

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.

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).

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 |

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

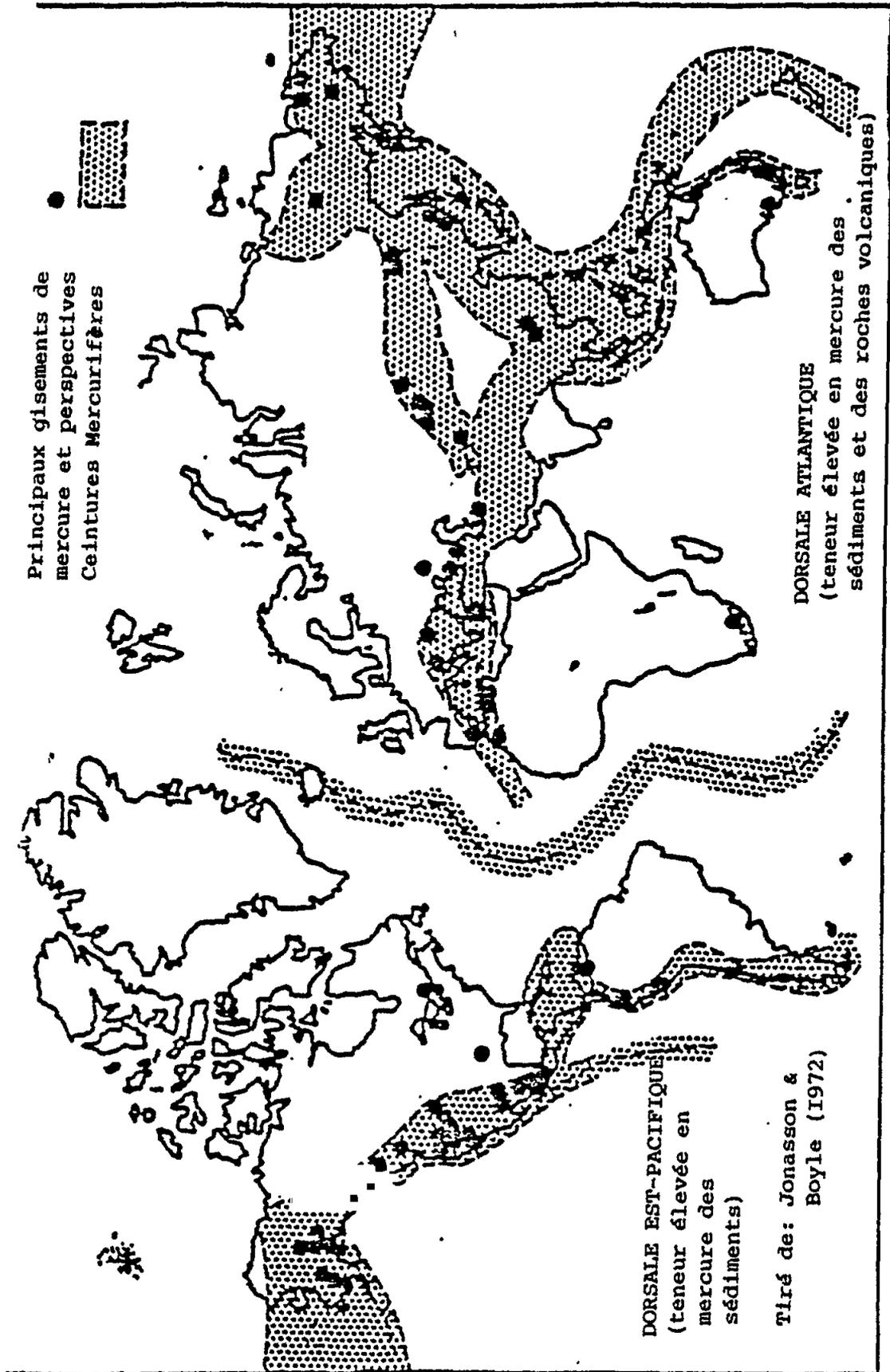


Figure 1. Les ceintures mercurifères de la Terre (Australian Working Group, 1980).

F

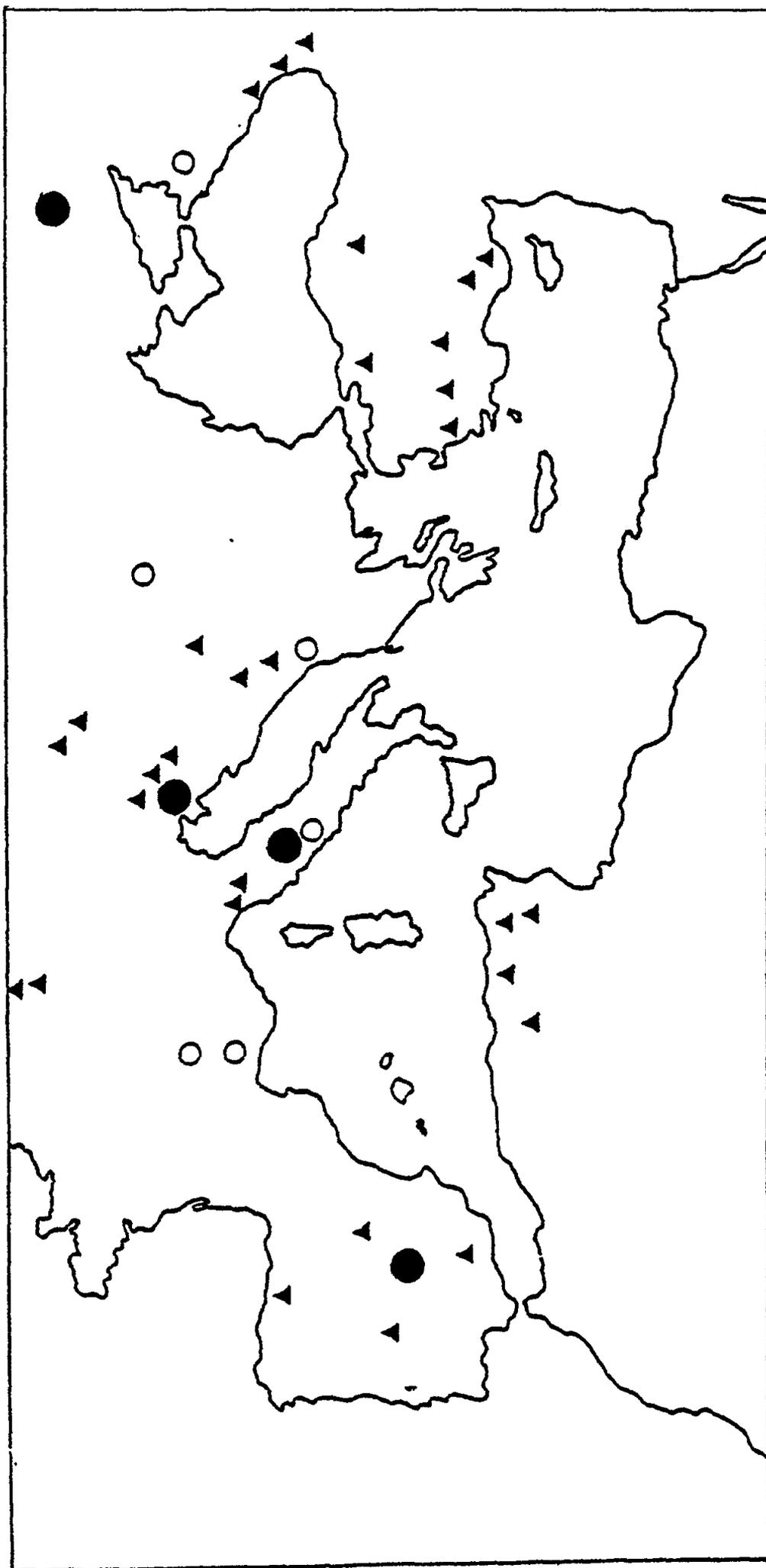


Figure 2. Emplacements de mines de mercure actives et inactives en Méditerranée (avec l'aimalbe autorisation de la Societé minière du Mt Amiata).

- 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).

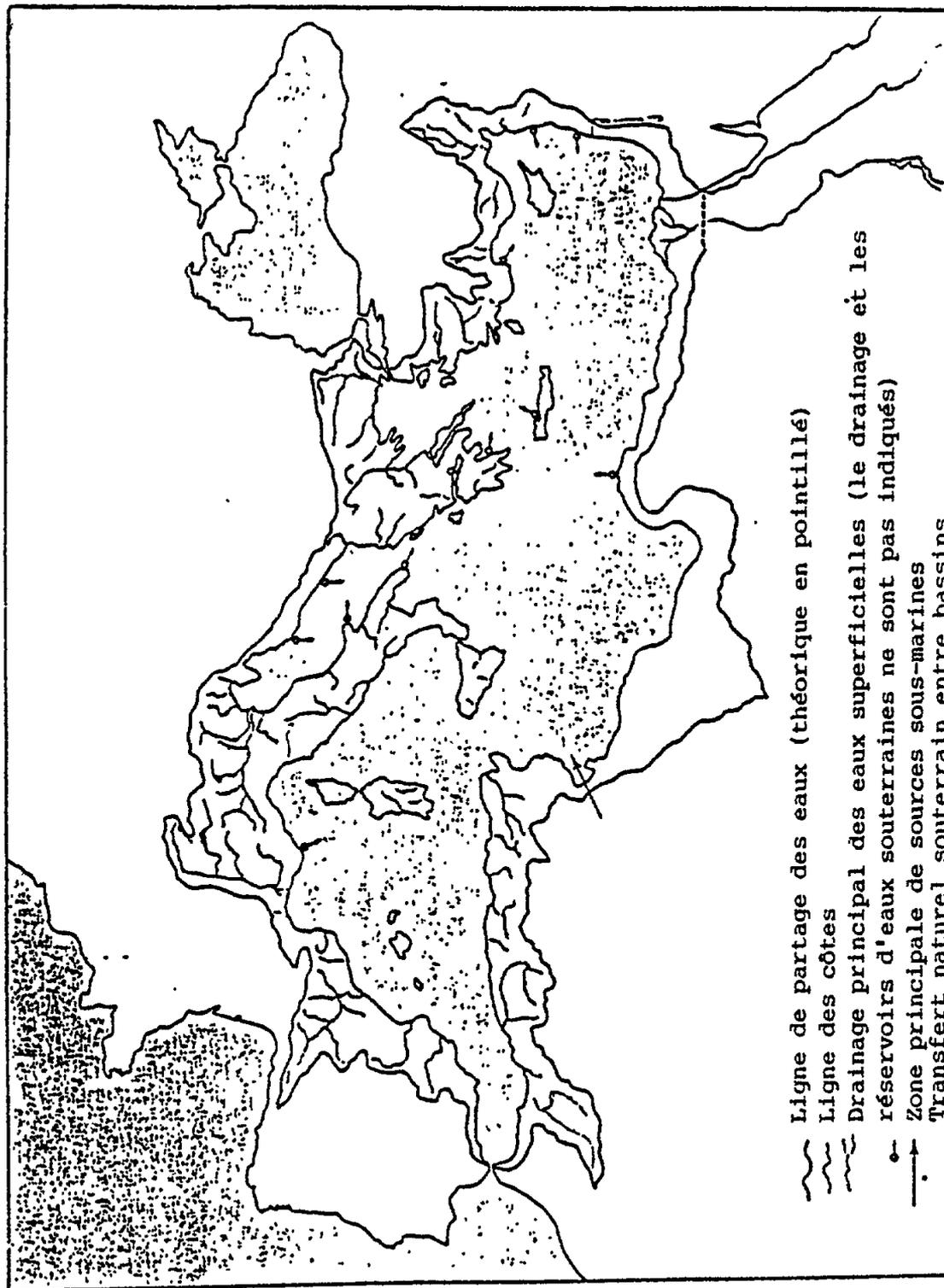


Figure 3. Ensemble hydrographique conventionnel de la méditerranée (Ambroggi, 1977). La superficie drainée par les eaux douces est d'environ 1,8 millions de km², en y incluant seulement les 30.000 km² du delta du Nil sur les 2,7 millions de km² de ce bassin fluvial.

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.) 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 | 130 5 14 ? | 15,0 480 88 15 | 8,2-86,3 | |
| 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).

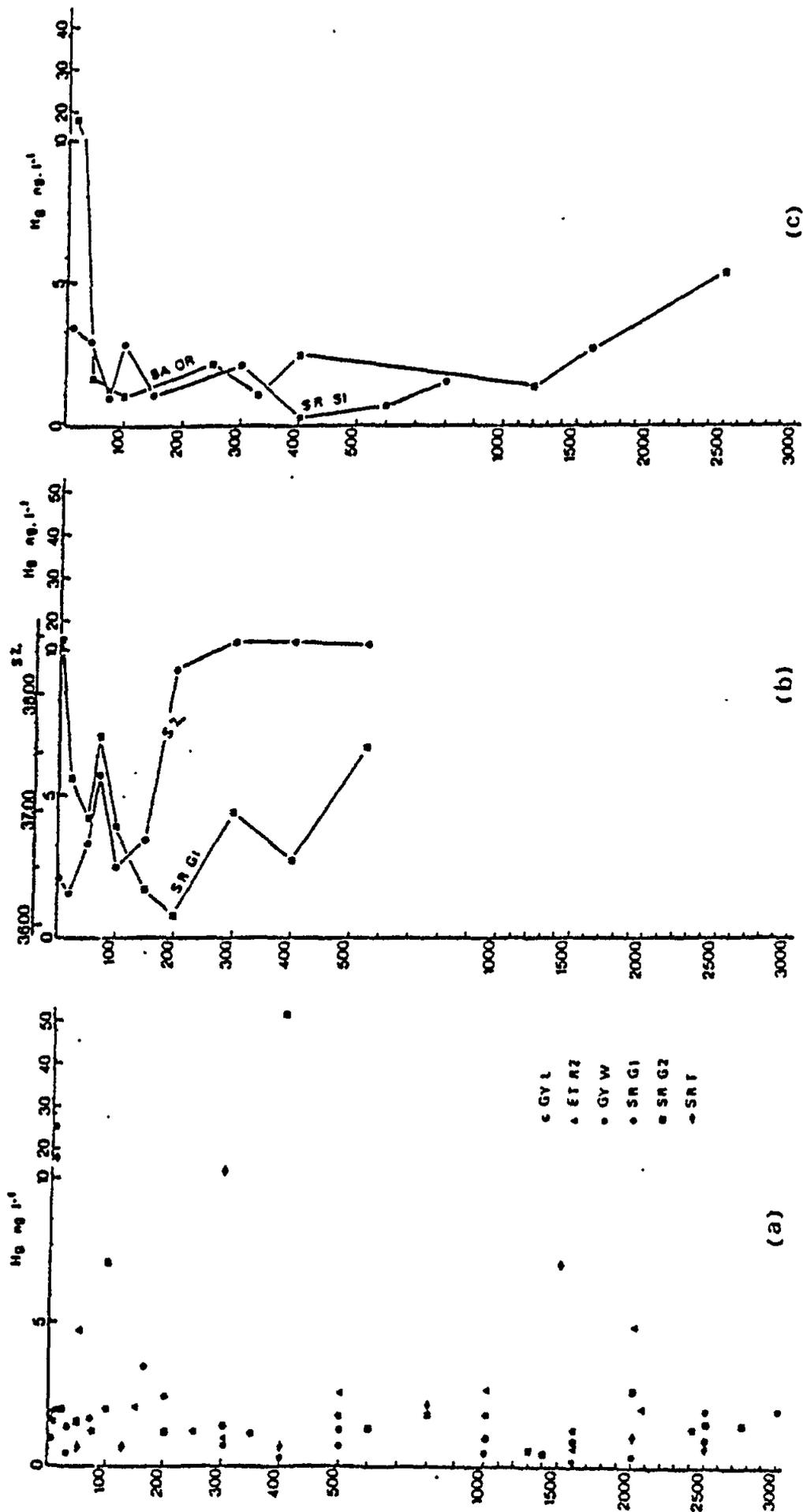


Figure 4. Répartition verticale du mercure: a) dans le bassin de la Méditerranée occidentale; b) dans le détroit de Gibraltar; c) dans le détroit de Sicile et le bassin oriental (Copin-Montegut et al., 1986).

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 révélait 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

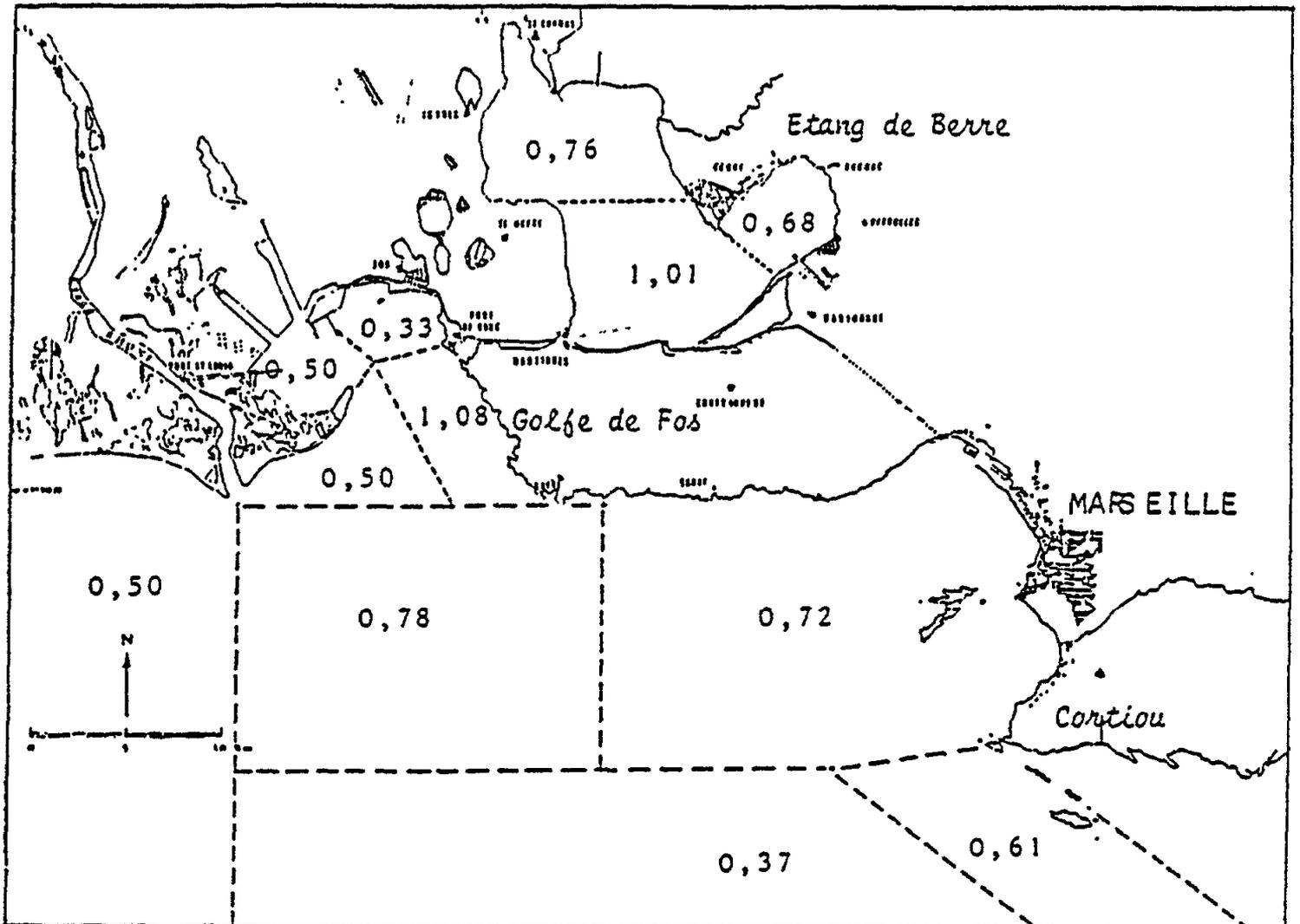


Figure 5. Concentrations moyennes de mercure dans des sédiments près de Marseille (Arnoux et al., 1983).

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.

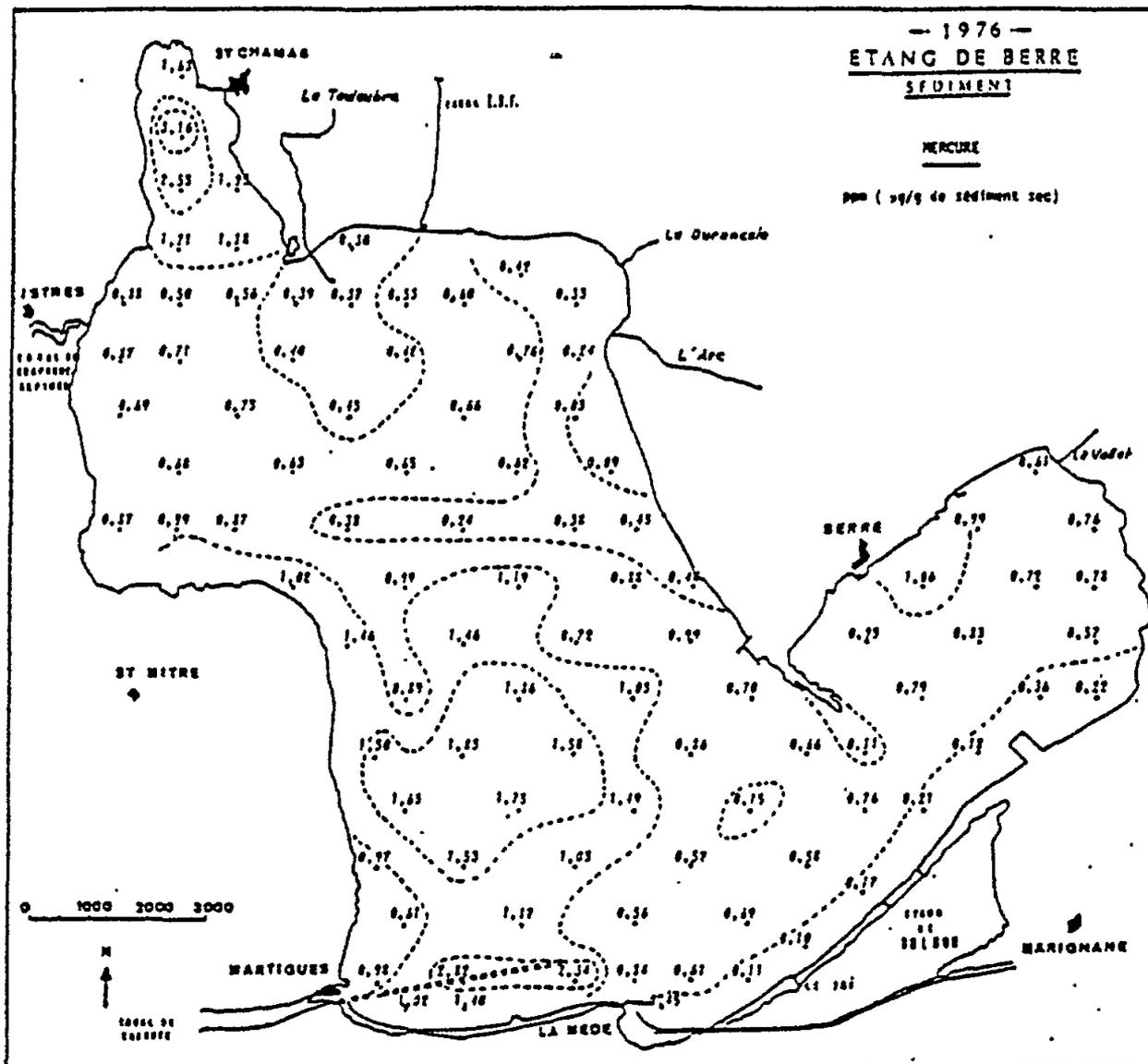


Figure 6. Concentrations de mercure dans l'étang de Berre (Arnoux et al., 1981).

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.

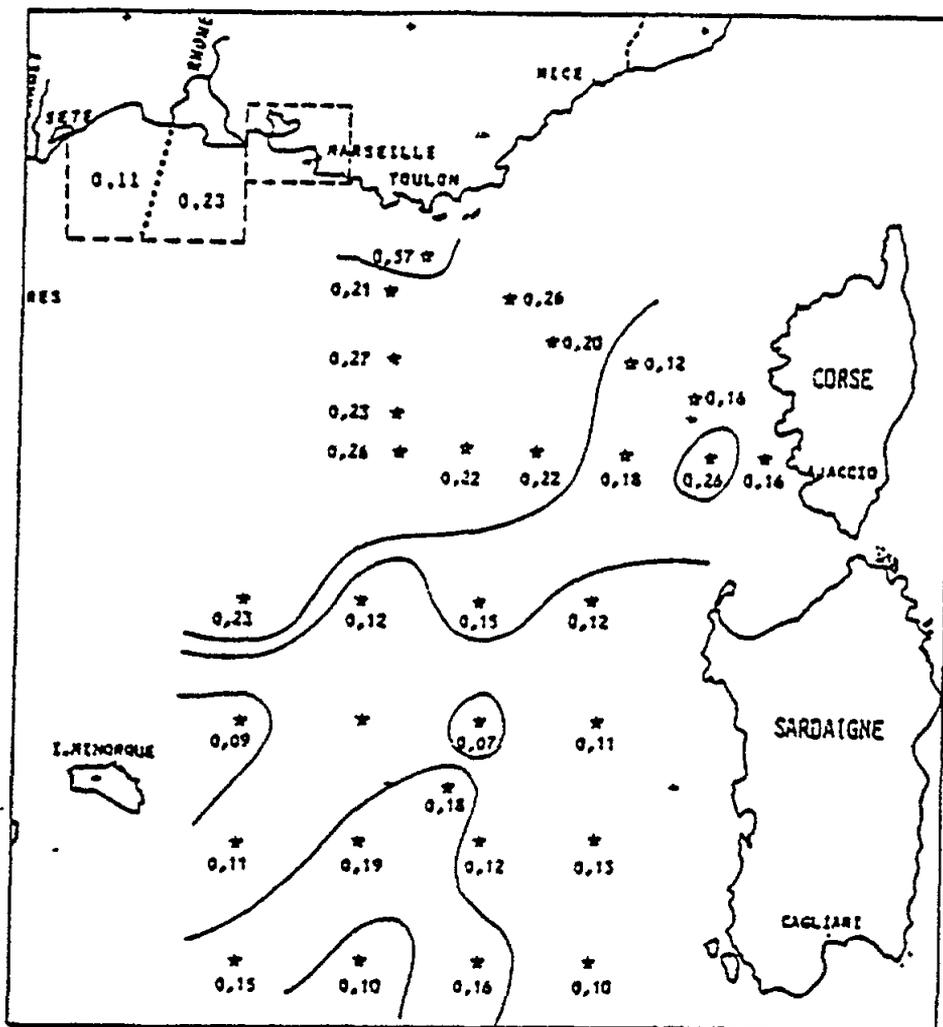


Figure 7. Niveaux de mercure (mg kg^{-1} de poids sec) dans des sédiments de la méditerranée occidentale (Arnoux et al., 1983).

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.

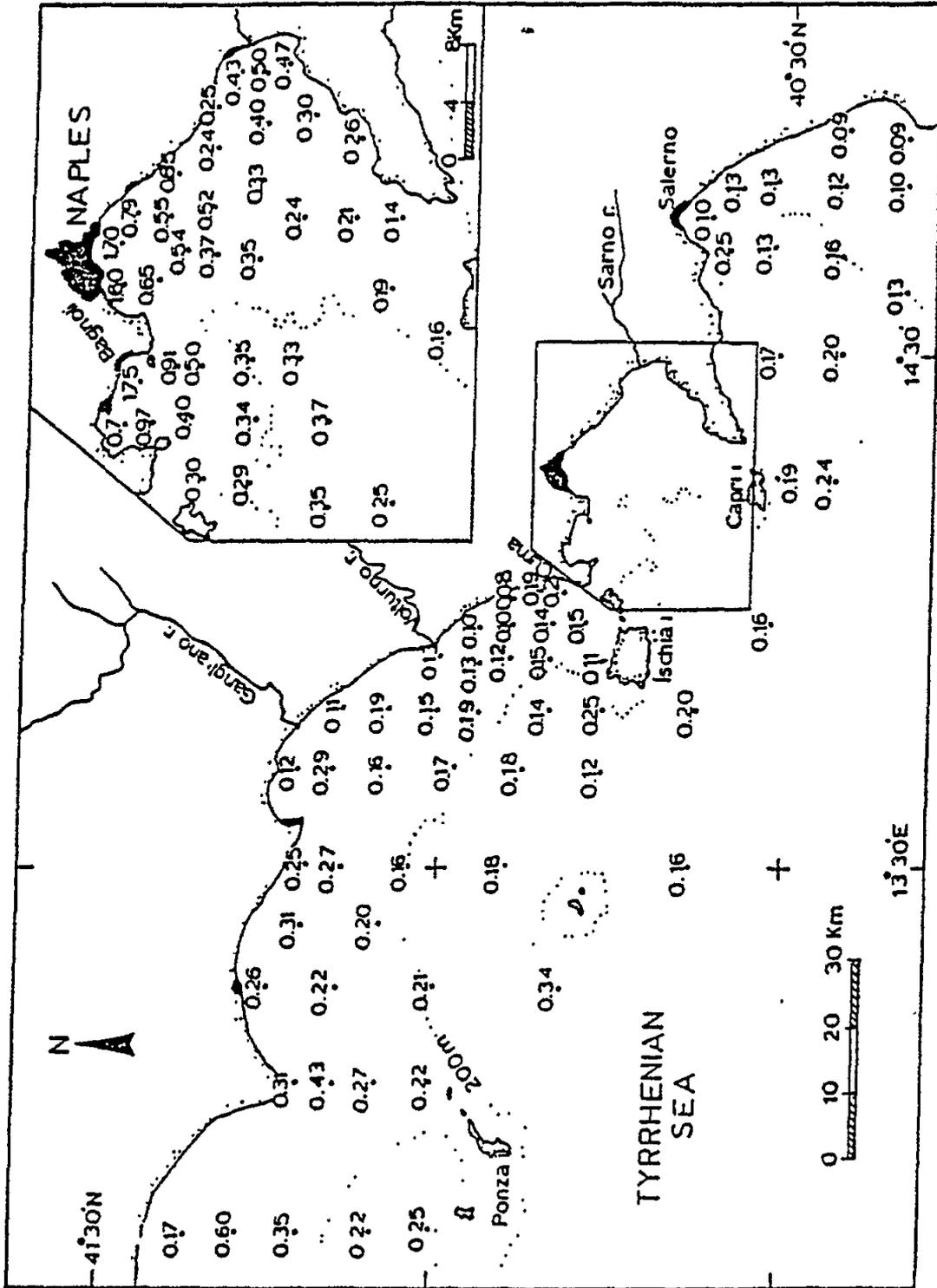


Figure 8. Concentrations de mercure (mg kg⁻¹ de poids sec) à une profondeur de 0 à 3 cm de sédiments du golfe de Naples (Baldi et al., 1983).

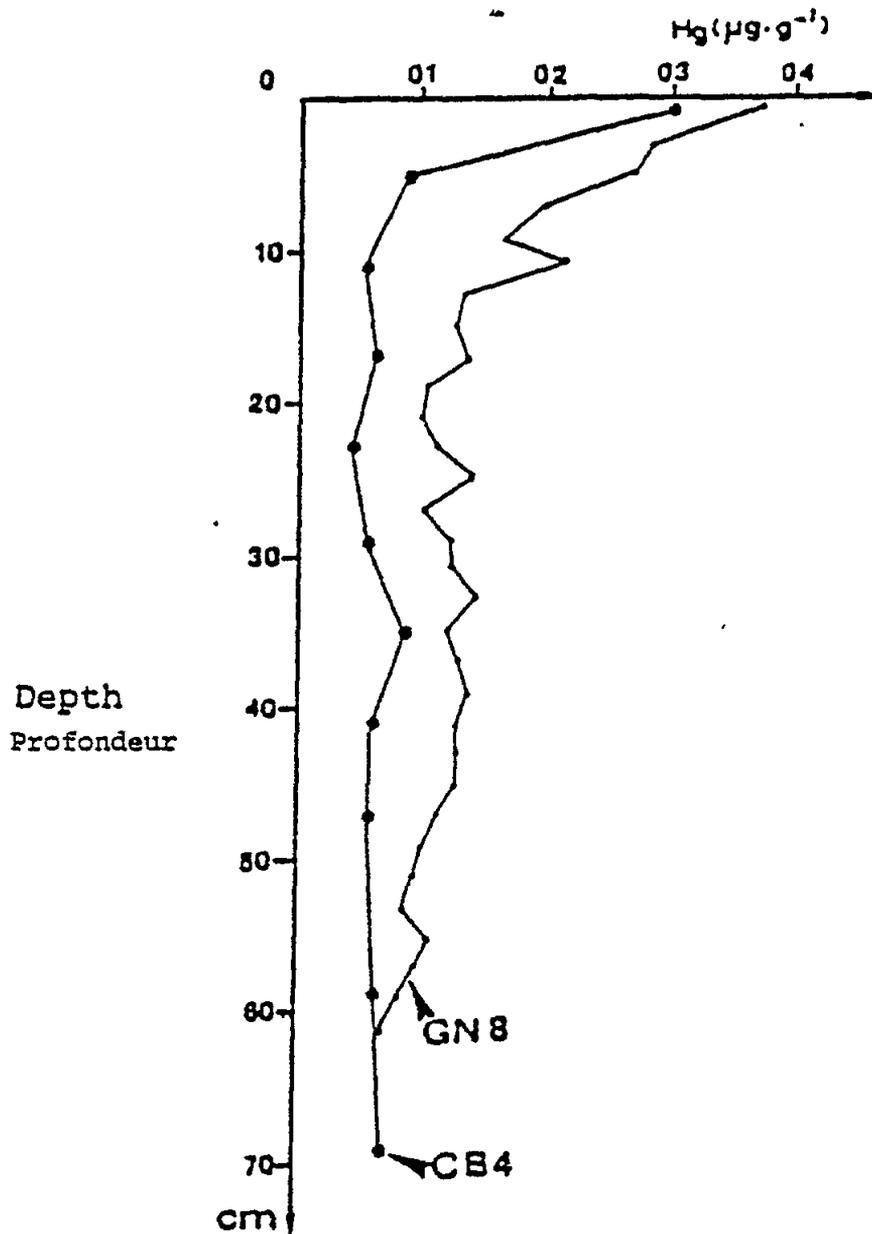


Figure 9. Mercure dans des carottes de sondage du golfe de Naples (GN8) et de la côte toscane (GB4) (Baldi, 1986).

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.

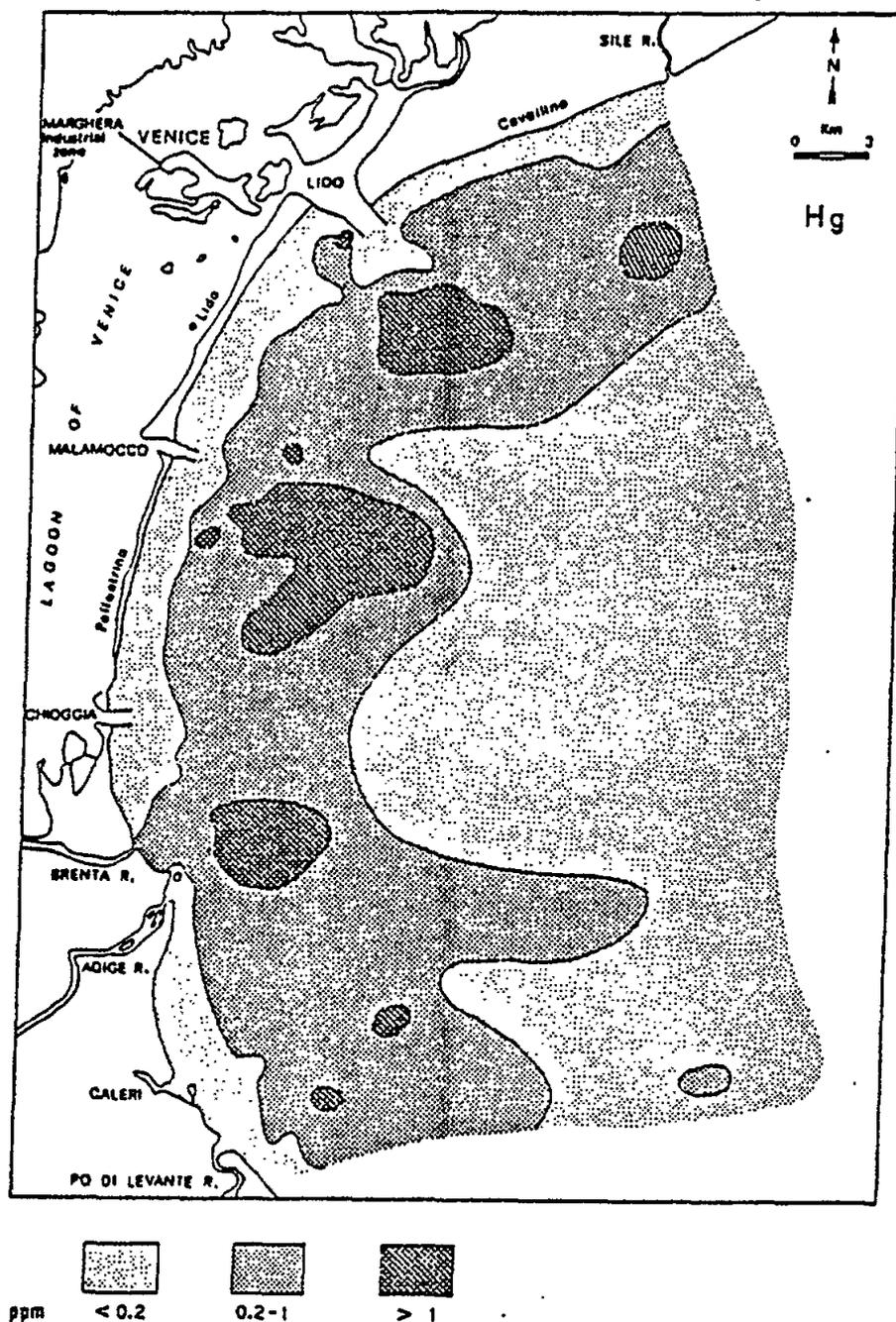


Figure 10. Concentrations de mercure dans des sédiments situés en bordure du littoral de Venise (Donazzolo et al., 1981).

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:

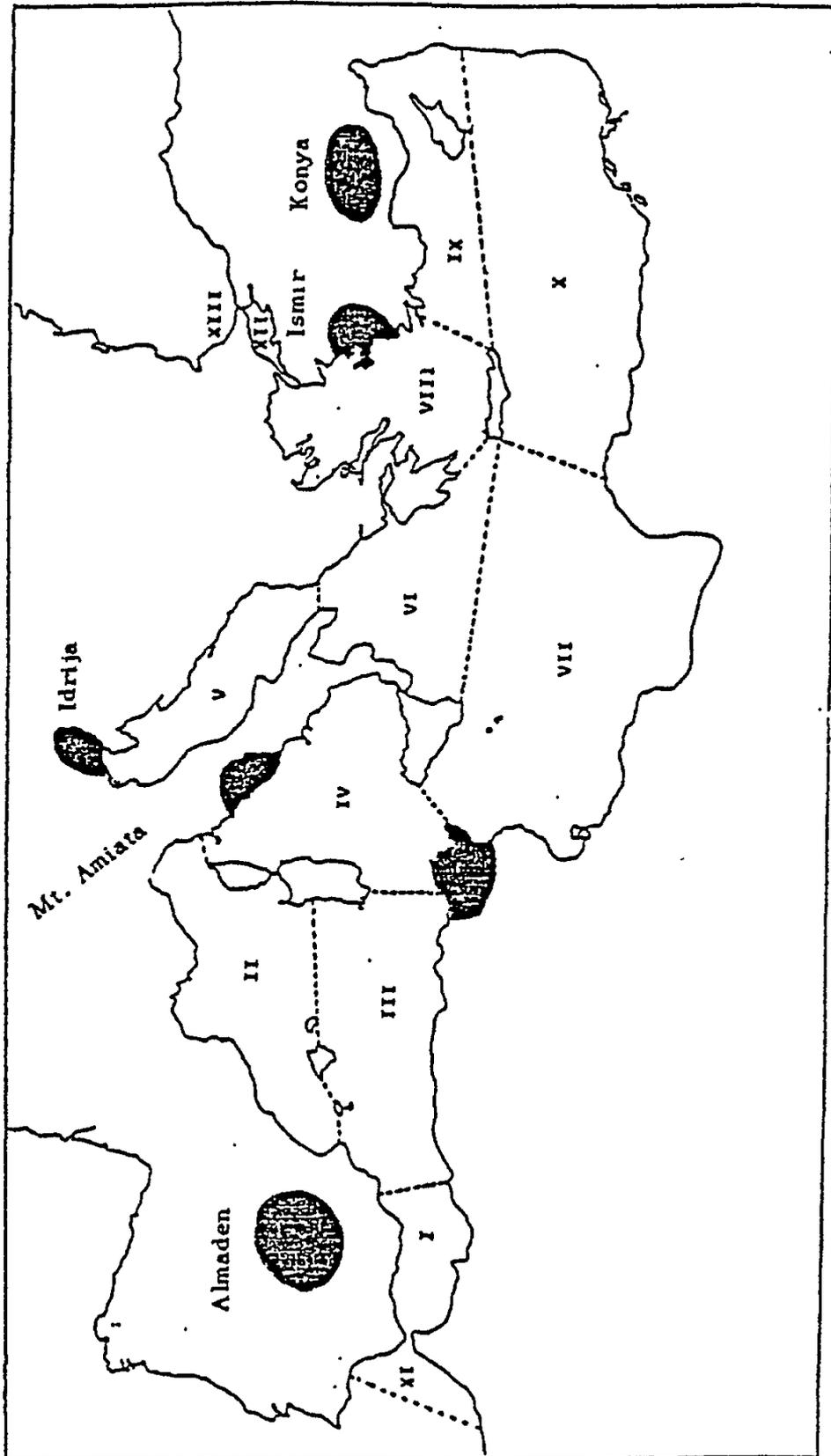


Figure 11. Zones MED POL et zones de mines de mercure (données du PNUE, 1980).

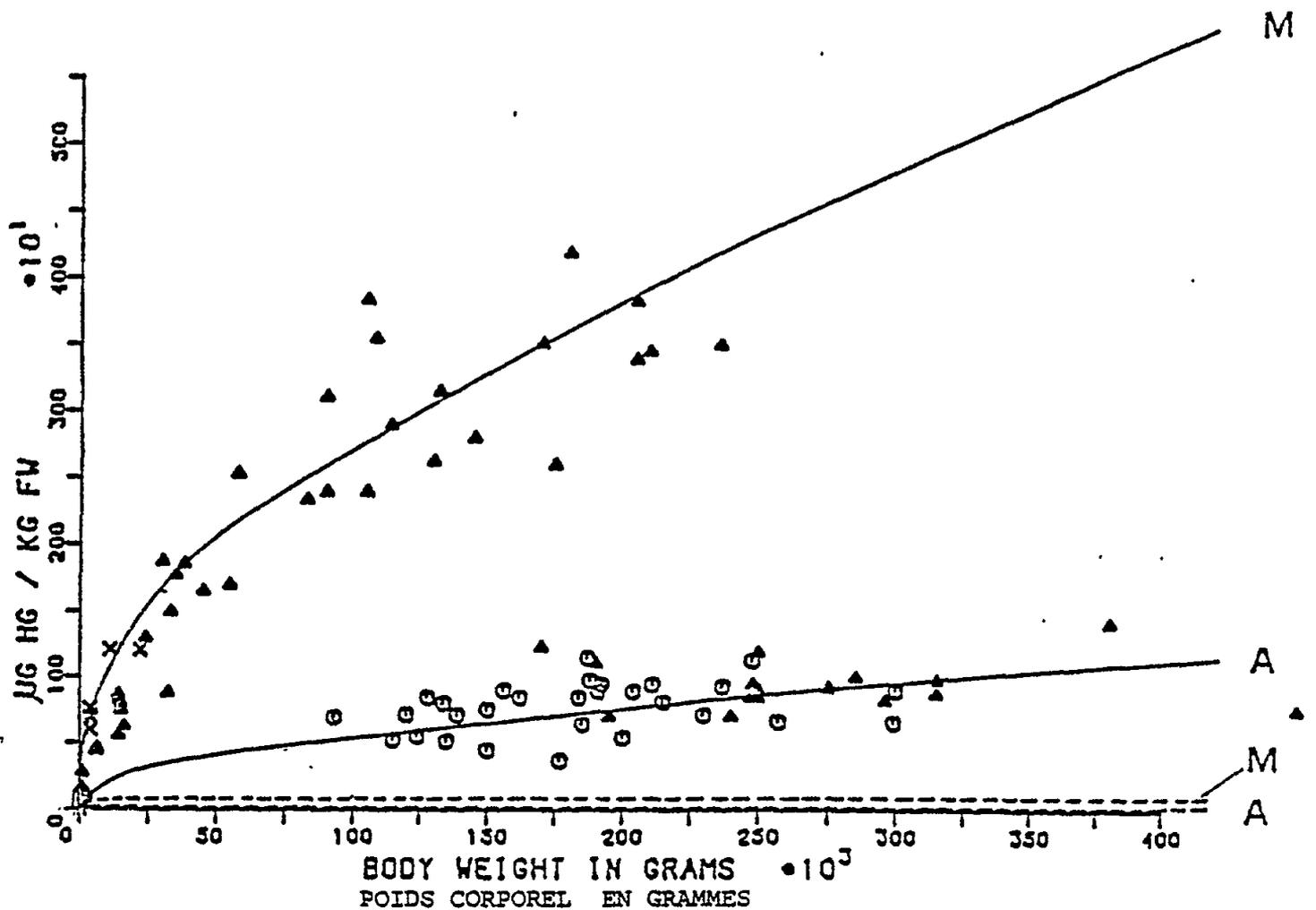


Figure 12. Concentrations de mercure total dans Thunnus thynnus provenant du détroit de Gibraltar (o), de la mer Tyrrhénienne (▲) et de la côte espagnole (x). Le trait continu indique les concentrations de Hg-T calculées au moyen d'un modèle; le trait discontinu indique les concentrations de Hg inorganique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

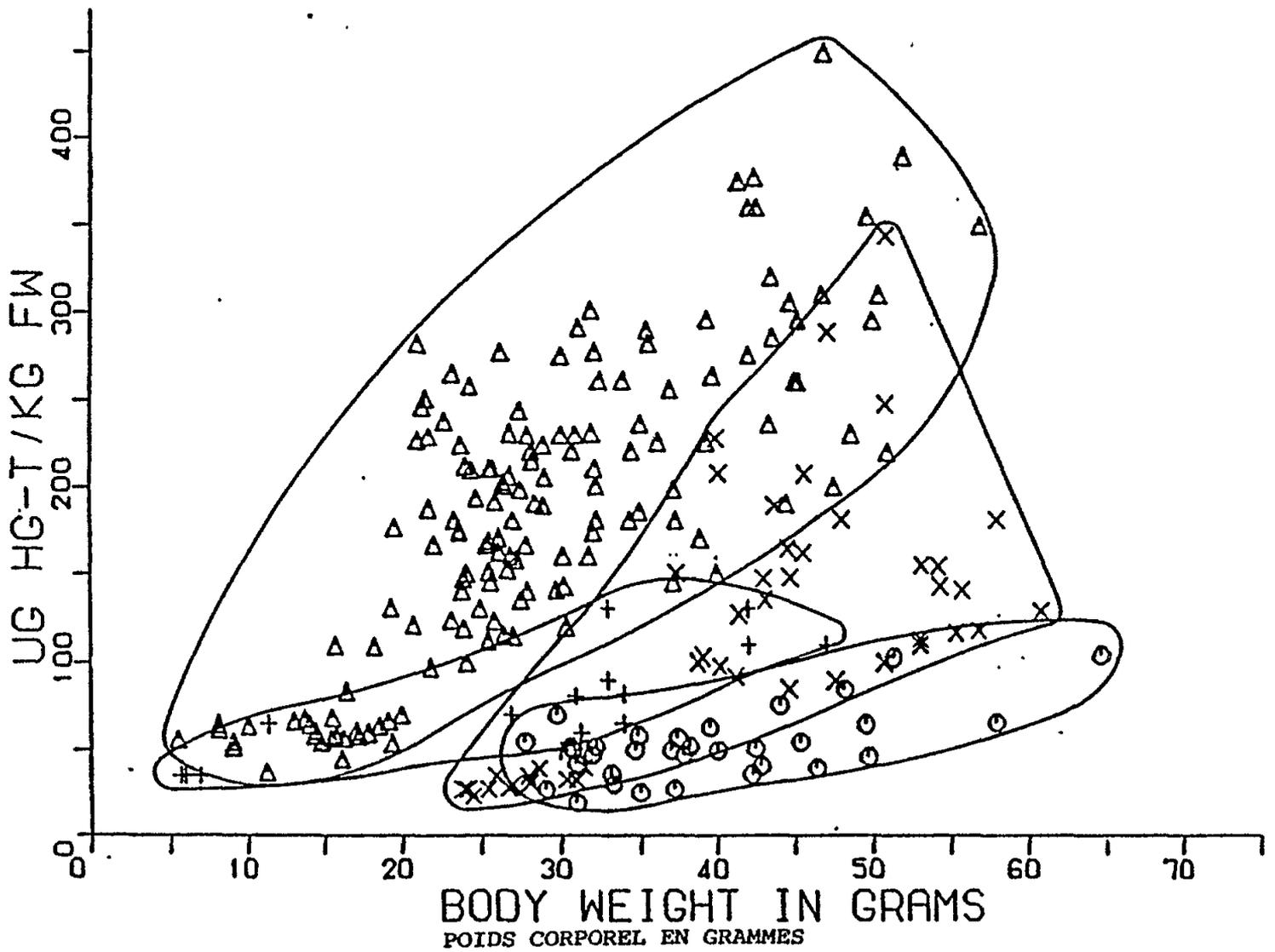


Figure 13. Concentrations de mercure total dans Sardina pilchardus provenant du détroit de Gibraltar (○), de la mer Tyrrhénienne (Δ), de San Remo (+) et de Fano (x). Données de Stoepler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

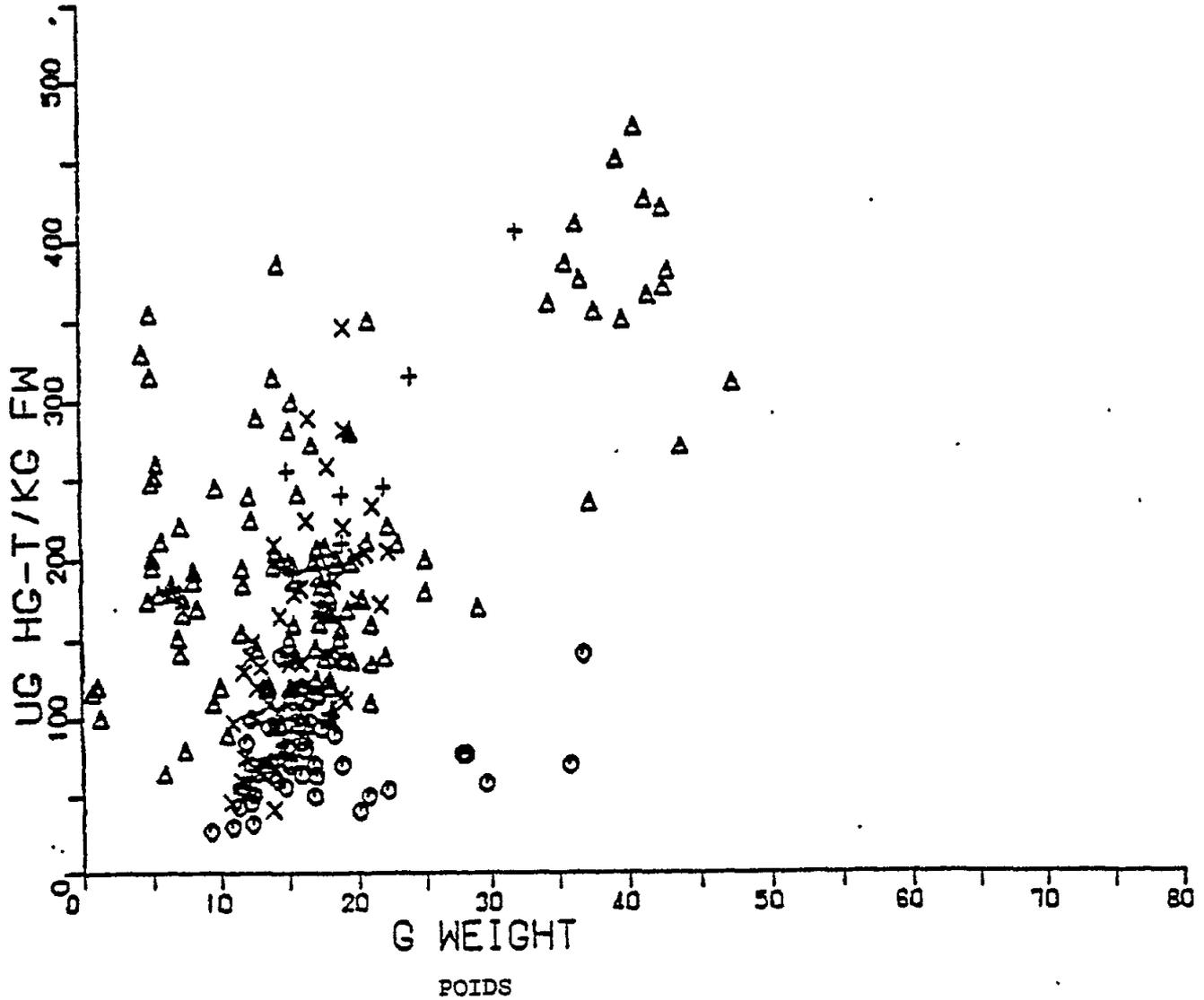


Figure 14. Concentrations de mercure dans Engraulis encrasicolus provenant du détroit de Gibraltar (o), de la mer Tyrrhénienne (Δ), de San Remo (+) et de Fano (x). (Données de Stoepler et al., 1979, Baldi et al., 1979).

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 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 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 |

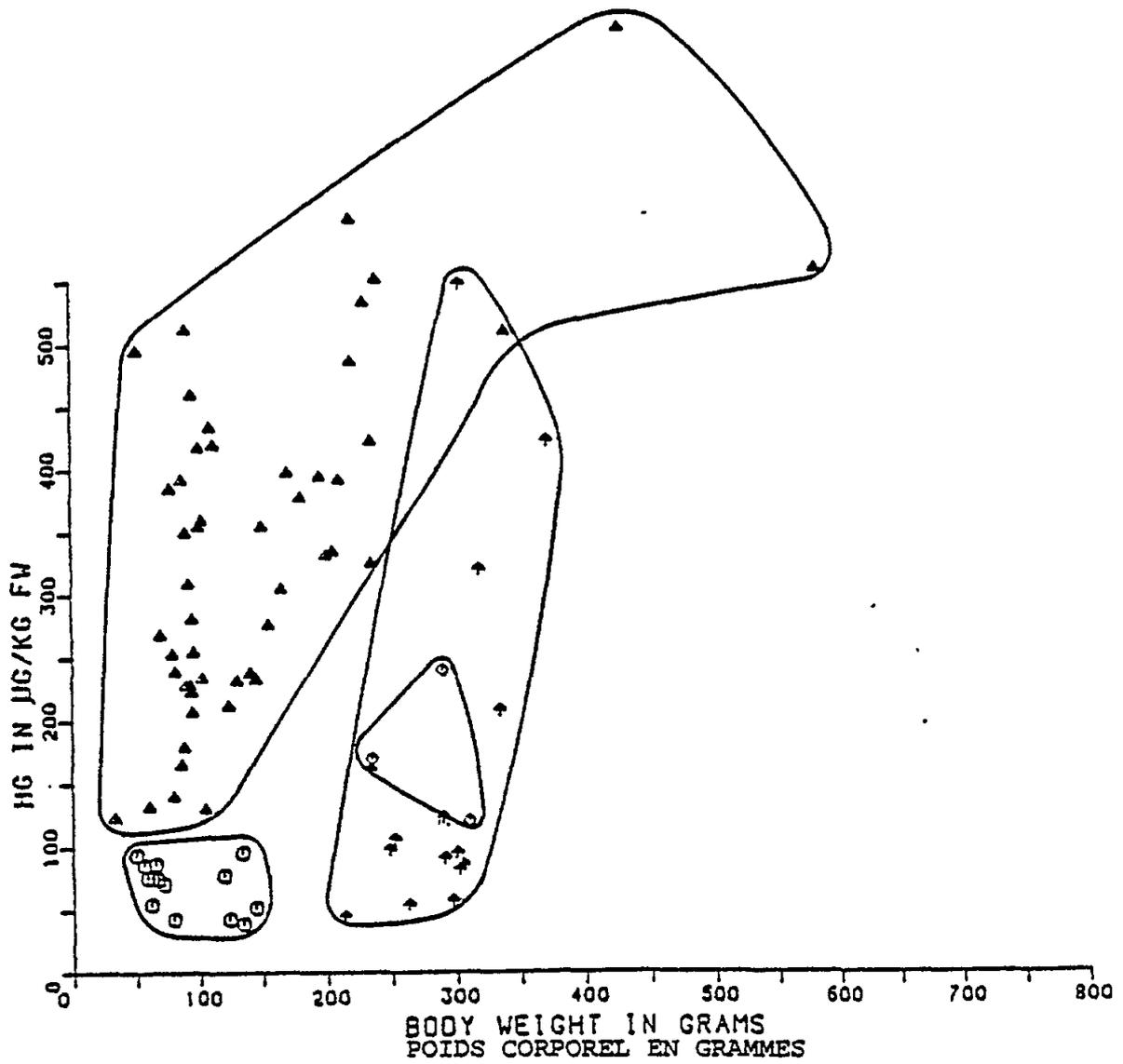


Figure 15. Concentrations de mercure total dans Scomber scomber et S. japonicus provenant du détroit d Gibraltar (○), de la mer Tyrrhénienne (▲), d'Héligoland (◻) et de Schevingen (◆). (Données de Stoepler et al., 1979).

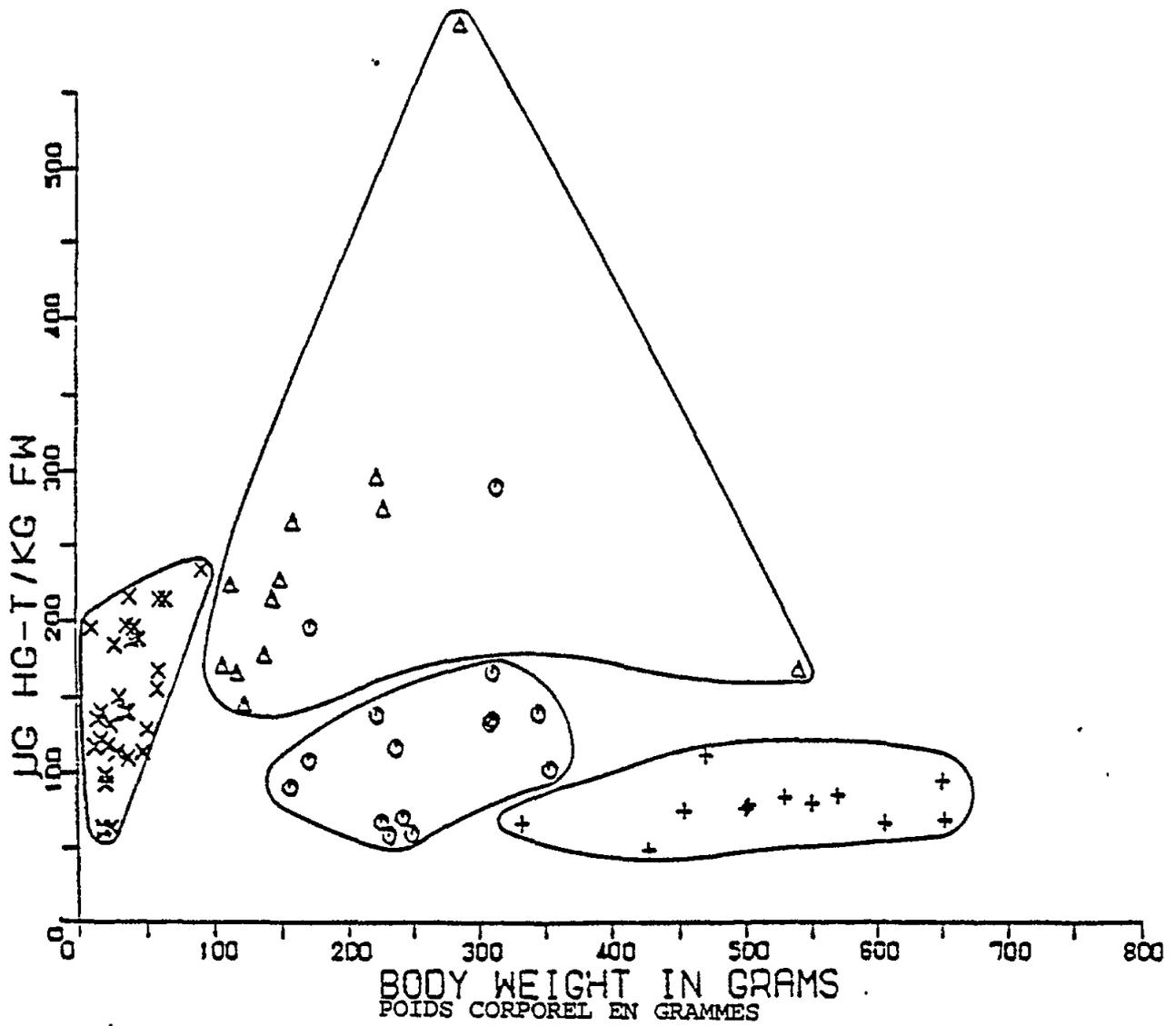


Figure 16. Concentrations de mercure total dans *Sepia vulgaris* provenant d'Ostende (○), de Chioggia (x), de la mer Tyrrhénienne (△) et de Schevingen (+). (Données de Stoepler et al., 1979).

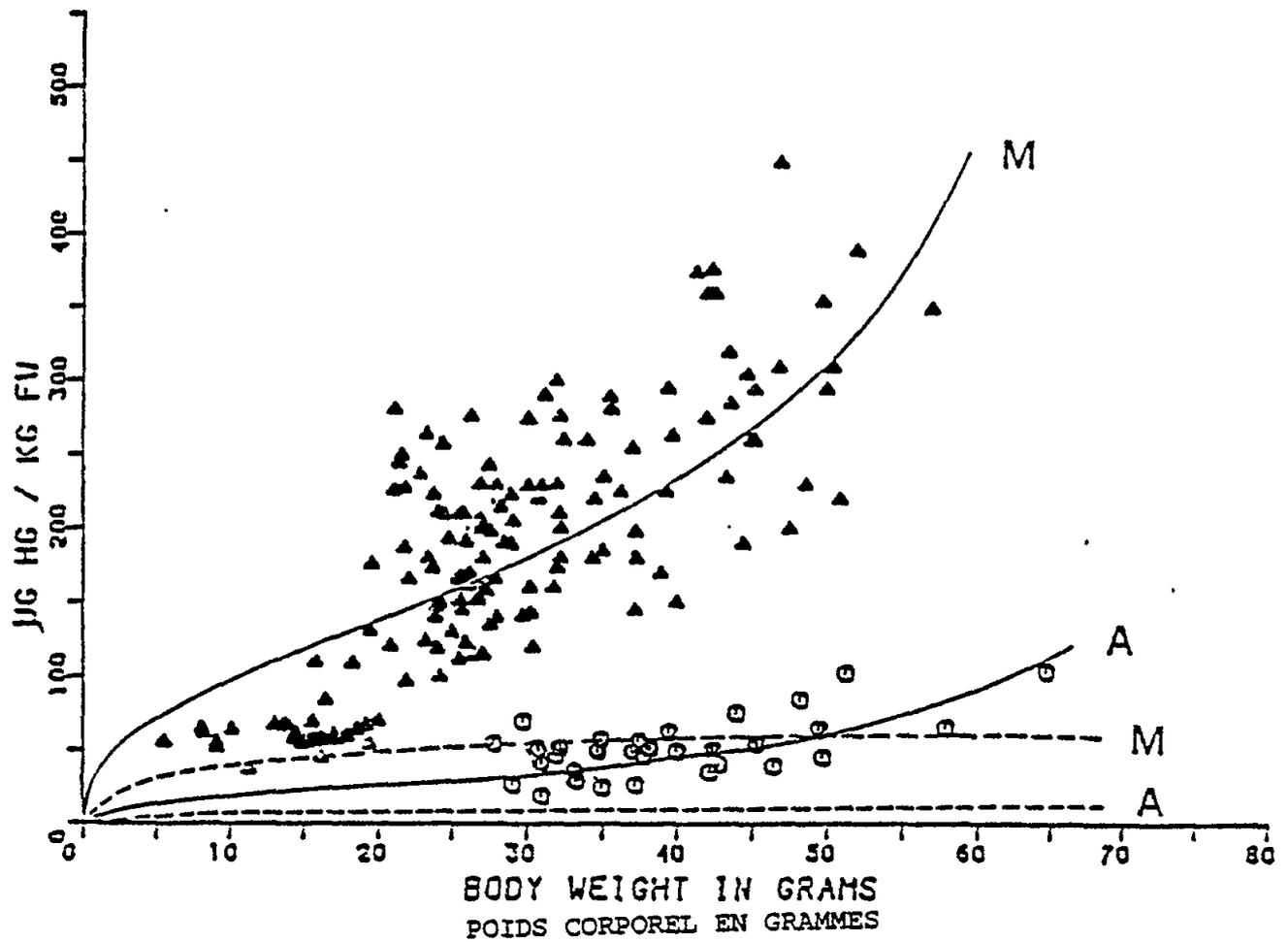


Figure 17. Concentrations de mercure total dans *Sardina pilchardus* provenant du détroit de Gibraltar (○) et de la mer Tyrrhénienne (▲). Le trait continu indique les concentrations de Hg total calculées au moyen d'un modèle; le trait discontinu indique la concentration de Hg inorganique calculée au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

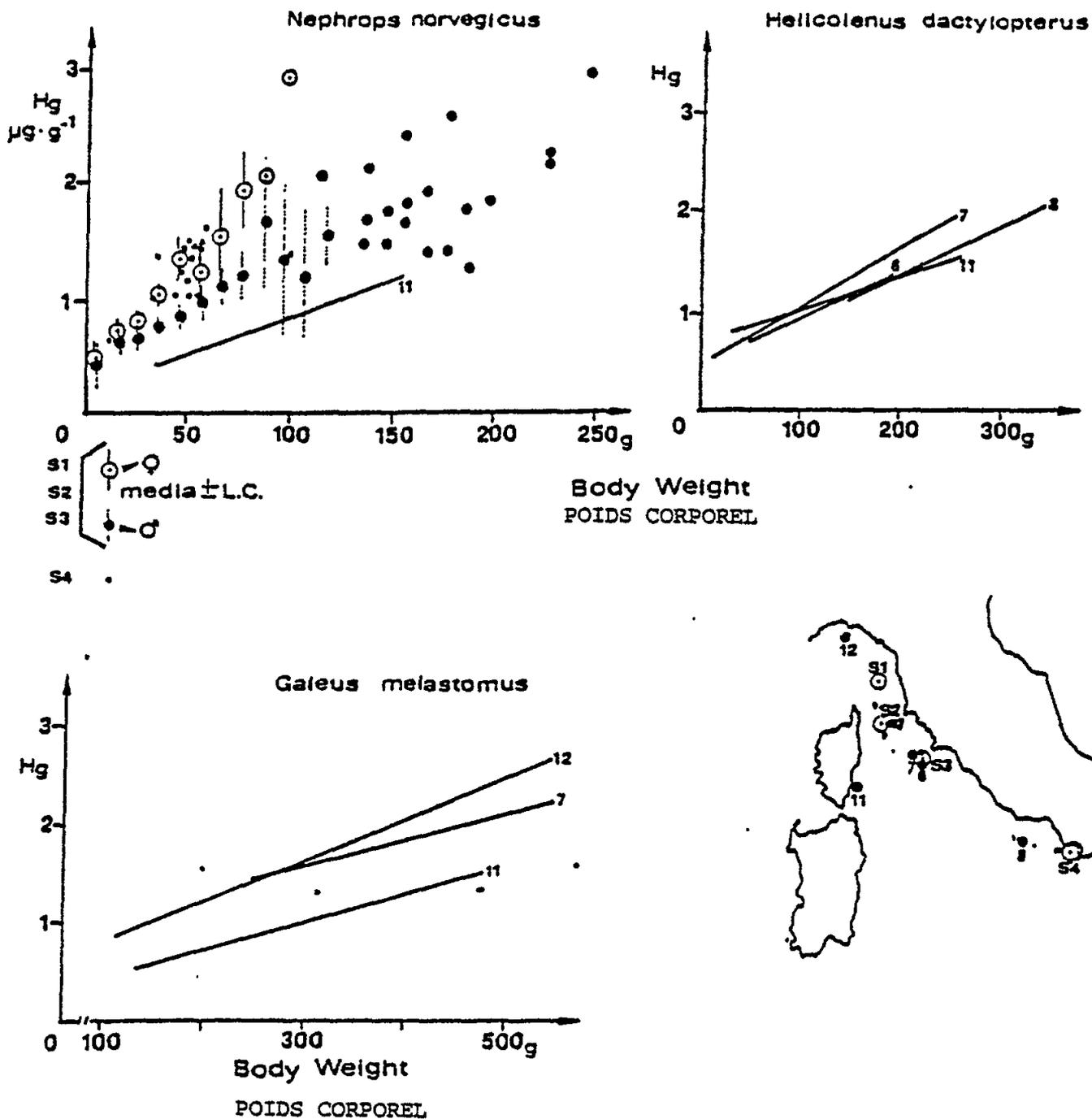


Figure 18. Concentration de mercure en fonction de la taille dans des crustacés benthiques provenant de zones d'échantillonnage écartées de la mer Ligurienne et de la mer Tyrrhénienne (Baldi, 1986). Les chiffres des graphiques correspondent aux stations d'échantillonnage de la carte. Les points de données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

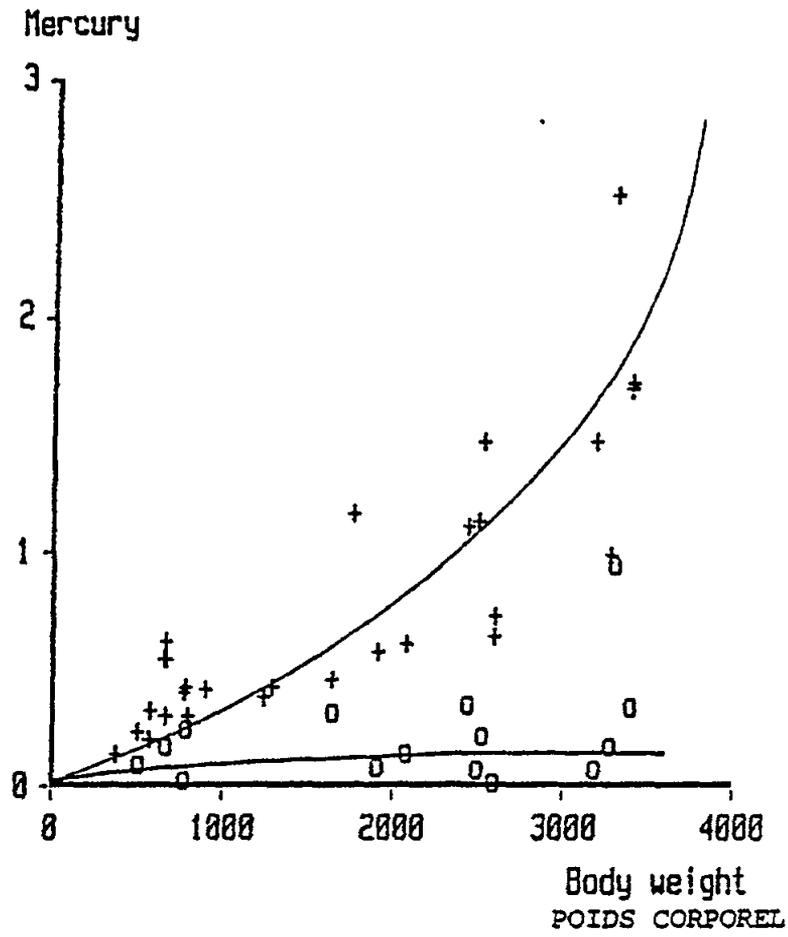


Figure 19. Concentration de mercure (mg kg^{-1} PF) total (+) et inorganique (o) dans le muscle foncé de *Sarda sarda* en fonction du poids corporel (Capelli et al., 1986). Courbes ajustées à vue.

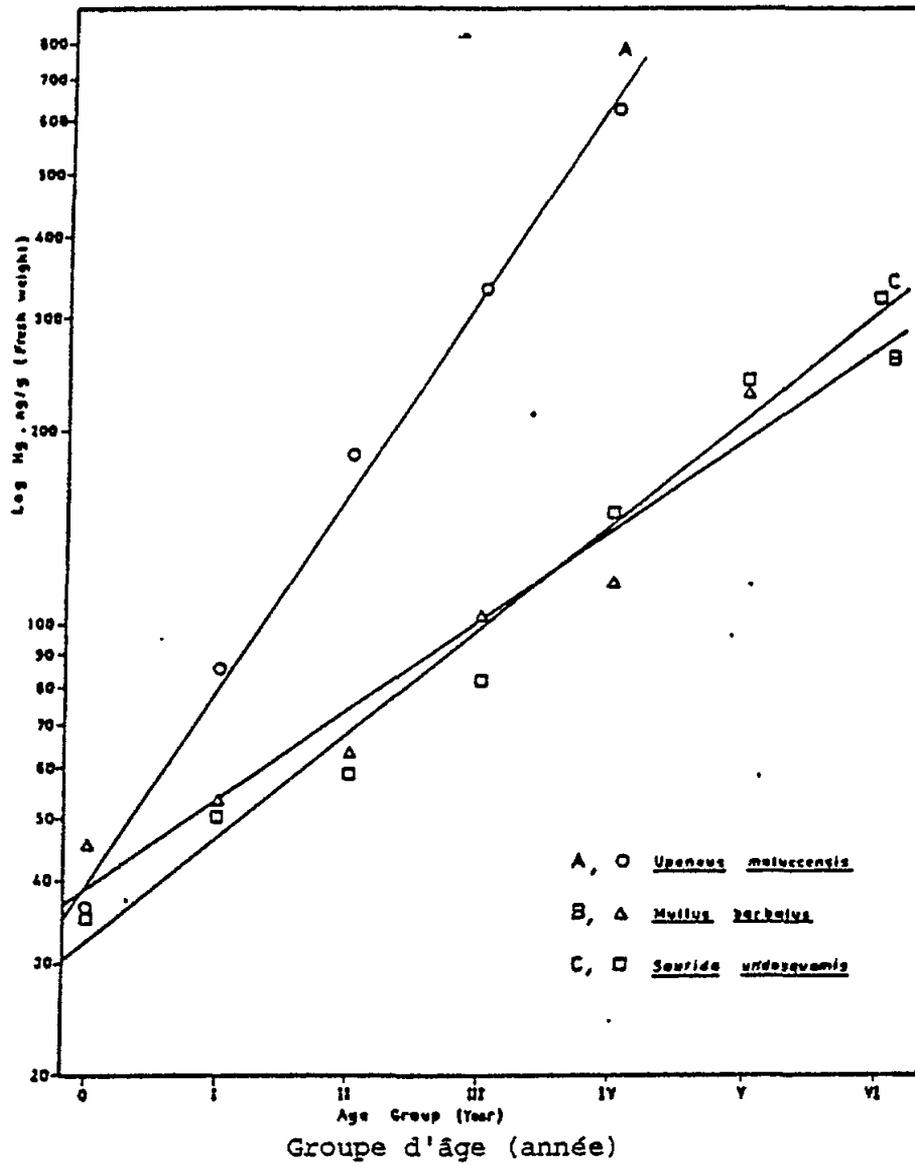


Figure 20. Concentration de mercure en fonction de l'âge dans *Upeneus maluccensis*, *Mullus barbatus* et *Saurida undosquamis* (Aydogdu et al., 1983).

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>pois 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 Yemenicioglu (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 ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ 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 | | $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ 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

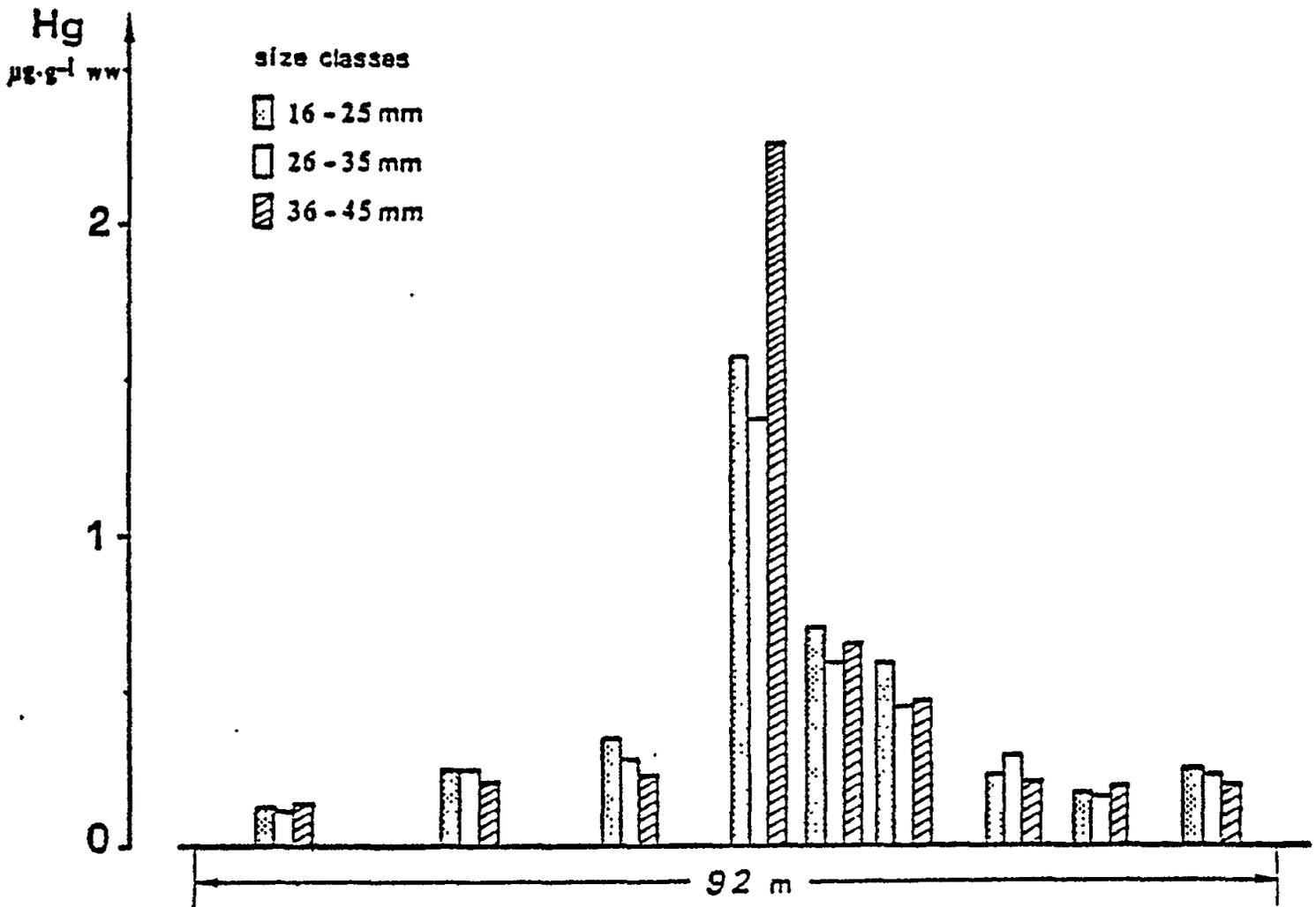


Figure 21. Variation des concentrations de mercure dans *Mytilus galloprovincialis* recueilli à une distance de 92 m d'une source mercurielle.

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 | | |

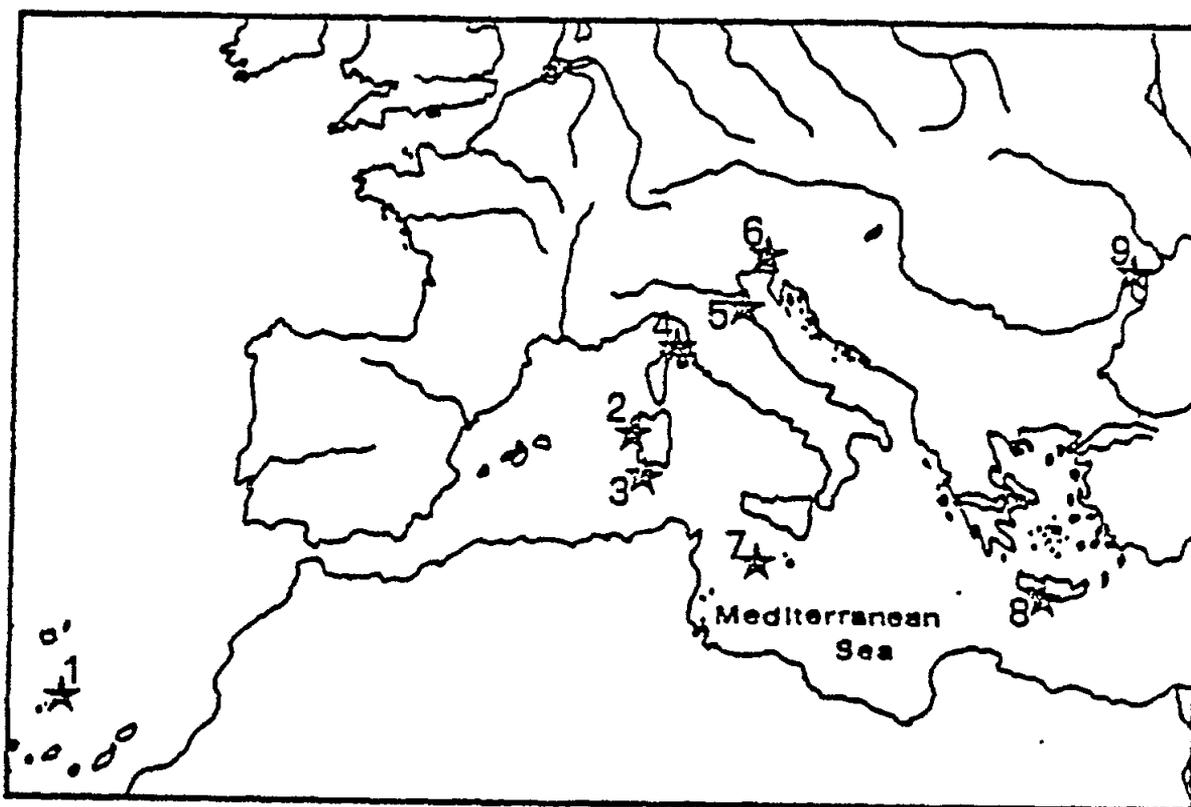


Figure 22. Sites d'échantillonnage des oiseaux marins recueillies par l'équipe de Renzoni (Leonzio et al., 1986) 1= Ile de Selvagens (Madère) 2 = Lagune de S. Gille (Cagliari) 3 = Lagune de Mistras 4 = Ile d'Elbe 5 = Comacchio 6 = Lagune de Marano (Grado) 7 = Ile de Linosa 8 = Dagonada (Crète) 9 = Delta 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 |
| <u>Selvagens, Madeira</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | | | | 24 | 400 | \pm 185 |
| foie | | | | | | | 3 | 2440 | \pm 460 |
| <u>Mistras</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | | | | 6 | 1580 | \pm 1000 |
| foie | | | | | | | 3 | 2180 | \pm 2000 |
| <u>S. Gilla</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | 7 | 610 | \pm 365 | 6 | 7760 | \pm 4740 |
| foie | 2 | 5760 | | 14 | 18800 | \pm 13080 | 7 | 39420 | \pm 19680 |
| <u>Ile d'Elbe</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | 25 | 585 | \pm 345 | 16 | 2140 | \pm 680 |
| foie | | | | 4 | 1340 | \pm 160 | | | |
| <u>Comacchio</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | 3 | 160 | \pm 20 | 32 | 295 | \pm 110 | 29 | 770 | \pm 630 |
| foie | | | | 4 | 2320 | \pm 1680 | | | |
| <u>Marano</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | 10 | 150 | \pm 150 | 21 | 440 | \pm 110 | 22 | 2040 | \pm 700 |
| foie | | | | 8 | 1880 | \pm 440 | 3 | 8480 | \pm 8580 |
| <u>Linosa</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | | | | 5 | 1300 | \pm 380 |
| foie | | | | | | | 5 | 17240 | \pm 19840 |
| <u>Dagonada</u> | | | | | | | | | |
| oeufs | | | | | | | 2 | 1060 | |
| foie | | | | | | | 5 | 14960 | \pm 10180 |
| <u>Danube, delta</u> | | | | | | | | | |
| 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>Grampus</u> <u>priseus</u> | F | adulte | 300 | 16000 | 1700 | 905000 | Cacalastre (Var) |
| <u>Tursicus</u> <u>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</u> <u>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)

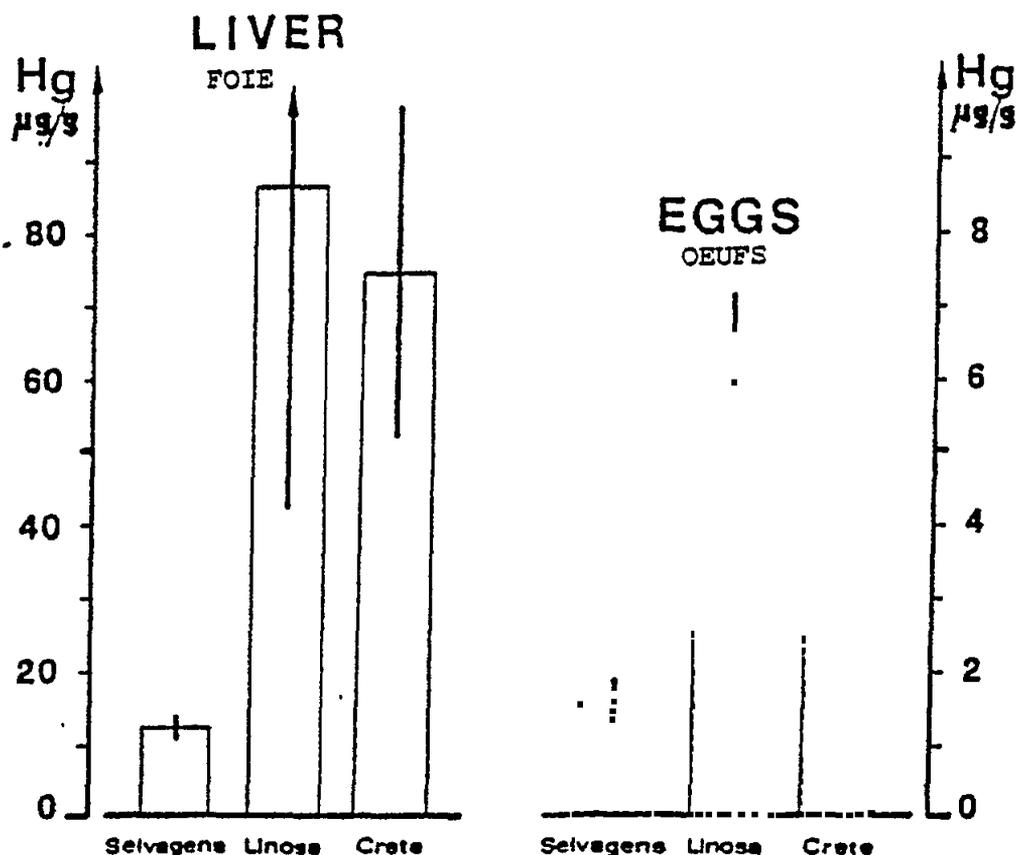


Figure 23. Concentrations de mercure dans le foie et les oeufs de *C. diomedea* provenant de Madère (Selvagens), de l'île de Linosa (canal de Sicile) et de Crète (Leonzio et al., 1986). Pour les sites d'échantillonnage, se reporter à la fig.22.

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 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ 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 $\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ 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

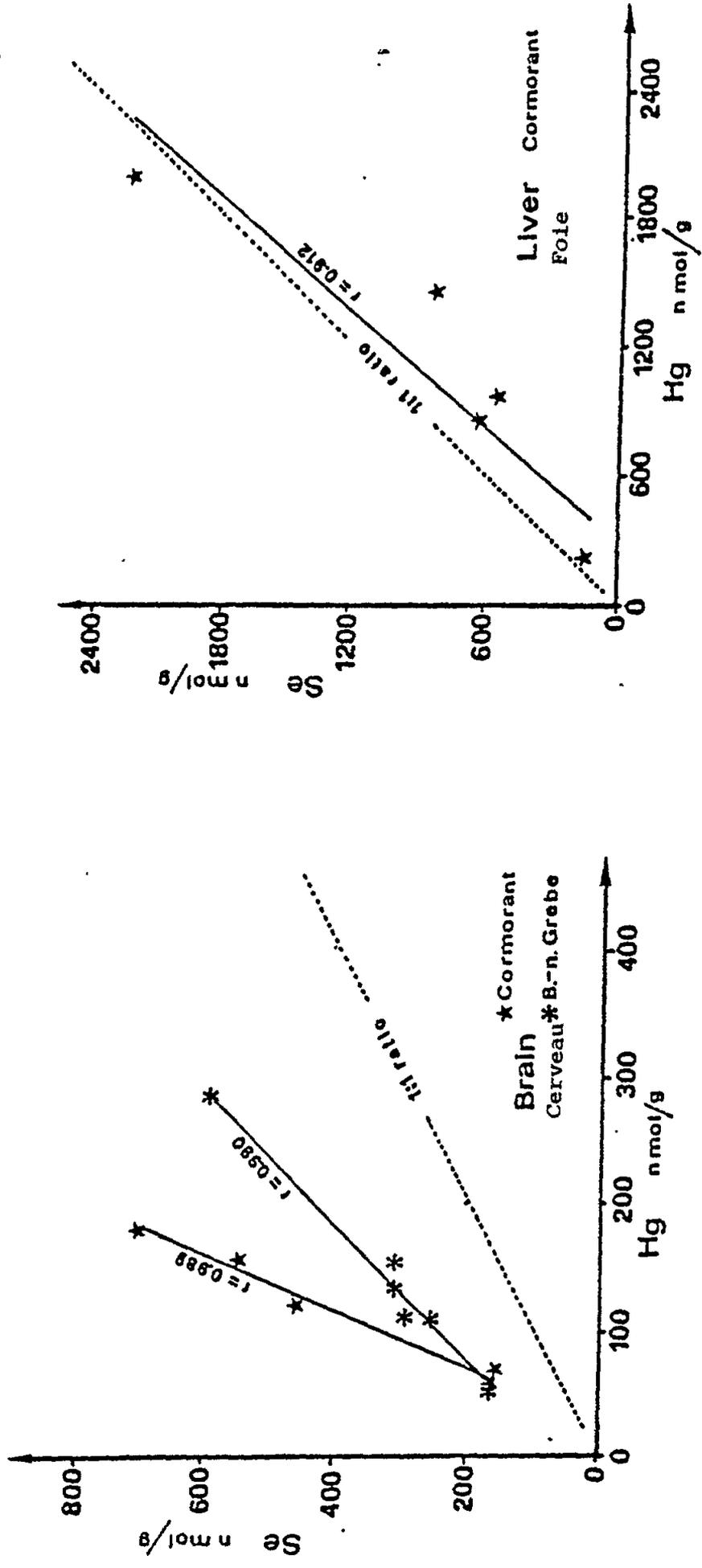


Figure 24. Relation entre les concentrations molaires de sélénium et de mercure dans le cerveau et le foie d'oiseaux marins (Cottiglia et al., 1983).

Tableau XXVIII
Concentrations de mercure et de sélénium (ug 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.

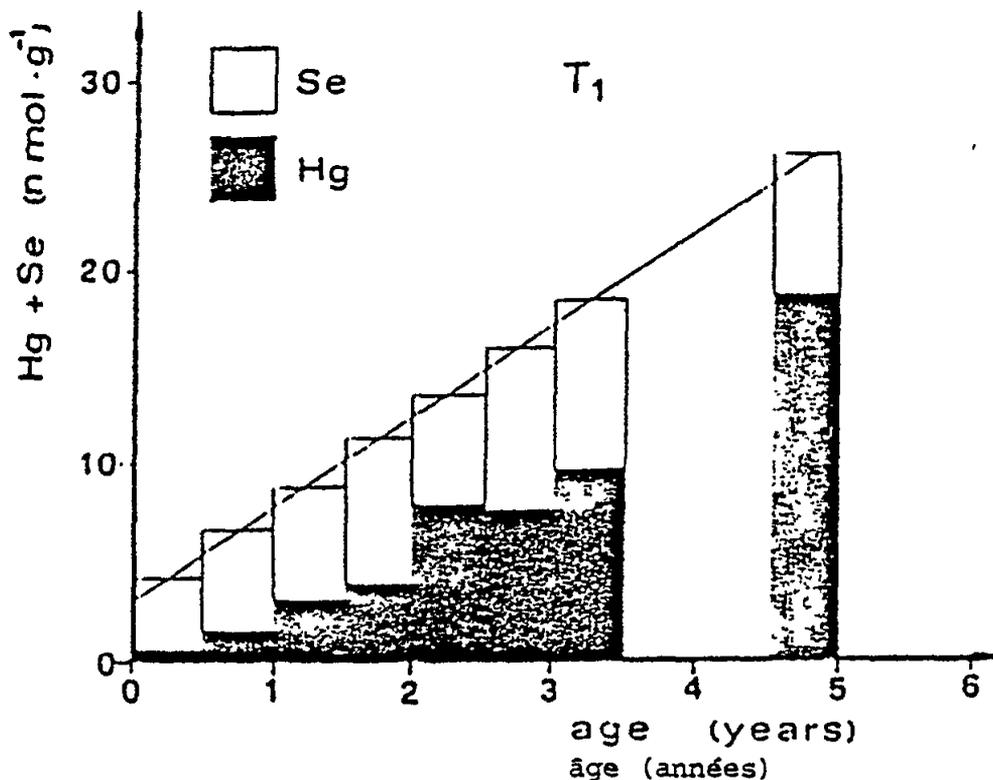


Figure 25. Teneurs en mercure et en sélénium de *Mullus barbatus* d'une zone à fort niveau de mercure (Leonzio et al., 1982).

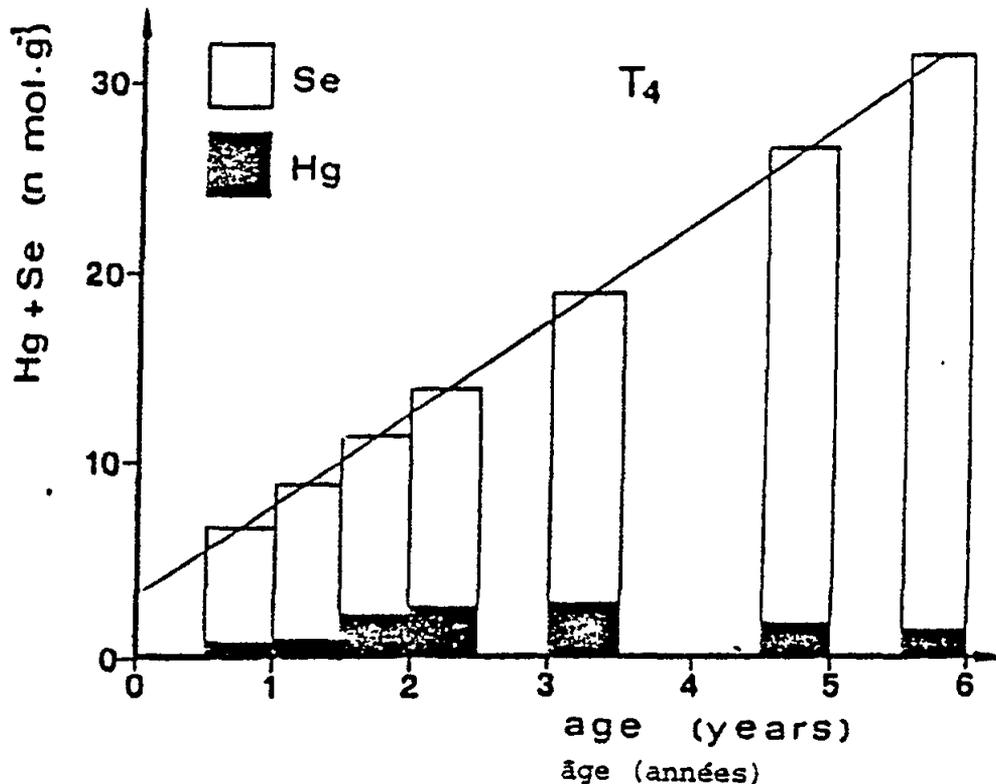


Figure 26. Teneurs en mercure et en sélénium de Mullus barbatus d'une zone à faible niveau de mercure (Leonzio et al., 1982)

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

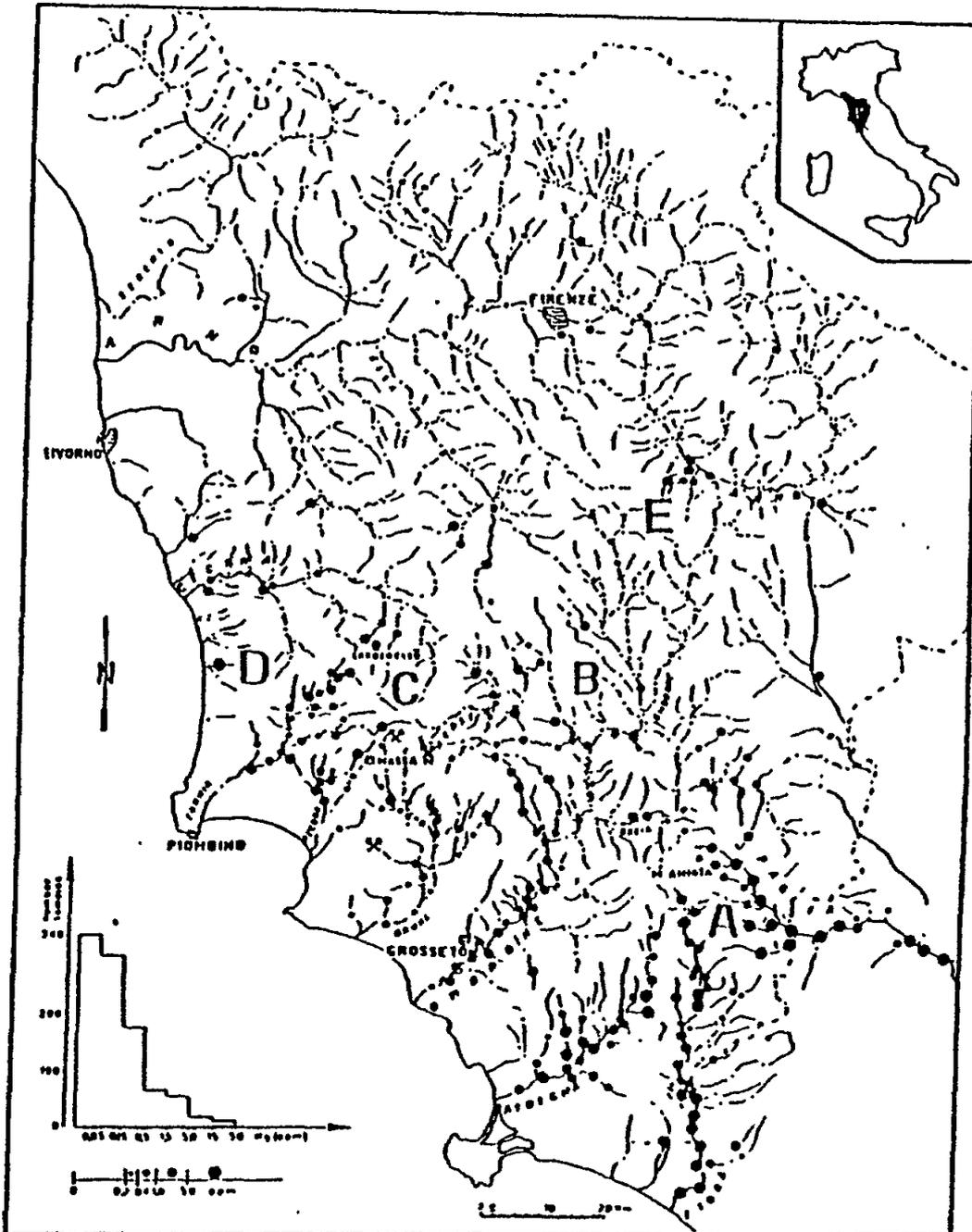


Figure 27. Répartition du mercure dans des sédiments des cours d'eau situés autour de l'anomalie géologique du Mt Amiata (Toscane) (Dall'Aglio, 1974).

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 ligure et toscan ont été confirmées par Breder et al. (1981).

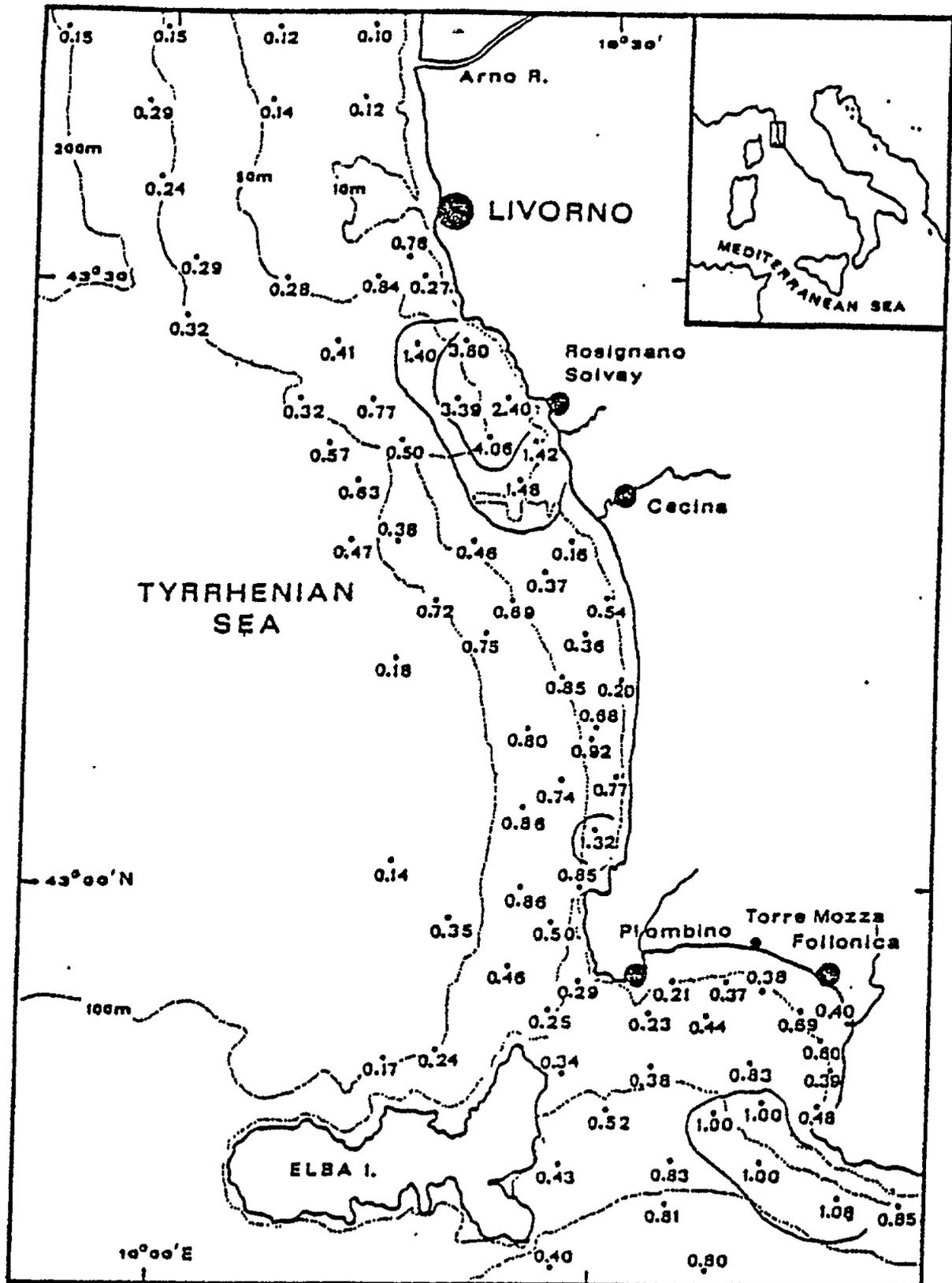


Figure 28. Répartition du mercure (mg Hg-T-kg⁻¹ de poids sec) dans des sédiments superficiels du littoral ouest de l'Italie entre l'Arno et Follonica (Baldi et Bargagli, 1984).

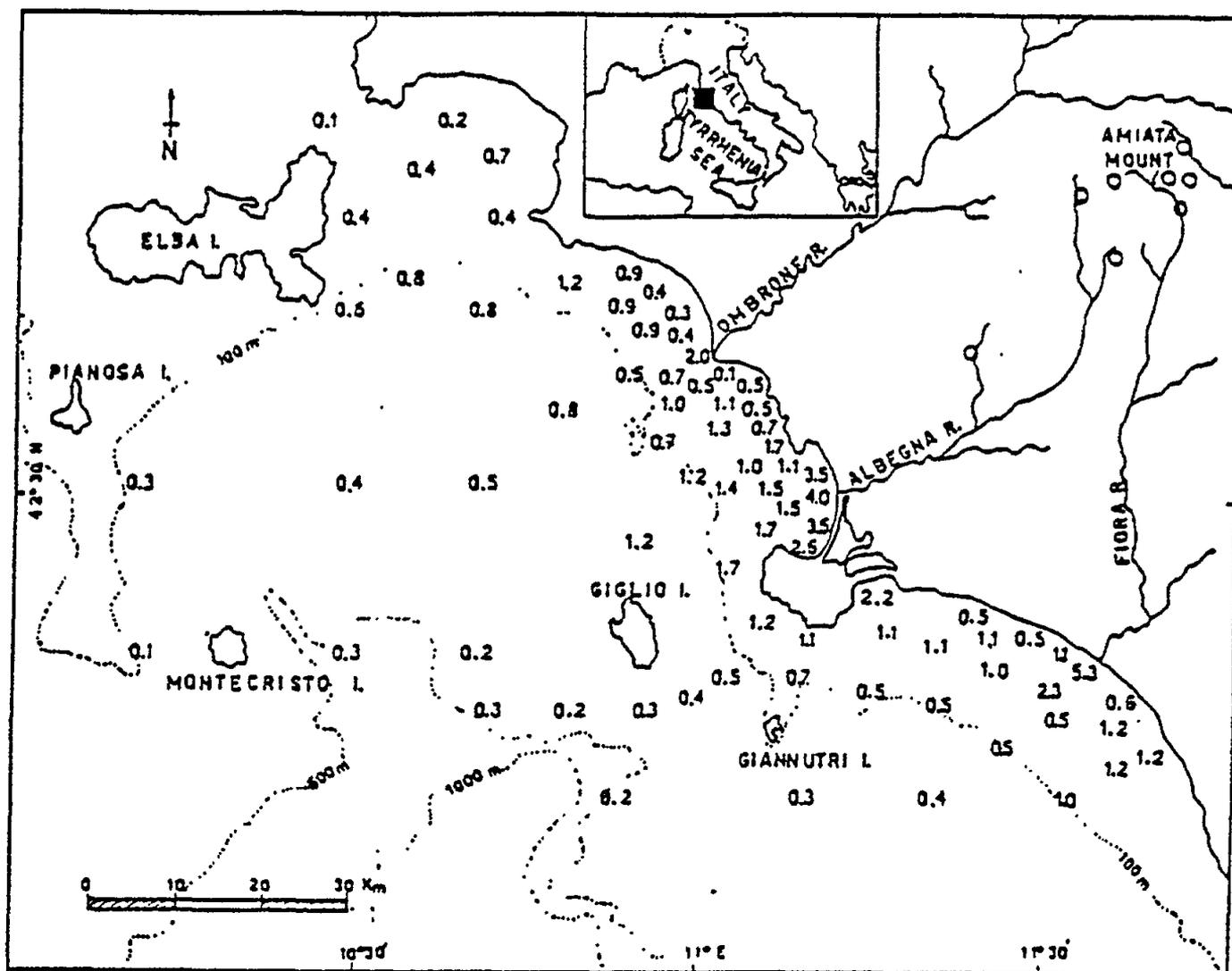


Figure 29. Répartition du mercure (mg Hg-T Kg⁻¹ de poids sec) dans des sédiments superficiels de la côte ouest de l'Italie, de l'île d'Elbe jusqu'au Fiora (Baldi et Bargagli, 1982). Noter les sites de mines de cinabre (o).

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

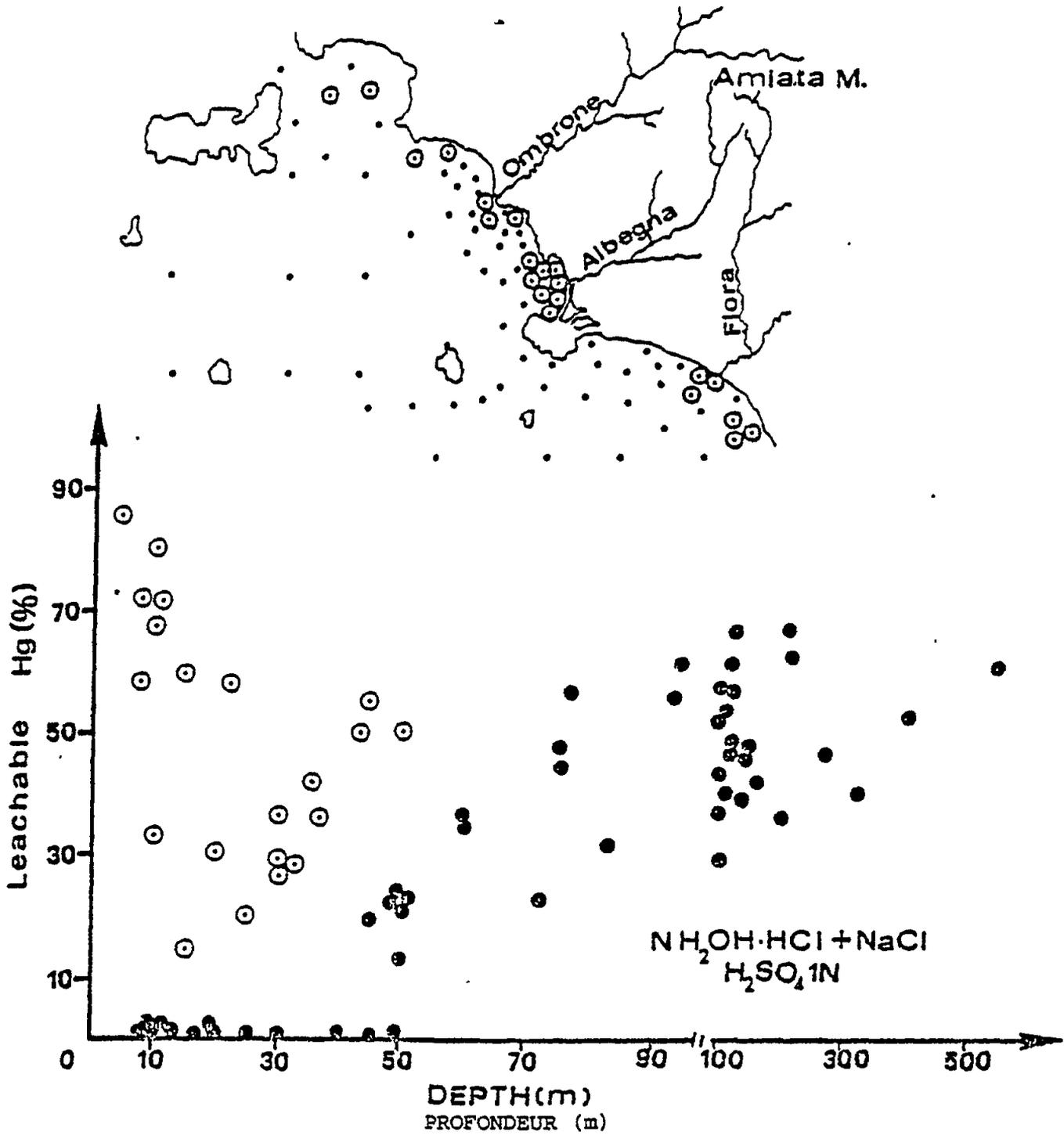


Figure 30. Pourcentage de mercure extractible par un acide (mercure à liaison faible) dans les sédiments soumis aux effets de l'anomalie géologique de la région du Mt Amiata (Baldi, 1986). Remarque: les cercles comportant un point sombre indiquent les sédiments qui ont été recueillis dans les lits étudiés 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).

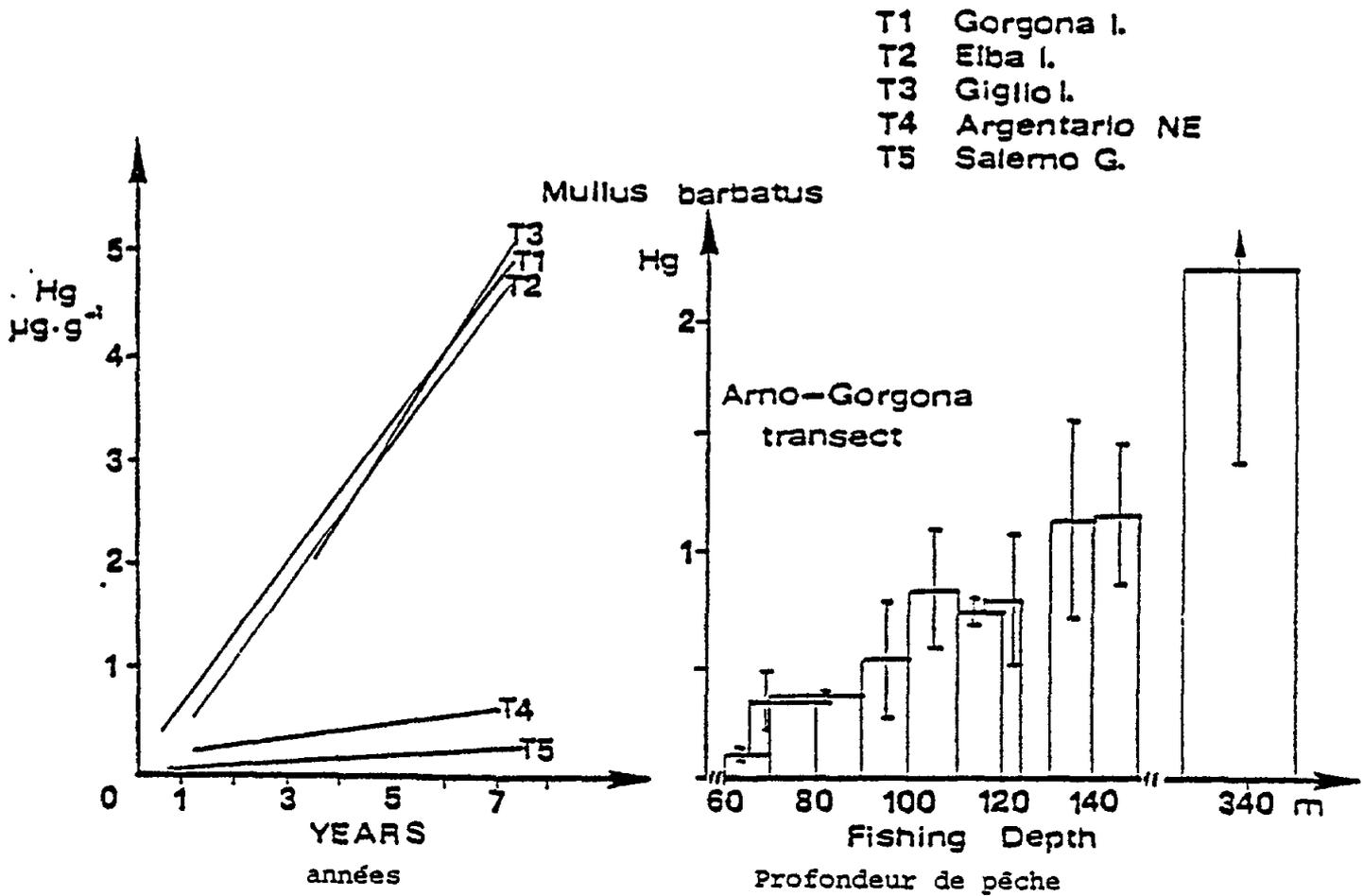


Figure 31. (A) Corrélations entre les concentrations de mercure et l'âge (en années) dans Mullus barbatus provenant de divers emplacements de la côte ouest de l'Italie (B) concentrations de mercure dans des spécimens de même taille en fonction de la profondeur de pêche le long d'une transversale au large 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 el l'île de Giglio; T4 : au large de l'embouchure de l'Albenga; T5 : golfe de Salerne.

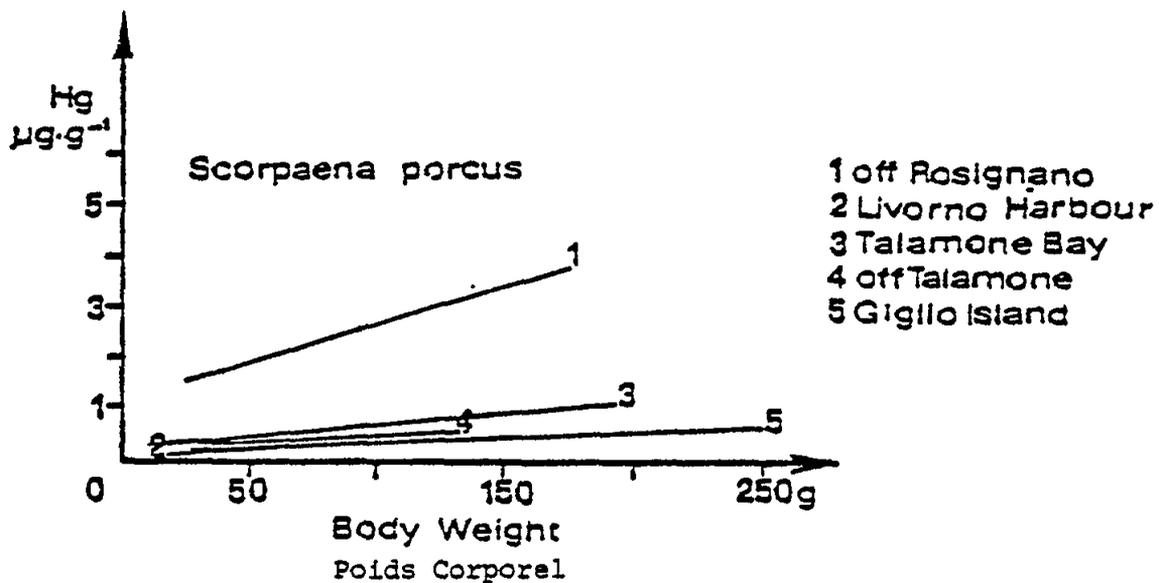


Figure 32. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) dans Scorpaena porcus provenant de la côte ouest de l'Italie (Baldi, 1986).

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.

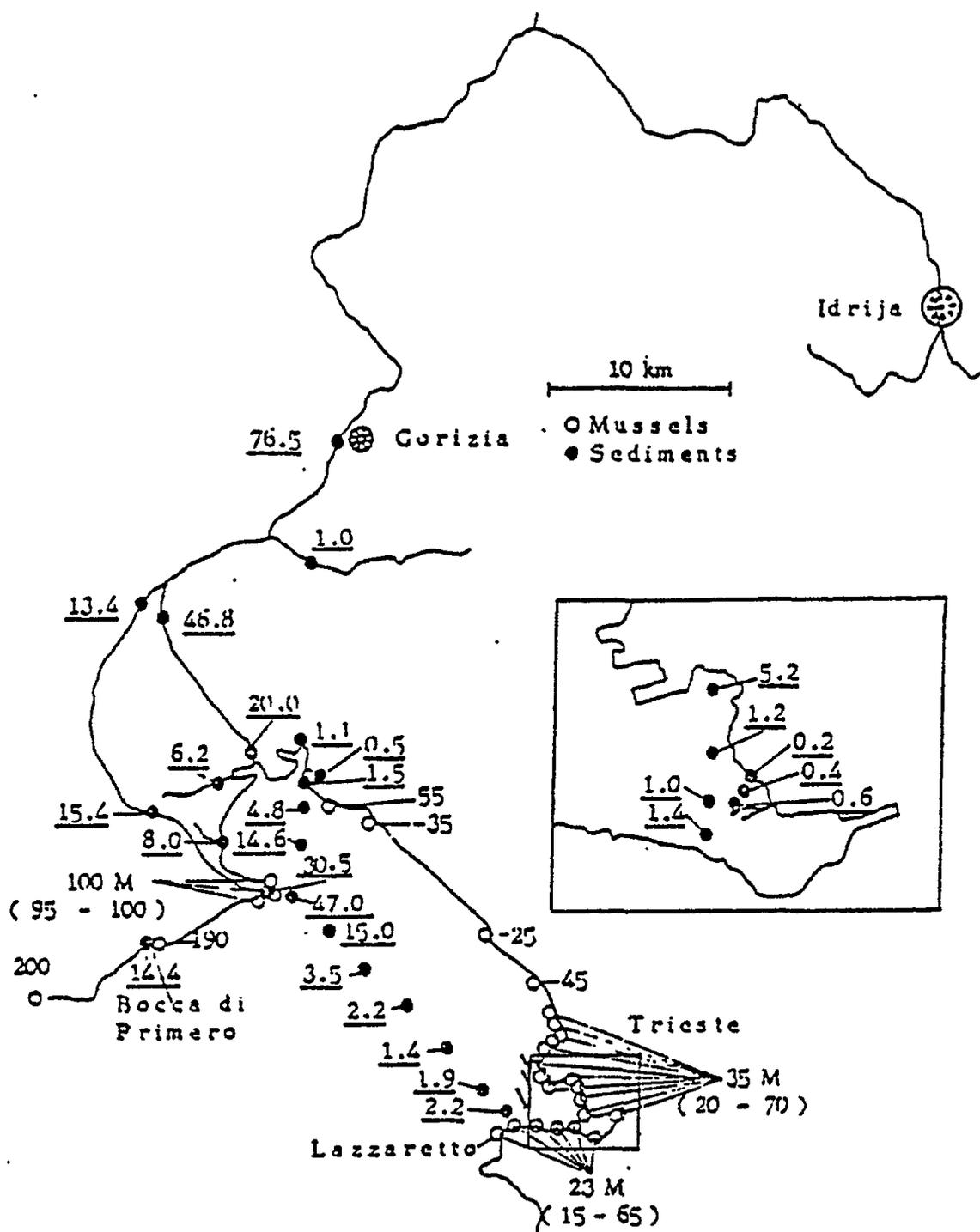


Figure 33. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids sec) dans des sédiments de l'Isonzo (Soca), dans des sédiments marins (valeurs soulignées) ainsi que dans *Mytilus* ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) provenant du golfe de Trieste (Majori et al., 1967, modifié).

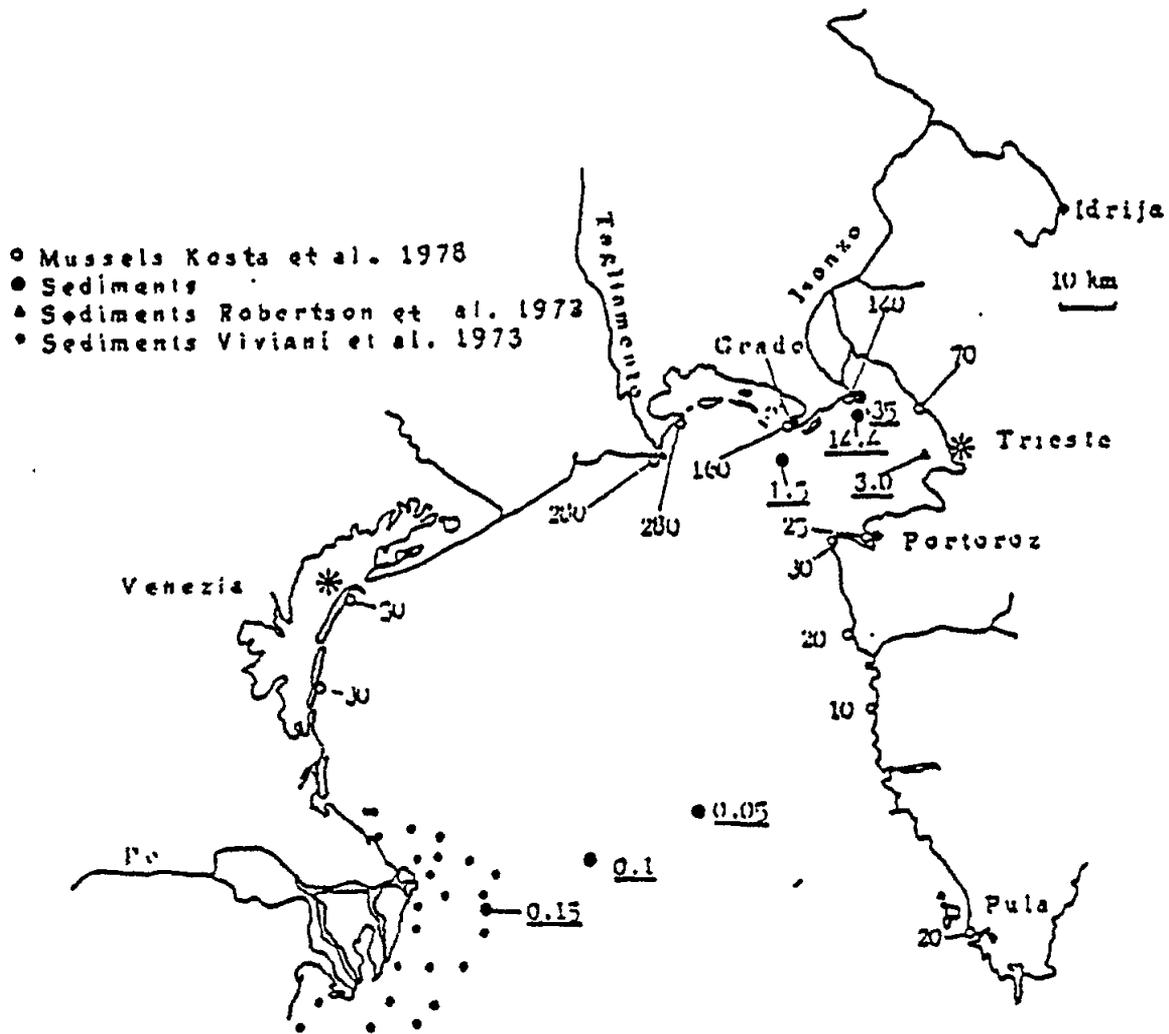


Figure 34. Concentrations de mercure ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) dans des sédiments de l'Isonzo (Soca), dans des sédiments marins (valeurs soulignées) ainsi que dans *Mytilus* ($\mu\text{g Hg-T kg}^{-1}$ de poids frais) provenant du golfe de Trieste. Niveaux enregistrés dans les sédiments 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).

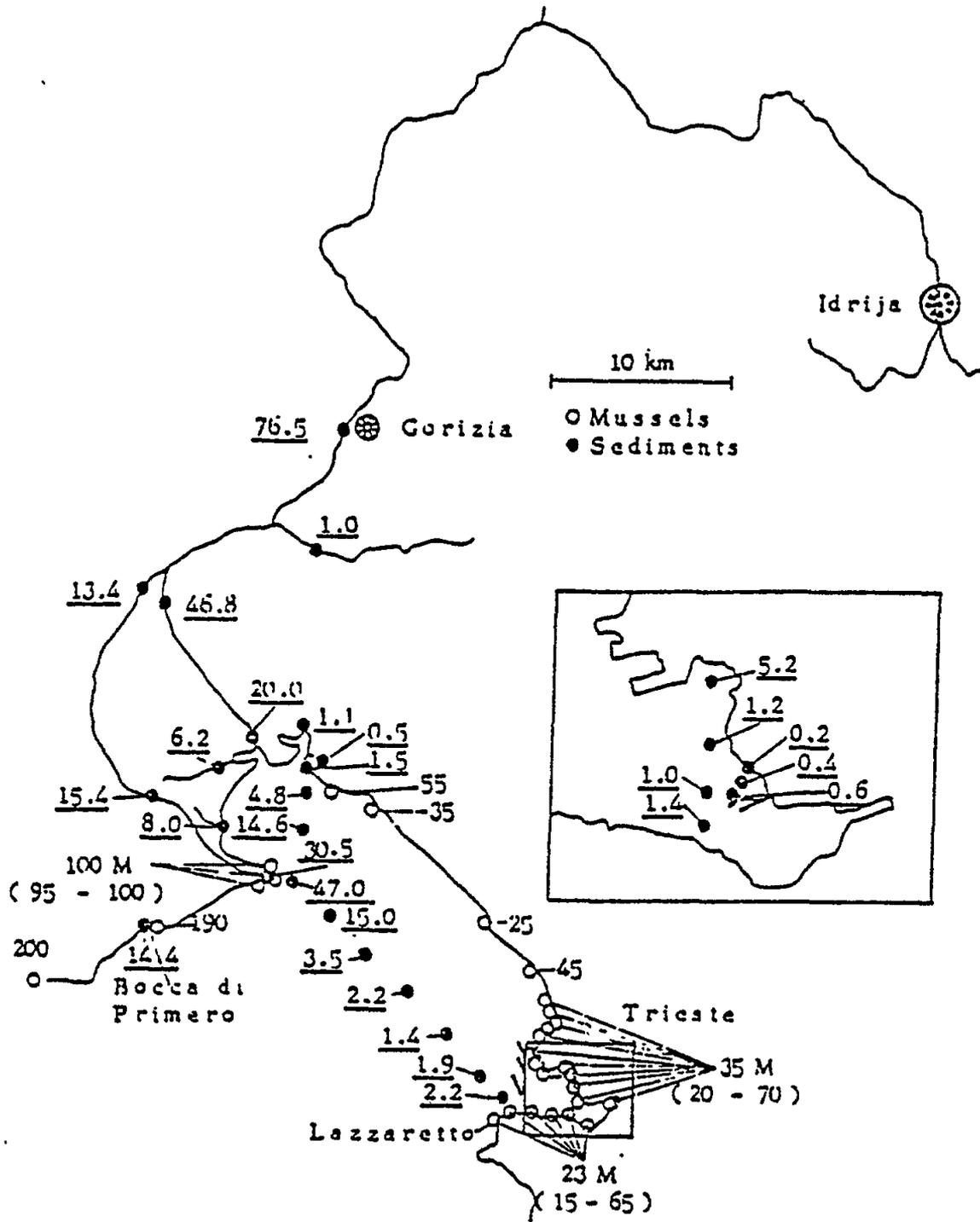


Figure 35. Accumulation et déperdition de mercure en fonction du temps dans *Mytilus* transplanté d'un milieu à niveau élevé de Hg (Primiero) dans un milieu à niveau faible (Lazzaretto) et réciproquement, dans le golfe de Trieste (Majori et al., 1967, modifié).

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

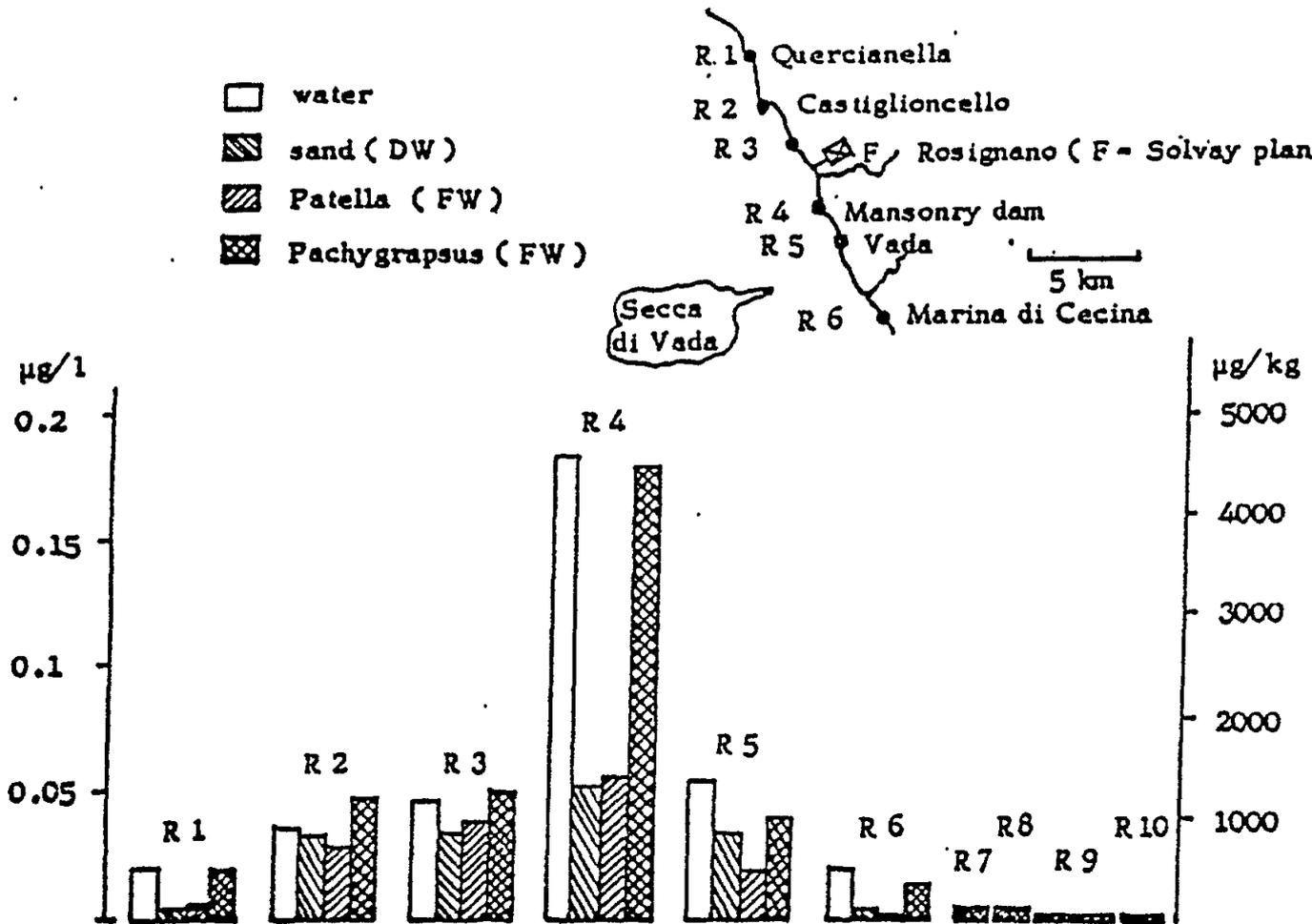


Figure 36. Concentrations de mercure dans l'eau de mer, les sédiments, *Patella* sp. et *Pachygrapsus* de la zone de l'émissaire de l'usine de chlorures alcalins Solvay en 1973, avant la mise en place d'un traitement des effluents mercuriels, et dans *Patella* et *Pachygrapsus* de plusieurs autres sites 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

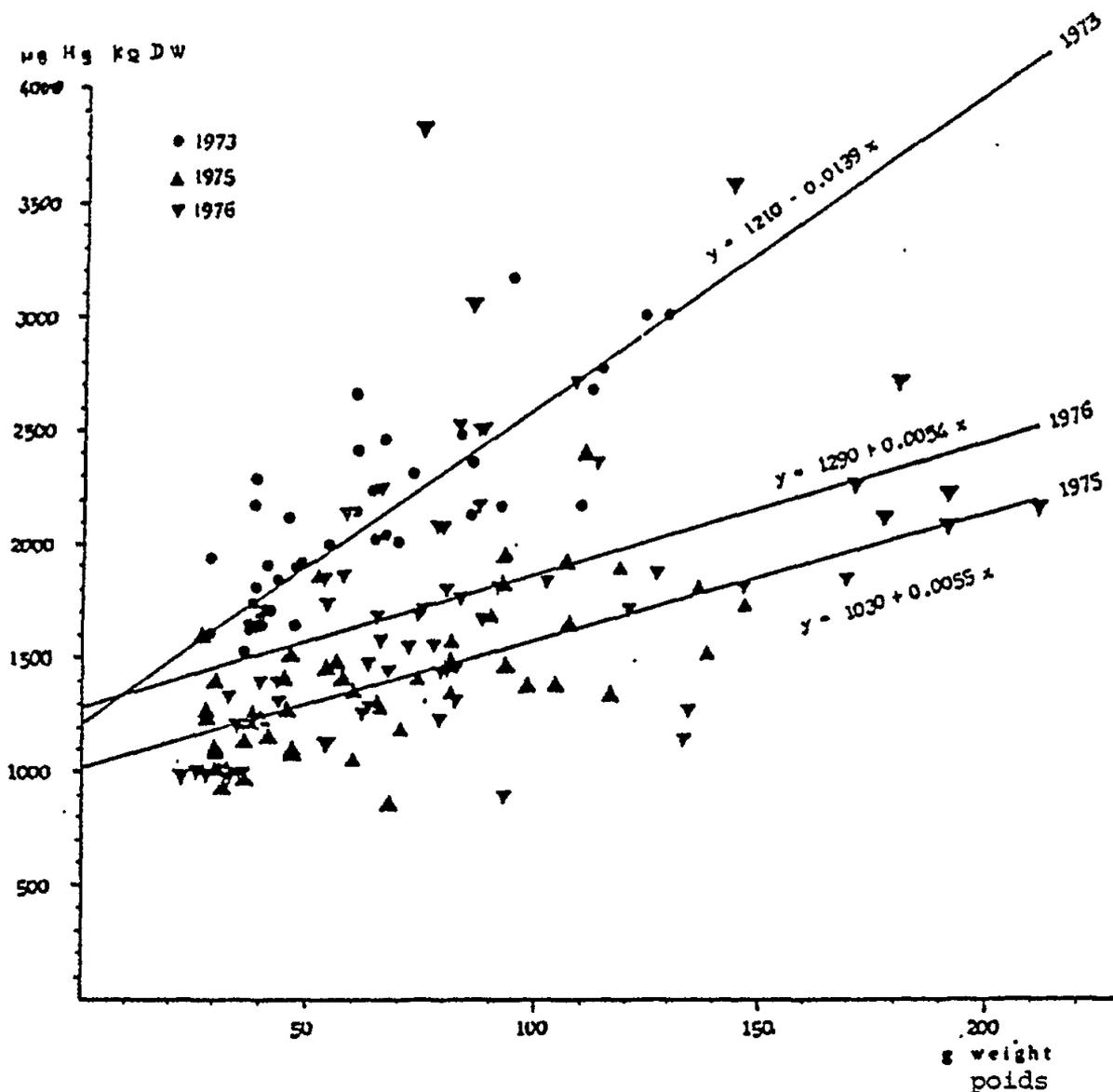


Figure 37. Concentration de mercure en fonction du poids dans Scorpaena porcus des rives du Vada avant (1973) et après (1975 et 1976) qu'ait commencé le traitement des effluents à l'usine de chlorures alcalins Solvay (Renzonei, 1977).

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

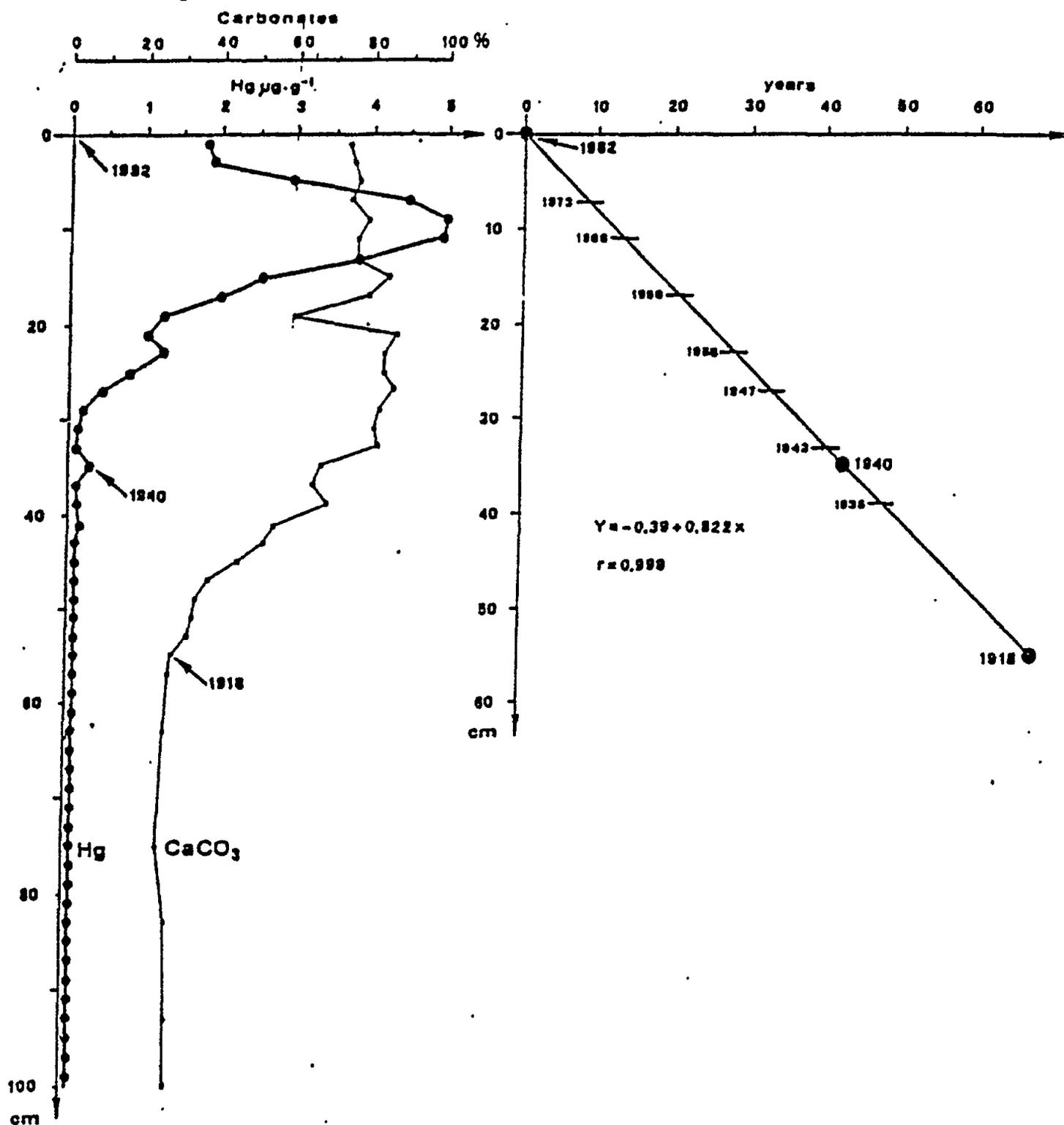


Figure 38. Profils des concentrations de mercure et de carbonate de calcium dans une carotte sédimentaire prélevée à proximité de l'usine de chlorures alcalins Solvay et estimation de la vitesse de sédimentation (Bacci *et al.*, 1986).

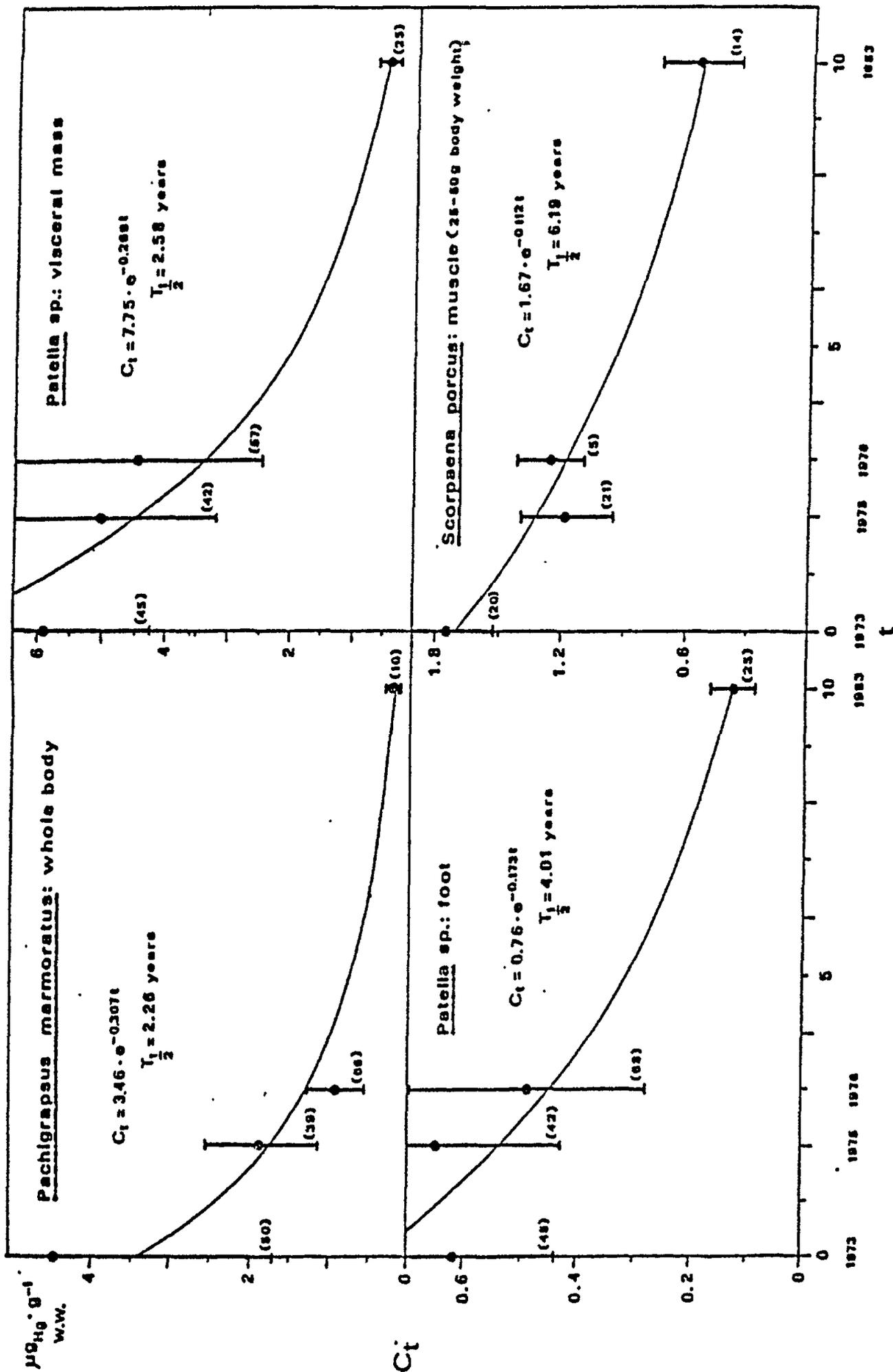


Figure 39. Tendances à la récupération estimées à partir de divers "bio-indicateurs" dans la zone de l'émissaire de l'usine de soude Solvay (Bacci et al. 1986).

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%M 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

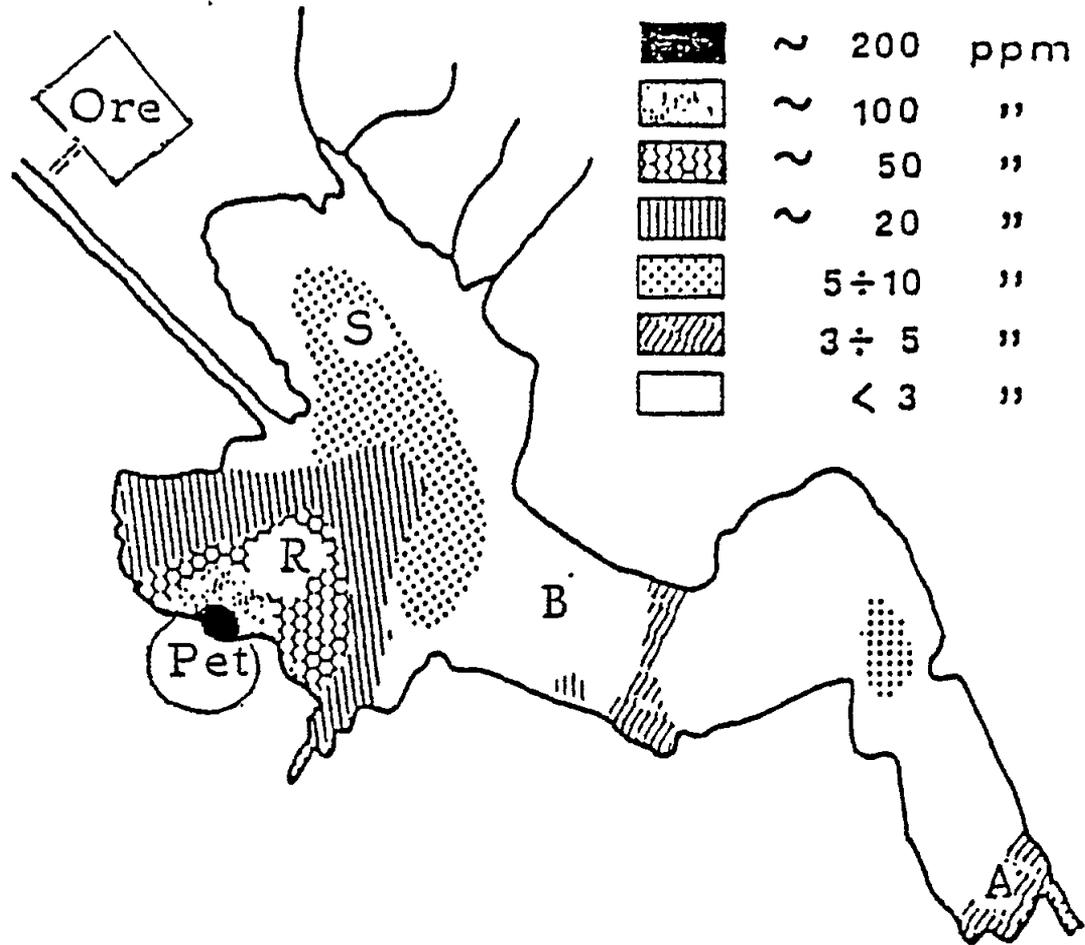


Figure 40. Concentrations de mercure dans des sédiments superficiels de la lagune de S. Gilla (Cagliari). A: entrée à partir du golfe de Cagliari; Pet: complexe pétrochimique; Ore: usine de traitement de minerai; B, S, R: zones de la lagune (Porcu et Masala, 1983, modifié).

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 | | |
| 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).

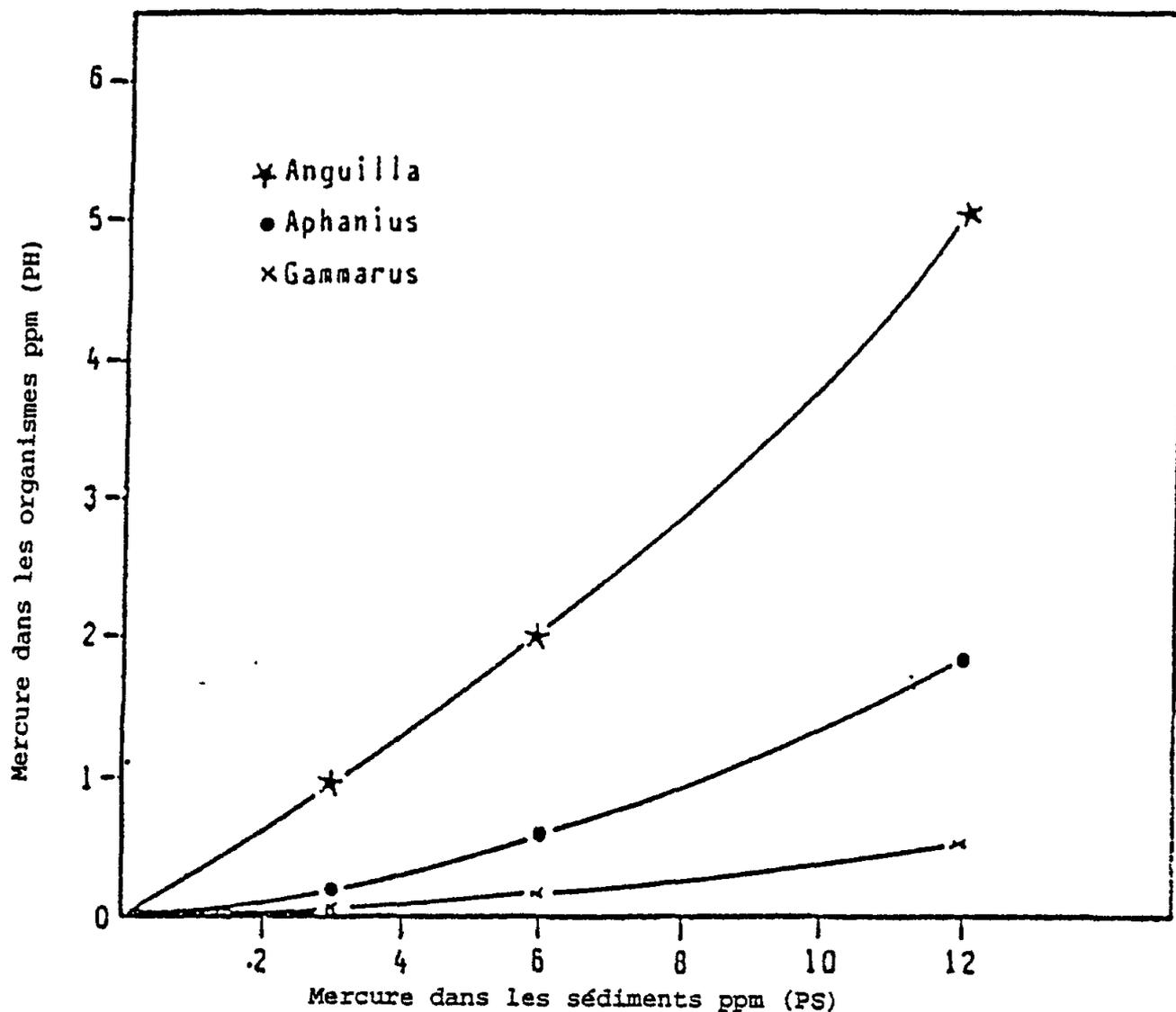


Figure 41. Relation entre les concentrations de mercure dans des sédiments et dans des biotes établie d'après des expériences en bassins (Cottiglia et al., 1984).

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 | $\approx 3720\ g\ Hg-T\ j^{-1}$ |

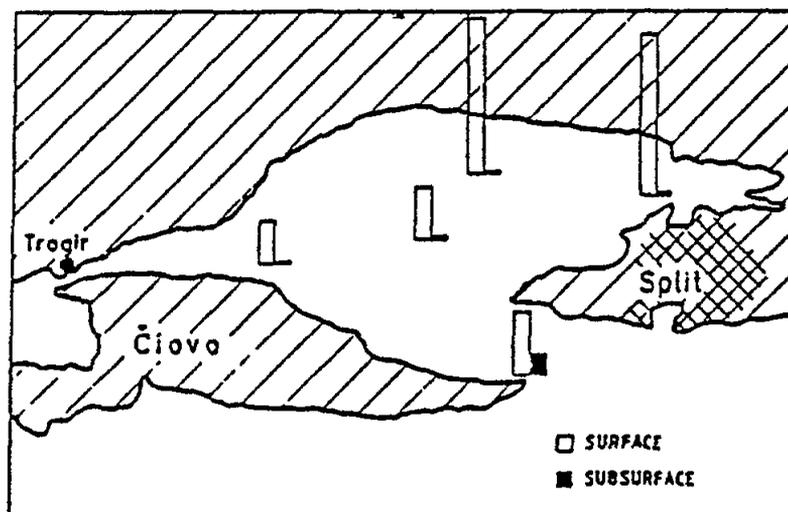


Figure 42. Rapport entre les concentrations de mercure à la surface et sous la surface de sédiments de la baie de Kastela (Stegnar et al., 1981).

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

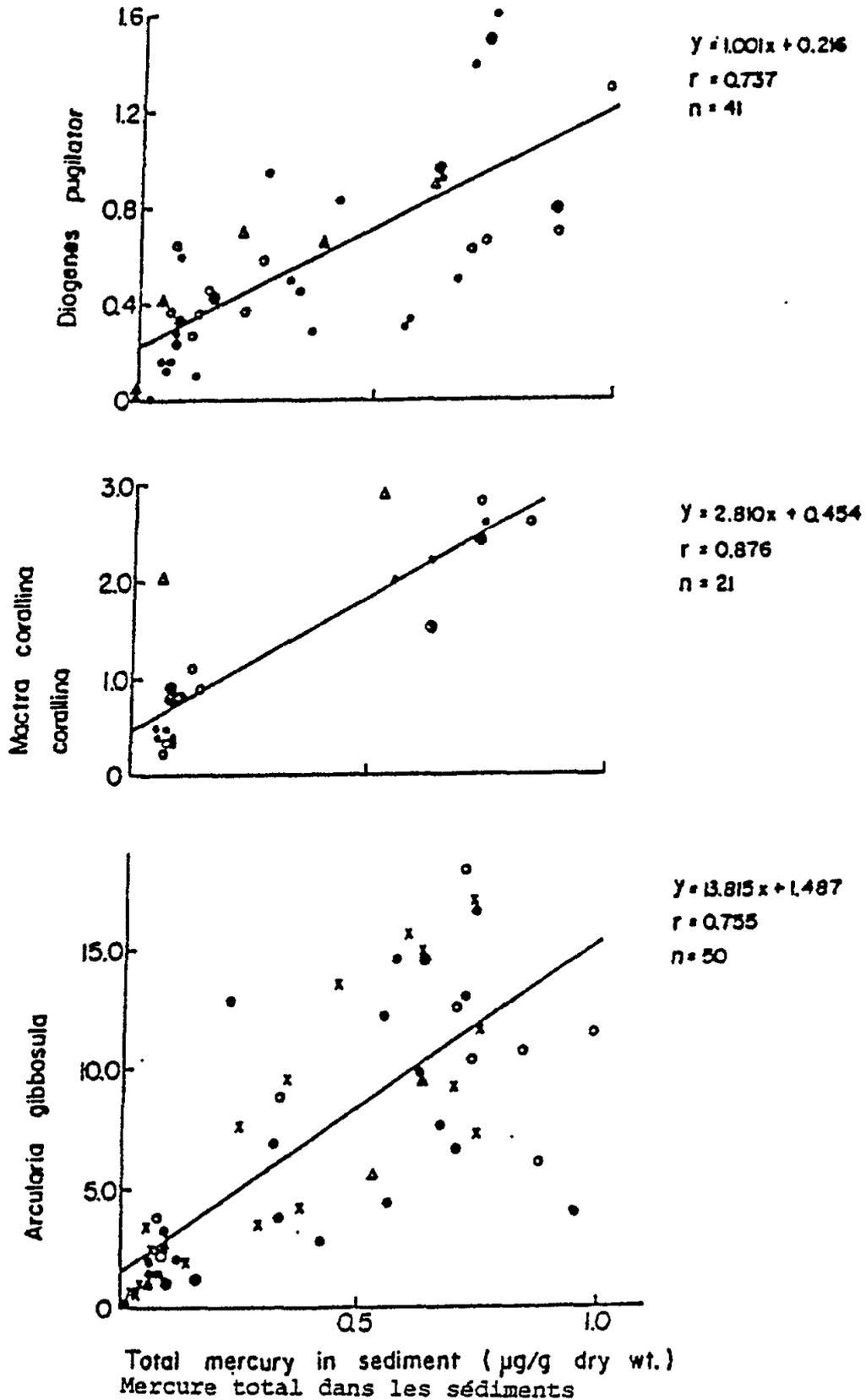


Figure 43. Relation entre les concentrations de mercure dans trois organismes benthiques et des sédiments superficiels du littoral d'Israël (Hornung, 1986). Remarque: chaque point correspond aux teneurs en Hg d'organismes et sédiments échantillonnés à la même date. Symboles: Δ = juillet 1980 O = juillet 1981 \bullet = sept. 1981 \ast = mai 1982 x = nov./déc. 1982.

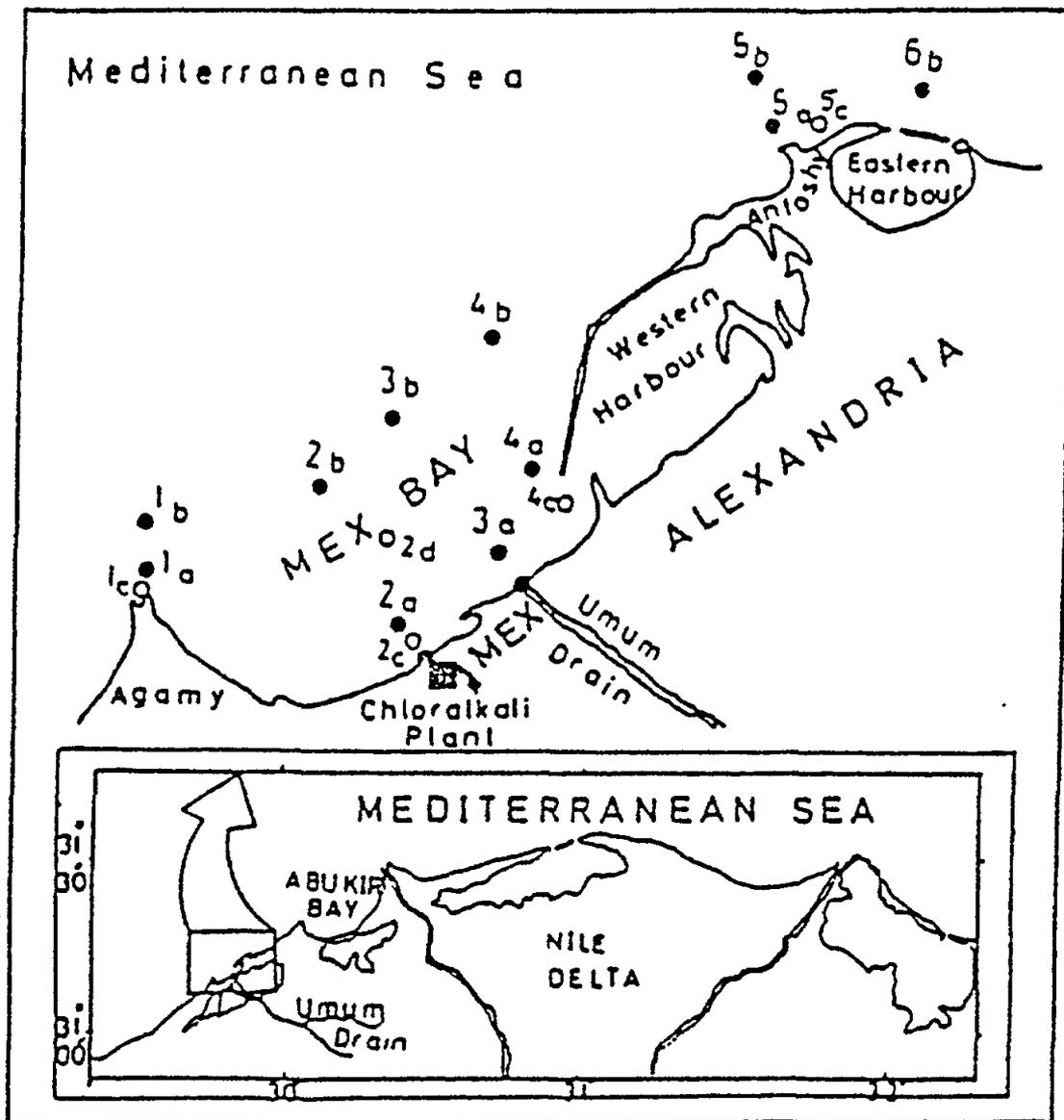


Figure 44. Stations d'échantillonnage de la zone côtière d'Alexandrie (El-Rayis et al., 1986).

4. Eléments du cycle biogéochimique du mercure

4.1 Transformation des formes physico-chimiques de mercure

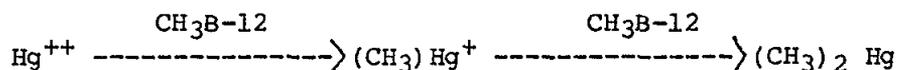
Les processus de transformation du mercure ont suscité une vive attention du fait que dans le milieu abiotique (minerai, atmosphère, sol, sédiment, etc.) le mercure prédomine sous ses formes inorganiques alors que dans de nombreux organismes, marins notamment, la majeure partie du mercure se présente 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:



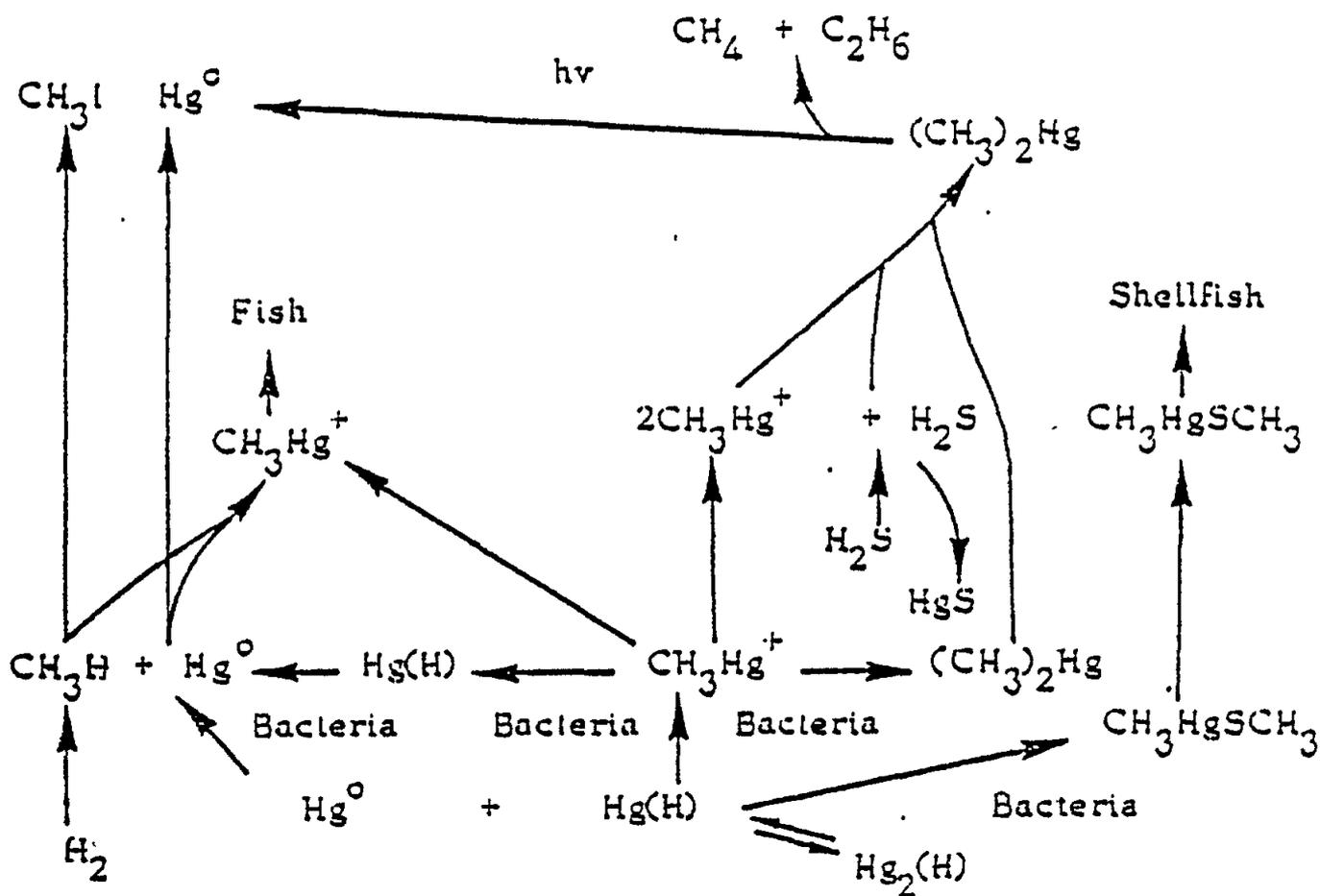


Figure 45. Le cycle du mercure (Wood et Wang, 1983).

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 méthyleraient 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.

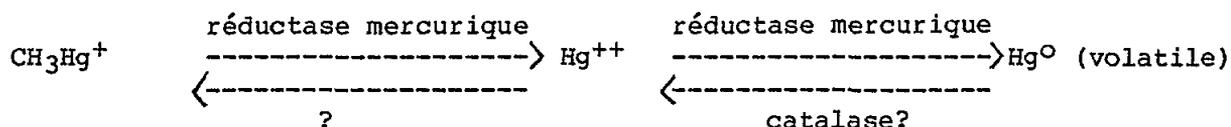
Sprangler et al. (1973) ont constaté que 30 cultures bactériennes isolées d'eaux douces avaient la faculté de dégrader le méthylmercure sous des conditions aérobies et que 21 cultures pouvaient en faire autant sous des conditions anaérobies. Billen et al. (1974) ont démontré que le méthylmercure était 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⁻, 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) influaient 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/labor.</u> | 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 (Zafiropoulos, 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.

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) | Dagmites (anchova) | Carrangides (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 | |
| Cyprus | 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 | | | 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 les 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 cataly- seurs 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 cataly- seurs mercuriels utili- sés 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 pro- duits 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 batte- ries 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 raffi- nage de métaux non ferreux | 0,1 | 0,05 | mg l ⁻¹ eau rejetée |
| 6. Etablissements de traite- ment 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 Méditerranée 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 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
- 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. Geneva: 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
- 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 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. Saylor, 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 "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