mediterranee CIESM, 7(1984):285-289
- Copin-Montegut, G., P. Courau and E. Nicolas (1985), Distribution et transferts d'elements traces en Mediterranee occidentale. Nouveaux resultats Phycomed. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):111-117
- Copin-Montegut, G., Ph. Courau and F. Laumond (1986), Occurrence of mercury in the atmosphere and waters of the Mediterranean. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 August 1984) FAO Fish.Rep. 325 (suppl.):51-57
- Cottiglia, M., C. Mascia, M. Porcu, L. Spaneda and M. Tagliasacchi-Masala (1984), Indagine sperimentale sul trasferimento del mercurio dai sedimenti a reti trofiche lagunari. Inquinamento, 9:45-50
- Cottiglia, M., S. Focardi, C. Fossi, C. Leonzio and A. Renzoni, Contaminants in tissues of water-birds wintering in three Italian Lagoons. First Conf. on birds wintering in the Mediterranean Region. (Aulla, Febr. 1983) (in press)
- Cottiglia, M., C. Mascia, M. Porcu and L. Spaneda (1985), Distribution and dynamics of mercury in organisms of Posidonia oceanica beds. Ann.Ist.Mus.Zool.Napoli, 26: (in press)
- Cros Miguel, L. and J. Garcia Rey (1980), Contenido en mercurio de los sedimentos marinos cercanos a la desembocadura del rio Besos y de un colector de aguas residuales de Barcelona. Inv.Pesq., 44:331-336
- Cumont, G., C. Viallex, H. Lelievre and P. Bobenrieth (1972), Contamination des poissons de mer par le mercure. Rev.Int.Oceanogr.Med., 28:25-127
- Cunningham, P. A. and D. S. Grosch (1978), A comparative study of the effects of mercuric chloride and methyl mercury chloride on reproductive performance in the brine shrimp Artemia salina. Environ.Pollut., 15:83-99
- Cunningham, P. A. and M. R. Tripp (1975), Factors affecting the accumulation and removal of mercury from tissues of the American oyster Crassostrea virginica. Mar.Biol., 31:311-319
- Dall'Aglio, M. (1974), Geochimica e gestione dell'ambiente Notiziario CNEN (Rome), 20(7):31-42

- Dalziel, J. A. and P. A. Yeats (1985), Reactive mercury in the Central North Atlantic Ocean. Mar.Chem., 15:357-361
- Davies, A. G. (1976), An assessment of the basis of mercury tolerance in Dunaliella tertiolecta. J.Mar.Biol.Ass.UK, 56:39- 57
- Davies, A. G. (1978), Pollution studies with marine plankton Part. II. Heavy metals. Adv.Mar.Biol., 15:381-508
- De Coursey, P. J. and W. B. Vernberg (1972), Effects of mercury on survival, metabolism and behavior of larval Uca Pugilator. Oikos, 23:241-252
- De Simone, R. E. (1972), Methylation of mercury by common nuclear magnetic resonance compounds. Chem.Common., 13:780-781
- Demir, N. (1965), Synopsis of biological data of anchovy Engraulis encrasicolus (Linnaeus) 1758 (Mediterranean and adjacent seas). FAO Fisheries Synopsis No. 26 (Revision 1) FIB/S26 (Rev. 1) SAST-Anchovy - 1,21(6),002,01 Rome: FAO
- Doi, R. and J. Ui (1975), The distribution of mercury in fish and its form of occurrence In: P.A. Krenkel (Ed.) Heavy metals in the aquatic environment Pergamon Press, Oxford, pp.197-222
- Donazzolo. R., O. Hilke Merlin, L. Menegazzo-Vitturi, A. A. Orio, G. Prion and G. Semenzato (1984), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the Northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15:93-101
- Eganhouse, R. P. and D. R. Young (1978), Total and organic mercury in benthic organisms near a major submarine wastewater outfall system. Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol., 19:758-766
- Egawa, H., T. Kuroda and N. Shiraishi (1982), Determination of the trace amount of "methyl mercury" in sea water using chelating resins. Nippon Kagaku Kaishi, 4:685-691
- Ehrlich, H. L. (1978), How microbes cope with heavy metals, arsenic and antimony in their environment. In: D. S. Kushner (Ed.) Microbial life in extreme environments. London: Acad. Press., pp.381-408
- Ehrlich, H. L. (1981), Geomicrobiology. New York Marcel Dekker.
- El-Rayis, O., Y. Halim and O. Aboul-Dahab (1986), Total mercury in the coastal marine ecosystem west of Alexandria. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):58-73
- El-Sayed, M. Kh. and Y. Halim (1979), Survey of the trace metal pollution in the sediments from the Alexandria region, Egypt: I. Mercury. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):187-191
- El-Sokkary, I. H. (1981), Mercury accumulation in fish from Mediterranean coastal area of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):493-496

- Establier, R. (1972), Concentration de mercurio en los tejidos de algunos peces, moluscos y crustaceos del golfo de Cadiz y calderos de la costa africana. Invest.Pesq., 36:355-364
- Establier, R. (1973), Nueva aportacion sobre contenido en mercurio de peces, moluscos y crustaceos del golfo de Cadiz y caladero de la costa africana. Invest.Pesq., 37:107-114
- FAO (1983), Yearbook of fishery statistics. Vol. 57. Rome: FAO
- FAO/PNUE (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation of the joint coordination project of pollution in the Mediterranean. FAO: Rome, 42 p.
- FAO/OMS (1972), Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium. Sixteenth Report of the Joint FAO/WHO Collaborating Committee Food Contamination Monitoring. National Food Administration, Uppsala.
- Ferrara, R., A. Petrosino, E. Maserto, A. Seritti and C. Barghigiani (1982), The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part II. Mercury in the atmosphere, aerosol and in rain water of a Northern Tyrrhenian area. Environ.Tech.Letters., 3:449-456
- Ferrara, R., A. Seritti, C. Barghigiani and A. Petrosino (1986), Mercury levels in the dissolved and particulate fractions of the Tyrrhenian Sea. Mar.Chem., 18:227-232
- Ferrara, R., A. Seritti, C. Barghigiani, M. Torti, A. Petrosino and R. Breder, Distribution and environmental significance of mercury near a Mediterranean geochemical anomaly. In: 2nd Intern. Symp. Environ. Pollut. and its impact on life in the Mediterranean region. Iraklion, Crete, Greece, (Sept. 1983) (in press).
- Fischer, W. (Ed.) (1973), FAO species identification sheets for fishery purposes. Mediterranean and Black Sea (fishing area 37). Rome: FAO
- Fisher, N. S., M. Bohe and J-L. Teyssie (1984), Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag and Hg in four marine phytoplankters. Mar.Ecol.Prog.Ser., 18:201-213
- Fitzgerald, W. F. (1975), Mercury analyses in seawater using cold-trap pre-concentration and gas phase detection. Adv.Chem.Ser., 147:99-109
- Fitzgerald, W. F., G. A. Gill and A. D. Hewitt (1983), Air-sea exchange of mercury In: Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, k. W., Burton, J. D. and Goldberg, E. D. (Eds.) Trace elements in sea water. New York: Plenum Press, pp.297-315
- Flatau, G. N., P. Revillon, M. Aubert, J. Aubert and R. Clement (1983), Repartition du mercure, cadmium, plomb et cuivre dans les sediments superficiels de la baie de Nice (France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):373-376
- Fowler, S. W. (1985a), Monitoring of the content of metallic trace elements in pelagic organisms in open regions of the Mediterranean Sea. In: Kompleksn. Global'ny Monit. Mirovoga Okeana, Tr. Mezhdunar, Simp. 1st. vol. 2:347-68 (Proc. Environmental Monitoring Assessment) Leningrad: Gidrometeoizdat Publisher.

- Fowler, S. W. (1985b), Assessing pollution in the Mediterranean Sea. In: H. W. Nuernberg (Ed.) Pollutants and their ecotoxicological significance. London: Wiley., pp.269-287
- Fowler, S. W. and G. Benayoun (1977), Accumulation and distribution of selenium in mussel and shrimp tissues. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 16:339-346
- Fowler, S. W., M. Heyraud and J. La Rosa (1976), The cycling of mercury in shrimp and mussels. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity, Monaco. 1976 Report. Vienna: IAEA Tech. Doc. IAEA - 187:11-20
- Fowler, S. W., M. Heyraud and J. La Rosa (1978), Factors affecting methyl and inorganic mercury dynamics in mussels and shrimps. Mar.Biol., 46:267-276
- Fowler, S. W., B. Oregioni and J. La Rosa (1976), Trace metals in pelagic organisms from the Mediterranean Sea. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity. Annual Rep. 1976 IAEA-187. Vienna: IAEA., pp.110-121
- Freeman, H. C., G. Shum, J.F. Uthe (1978), The selenium content in swordfish (Xiphias gladius) in relation to total mercury content. J.Environ.Sci.Health., 13A:235-240
- Fujita, M. and K. Iwashima (1981), Estimation of organic and total mercury in seawater around the Japanese Archipelago. Environ Sci.Technol., 15:929-933
- Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean sea water. In: Activities of the Intern. Lab. Marine Radioactivity. Annual Rep. 1976 IAEA-187. Vienna: IAEA., pp.122-132
- Fukai, R., B. Oregioni and D. Vas (1978), Interlaboratory comparability of measurements of trace elements in marine organisms: results of intercalibration exercise on oyster homogenate. Oceanol.Acta., 1:391-396
- Furukawa, K., T. Suzuki and K. Tonomura (1969), Decomposition of organic mercurials by mercury-resistant bacteria. Agric.Biol.Chem., 33:128-130
- Fytianos, K. and G. S. Vasilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea-water and sediments from the northern Aegean Sea, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):151-155.
- Gerstner, H. B. and J.E. Huff (1977), Selected case histories and epidemiological examples of human mercury poisoning. Clin.Toxicol., 11:131-150
- GESAMP (1987), Review of potentially harmful substances: Arsenic, Mercury, selenium and organosilicons. Geneva: WHO (in press).
- Gill, G. A. and W. F. Fitzgerald (1985), Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level. Deep-Sea Res., 32:287-297
- Gillespie, D. C. and D. P. Scott (1971), Mobilization of mercury sulphide from sediment into fish under aerobic conditions. J.Fish.Res.Bd.Canada, 28:1807-1808

- Glooschenko, W. A. (1969), Accumulation of 203-Hg by the marine diatom Chaetoceros costatum. J. Phycol., 5:224-226
- Green, F. A., J. W. Anderson, S. R. Petrocelli, B. J. Presley, and R. Sims (1976), Some effects of mercury on the survival, respiration and growth of post larval white shrimps. Mar.Biol., 37:75-81
- Grice, D. D. and D. W. Menzel (1978), Controlled ecosystem pollution experiment: Effect of mercury on enclosed water columns. VIII. Summary of results. Mar.Science Comm., 4:23-31
- Grimanis, A. P., M. Vassilaki-Grimanis and C. B. Griggs (1977), Pollution studies in sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece. Radioanal.Chem., 27:761-769
- Grimanis, A. P., D. Zafiroopoulos, C. Papadopoulou and M. Vassilali-Grimanis (1981), Trace elements in the flesh of different fish species from three Gulfs of Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412
- Halim, Y., O. Aboul-Dahab and O. El-Rayis (1986), Chemical forms of mercury in flesh, gills and liver from fish species of different habits from two localities west of Alexandria. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-30 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl.):99-103
- Hamdy, M. K. and O. R. Noyes (1975), Formation of methylmercury by bacteria. Appl.Microbiol., 30:424-432
- Harada, M., T. Fujino, K. Kabashima (1977), A study of methyl mercury concentration in the umbilical cords of the inhabitants born in the Minamata area. Brain and Development, 9:79-84 (in Japanese).
- Haxton, J., D. G. Lindsay, J. S. Hislop, L. Salmon, E. J. Dixon, W. H. Evans, J. R. Reid, C. J. Hewitt and D. F. Jeffries (1979), Duplicate diet study on fishing communities on the United Kingdom: Mercury exposure in a "critical group". Environ.Res., 18:351-368
- Hayashi, K., S. Kawai, T. Ohno and Y. Maki (1979), Photoalkylation of inorganic mercury in the presence of amino acids. II. Yakugaku Zasshi, 99:1250-1253
- Holderness, J., M. G. Fenwick and D. L. Lynch (1975), The effect of methyl mercury on the growth of the green alga, Coelstrum microporum Naeg. strain 280. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 13:348-350
- Hornung, H. (1986), Assessment of mercury pollution in coastal marine sediments and in benthic organisms. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting of the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 August 1984) FAO Fish.Rep., 325 (Suppl.):104-110
- Hornung, H., O. H. Oren (1980/81), Heavy metals in Donax trunculus L. (Bivalvia) in Haifa Bay, Mediterranean (Israel). Mar.Environ.Res., 4:195-201

- Hornung, H., B. S. Krumholz and Y. Cohen (1984), Mercury pollution in sediments, benthic animals, fishes and sediments in Haifa Bay, Israel. Mar. Environ. Res., 12:191-208
- Huckabee, J.W., J. W. Elwood and S. G. Hildebrand (1979), Accumulation of mercury in freshwater biota In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment Elsevier:North-Holland, Amsterdam, pp.277-302
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 4(1978):171-175
- CIEM (1974), Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its Effects on Living Resources and their Exploitation. ICES Coop. Res. Rep. No. 39
- CIEM (1977a), The ICES Coordinated Monitoring Programme in the North Sea, 1974. ICES Coop. Res. Rep. No. 58
- CIEM (1977b), A Baseline Study of the Level of Contaminating Substances in Living Resources of the North Atlantic. ICES Coop. Res. Rep. No. 69
- CIEM (1977c), The ICES Coordinated Monitoring Programme, 1975 and 1976. ICES Coop. Res. Rep. No. 72
- CIEM (1980), Extension to the Baseline Study of Contaminant Levels in Living Resources of the North Atlantic. ICES Coop. Res. Rep. No. 95
- Jackim, E., J. M. Hamlin and S. Sonis (1970), Effects of metal poisoning of five liver enzymes in the killifish (Fundulus heteroclitus) J. Fish. Res. Board Canada., 27:383-390
- Jonas, R. B., C. C. Gilmour, D. L. Stoner, M. M. Weir and J. M. Tuttle (1984), Comparison of methods to measure acute metal and organometal toxicity to natural aquatic microbiological communities. Appl. Environ. Microbiol., 47:1005-1011
- Kershaw, T. G., T. W. Clarkson and P. H. Dhahir (1980), The relationship between blood levels and dose of methyl mercury in man. Arch. Environ. Health, 35:28-36
- Klaunig, E., S. Koeppe and M. McCormick (1975), Acute toxicity of a native mummichog population (Fundulus heteroclitus) to mercury. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 14:534-537
- Knauer, G. A. and J. H. Martin (1972), Mercury in a marine pelagic food chain Limn. Oceanogr., 17:868-876
- Kniper, J., U. H. Brockmann, H. Van Het Groenewoud, G. Hoornsman and P. Roele (1983), Effects of mercury on enclosed plankton communities in the Rosfjord during POSER. Mar. Ecol. Prog. Ser., 14:93-105
- Koeman, J. H., W. H. M. Peeters and C. Hn. M. Kaudstaal (1975), Mercury-selenium correlations in marine animals. Nature, (Lond.), 245:385-386

- Kosta, L., A.R. Byrne and V. Zelenko (1975), Correlation between selenium and mercury in man following exposure to inorganic mercury. Nature, (Lond.), 254:238-239
- Kosta, L., V. Ravnik, A. R. Byrne, J. Stirn, M. Dermelj and P. Stegnar (1978), Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis J.Radioanal.Chem, 44:317-332
- Leonzio, C., S. Focardi and E. Bacci (1982), Complementary accumulation of selenium and mercury in fish muscle. Sci.Total Environ., 24:249-254
- Leonzio, C., S. Focardi, C. Fossi and A. Renzoni (1986), Sea-birds as indicators of mercury pollution in the Mediterranean. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl.):116-121
- Lindqvist, O., A. Jerneloef, K. Johansson and H. Rodhe (1984), Mercury in the Swedish Environment. Global and local sources. National Swedish Environment Protection Board Report.
- Magos, L., G. C. Peristianis and R. T. Snowden (1978), Postexposure preventive treatment of methyl mercury intoxication in rats with dimercapto succinic acid. Toxicol.Appl.Pharmacol., 45:463-475
- Majori, L. G. Nedoclan and G. B. Modonutti (1967), Inquinamento da mercurio nell'Alto Adriatico. Acqua + Aria, 3:164-172
- March, B., R. Soong, E. Bilinski and R.E.E. Jonas (1974), Effects on chickens of chronic exposure to mercury at low levels through dietary fish meal. Poult.Sci., 53:2175-2181
- Marsh, D. O., G.J. Myers, T. W. Clarkson, I. Amin-Zaki, S. Tikriti and M. A. Majeed (1980), Foetal methyl mercury poisoning: Clinical and toxicological data on 29 cases. Ann.Neurol. 7:348-353
- Martin, M. J., C. A. Piltz and D. J. Reich (1975), Studies on Mytilus edulis communities in Alamitos Bay, California: V. The effects of heavy metals on byssal thread production. Veliger, 18:183-188
- Martoja, R. and D. Viale (1977), Accumulation de granules de selenium mercurique dans le foie d'Odontocetes (Mammiferes, Cetaces): un mecanisme possible de detoxication du methylmercure par le selenium. C.R.Acad.Sc.Paris. t:2 Serie D., 285:109-112
- Mather, F. J. (1974), The bluefin tuna situation. In: 16-th Annual Intern. Game Fish Res. Conf. (Oct. 1973, New Orleans), pp.93-120
- Matheson, D. H. (1979), Mercury in the atmosphere and in precipitation. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier North-Holland, pp.113-230
- Mauchline, J. (1980), The biology of euphausiids. Adv.Mar.Biol., 18:373-623
- McCarty, J. R., W. W. Vaughn, R. E. Learned and J. L. Mueschke (1969), Mercury in soil, gas and air - a potential tool in mineral exploration. Washington, D. C.: US Geol. Surv. Circ. 609.

- McClurg, T. P. (1984), Effects of fluoride, cadmium and mercury on the estuarian prawn Penaeus indicus. Water S.A., 10:40-45
- Melchiorri, A., A. Grella, T. La Noce and M. Pettine (1983), I metalli pesanti. In: L'esperimento Tevere. Influenza di un fiume sull'ecosistema marino prospiciente la sua foce. Quaderni IRSA (CNR) No. 66
- Miettinen, J. K., M. Heyraud and S. Keckes (1970), Mercury as a hydrophobic pollutant. II. Biological half-time of methyl mercury in four Mediterranean species: a fish, a crab and two molluscs. In: M. Ruivo (Ed.) Marine pollution and sea life, London: Fishing News (Books), pp.295-298
- Miettinen, J. K. (1973), Absorption and elimination of dietary mercury (Hg²⁺) and methyl mercury in man. In: Miller, M. W. and Clarkson, T. W. eds. Mercury, mercurials and mercaptans. Springfield, Ill., Charles C. Thomas Publ. Co., pp.223-243
- Mikac, N., M. Picer, P. Stegnar and M. Tusek-Znidaric (1985), Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. Water Res., 19:1387-1392.
- Miller, D. R. and J. M. Buchanan (1979), Atmospheric transport of mercury: exposure commitment and uncertainty calculations. London: Monitoring and Assessment Res. Centre. Rep. No. 14. Univ. London.
- Miyake, Y. and Y. Suzuki (1983), The concentration and chemical forms of mercury in waters of the western North Pacific. Deep Sea Res., 30:615-627
- Mukherji, P. and D. R. Kester (1979), Mercury distribution in the Gulf Stream. Science, (Wash.), 204:66-67
- Nagase, H., Y. Ose, T. Sato and T. Ishikawa (1982), Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment. Sci.Total Environ., 24:133-142
- Najdek, M. and D. Bazulic (1986), Preliminary investigation on methylmercury content in bivalves of different size. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl):122-124
- Nauen, C., G. Tomassi and G. P. Santaroni (1980), Mercury levels in selected marine organisms from the Mediterranean. In: UNEP/FAO/WHO Meeting of experts on environmental quality criteria for mercury in Mediterranean seafood. Geneva: UNEP, UNEP/MED-Hg/6
- Nauen, C., G. Tomassi, G. P. Santaroni and N. Josupeit (1983), Results of the first pilot study on the chance of Italian seafood consumers exceeding their individual allowable daily mercury intake. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):571-583
- Nishimura, M., S. Konishi, K. Matsunaga, K. Nato and T. Kosuga (1983), Mercury concentration in the ocean. J.Oceanogr.Soc.Japan, 39:295-300

- Nriagu, J. O. (1979), Production and uses of mercury In: J. O. Nriagu, (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment Elsevier:North-Holland Amsterdamm, pp.23-40
- Obiols, J. and L. Peiro (1981), Heavy metals in marine sediments from the delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-393
- Olafsson, J. (1983), Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg Trace metals in sea water. New York: Plenum Press, pp.475-485
- Olson, B. H. and N. C. Cooper (1976), Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercury chloride by San Francisco Bay sediments. Water Res., 10:113-116
- Olson, B. H., T. Barkay and R. R. Colwell (1979), The role of plasmids in mercury transformation by bacteria isolated from aquatic environment. Appl.Env.Microbiol., 38:478-485
- OMS (1976), Environmental Health Criteria 1, Mercury. WHO, Geneva. pp.132
- OMS (1980), Report on consultation to re-examine the WHO environmental health criteria for mercury. Geneva, 21-25 April 1980. Geneva: WHO-EHE/EHC/80.22
- OMS/PNUE (1982), Réunion de consultation sur l'évaluation du méthylmercure et des risques pour la santé y relatifs parmi les populations méditerranéennes. Athènes, 3-17 septembre, 1982.
- OMS/FAO/PNUE (1984), Surveillance biologique du méthylmercure dans les populations méditerranéennes Rapport sur une réunion mixte OMS/FAO/PNUE, Zagreb, 17-21 septembre 1984. Document ICP/CEM 001/m02. WHO Bureau régional de l'Europe, Copenhagen.
- OMS (1986), Review of potentially harmful substances arsenic, mercury and selenium. Report of the Gesamp working group on the review of potentially harmful substances. Geneve: WHO (in press)
- OMS/FAO/PNUE (1986), Consultation Meeting on Health Effects of Methyl mercury in the Mediterranean Area, Athens, 15-19 September 1986 - Summary Report. Document ICP/CEH 054(S), WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Paccagnella, B., L. Prati and A. Bigoni (1973), Studio epidemiologico sul mercurio nei pesci e la salute umana in un'isola Italiana del Mediterraneo. L'Igiene Moderna, 66:479-503
- Pan-Hou, H. S. K. and N. Imura (1981), Biotransformation of mercurials by intestinal microorganisms isolated from yellowfin tuna. Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol., 26:359-363
- Pan-Hou, H. S. K., M. Hosono and N. Imura (1980), Plasmid- controlled mercury biotransformation by Clostridium cochlearium. Appl.EnvIRON.Microbiol., 40:1007-11
- Papadopoulou, C. and G. D. Kaniaris (1976), Trace element distribution in seven mollusc species from Saronikos Gulf. Acta Adriatica 18:367-378

- Peiro, L., X. Tomas, J. Obiols and J. Ros (1983), Contenu en métaux lourds des sédiments de la côte de Catalogne: méthodologie et résultats. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):431-438
- Pentreath, R. J. (1976a), The accumulation of inorganic mercury from sea water by the plaice, Pleuronectes platessa L. J. exp. mar. Biol. Ecol., 25:103-120
- Pentreath, R. J. (1976b), The accumulation of organic mercury from sea water by the plaice, Pleuronectes platessa L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:121-132
- Pentreath, R. J. (1976c), The accumulation of mercury from food by the plaice, Pleuronectes platessa L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:51-65
- Pentreath, R. J. (1976d), The accumulation of mercury by the thornback ray, Raja clavata L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:131-140
- Perkins, E. J. (1979), The need for sublethal studies. Phil.Trans.R.Soc. Lond.B., 286:425-442
- PNUE (1979), Première réunion des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs. Genève, 5-10 février 1979.
- PNUE (1980a), Conférence de plénipotentiaires des Etats côtiers de la région Méditerranéenne sur la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique. Athènes, 12-17 mai 1980.
- PNUE (1980b), UNEP/FAO/WHO Meeting of Experts on Environmental Quality Criteria for Mercury in Mediterranean seafood, Geneva, 3-8 November, 1980.
- PNUE (1980c), Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL). Part 1: Summary, Scientific Report for Febr. 1975 to June 1980. Geneva: UNEP
- PNUE (1981a), Critères relatifs à la qualité de l'environnement en Méditerranée. (UNEP/WG.62/6). Athènes: PNUE
- PNUE (1981b), Rapport de la deuxième réunion des Parties contractantes. Cannes, 2-7 mars 1981.
- PNUE/FAO/OMS (1983), Evaluation de la pollution mercurielle en mer Méditerranée et mesures de lutte proposées. Athènes: UNEP/WG.91/5
- PNUE (1984), Rapport de la réunion extraordinaire des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs. Athènes 10-13 avril 1984. Document UNEP/IG.49/5. PNUE, Athènes.
- PNUE/FAO/AIEA/COI (1984a), Determination of total mercury in selected marine organisms by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. Reference Methods for Marine Pollution Studies no. 8 Rev. 1.
- PNUE/FAO/AIEA (1984b), Determination of methyl mercury in selected marine organisms by gas chromatography. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 13.

- PNUE/CEE/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, Les polluants d'origine tellurique en Méditerranée, Rapport et études du PNUE sur les mers régionales, No. 32
- PNUE (1985a), Rapport de la quatrième réunion ordinaire des Parties contractantes à la convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs. Gênes, 9-13 septembre 1985. Document UNEP/IG.56/5. PNUE, Athènes.
- PNUE (1985b), Rapport de la réunion d'experts sur l'application technique du protocole relatif à la protection de la mer méditerranée contre la pollution d'origine tellurique. Document UNEP/WG.125/10. PNUE, Athènes.
- PNUE (1985c), Report on the state of pollution of the Mediterranean Sea. Athens: UNEP/IG.56/Inf.4
- Porcu, M. and M. L. Masala (1983), Ecologie trophique des crustacés et pollution par le mercure dans un étang saumâtre Méditerranéen (Stanta gilla, Sardaigne), Cahiers Biol.Mar., 24:159-175
- Preston, A., N. T. Mitchell and D. F. Jefferies (1974), Experience gained in applying the ICRP critical group concept to the assessment of public radiation exposure in the control of liquid radioactive waste disposal. In: Proc. Symp. IAEA. Portoroz. pp. 131-146, Vienna: IAEA-SM184/10
- Rapin, F., F. Fernex, P. Y. Favarger, J. P. Vernet and E. Van Dievcet (1979), Repartition du mercure dans les sédiments marins superficiels du plateau continental de la Côte d'Azur (France, Méditerranée). Rev.Int.Oceanogr.Med., 53/54:41-49
- Reeve, M. R., M. A. Walter, K. Darey and T. Iketa (1977), Evaluation of potential indicators of sublethal toxic stress on marine zooplankton (feeding, fecundity, respiration and excretion); controlled ecosystem pollution experiment. Bull.Mar.Sci., 27:105-113
- Renzoni, A. (1977), A case of mercury abatement along the Tuscan coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 3(1976):95-97
- Renzoni, A. and F. Baldi (1973), Osservazioni sulla distribuzione di mercurio nella fauna del Mar Ligure e del Mar Tirreno. Acqua and Aria, 8:597-602
- Renzoni, A., E. Bacci and L. Falciai (1973), Mercury concentration in water, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast, Rev.Int.Oceanogr.Med., (36/37):17-45
- Renzoni, A., M. Bernhard, R. Sara and M. Stoeppler (1979), Comparison between the Hg concentration of Thunnus thynnus from the Mediterranean and the Atlantic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):255-260
- Renzoni, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi and A. Mocci Demartis (1982), Contaminants of resident and migratory birds of the Mediterranean Sea. Thalassia Yugosl., 18:245-252
- Riolfatti, M. (1977), Ulteriori indagini epidemiologiche sulle concentrazioni di mercurio nel pesce alimentare e nel sangue e capelli umani. L'Igiene Moderna, 70:169-185

- Robertson, D. E., L. A. Rancitelli, J. C. Langford and R. W. Perknins (1972), Battelle Northwest contribution to the IDOE base-line study. In: Workshop on baseline studies of pollutants in marine environment Brookhaven Nat. Lab. 24-26 May 1972, pp.231-274
- Robinson, J. B. and O. H. Tuovinen (1984), Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical and genetic analyses. Microbiol.Rev., 48:95-124
- Rodriguez-Roda, J. (1957), Crecimiento relativo del atun, Thunnus thynnus L., de Barbate (costa sutatlantica de Espana). Invest.Pesq., 9:33-64
- Ronald, K., S. V. Tessaro, J. F. Uthe, H. C. Freeman and R. Frank (1977), Methylmercury poisoning in the harp seal (Pagophilus groenlandicus). Sci.Total Environ., 8:1-11
- Rudd, J. W. M., A. Furutani and M. A. Turner (1980), Mercury methylation in fish intestinal contents. Appl.Environ.Microbiol., 40:777-782
- Rupp, E. M., F. L. Miller and C. F. Baes (1980), Some results of recent surveys of fish and shellfish consumption by age and region of U. S. residents. Health Physics, 39:165-175
- Salihoglu, I. and S. Yemencioğlu (1986), Chemical and biochemical distribution of mercury in the North Levantine. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 August 1984). Fao Fish.Rep., 325 (Suppl.):140-149
- Sara, R. (1973), Sulla biologia dei toni (Thunnus thynnus L.), modelli di migrazione ed osservazioni sui meccanismi di migrazione e di comportamento. Boll.Pesca Piscic.Idrobiol., 217-243
- Sarritzu, G., A. Contu, M. Schintu and P. Mulas (1983), Les teneurs en mercure dans les sédiments de la lagune de Santa Gilla, Sardaigne, Italie. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):415-419
- Scaccini, A. (1965), Biologia e pesca del tonno nei marine Italiani. Ministero Marina Mercantile, Dir. Gen. Pesca Marittima. Memoria n. 12. Roma: Ministero Marina Mercantile.
- Schelenz, R. and J. F. Diehl (1973), Anwendung der neutronenaktivierungsanalyse zur Quecksilberbestimmung in Lebensmitteln. Z. Anal.Chem., 365:93-97
- Seiler, W., C. Everling and F. Slemr (1980), Global distribution of gaseous mercury in the troposphere. Pageoph., 118:964-974
- Sella, M. (1924), Migrazione, habitat del tonno (Thunnus thynnus, L.) studiati col metodo degli ami, con osservazioni sull'accrescimento, sul regime delle tonnare. Mem. 156 Com.Talass.Ital.
- Selli, R., M. Frignani, C. M. Rossi and R. Viviani (1973), The mercury content in the sediments from the Adriatic and Tyrrhenian. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):39-40

- Seritti, A., A. Petrosino, E. Morelli, R. Ferrara and C. Barghigiani (1982), The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Part. I: Particulate and dissolved forms of mercury in the Northern Tyrrhenian Sea. Sci.Techn.Letters, 3:251-256
- Shani, G. and A. Haccoun (1976), Nuclear methods used to compare air pollution in a city and a pollution-free area. In: Measurement, detection and control of environmental pollutants. Vienna: IAEA Sti/Pub/432, 89-96
- Sharp, J. R. and J. M. Neff (1985), Age-dependent response differences of Fundulus heteroclitus embryos following chronic exposure to mercury. In: F. J. Vernberg, F. P. Thurberg, A. Calabrese and W. Vernberg (Eds.) Marine pollution and physiology: Recent advances. Univ. South Carolina Press., pp.281-308
- Shultz, C. D., D. Crear, J. E. Pearson, J. B. Rivers and J. W. Hylin (1976), Total and organic mercury in the Pacific blue marlin. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 15:230-234
- Sick, L. V. and H. L. Windom (1975), Effects of environmental levels of mercury and cadmium on rates of metal uptake and growth physiology of selected genera of marine phytoplankton. In: F. G. Howell, J. B. Gentry and M. H. Smith (Eds.) ERDA Symp. Ser. (CONF-740513), 239-249
- Silver, S. (1984), Bacterial transformations of and resistance to heavy metals. In: J. O. Nriagu (Ed.), Changing metal cycles and human health. Dahlem Workshop. Berlin: Springer-Verlag, pp.199-223.
- Slemr, F., W. Seiler and G. Schuster (1981), Latitudinal distribution of mercury over the Atlantic Ocean. J.Geophys.Res., 86:1159-1166
- Smith, M. A. (1983), The effect of heavy metals on the cytoplasmic fine structure of Skeletonema costatum (Baccillariophyta). Protoplasma, 116:14-23
- Sprangler, W. J., J. L. Spigarelli, J. M. Rose, R. S. Flippin and H. H. Miller (1973), Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples. Appl.Microbiol., 25:488-493
- Stegnar, P., L. Kosta, V. Ravnik, J. Stirn, A. R. Byrne and M. Dermelj (1979), Trace elements in mesopelagic and some coastal fish from the Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):235-236
- Stegnar, P., I. Vukadin, B. Smodis, A. Vaksell and A. Prosenc (1981), Trace elements in sediments and organisms from Kastela Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):595-600
- Stoeppler, M., M. Bernhard, F. Backhaus and E. Schulte (1979), Comparative studies on trace metal levels in marine biota. I. Mercury in marine organisms from Western Italian coast, the Strait of Gibraltar and the North Sea. Sci.Total Environ., 13:209-223
- Stromgren, T. (1980), Effect of lead, cadmium and mercury on the increase in length of 5 intertidal fucals. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 43:107-120
- Stromgren, T. (1982), Effect of heavy metals (Zn, Hg, Cu, Cd, Pb, Ni) on the length growth of Mytilus edulis. Mar.Biol., 72:69-72

- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981), Aquatic Chemistry. New York: Wiley-Interscience
- Summers, A. O. and S. Silver (1978), Microbial transformations of metals. Ann.Rev.Microbiol., 32:637-672
- Suzuki, Y. and Y. Sugimura, Total and organic mercury in sea water in the Western North Pacific. In: Proc. intern. chem. Congr. Pacific Basin Soc. (Honolulu Dec. 16-21, 1984) (in press)
- Swedish Expert Group (1971), Methylmercury in fish. A toxicological - epidemiological appraisal of risks. Nord.Hyg.Tidskr.Suppl. 4., 65 p.
- Szprengler, T. (1975), Mercury content in animal feeds. Med.Weter, 31:155-157
- Tanaka, K., K. Fukaya, Y. Wada, S. Fukai and Y. Kanno (1978), Studies on photochemical alkylation of inorganic mercury in sewage. Eiseikagaku, 22:194-195
- Thibaud, Y. (1971), Teneur en mercure dans quelques poissons de consommation courants. Sci.Peches, 209:1-10
- Thibaud, Y. (1986), The role of biochemical processes in the accumulation of mercury by marine organisms. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep. 325 (Suppl):150-162
- Thibaud, Y. and R. Duguay (1973), Teneur en mercure chez les cetaces des côtes de France. Comite des Mammiferes Marines. ICES C. M.. Copenhagen: ICES
- Thibaud, Y. and J. P. Gouygou (1979), Pollution par les metaux lourdes en Mediterranee. Etude chez les poissons des mecanismes de contamination et de decontamination. Nantes: Rapport. Inst. Sci. Techn. Peches Maritimes., no. 66
- Tiews, K. (1960), Bestimmung des Altersaufbau des roten Thunes (Thunnus thynnus) in der Nordsee mit Hilfe des allometrischen Wachstum der Augenhöhle. Arch.Fishereiwiss., 11:12-17
- Topping, G. (1983), The analysis of trace metals in biological reference materials: a discussion of the results of the intercomparison studies conducted by the Internal Council for the Exploration of the Sea. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg. Trace Metals in Sea Water. New York: Plenum Press, pp.155-173
- Tsubaki, T. and K. Irukayama (1977), Minamata Disease: Methyl mercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan. Amsterdam, Elsevier Scientific Publ. Co.
- Tusek-Znidaric, M., P. Stegnar, V. Zelenko and A. Prosenec (1983), Preliminary study on the uptake and distribution of total mercury, methyl mercury and selenium in the internal organs of Mytilus galloprovincialis. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):829-833

- Tusnik, P. and R. Planinc (1986), Concentrations of trace metals (Hg, Cd) and its seasonal variations in Mytilus galloprovincialis from the Gulf of Triest. Journ.Etud.Pollut.CIESM, Rapp. Proc. Verb. Reunions. Abstract L-III-3.
- Uchida, M., K. Hirakawa and T. Inone (1961), Kumamoto Med. J. 14:181
- Unlu, M. Y., M. Heyraud and S. Keckes (1970), Mercury as hydrospheric pollutant. I. Accumulation and excretion of 203-HgCl_2 in Tapes decussatus L. In: M. Ruivo (Ed.) Marine pollution and sea life, London: Fishing News (Books), pp.292-295
- US EPA (1975), Material balance and technology assessment of mercury and its compounds on national and regional bases. Final Report. Washington, D. C.: US Environmental Protection Agency, Office Toxic Subst.
- Van Faassen, H. G. (1975), Methylation of mercury compounds in soil, sediment and sewage-sludge samples. Pant and Soil, 44:505-509
- Vannucci, C., S. Sivieri and M. Ceccanti (1978), Residues of chlorinated naphthalenes, other hydrocarbons and toxic metals (Hg, Pb, Cd) in tissues of Mediterranean seagull. Chemosphere, 6:483-490
- Vernberg, W. B. and F. J. Vernberg (1972), The synergetic effects of temperature, salinity and mercury on survival and metabolism of the adult fiddler crab, Uca pugilator. US.Fish.Bull., 70:415-420
- Viviani, R., C. M. Rossi, M. Frignani and E. Rabbi (1973), Recherche sur la presence de mercure dans les sediments de la mer Adriatique du Nord en face du Delta du Po. Bull.Geol.Soc.Greece, 10:187-189
- Vonk, J. W. and K. A. Sijpesteijn, (1973), Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. Antonie van Leeuwenhoek J.Microbiol.Serol., 39:505-513
- Vukadin, I., M. Tusek-Znidaric, A. R. Byrne and P. Stegnar (1986), Mercury and methylmercury distribution in sediments and in Mytilus galloprovincialis from Kastela Bay (Central Adriatic). In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting of the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep., (325) (Suppl.):163-167
- Wallace, G. T. (1982), The association of copper, mercury and lead with surface-active organic matter in coastal seawater. Mar.Chem., 11:379-394
- Wallace, T. G., D. L. Seibert, S. M. Holzknecht and W. H. Thomas (1983), The biogeochemical fate and toxicity of mercury in controlled experimental ecosystems. Estuar.Coast.Shelf Sc., 15:151-182
- Water Quality Criteria (1972), US National Academy of Sciences. Washington: Superint. Documents, US Govern. Printing Office
- Weis, J. S. (1977), Limb regeneration in fiddler crabs: Species difference and effects of methylmercury. Biol.Bull., 152:263-274
- Weis, J. S., P. Weis, M. Heber and S. Vaidya (1981), Methylmercury tolerance of killifish (Fundulus heteroclitus) embryos from a polluted vs non-polluted environment. Mar.Biol., 65:283-287

- Weis, J. S., P. Weis, M. Heber and S. Vaidya (1982), Investigations into mechanisms of heavy metal tolerance in killifish (Fundulus heteroclitus) embryos. In: W. Vernberg, A. Calabrese, F. P. Thurnberg and F. J. Vernberg. Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity. New York: Academic Press., pp.311-330
- Weis, J. S., P. Weis, M. Renna and S. Vaidya (1985), Search for a physiological component of methylmercury tolerance in the mummichog, Fundulus heteroclitus. In: F. J. Vernberg, F. Thurberg, A. Calabrese and W. Vernberg (Eds.) Marine pollution and Physiology: recent advances. Univ. South Carolina Press., pp.309-326
- Weis, P. (1984), Metallothionein and mercury tolerance in the killifish Fundulus heteroclitus. Mar. Environ. Res., 14:153-166
- Westoeoe, G. and B. Ohlin (1975), Methyl mercury levels in fish and shellfish, February 1971 - July 1974. Var Foeda 27 (Suppl. nr. 1): 4-123 (in Swedish).
- Wood, J. M. (1975), The biochemistry of toxic elements in aquatic systems. In: D. C. Malians and G. R. Sergeant (Eds.) Biochemical and biophysical perspectives in marine biology. London: Acad. Press, vol. 3:408-431
- Wood, J. M. and H-K. Wang (1983), Microbial resistance to heavy metals. Environ.Sci.Technol., 17A:582-590
- Wrench, J. J. (1978), Biochemical correlates of dissolved mercury uptake by the oyster Ostrea edulis. Mar.Biol., 47:79-86
- Yamamoto, J., Y. Kaneda and Y. Hikasa (1983), Picogram determination of methylmercury in seawater by gold amalgamation and atomic absorption spectrophotometry. Int.J.Environ.Anal.Chem., 16:1-16
- Zafiropoulos, D. (1986), The biogeochemical cycle of mercury: an overview. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):168-187
- Zafiropoulos, D. and A. P. Grimanis (1977), Trace elements in Acartia clausi from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Mar.Pollut.Bull., 8:79-81

11.2 Autres références prises en considération

- Airey, D. (1982), Contribution from coal and industrial materials to mercury in air, rainwater and snow. Sci.Total Environ., 25:19-40
- Ambrosano, E., V. Damiani and S. De Rosa (1983), Inquinamento da metalli pesanti nel tratto orientale del Golfo di Napoli. Ingegneria Sanitaria, 2:27-33
- Appelquist, H., K. Ottar Jensen, T. Sevel and C. Hammer (1978), Mercury in Greenland ice sheets. Nature, (Lond.), 273:657-659
- Bargagli, R., F. Baldi and C. Leonzio (1986), Trace metal assessment in sediment, molluscs and reed leaves in the Bay of Follonica (Italy). Mar.Environ.Res. (in press)
- Barlett, P. D. and P. J. Craig (1979), Methylation processes for mercury in estuarine sediments. In: Intern. Conf. Management Control Heavy Metal Environment, pp.354-355
- Barlett, P. D., P. J. Craig and S. F. Morton (1977), Behaviour of mercury species in isolated estuarine sediment samples - growth and decay of methyl mercury during storage. Nature, (Lond.), 267:606-608
- Bartlett, P. D. and P. J. Craig (1981), Total mercury and methylmercury levels in British estuarine sediments. II. Water Res., 15:37-47
- Bascon, W. (1980), Mean fluxes across section in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and of observed salinities. Oceanol.Acta, 3:79-83
- Beasley, T. M. (1971), Mercury in selected fish protein concentrations. Environ.Sci.Technol., 5:634-635
- Beers, J. R., M. R. Reeve and G. D. Grice (1977), Controlled enclosed pollution experiments: effect of mercury on enclosed water columns. V. Zooplankton population dynamics and production. Mar.Sci.Comm., 3:355-394
- Beijer, K. and A. Jerneloef (1979), Methylation of mercury in aquatic environments. In: J. O. Nriagu (Ed.) The biogeochemistry of mercury in the environment. Amsterdam: Elsevier/North-Holland, pp.203-210
- Belloni, S., R. Cattaneo, J. Franco and D. Pessani (1978), Sul contenuto di mercurio e nichel in Meganyctiphanes norvegica (Sars, 1857) (Crustacea Euphausiacea) del Mar Ligure. Boll.Mus.Ist.Biol.Univ.Genova, 46:139-150
- Berk, S. G. and R. R. Colwell (1981), Transfer of mercury through a marine microbial food web. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 52:157-172
- Bernardi, S., F. Costa, S. Vazzoler, Z. Vincenzi, R. Cecchi, G. Ghermandi and G. Magnoni (1985), Lagoon of Venice. Transfer of freshwater and pollutants. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):91-97
- Bernhard, M. and G. Buffoni, (1981) Mercury in the Mediterranean, an overview. In: A. Anagnostopoulos (Ed.) Proc. Intern. Conf. Environm. Pollution. Univ. Thessaloniki, pp.458-484

- Bewers, J. M. and H. L. Windom (1982), Comparison of sampling devices for trace metal determinations in seawater. Mar.Chem., 11:71-86
- Blum, J. E. and R. Bartha (1980), Effect of salinity on methylation of mercury. Bull.Contam.Toxicol., 25:404-408
- Bosset, C. (1981), Measurements of mercury in air and in natural waters. Project Coal, Health and Environment. Final Report. April 1983. The Swedish State Power Board, S-16287, Vaellingby, Sweden. (in Swedish)
- Bosset, C. (1982), Total airborne mercury and its possible origin. Water, Air Soil Pollut., 17:37-50
- Boutran, C. and R. Delmas (1980), Historical records of global atmospheric pollution revealed in polar ice sheets. Ambio, 9:210-215
- Brinck, J. W. and L. Van Wambeke (1974), World resources of mercury. In: Congr. International del Mercurio. Barcelona (6-10 May 1974), Madrid: Fabrica Nacional de Meneda y Timbre., I:49-53
- Buchet, J. P., R. Lauwerys, A. Vandevoorde and J. M. Pycke (1983), Oral daily intake of cadmium, lead, manganese, copper, chromium, mercury, calcium, zinc and arsenic in Belgium: a duplicate meal study. Food Chem.Toxicol., 21:19-24
- Bush, G. M. and J. R. Thieleke (1983), Total mercury content in yellowfin and bigeye tuna. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 30:291-297
- Cambray, R. S., D. F. Jeffries and G. Topping (1979), The atmospheric input of trace elements to the North Sea. Mar.Sci.Comm., 5:175-194
- Capelli, R. and V. Minganti (1986), Preliminary results on the presence of mercury (total and organic) and selenium in Boops boops, Merluccius merluccius, Scomber scombrus and Nephrops norvegicus. Rapp.P.V.Réun.CIESM, L-III9, 117
- Colwell, R. R., G. S. Sayler, J. D. Nelson and A. Justice (1976), Microbial mobilisation of mercury in the aquatic environment. In: J. O. Nriagu (Ed.) Environmental Biochemistry, 2:473-487
- Contu, A., P. Mulas, G. Sarritzu and M. Schintu (1983), Heavy metals in the superficial sediments of a contaminated estuary. Rev.Int.Oceanogr.Med., 70/71:79-86
- Craig, P. J. and P. D. Barlett (1978), The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. Nature, (Lond.), 275:635-637
- Davies, A. G. (1974), The growth kinetics of Isochrysis galbana in cultures containing sublethal concentrations of mercuric chloride. J.Mar.Biol.Assoc.UK, 54:157-169
- Davies, I. M., W. C. Graham and J. M. Prie (1979), A tentative determination of methyl mercury in sea water, Mar.Chem., 7:111-116
- Davies, J. M. and J. C. Gamble (1979), Experiments with large enclosed ecosystems. Phil.Trans.R.Soc.London, B.286:523-544
- Eisler, R. (1981), Trace metal concentrations in marine organisms. New York: Pergamon Press.

- Figueres, G., J. M. Martin, M. Meybeck and F. Seyler (1986), A comparative study of mercury contamination in the Tagus estuary (Portugal) and major French Estuaries (Gironde, Loire, Rhone). In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena 27-31 Aug. 1984). FAO Fish.Rep., 325 (Suppl):78-94
- Focardi, S., C. Leonzio and A. Renzoni (1980), Chlorinated hydrocarbons and trace metals in eggs of Larus argentatus michaellis Naumann and Sterna albifrons albifrons Pallas. In: 1^o. Congr. naz. Soc. Ital. Ecologia. Parma: Edizioni Zara, pp.411-414
- Fogg, T. R. and W. F. Fitzgerald (1979), Mercury in southern New England coastal rains. J.Geophys.Res., 84:6987-6989
- Fowler, S. W., J. La Rosa, M. Heyraud and W. C. Renfro (1975), Effect of different radiotracer labelling techniques on radionuclide excretion from marine organisms. Mar.Biol., 30:297-304
- Fukai, R., D. L. Elder, B. Oregioni, D. Vas and J. P. Villeneuve (1979), Mediterranean intercalibration on trace element and chlorinated hydrocarbon measurements. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):595-598
- Furutani, A. and J. W. M. Rudd (1980), Measurements of mercury methylation in lake water and sediment samples. Appl.Environ.Microbiol., 40:770-776
- Ganther, H.E. and M. L. Sunde (1974), Effect of tuna fish and selenium on the toxicity of methylmercury. J.Food Sci., 39:1-5
- Hight, S. C. and S. G. Caspar (1983), Electron-capture gas-liquid chromatographic determination of methyl mercury in fish and shellfish: A collaborative study. J.Assoc.Off.Anal.Chem., 66:1121-1128
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1983), Concentrations of trace metals in Mediterranean seawater. In: Intern. Lab. Marine Radioactivity. Biennial Rep. 1981-82. Vienna: IAEA, pp.65-66.
- Jerneloev, A. and A. L. Martin (1975), Ecological implications of metal metabolism by microorganisms. Ann.Rev.Microbiol., 29:61-77
- Johnson, D. L. and R. S. Braman (1974), Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environ.Sci.Technol., 8:1003-1009
- Kumagai, M. and H. Nishimura (1978), Mercury distribution in seawater in Minamata Bay and the origin of particulate mercury. J.Oceanogr.Soc.Japan, 34:50-56
- Landner, L. (1971), Biochemical models of biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo in Neurospora crassa. Nature, (Lond.), 230:452-453
- Leonzio, C., E. Bacci, S. Focardi and A. Renzoni (1981), Heavy metals in organisms from the northern Tyrrhenian Sea.Sci.Total Environ., 20:131-146
- Mantoura, R. F. C. (1981), Organo-metallic interactions in natural waters. In: E. K. Duursma and R. Dawson (Eds.) Marine Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, pp.179-223

- Martin, J. M. and G. A. Knauer (1973), The elemental composition of plankton. Geochim.Cosmochim.Acta, 37:1639-1653
- Martoja, R. and J-P. Berry (1980), Identification of Tiemannite as a probable product of demethylation of mercury by selenium in cetaceans. A complement to the scheme of the biological cycle of mercury. Vie Milieu, 30:7-10
- Mathews, A. D. (1983), Mercury content in commercially important fish of the Seychelles, and hair mercury levels of a selected part of the population. Environ.Res., 30:305-312
- Mathisen, O., R. Thorne, R. Trumble and M. Blackburn (1978), Food consumption of pelagic fish in an upwelling area. In: R. Boje and M. Tomczak (Eds.) Berlin: Springer Verlag, pp.111-123
- Matsunaga, K. and T. Goto (1976), Mercury in the air and precipitation. Geochem.J., 10:107-109
- Matsunaga, K., M. Nishimura and S. Konishi (1975), Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea. Nature, (Lond.), 258:224 only
- Nishimura, M. (1979), Determination of mercury in the aquatic environment and its global movement. ACS/CSJ Chemical Congress INOR 175. Honolulu, Hawaii.
- Olafsson, J. (1982), An international intercalibration for mercury in sea water. Mar.Chem., 11:129-142
- Olson, B. H. and N. C. Cooper (1974), In situ methylation of mercury in estuarine sediment. Nature, (Lond.), 252:682-683
- Olson, G. J., W. P. Iverson and F. E. Brinckman (1981), Volatilization of mercury by Thiobacillus ferrooxidans. Current Microbiol., 5:115-118
- Papadopoulou, C., D. Zafiropoulos, I. Hadjistelios, M. Vassilaki-Grimanis and C. Yannopoulos (1979), Trace elements in pelagic organisms and a pelagic foodchain of the Aegean Sea. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):231-232
- Patterson, C. C. and D. M. Settle (1976), The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection and analysis. In: P. D. La Fleur (Ed.) Accuracy in trace analysis: sampling, sample handling and analysis. NBS Special Publ. 422. Washington, D. C.: Us Dept. Comm., 1:321-359
- Piotrowski, J.K. and Inskip M.J. (1981), Health effects of methylmercury, Marc Report No. 24. University of London
- Renfro, J. L., B. Schmidt-Nielsen, D. Miller, D. Benos and J. Allen (1974), Methylmercury and inorganic mercury: uptake, distribution and effect on osmoregulatory mechanisms in fishes. In: F. J. Vernberg and W. B. Vernberg (Eds.) Pollution and physiology of marine organisms. New York: Academic Press., pp.101-122

- Riisgard, H. U., T. Kiorboe, F. Mohlenberg, I. Drabaek and P. Pheiffer Madson (1985), Accumulation, elimination and chemical speciation of mercury in the bivalves Mytilus edulis and Macoma balthica. Mar.Biol., 86:55-62
- Ringdahl, O. and K. Julshman (1985), Effect of selenite on the uptake of methylmercury in cod Gadus morhua. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 35:335-344
- Ruppert, M. (1975), Geochemical investigation on atmospheric precipitation in a medium-size city (Goettingen, FRG). Water Air Soil Pollut., 4:447-460
- Scaccini, A. (1965), Biologia e pesca dei tonni nei mari italiani, Ministro Marina Mercantile, Memoria no. 12, 99
- Schlesinger, W. H., W. A. Reiners and D. S. Knopman (1974), Heavy metal concentrations in New Hampshire, USA Environ.Pollut., 6:39-47
- Schroeder, W. H. (1981), Recent developments in the measurements of atmospheric mercury. Can.Res., 14:33-41
- Schulte, E. (1975), Influence of algal concentration and temperature on the filtration rate of Mytilus edulis. Mar.Biol., 30:331-341
- Seymour, A. H. and V. A. Nelson (1971), Biological half-lives for zinc and mercury in the Pacific oyster, Crassostrea gigas. In: Proc. Nat. Symp. Radioecol. (Oak Ridge), pp.849-856
- Shealy, M. H. and P. A. Sandifer (1975), Effects of mercury on survival and development of the larval grass shrimp Palaemonetes vulgans. Mar.Biol., 33:7-16
- Sloan, J. P., J. A. J. Thompson and P. A. Larkin (1974), The biological half-life of inorganic mercury in the Dungeness crab (Cancer magister). J.Fish.Res.Board Can., 31:1571-1582
- Sugawara, K. (1978), Interlaboratory comparison of the determination of mercury and cadmium in sea and fresh waters. Deep Sea Res., 25:323-332
- Taverner, M. R. (1975), Use of whale meal and whale solubles as dietary protein for growing pigs and their effects on the accumulation of mercury in tissues. Aust.J.Exp.Agric.Anim.Husb., 15(74):363-368
- Thayer, J. S. and F. E. Brinckman (1982), The biological methylation of metals and metalloids. Adv.Organometallic Chem., 20:313-354
- Thomas, W. H., D. L. R. Seibert and M. Takahashi, Controlled ecosystem pollution experiment: effect of mercury on enclosed water columns. III. Phytoplankton population dynamics and production. Mar.Science Comm., 3:331-354
- Tomlinsson, G. H., R. J. P. Brouzes, R. A. N. McLean and J. Kadlecsek (1980), The role of clouds in atmospheric transport of mercury and other pollutants. I. The link between acid precipitation, poorly buffered waters, mercury and fish. In: Proc. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Sandefjord, Norway, 1980
- Topping, G. and I. M. Davies (1981), Methylmercury production in the marine water column. Nature, (Lond.), 290:243-244

- Vucetic, T., W. B. Vernberg and G. Anderson (1974), Longterm annual fluctuations of mercury in the zooplankton of the east central Adriatic. Rev.Int.Oceanogr.Med., 33:75-81
- Weis, J. S. and P. Weis (1977a), Methylmercury teratogenesis in the killifish Fundulus heteroclitus. Teratology, 16:317-326
- Weis, J. S. and P. Weis (1977b), Effects of heavy metals on the development of the killifish, Fundulus heteroclitus. J.Fish.Biol., 11:49-54
- Weis, J. S., P. Weis, and J. L. Ricci (1981), Effects of cadmium, zinc salinity and temperature on the teratogenicity of methylmercury to the killifish Fundulus heteroclitus. Rapp.P.V.Réun.CIESM, 178:64-70
- Weis, P. and J. S. Weis (1982), Toxicity of methylmercury, mercuric chloride and lead in killifish (Fundulus heteroclitus) from Southampton, New York. Environ.Res., 28:364-374
- Weiss, H., K. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg (1975), The chemical composition of a Greenland glacier. Geochim.Cosmochim.Acta, 39:1-10
- Whitehead, N. E., B. Oregioni and R. Fukai (1985), Background levels of trace metals in Mediterranean sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):233-240
- Windom, H., F. Taylor and R. Stickney (1973), Mercury in North Atlantic plankton. J.CIESM, 35:18-21
- Wood, J. M., F. S. Kennedy and C. G. Rosen (1968), Synthesis of methylmercury compounds by extracts of methanogenic bacteria. Nature, (Lond.), 220:173-174

PUBLICATIONS IN 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- No. 6 UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986.
- No. 7 UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986.
- 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.
- No. 8 UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters Add. of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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
- No.15 UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987.
- 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.
- 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.

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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- No. 7 PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986.
- 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.
- No. 8 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.
- 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.
- No.10 PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagenicité des 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.
- No.11 PNUE: Rehabilitation 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.

- 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.
- 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.
- No.14 PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de rehabilitation 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
- 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. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987.
- 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.
- 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.

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 PNUE 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