

COMPARED BIOACCUMULATION OF MERCURY BETWEEN THE MARINE PHANEROGAM *POSIDONIA OCEANICA* AND THE HERBIVOROUS FISH *SARPA SALPA* : PRELIMINARY RESULTS

Xavier BOUGEROL¹, Gérard PERGENT¹, Jean GIBERT²

¹ EP CNRS 0075, Ecosystèmes Littoraux, Univ. de Corse, BP 52, 20250 Corte, France

² Lab. Départemental d'Analyses Vétérinaires, rue F. Pietri, 20090 Ajaccio, France

Because of its high toxicity and its characteristic bioaccumulation properties, Mercury appears as one of the most watched substances when it comes to its discharge into the natural environment. In the Mediterranean, Barcelona Protocol (16-2-1976) places it fourth on the list of priority substances. Experimental results of bioaccumulation and mercury levels found in marine organisms within the natural environment agree to show a strong retention of mercury and of methyl mercury, by the biomass. Concentration levels in sea water vary between about 10^4 to 10^6 (COSSA *et al.*, 1990). Because of constraints linked to the direct analysis of levels of trace metals in sea water (variability in space and time, heterogeneity of concentrations of water masses) the interpretation of measurement of mercury concentration in sea water is not easily achieved. The use of characteristic live species (e.g. biological indicators), which integrate environment variations over much longer periods of time allows a better evaluation of contamination of the environment. Marine phanerogams such as *Posidonia oceanica* (L) Delile usually provide a good representation of mercury levels in sea water. Also, the analysis of mercury levels in various compartments of the ecosystem could provide some indications about bioaccumulation phenomena and generally speaking on the concentration and transfer of stable pollutants within a benthic food web in coastal areas.

In this first study, three sites, situated at equivalent -10 m depths, were selected : - one site situated in the vicinity of the sewage outfalls of the Marseilles Depuration Station (Cortiou)

- two sites along the Corsican Coast : at Canari, situated near the waste water outfall of an asbestos mine, and at Calvi, which is a less developed area.

Three replicates of 15 bundles of *P. oceanica* were collected on each site in October 1992. In Calvi, five *Sarpa salpa* individuals were removed at the same time. *P. oceanica* leaves were separated according to the type of leaves (adult and intermediate in GIRAUD, 1977), their age (rank) and tissue (sheaths and blades). Three types of subsamples were also taken from *S. salpa* : liver, gills and muscle. Mineralization of samples was realised in Nalgene FEP Teflon bottles, using the microwave method, in a mixture of sulfonitric acid and oxygenated water. Mercury measurement was realised with the help of a flameless atomic absorption spectrometer (MAS 50 of Perkin Elmer).

Mercury levels (in $\mu\text{g/g}$ dry weight), in *P. oceanica* (Figure 1), showed : (i) significant differences according to the studied tissue, sheaths presented the most contamination ($0.098 \pm 0.018 \mu\text{g/g}$ dw), whereas the blades of adult leaves showed a mean concentration of $0.026 \pm 0.006 \mu\text{g/g}$ dw, (ii) higher mercury levels in older tissues; concentrations were still more important in the blades of adult leaves ($0.026 \pm 0.006 \mu\text{g/g}$ dw) than in that of intermediate leaves ($0.015 \pm 0.005 \mu\text{g/g}$ dw), (iii) except for adult sheath, no significant differences according to the studied sites. In *S. salpa*, concentration was maximal in the liver ($0.857 \mu\text{g/g}$ dw, Figure 2); the amount noted in the gills ($0.090 \mu\text{g/g}$ dw) and the muscles ($0.050 \mu\text{g/g}$ dw) being smaller, but still superior to that measured in the blades of *P. oceanica* in Calvi ($0.015 \mu\text{g/g}$ dw).

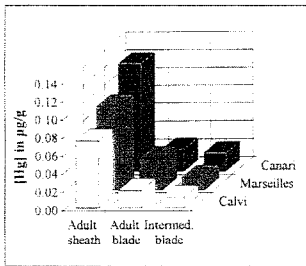


Fig. 1 : Mercury concentration in *P. oceanica* according to studied site and tissue

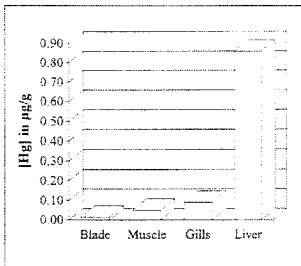


Fig. 2 : Mercury concentration in *P. oceanica* (blade) and *S. salpa* in Calvi.

Concentrations found in the various tissues of *P. oceanica* confirm that the distribution of pollutants generally varies according to the studied tissue. It appears that mercury accumulates preferably at the level of the sheath. As for the blades, mercury levels seem correlated to the age of the leaves (the older leaves being more contaminated); this corroborates the observations made on other phanerogams, which showed that accumulation depends more on the age of the leaves than on the variations of metal concentration in the environment (WARD 1987). Similar observations were demonstrated with radionuclides (CALMET *et al.*, 1991). Even though there appear to be not always significant differences between the sites (e.g. adult and intermediate blade), it must be noted that the lowest levels were found to be in the Calvi area, which is the less developed zone. Although the fish *S. salpa* is not an exclusive consumer of *P. oceanica*, this phanerogam constitute an important part of its diet. Thus, levels measured in different tissues of *S. salpa* can be compared in relation to those measured in the blades of *P. oceanica* leaves. Mercury accumulation is indeed maximal in the liver, storing up and metabolism organ, with a concentration factor which appeared to be superior to 57. For the gills and muscles, it is respectively 6 and 3. In absolute numbers, mercury concentration in the muscles of *S. salpa* ($0.05 \mu\text{g/g}$ dw, i.e. about $0.015 \mu\text{g/g}$ in fresh weight) is greatly inferior to the levels found in other sectors of the Mediterranean in this species ($0.061 \mu\text{g/g}$ fw in UNEP, 1987), which confirmed the choice of our reference site.

ACKNOWLEDGEMENTS. This study constituted part of the European Communities Commission (STEP C0063) and ANVAR programmes.

REFERENCES

AUGIER H., GILLES G., RAMONDA G., 1978. Recherche sur la pollution mercurielle dans le golfe de Fos (Méditerranée, France). *Rev. inter. Océanogr. méd.*, 51-52 : 55-69.
 CALMET D., CHARMASSON S., GONTIER G., MEINISZ A., BOUDOURESQUE C.F., 1991. Chernobyl Radionuclides in *P. oceanica*, 1986-1987. *J. Environ. Radioactivity*, 13 : 157-173.
 COSSA D., THIBAUD Y., ROMEO M., GNASSA-BARELLI M., 1990. Le mercure en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. Rapport scientifique technique IFREMER, 19 : 1-130.
 GIRAUD G., 1977. Contribution à la description et à la phénologie quantitative des herbiers à *P. oceanica* (L.) Delile. Thèse Doctorat 3ème cycle, Université Aix-Marseille II, Fr. : 1-150.
 UNEP, 1987. Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by Mercury and Mercury compounds. *MAP Technical Reports*, 18 : 1-350.
 WARD T.J., 1987. Temporal variation of metals in the seagrass *Posidonia australis* and its potential as a sentinel accumulator near a lead smelter. *Marine Biology*, 95 : 315-321.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 34, (1995).

APPORTS EN HYDROCARBURES A LA MÉDITERRANÉE NORD-OCCIDENTALE PAR LE FLEUVE RHÔNE

BOULOUBASSI I.¹ et SALIOT A.²

¹ Département de Géologie et d'Océanographie de l'Université de Bordeaux I, avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

² Laboratoire de Physique et Chimie Marines de l'Université Pierre et Marie Curie, Tour 24, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

La Méditerranée reste une des zones océaniques les plus concernées par les pollutions dont l'influence est exacerbée par sa nature semi-fermée et le développement de ses pays riverains. La pollution par les hydrocarbures a été soulignée depuis longtemps comme l'une des plus préoccupantes (ZSOLNAY, 1979; HO *et al.*, 1982; UNEP, 1989; BURNS et SALIOT, 1986; ALBAIGES *et al.*, 1987). Les principaux vecteurs ont été identifiés : transport et apports chroniques liés aux industries côtières et au transport maritime (UNEP, 1989), atmosphère (SICRE *et al.*, 1987 ; SIMO *et al.*, 1992), fleuves et rivières (BOULOUBASSI et SALIOT, 1991 ; LIPIATOU et SALIOT, 1991).

Depuis plusieurs années, nous dressons un bilan des apports en hydrocarbures pétrogéniques et pyrolytiques à la Méditerranée nord-occidentale par le fleuve Rhône, le plus grand apport d'eau douce à la Méditerranée avec un débit moyen de $1650 \text{ m}^3/\text{s}$ et un apport sédimentaire de $4\text{-}6 \times 10$ tonnes/an. Ce bilan est centré sur une estimation des différents apports (hydrocarbures pétroliers, hydrocarbures d'origine pyrolytique), en mettant en évidence les variations en fonction de la saison et du débit du fleuve et en étudiant les processus de transport par les phases dissoute et particulaire.

Nous rapportons ici les résultats obtenus lors de trois campagnes effectuées à la fin de l'été 1986, en hiver et au printemps 1987, permettant le prélèvement et la séparation des phases dissoute et particulaire ($> 0,7 \mu\text{m}$). Ces deux phases ont été étudiées pour leur contenu en hydrocarbures aliphatiques (NAH) et aromatiques polycycliques (HAP) par une combinaison des techniques suivantes : fractionnement des HAP par chromatographie liquide haute performance, analyse qualitative et quantitative par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Les concentrations en HNA associés à la phase particulaire (P) varient de 1 à 17 $\mu\text{g/l}$, soit de 240 à 860 $\mu\text{g/g}$ de suspensions. Les HNA particulaires se présentent généralement comme un mélange de produits pétrogéniques et d'apports biogéniques autochtones et allochtones, ces derniers variant largement avec la saison. Les concentrations en HNA dans la phase dissoute (D) varient de 2,2 à 15,7 $\mu\text{g/l}$ et sont systématiquement plus importantes que celles enregistrées dans la phase particulaire (P). Les valeurs du rapport P/D varient de 0,09 à 0,52 en septembre 1986, de 0,28 à 0,91 en janvier 1987 et de 0,10 à 0,88 en juin 1987. Les fortes teneurs en n-alcanes et leur profil, les valeurs du rapport composé non résolu/résolu (4,2-8,9) et la présence de hopanes 22S, 22R 17 α H-21 α H (en septembre) suggèrent des origines pétrogéniques et microbiologiques. La présence d'une série d'alcanes ramifiés iso et anteoiso témoigne d'une bioconversion récente d'alcanes d'origine fossile à courte chaîne carbonée.

Les concentrations en HAP majeurs non substitués associés à la phase particulaire varient de 1 à 20 ng/l, soit de 0,4 à 6 $\mu\text{g/g}$. Les variations saisonnières indiquent de forts apports en hiver et en fin d'été. Les HAP sont essentiellement d'origine pyrolytique. Une forte décroissance des concentrations est observée en allant du fleuve vers le large. Dans la phase dissoute, les HAP sont plus abondants que ceux associés aux particules en suspension. Les teneurs varient de 4 à 119 ng/l avec des maxima observés en hiver. Dans cette phase, l'origine fossile est généralement prédominante. Ces données indiquent un découplage qualitatif et quantitatif important pour les HNA et les HAP dans les deux phases particulaire et dissoute. Ceci souligne la nécessité de mener des analyses simultanées des deux phases pour déterminer de façon réaliste l'origine, le flux et le devenir des hydrocarbures véhiculés par un fleuve dans les zones côtières. Par ailleurs, l'estimation du coefficient de partage *in situ* montre des écarts significatifs par rapport au modèle simple de partage des HAP entre les phases dissoute et particulaire (BOULOUBASSI et SALIOT, 1993).

Les apports annuels en hydrocarbures peuvent être estimés sur la base du débit liquide du Rhône à 800 tonnes /an pour les HNA, dont plus de 60% sont véhiculés par la phase dissoute et à 11,7 tonnes /an pour les HAP, dont plus de 85% sont véhiculés par la phase dissoute. Il s'agit ici d'un bilan préliminaire, basé sur le débit liquide et dressé à partir de campagnes caractérisées par un débit relativement faible. Pour des estimations plus réalistes et complètes, il conviendrait d'examiner également les périodes de crue, un travail en cours de réalisation.

REFERENCES

ALBAIGES J., FARRAN A., SOLER M., GALLIFA A. and MARTIN P., 1987. Accumulation and distribution of biogenic and pollutant hydrocarbons, PCBs and DDT in tissues of Western Mediterranean fishes. *Mar. Environ. Res.*, 22 : 1-18.
 BOULOUBASSI I. and SALIOT A., 1991. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone delta (NW Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, 12 : 588-594.
 BOULOUBASSI I. and SALIOT A., 1993. Aquatic distribution and origin of PAH in coastal delatic waters. In : Polycyclic Aromatic Compounds. Synthesis, Properties, Analytical Measurements, Occurrence and Biological Effects. GARRIGUES P. and LAMOTTE M., eds., Gordon and Breach, pp. 379-388.
 BURNS K.A. and SALIOT A., 1986. Petroleum hydrocarbons in the Mediterranean Sea : a mass balance. *Mar. Chem.*, 20 : 141-157.
 HO R., MARTY J.C. and SALIOT A., 1982. Hydrocarbons in the Western Mediterranean Sea, 1981. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 12 : 81-98.
 LIPIATOU E. and SALIOT A., 1991. Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and Western Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, 22 : 297-304.
 SICRE M.A., MARTY J.C., SALIOT A., APARICIO X., GRIMALT J. and ALBAIGES J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea : occurrence and origin. *Atmosph. Environ.*, 21 : 2247-2259.
 SIMO R., GRIMALT J., COLOM-ALTES M. and ALBAIGES J., 1992. Major biogenic and anthropogenic lipids in N.W. Mediterranean aerosols. *Water Pollution Research Reports*, 28 : 247-257.
 UNEP (United Nations Environment Programme) (1989) State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Report Series n° 28. UNEP, Geneva, 97 pp.
 ZSOLNAY A., 1979. Hydrocarbons in the Mediterranean Sea, 1974-1975. *Mar. Chem.*, 7 : 343-352.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 34, (1995).

