Rapport préliminaire de l'expédition C.I.E.S.M. - Cousteau Society effectuée par le navire *Calypso* pour contribuer à l'établissement d'un « bulletin de santé » de la Méditerranée

par

Jacques-Yves COUSTEAU

Secrétaire général de la C.I.E.S.M.

Résumé

Du 15 juillet au 7 décembre 1977, le navire de recherche *Calypso* a effectué 126 stations de prélèvement d'eau, de sédiment, de plancton ou de benthos dans 12 pays méditerranéens en vue d'établir un ensemble de mesures de référence concernant la pollution côtière. Les résultats des 474 analyses d'eau de surface concernant les métaux lourds et des 457 analyses de sédiments concernant les composés organochlorés sont donnés dans les tableaux A et B joints en annexe ainsi que les positions exactes de chaque station.

Abstract

From july 15 to december 7, 1977, the research vessel *Calypso* gathered samples of water, sediments, plancton or benthos at 141 locations distributed in 12 mediterranean countries, in order to etablish base line measurements of coastal pollution. The results of the 174 analysis of surface water concerning heavy metals and of the 457 analysis of sediments concerning polychlorinated hydrocarbons are given in exhibits A and B, with the accurate position of each location.

*
* *

I - Déroulement de la mission

La participation active de la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la mer Méditerranée (C.I.E.S.M.) au Plan Bleu patronné par le P.N.U.E. s'inscrit dans le contexte de la politique d'actions directes décidée par le Bureau de la C.I.E.S.M. en 1976 pour élargir le cadre et l'efficacité du travail de ses 12 comités.

Dans sa séance du 6 mai 1977, sous la présidence effective de Son Altesse Sérénissime le Prince RAINIER III de Monaco, le bureau de la C.I.E.S.M. a décidé d'accepter l'offre de son secrétaire général, et d'utiliser le navire océanographique *Calypso* pour effectuer sous le pavillon de la C.I.E.S.M. une importante campagne destinée à effectuer des mesures des facteurs de pollution les plus significatifs et à évaluer les conditions présentes de l'environnement marin dans les deux bassins méditerranéens et en mer Noire.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 21-31, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Il était souhaitable que la croisière fût terminée et que les premiers résultats fussent disponibles avant la Réunion intergouvernementale des Etats riverains de la Méditerranée chargée d'évaluer l'état d'avancement du Plan d'action pour la Méditerranée (Monaco, 9 au 14 janvier 1978). En conséquence, la Croisière de la *Calypso* a dû être improvisée très rapidement. La COUSTEAU SOCIETY (Fondation Cousteau) a pris en charge l'administration logistique et financière du projet dont le coût s'est élevé à environ 900.000 dollars. Le 15 juillet, deux mois seulement après la décision du bureau de la C.I.E.S.M., la *Calypso* quittait Monaco pour une campagne de près de 5 mois. Elle revenait à Monaco le 7 décembre, ayant trouvé auprès des 12 pays visités le meilleur accueil et l'assistance la plus efficace *(voir carte en annexe).*

Des contacts fructueux ont été établis soit au niveau ministériel, soit au niveau du chef des gouvernements. 126 stations de mesures ont été effectuées à Monaco, en France, en Espagne, à Gibraltar, en Algérie,en Tunisie, en Italie, en Yougoslavie, en Grèce, en Roumanie, en Turquie, à Chypre et en Egypte. 16 sanctuaires ou parcs nationaux marins ont été visités en France, Espagne, Algérie, Tunisie, Italie, Yougoslavie, Roumanie et Turquie. 4 mesures de radioactivité ont été effectuées à Vandellos, en Espagne, à l'embouchure du Danube, en Adriatique et ultérieurement à l'embouchure du Rhône. De nombreuses questions ont été posées auprès des responsables des pêches, des pêcheurs eux-mêmes, des marins et des industriels dans la plupart des régions visitées. Leurs réponses ont été enregistrées.

La situation internationale ne nous a pas permis de visiter la Syrie, le Liban et Israël, qui nous avaient invités. Le peu de temps disponible nous a empêché de prévoir des travaux au Maroc, en Lybie et à Malte.

II - Le programme

Le programme de la mission *Calypso* a été concentré d'une part sur la mesure des éléments susceptibles de provoquer une *pollution durable,* sur l'évaluation de bioconcentration de ces éléments dans le plancton et dans le benthos, sur l'impact industriel, urbain, touristique et de la pêche, et d'autre part sur l'existence et l'étendue des zones encore intactes ainsi que sur les mesures de protection susceptibles de préserver ces zones privilégiées (sanctuaires, parc sous-marins).

Les pollutions à caractère temporaire ou accidentel (pollutions microbiologiques ou pétrolières) ont été délibérément écartées du programme.

En conséquence, il a été décidé d'effectuer 3 stations de mesures dans chaque zone sélectionnée, la plupart pour leur pollution probable, et certaines pour leur propreté vraisemblable. Dans chaque zone, la première station, effectuée près des côtes, par 10 mètres de fond, comporte prélèvements d'eau et de sédiment, mesure de température, récolte par plongeur de benthos ; la seconde, en principe par 50 mètres de fond mais pas à plus de 2 milles au large de la première, comporte prélèvements d'eau et de sédiment,et récolte de plancton ; la troisième, par 110 mètres de fond mais pas à plus de 4 milles au large de la première, comporte prélèvements d'eau et de sédiment, mesure de température, dragage à la drague Charcot.

Chaque fois que les circonstances s'y prêtent, un profil photographique continu est effectué sur 2 milles, perpendiculairement à la côte, au traîneau photographique connu sous le nom de « Troïka », mais des avaries de matériel ou la turbidité de l'eau ne nous ont pas permis d'obtenir de cette technique tous les résultats escomptés.

L'eau de mer est prélevée dans une bouteille de plastique de 30 litres à une profondeur de 4 mètres, c'est-à-dire à un mètre plus bas que la quille de la *Calypso* pour éliminer les risques de contamination par le navire. Elle permettra la mesure des éléments suivants : Cuivre - Cadmium - Mercure et Zinc. Les sédiments permettront la mesure de certains détergents, ainsi que des PCB – DDE – DDD – αBHC – γBHC – Aldrin – Dialdrin et Heptachlore, ainsi que l'étude de la microfaune.

Les échantillons de plancton et de benthos permettront peut-être d'évaluer le taux de bioconcentration de la plupart de ces éléments ou produits chimiques. Les éléments transuraniens seront mesurés dans les 4 prélèvements de 150 litres.

16 régions susceptibles de mériter d'être protégées par une règlementation plus ou moins sévère contre la pêche, la chasse sous-marine, le tourisme ou l'industrie polluante, ont été visitées par plongeurs, filmées et photographiées de la surface, en plongée et en hélicoptère. Des rapports aux Gouvernements intéressés seront présentés en fin d'année 1979.

Le choix des zones de mesure a souvent été facilité grâce à la coopération de Telespazio, qui a fourni à la *Calypso* de nombreuses photographies prises par le scanner du satellite Landsat 2 dans les régions envisagées, à une époque aussi proche que possible de la date d'arrivée de la *Calypso* . L'interprétation commune de ces photographies et des résultats des mesures sera faite à l'aide de Telespazio dans le but de contribuer à l'évaluation du rôle que les satellites pourront jouer à l'avenir dans le contrôle permanent des pollutions.

III. - Mesures effectuées sur des échantillons rapportés par la *Calypso*

A la suite d'un accord conclu entre la C.I.E.S.M., le P.N.U.E. et l'A.I.E.A., les mesures de métaux lourds contenus dans des échantillons d'eau de mer, et de composés organochlorés contenus dans des échantillons de sédiments ont été effectuées au Laboratoire de Monaco dans le courant de l'année 1978. Le travail a été financé par le P.N.U.E. et la C.C.E.

Actuellement les analyses de 126 échantillons d'eau de mer contenant certains métaux comme le Cuivre, le Zinc, le Cadmium et le Mercure, ainsi que les analyses de 117 échantillons de sédiments contenant des organochlorés (PCB, DDE, DDD, et DDT) ont été réalisés.

Métaux contenus dans les eaux de surface

Afin de réduire au maximum les risques de contamination des échantillons d'eau de mer, des instructions avaient été données pour que les bouteilles et les échantillons soient manipulés avec précaution loin de toute source de contamination provenant du bateau : fumée, ruissellement, peinture, etc.... L'eau de surface était prélevée dans des bouteilles Niskin et transférée immédiatement dans des bouteilles Nalgene (polyéthylène haute densité) rincées trois fois auparavant avec l'eau des échantillons. Ensuite l'eau de mer était acidifiée avec de l'acide nitrique concentré sans être filtrée et les bouteilles étaient conservées dans un endroit obscur et frais. Deux échantillons étaient conservés, un pour le Mercure et un pour les autres métaux.

Un laps de temps de un à huit mois s'est écoulé entre le prélèvement et le début des analyses. Cela signifie que la concentration des traces de métaux mesurable par les méthodes adoptées a certainement changé pendant cette période : quelques fractions de métal associées à des matériaux en suspension ont peut-être été dissoutes dans ce milieu acide, puisque l'eau de mer n'était pas filtrée. Il est donc important de tenir compte de cette éventualité pour l'interprétation scientifique des données.

Les échantillons d'eau ont été neutralisés avant analyse au pH 2 pour les mesures de Hg et au pH 4 pour les autres métaux. Pour les analyses du Mercure, on a employé la méthode de redissolution anodique par voltamétrie avec une électrode de graphique vitreux, tandis que le Cuivre, le Zinc et le Cadmium étaient mesurés par la même méthode avec une électrode mercure-graphique vitreux. Un polarographe UAP-4, Tacussel, a été utilisé en conjonction avec une programmateur automatique.

Les résultats obtenus sur 126 échantillons d'eau de mer sont présentés dans le tableau A. Excepté dans quelques cas où les chiffres sont très élevés, les concentrations de Cu, Zn et Cd mesurées dans les eaux côtières méditerranéennes tendent à être inférieures ou similaires à celles relevées dans des zones côtières comme la baie de Liverpool, ou celle de Cardigan, dans le canal de Bristol, dans la Baie de Monterey, etc., surtout si l'on considère que les chiffres présentés peuvent comprendre les fractions des métaux associés aux particules en suspension dans l'eau de mer. Les concentrations de Mercure tendent à être plus élevées que dans les eaux méditerranéennes du large.

Composés organochlorés dans les sédiments côtiers

Les échantillons de sédiments, recueillis à l'aide d'une benne preneuse sont arrivés au laboratoire, congelés et enveloppés dans des feuilles d'aluminium préalablement décontaminées. Ils étaient ensuite liophylisés, pulvérisés, conservés jusqu'à l'analyse dans des flacons de verre préalablement décontaminés et fermés par des bouchons vissés en aluminium.

Un prélèvement de 10 à 15 g était fait de chaque échantillon aux fins d'analyse. Ce prélèvement faisait l'objet d'une extraction à l'acétonitrile pendant 8 heures dans un appareil de Soxhlet. L'acétonitrile provenant de l'extraction était dilué dans 4 volumes d'eau distillée pré-extraite. La solution acqueuse

d'acétonitrile était alors soumise à extraction dans une ampoule à décanter avec deux quantités d'hexane « pestipure » (80 ml chaque).

Les extraits d'hexane recueillis étaient desséchés avec $Na_2 SO_4$ puis réduits à un volume voisin de 10 ml dans un évaporateur tournant. Les substances gênantes étaient éliminées de l'extrait résiduel par un passage sur une petite colonne chromatographique contenant 2 g de Florisil (R).

La colonne de Florisil était ensuite lavée avec un peu d'hexane propre pour récupérer les traces de composés organochlorés. Celui-ci était ajouté à l'éluat primitif et l'ensemble ramené à un volume convenable dans un concentrateur Kuderna-Danish.

Les traces de soufre étaient éliminées en agitant avec du mercure pré-extrait.

La confirmation du DDT et du DDD était recherchée par déshydrochlorination dans une solution alcoolique de KOH. Une confirmation supplémentaire était obtenue dans de nombreux cas en soumettant les échantillons à une analyse dans une colonne de chromatographie capillaire dans des conditions qui séparent les traces des pesticides en question des PCB.

L'évaluation quantitative de ces traces était faite en comparant les chromatogrammes des échantillons avec ceux de solutions de référence.

Les résultats de ces analyses sont résumés dans le tableau B.

Autres résultats

Les résultats concernant les détergents et les échantillons biologiques ne pourront pas être dépouillés avant un an. L'interprétation des photographies et des observations par plongeurs demandera encore quelques mois.

IV. Constatations préliminaires

Une première réunion d'experts, convoqués par la C.I.E.S.M. à Monaco le 31 octobre 1978, a examiné les premiers résultats et a établi un procès-verbal *(annexe C)*.

En outre quelques remarques peuvent d'ores et déjà être faites :

a. Sauf en quelques rares stations, les mesures semblent indiquer des concentrations relativement peu élevées.

b. Tant par l'observation directe que par l'examen des captures des pêcheurs, il a été constaté une sensible diminution de la taille des poissons et des crustacés, ce qui est un indice alarmant notamment de pêche abusive ou sauvage.

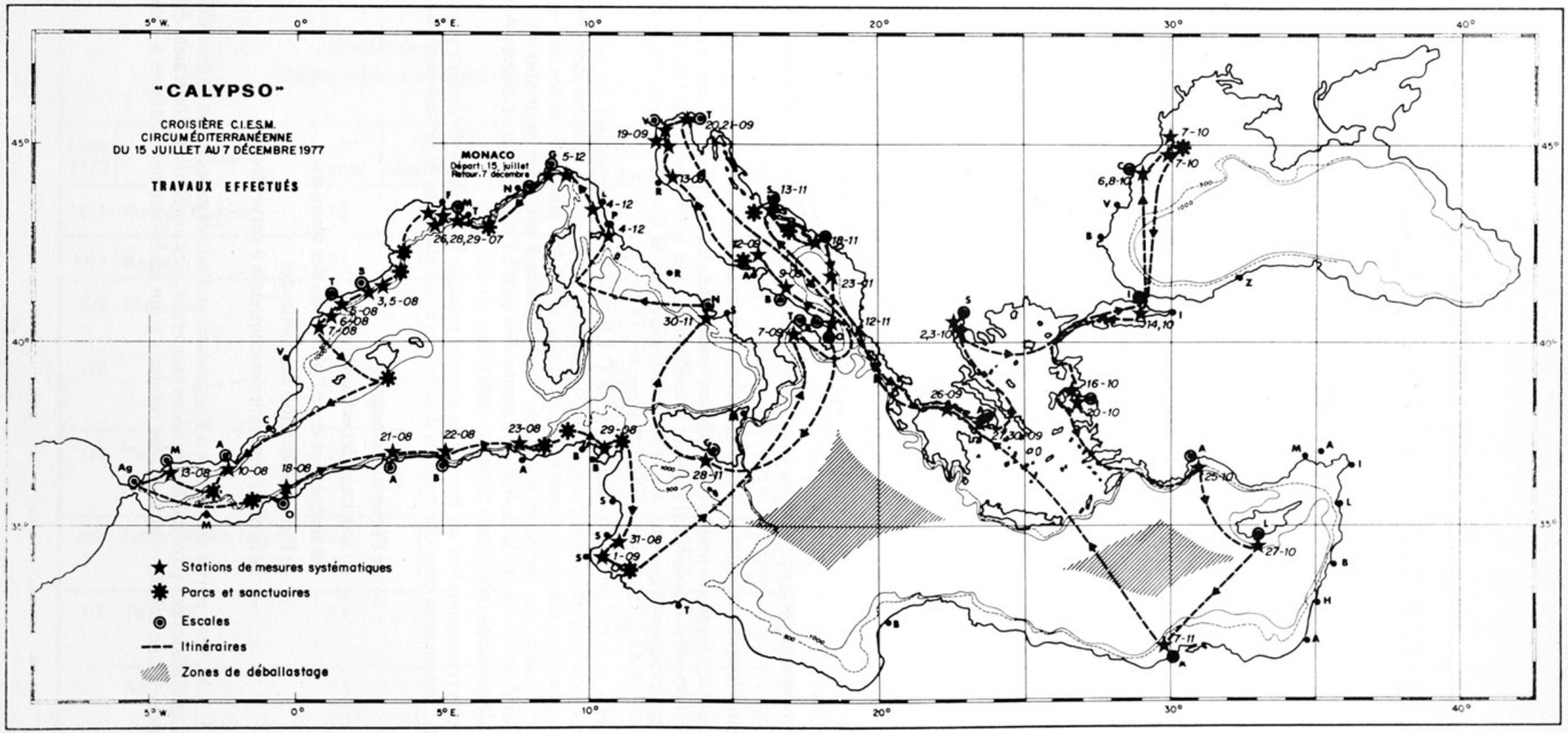
c. La raréfaction des gros poissons ou des prédateurs de taille moyenne peut être un des facteurs de la prolifération des sardines et surtout des anchois.

d. Un très petit nombre des sanctuaires visités sont encore en bon état et peu d'entre eux justifient encore une protection nationale ou internationale.

e. La dégradation considérable de la faune, des herbiers et des habitats côtiers méditerranéens constatée au cours de cette mission ne peut donc pas être attribuée à la seule pollution chimique, mais semble être due à la collusion de cette pollution et des agressions mécaniques de toute sorte subies par l'environnement marin (pêches abusives ou sauvages, remblaiements, assèchements de marais, détournements de rivières, pêche sous-marine, développement touristique incontrôlé).

V - Remerciements

Je tiens à exprimer la reconnaissance de la C.I.E.S.M. à tous ceux qui ont facilité notre difficile entreprise et en particulier au Professeur Jean-Marie PERES, de la station marine d'Endoume, au Docteur A. BALLESTER de l'Instituto de Investigaciones Pesqueras, au Docteur J. SOYER du Laboratoire Arago, au Laboratoire international de radioactivité marine, au Centre scientifique de Monaco, à l'E.S.A. et à Telespazio, ainsi qu'aux nombreux scientifiques qui ont embarqué et travaillé à bord dans des conditions souvent très dures.


"CALYPSO"
CROISIÈRE C.I.E.S.M.
CIRCUMÉDITERRANÉENNE
DU 15 JUILLET AU 7 DÉCEMBRE 1977
TRAVAUX EFFECTUÉS
MONACO
Départ : 15 juillet
Retour : 7 décembre
5° W.
0°
5° E.
10°
20°
30°
40°
45°
40°
35°
Stations de mesures systématiques
Parcs et sanctuaires
Escales
Itinéraires
Zones de déballastage

Annexe C

Réunion d'Experts du 31 octobre 1978
Monaco

Assistaient à cette réunion :

M. R. CAPELLI *(Italie)* , M. R. FRACHE *(Italie)* , Mlle BAFFI *(Italie),* S. E. M. C. C. SOLAMITO *(Monaco),* M. A. VATRICAN (*Monaco*),, M. T. GUVENC *(Turquie),* M. M. BRANICA *(Yougoslavie),* M. C. OSTERBERG *(AIEA Monaco),* M. R. FUKAI *(AIEA Monaco),* Cdt. J. Y. COUSTEAU *(Secrétaire général CIESM),* Cdt. J. ALINAT *(CIESM),* M. C. CARPINE *(CIESM),* M. J. M. DUBIBE *(AIEA/CIESM - Responsable des analyses).*

MM. S. TELLAI *(Algérie),* J. ROS VINCENT *(Espagne)* et P. NOUNOU *(France)* s'étaient fait excuser.

Les experts réunis ont examiné le rapport préliminaire établi par le Laboratoire de radioactivité marine de l'A.I.E.A./Monaco sur l'analyse des échantillons d'eau et de sédiments (métaux lourds, organochlorés).

Ils ont manifesté leur profonde satisfaction d'avoir la possibilité d'établir des comparaisons avec les données obtenues dans leurs propres pays.

Des informations complémentaires leur ont été fournies sur le détail des méthodes de prélèvement et d'analyse.

Les échantillons biologiques se rapportant aux mêmes stations n'ont pas encore été étudiés.

Ils ont adopté un certain nombre de décisions concernant les précisions à ajouter à ce rapport et les corrections à lui apporter. Ces corrections vont être effectuées par le laboratoire de l'A.I.E.A. et les Campagnes Océanographiques Françaises avant sa présentation par la C.I.E.S.M. lors du XXVIe Congrès-Assemblée plénière à Antalya (24 novembre - 2 décembre 1978).

Les experts pensent qu'à cette occasion, la C.I.E.S.M. doit encourager les scientifiques de ses Etas-Membres à rendre publics systématiquement tous les résultats de mesures déjà obtenus, même quand ils font apparaître des discordances considérables. C'est de l'étude des causes de ces discordances que pourra être dégagée une meilleure définition des méthodes à employer pour aboutir à des mesures vraiment comparables. Cette étude devrait être poursuivie tant à l'occasion des Congrès-Assemblées plénières que lors de réunions spécifiques entre ces congrès..

Les experts recommandent au Bureau de prévoir pendant le Congrès d'Antalya une réunion commune d'experts, notamment ceux des comités d'océanographie chimique et de radioactivité marine pour discuter :

— de l'échantillonnage
— du stockage des échantillons
— des techniques et de l'obtention des résultats
— de l'intercalibration des méthodes
— de la détermination des composés à surveiller.

La C.I.E.S.M. fera porter ses efforts à l'organisation d'autres expéditions communes, avec la collaboration des spécialistes des pays méditerranéens concernés. Ces expéditions pourraient éventuellement être programmées à une échelle régionale, les résultats étant ultérieurement intégrés à l'ensemble de la Méditerranée.

Croisière circuméditerranéenne C.I.E.S.M. – *Calypso*
du 15 juillet au 7 décembre 1977
Résultats des analyses effectuées au 1er octobre 1978

Prélèvements Dates, repères et positions						Tableau A Eau de surface (−4 m) métaux lourds				Tableau B Sédiments composés organochlorés (ng/g poids sec) ND = non détecté				
Date 1977	Zone	N° code	N° station	Positions		Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	Hg ng/l	profondeur	PCB as DP6	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT
				Latitude	Longitude									
29/7	Port de Ponteau	F2	1	43° 22', 27 N	05° 00', 07 E	0.04	7.7	0.10	47	8	4	ND	ND	ND
29/7	Roustan	F3	1	43° 19', 17 N	04° 51', 75 E	0.04	132	0.25	–	21	440	ND	ND	ND
3/8	Barcelona	E1	1	41° 17', 05 N	02° 12', 23 E	0.35	2.2	0.05	40	94	30	3,0	6,4	6,3
			2	41° 18', 27 N	02° 10', 65 E	<0.04	0.5	<0.02	25	39	14	1,2	2,6	1,3
			3	41° 19', 30 N	02° 09', 42 E	<0.04	5.0	0.17	30	11	97	9,0	3,4	35,0
5/8		E1 bis	1	41° 23', 08 N	02° 17', 53 E	0.18	6.8	<0.02	24	61	6	1,4	2,2	1,0
			2	41° 23', 81 N	02° 15', 93 E	0.34	3.1	<0.02	21	55	8	4,0	6,0	2,0
			3	41° 24', 48 N	02° 14', 33 E	<0.04	1.7	<0.02	30	14	100	34	36	43
5/8	Tarragona	E2	1	41° 00', 00 N	01° 20', 16 E	0.04	0.02	0.06	14	120	11	0,5	0,6	0,3
			2	41° 02', 52 N	01° 16', 33 E	<0.04	0.4	<0.02	36	62	6	0,5	0,6	0,1
			3	41° 05', 16 N	01° 13', 01 E	0.04	0.7	0.04	37					
6/8	Golfe de San Jorge	E3	1	40° 49', 95 N	01° 00', 66 E	<0.04	2.5	0.02	46	74	2	0,7	0,8	0,9
			2	40° 53', 00 N	00° 55', 83 E	<0.04	8.7	<0.02	40	67	2,5	0,6	0,5	0,2
			3	40° 57', 05 N	00° 52', 75 E	<0.04	0.4	0.33	28	20	ND	0,1	0,1	0,2
7/8	Tortosa	E4	1	40° 39', 57 N	01° 01', 57 E	0.04	0.6	0.33	13	67	7	0,2	0,3	ND
			2	40° 41', 97 N	00° 57', 91 E	<0.04	0.9	0.05	36	50	17	5,0	7,3	10,6
			3	40° 43', 54 N	00° 55', 39 E	0.04	0.6	0.06	45	12	6	1,8	2,2	0,8
10/8	Almeria	E5	1	36° 46', 00 N	02° 25', 70 W	0.20	1.3	0.04	29	120	1,5	0,2	0,2	ND
			2	36° 47', 50 N	02° 25', 70 W	<0.04	0.9	<0.02	–	58	ND	0,3	0,3	0,4
			3	36° 48', 75 N	02° 25', 70 W	<0.04	<0.02	<0.02	13	9	–	GRAVIER		–
13/8	Malaga	E6	1	36° 38', 00 N	04° 17', 62 W	0.20	71	0.20	50	120	0,3	0,2	0,2	0,2
			2	36° 40', 33 N	04° 21', 16 W	0.20	4.2	0.29	24	58	3,3	0,3	0,2	ND
			3	36° 42', 00 N	04° 25', 50 W	0.50	8.9	0.04	–	11	9	0,8	2,0	ND
18/8	Oran	A1	1	35° 47', 25 N	00° 38', 70 W	<0.04	<0.04	<0.02	30					
			2	35° 45', 68 N	00° 37', 86 W	0.14	16	0.06	–					
			3	35° 45', 05 N	00° 37', 07 W	–	–	–	30	15	323	6,5	4,5	ND

Prélèvements Dates, repères et positions						Tableau A Eau de surface (−4 m) métaux lourds				Tableau B Sédiments composés organochlorés (ng/g poids sec) ND = non détecté				
Date 1977	Zone	N° code	N° station	Positions		Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	Hg ng/l	profondeur	PCB as DP6	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT
				Latitude	Longitude									
21/8	Alger	A2	3	36° 45', 08 N	03° 08', 15 E	0.10	0.36	0.04	15	10	7	3,0	6,0	31,0
22/8	Bejaia	A3	1	36° 45', 47 N	05° 11', 06 E	0.25	13	0.10	40	150				
			2	36° 44', 70 N	05° 33', 08 E	<0.02	3.5	0.05	40	23	ND	0,3	0,5	0,4
			3	36° 43', 72 N	05° 06', 07 E	2.9	2.6	1.4	30	10	ND	0,5	0,4	0,4
23/8	Anaba	A4	1	36° 54', 65 N	07° 51', 68 E	0.26	4.3	0.10	37	33	8	3,2	4,8	2,1
			2	36° 53', 73 N	07° 49', 31 E	<0.04	0.7	0.07	48	22	14	3,2	4,6	1,3
			3	36° 52', 85 N	07° 47', 21 E	0.62	7.7	0.32	54	10	8	0,8	2,2	1,4
29/8	La Goulette	TS1	1	36° 48', 23 N	10° 24', 30 E	<0.04	0.7	0.06	28	17	0,7	0,1	0,1	0,01
			2	36° 46', 86 N	10° 21', 83 E	<0.04	0.1	0.11	45	11	0,9	0,2	0,5	0,2
			3	36° 45', 63 N	10° 19', 63 E	0.52	1.9	0.07	15	8	0,5	0,3	0,3	0,3
31/8	Sfax	TS2	1	34° 37', 96 N	10° 49', 70 E	0.88	2.7	0.27	13	18	0,6	ND	ND	ND
			2	34° 39', 91 N	10° 48', 41 E	0.54	<0.02	<0.02	14	14	0,7	0,1	0,02	0,02
			3	34° 41', 70 N	10° 47', 25 E	0.55	1.7	<0.02	–	9	1,1	ND	ND	ND
1/9	Gabès	TS3	1	33° 56', 07 N	10° 13', 47 E	<0.04	4.5	0.06	24	22	0,9	0,1	0,2	0,1
			2	33° 54', 67 N	10° 10', 88 E	1.7	2.2	0.06	26	15	ND	0,05	0,05	0,05
			3	33° 53', 19 N	10° 08', 00 E	1.0	6.2	0.15	22	9	0,5	0,05	0,1	0,1
7/9	Tarente	I1	1	40° 24', 00 N	17° 09', 00 E	0.8	9.3	0.16	53	138	1,5	0,2	0,2	1,2
			2	40° 26', 00 N	17° 11', 29 E	<0.04	36	0.15	24	40	37	9,0	11,0	2,0
			3	40° 28', 26 N	17° 13', 76 E	1.2	2.2	0.15	34	17	136	4,1	9,8	4,0
9/9	Bari	I2	1	41° 13', 65 N	16° 57', 70 E	<0.04	<0.02	0.03	74	117	2	0,2	ND	0,1
			2	41° 10', 00 N	16° 55', 75 E	<0.04	3.5	0.04	30	78	1,5	0,2	0,2	ND
			3	41° 07', 40 N	16° 54', 75 E	0.44	0.13	0.14	36	11				
12/9	Iles Tremiti	I3	1	42° 08', 08 N	15° 31', 13 E	<0.04	7.7	<0.02	19	40	0,9	0,1	0,1	ND
13/9	Ravenne	I4	1	44° 29', 75 N	12° 24', 00 E	0.50	0.8	0.08	50	15	7	0,6	0,8	0,6
			2	44° 29', 00 N	12° 21', 40 E	0.44	3.4	0.10	43	11	3,5	1,0	1,0	0,4
			3	44° 28', 25 N	12° 18', 85 E	1.4	1.6	0.28	118	9	5	1,4	1,7	1,0

Prélèvements Dates, repères et positions						Tableau A Eau de surface (−4 m) métaux lourds				Tableau B Sédiments composés organochlorés (ng/g poids sec) ND = non détecté				
Date 1977	Zone	N° code	N° station	Positions		Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	Hg ng/l	profondeur	PCB as DP6	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT
				Latitude	Longitude									
19/9	Punta della Maestra	I6	1	44° 56', 40 N	12° 39', 90 E	0.50	1.5	0.10	27	31	2,3	0,4	0,5	0,4
			2	44° 57', 00 N	12° 36', 95 E	0.60	5.2	0.24	23	35	13	1,4	1,3	0,5
			3	44° 57', 46 N	12° 33', 90 E	0.04	2.5	0.04	32	10	7	0,1	0,3	0,4
19/9	Venise (Lido)	I7	1	45° 20', 50 N	12° 30', 05 E	<0.04	<0.02	<0.02	21	19	43	ND	ND	ND
			2	45° 22', 10 N	12° 28', 30 E	0.11	1.0	0.03	17	17	9	0,2	0,2	ND
			3	45° 23', 75 N	12° 26', 90 E	<0.04	4.1	0.04	35	10	2,5	0,3	0,6	0,4
19/9	Venise (Malamocco)	I8	1	45° 15', 75 N	12° 24', 30 E	0.22	0.3	0.07	26	18	0,6	ND	ND	0,2
			2	45° 17', 48 N	12° 23', 00 E	–	–	–	27	12	10	0,5	ND	ND
			3	45° 19', 27 N	12° 21', 15 E	<0.04	0.7	0.06	18	10	1,9	0,5	0,2	0,4
20/9	Trieste	I9	1	45° 39', 31 N	13° 37', 80 E	0.34	4.2	0.04	51	26	1,9	0,3	0,4	0,3
			2	45° 40', 63 N	13° 40', 10 E	0.10	1.8	<0.02	29	22	3,2	0,2	0,3	ND
			3	45° 41', 90 N	13° 42', 20 E	<0.04	1.7	<0.02	27	21	6	0,4	0,4	ND
26/9	Golfe d'Andikira	G1	1	38° 19', 06 N	22° 39', 10 E	<0.04	0.2	0.04	10	125	10	0,3	0,3	ND
			2	38° 21', 02 N	22° 39', 43 E	0.04	0.9	0.02	23	72	11	0,2	1,1	ND
			3	38° 23', 08 N	22° 39', 41 E	0.16	1.1	0.04	33	22	30	ND	ND	ND
27/9	Golfe d'Athènes	G2	1	37° 53', 71 N	23° 35', 10 E	<0.04	4.9	0.19	30	94	4,4	0,2	0,1	ND
			2	37° 55', 10 N	23° 36', 06 E	<0.04	5.1	0.02	23	85	14	0,3	0,3	ND
			3	37° 56', 39 N	23° 36', 87 E	<0.04	1.0	0.04	37	27	463	23,6	27,9	15,7
2/10	Thessaloniki	G3	1	40° 25', 85 N	22° 44', 90 E	<0.04	71	0.07	32	39	1,5	0,3	0,4	0,1
			2	40° 27', 88 N	22° 44', 90 E	<0.04	0.7	0.03	27	34	1,6	0,9	0,4	ND
			3	40° 30', 00 N	22° 44', 90 E	<0.04	0.6	0.04	24	10				
6/10	Constanza	R1	1	44° 08', 00 N	28° 50', 00 E	0.20	0.5	0.04	12	32	ND	0,1	0,4	0,2
			2	44° 08', 00 N	28° 47', 00 E	1.3	3.0	0.09	80	29	3	1,3	3,0	0,5
			3	44° 08', 00 N	28° 44', 00 E	0.20	0.4	0.06	–	22	1	1,4	6,0	1,5
7/10	Sfantul Georghe	R2	1	44° 49', 30 N	29° 44', 62 E	0.20	1.6	0.10	80					
			2	44° 50', 70 N	29° 42', 50 E	0.33	0.8	0.06	47	39	3	4,3	8,6	4,4
			3	44° 51', 72 N	29° 40', 50 E	–	–	–	6	10	12	53	120	116

Prélèvements Dates, repères et positions						Tableau A Eau de surface (−4 m) métaux lourds				Tableau B Sédiments composés organochlorés (ng/g poids sec) ND = non détecté				
Date 1977	Zone	N° code	N° station	Positions		Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	Hg ng/l	profondeur	PCB as DP6	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT
				Latitude	Longitude									
7/10	Gura Sulina	R3	1	45° 06', 95 N	29° 50', 80 E	0.48	2.7	0.12	<5	28	5	1,8	6,2	2,0
			2	45° 08', 00 N	29° 48', 15 E	0.50	1.9	0.15	16	22	4	3,5	7,0	3,5
			3	45° 08', 90 N	29° 45', 60 E	0.72	1.1	0.72	14	9	14	2,4	5,9	7,4
14/10	Istanbul	T1	1	40° 54', 61 N	28° 55', 23 E	<0.04	0.3	0.02	24	69	6	0,7	2,0	7,6
			2	40° 56', 59 N	28° 54', 45 E	<0.04	1.4	0.04	13	26	1,4	0,6	0,3	ND
			3	40° 58', 67 N	28° 53', 70 E	<0.04	0.2	<0.02	12	10	16	22,0	40,0	39,7
16/10	Izmir	T2	1	38° 25', 58 N	27° 04', 92 E	0.04	0.4	0.04	21	22	4	10,5	4,9	1,8
			2	38° 26', 43 N	27° 07', 17 E	0.11	1.3	0.26	20	17	3	2,7	2,1	0,4
			3	38° 27', 40 N	27° 09', 70 E	0.08	0.4	0.04	25	10	6	5,0	4,4	0,7
20/10		T2 bis	1	38° 24', 42 N	26° 56', 07 E	0.93	2.0	0.09	5	42	1,6	1,2	0,9	0,5
25/10	Antalya	T3	1	36° 51', 00 N	30° 41', 50 E	1.0	<0.02	<0.02	16	110	0,7	2,6	1,3	1,8
			2	36° 52', 00 N	30° 41', 50 E	8.9	9.5	<0.02	30	51	0,7	1,1	1,1	1,5
			3	36° 52', 85 N	30° 41', 50 E	<0.04	<0.02	<0.02	12	30	0,9	1,5	0,9	0,6
27/10	Limassol	C1	1	34° 37', 14 N	33° 03', 16 E	2.0	4.2	0.29	27	120	0,7	0,1	0,1	0,6
			2	34° 37', 75 N	33° 02', 50 E	0.83	15	0.02	–	58	0,4	0,2	0,1	0,1
			3	34° 38', 35 N	33° 01', 30 E	3.0	98	0.05	40	14	1,2	0,4	0,4	0,1
6/11	Alexandrie	EG1	Port	–	–	0.56	5.9	<0.02	30	10	–	150	240	390
7/11			1	31° 13', 42 N	29° 45', 85 E	0.04	1.0	<0.02	27	43	1,9	0,2	0,3	0,5
			2	31° 11', 83 N	29° 47', 25 E	0.33	3.4	0.06	40	35				
			3	31° 00', 15 N	29° 49', 20 E	0.08	0.8	0.06	22	21				
14/11	Split	Y1	1	43° 26', 00 N	16° 30', 00 E	<0.04	1.6	<0.02	20	51	1,2	0,2	ND	ND
			2	43° 28', 00 N	16° 30', 50 E	–	–	–	34	35	0,4	0,05	0,02	ND
			3	43° 29', 80 N	16° 31', 35 E	1.0	4.6	0.26	40	15	0,9	0,2	0,2	0,1
18/11	Dubrovnik	Y2	1	42° 37', 90 N	17° 59', 23 E	0.29	2.3	<0.02	33	115	1,9	ND	ND	ND
			2	42° 38', 30 N	18° 02', 10 E	0.08	4.5	<0.02	36	117	1,7	0,01	0,02	0,02
			3	42° 38', 75 N	18° 04', 17 E	0.54	2.9	0.04	38	100	1,7	ND	ND	ND
23/11	Otrante	I10	1	40° 01', 35 N	18° 35', 50 E	<0.04	<0.02	<0.02	20	120	0,5	0,1	0,1	0,05
			2	40° 01', 93 N	18° 33', 71 E	<0.04	<0.02	<0.02	24	120	2	0,2	0,2	ND
			3	40° 02', 52 N	18° 32', 00 E	<0.04	<0.02	<0.02	30	100	1,3	ND	ND	ND

Prélèvements Dates, repères et positions						Tableau A Eau de surface (−4 m) métaux lourds				Tableau B Sédiments composés organochlorés (ng/g poids sec) ND = non détecté				
Date 1977	Zone	N° code	N° station	Positions Latitude	Positions Longitude	Cu µg/l	Zn µg/l	Cd µg/l	Hg ng/l	profondeur	PCB as DP6	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT
28/11	Gela	I11	1	36° 58', 87 N	14° 09', 25 E	<0.04	1.3	0.15	16	50	1,9	2,1	4,6	6,7
			2	37° 00', 50 N	14° 12', 24 E	1.6	2.4	0.10	20	20	5	1,3	2,2	1,7
			3	37° 02', 12 N	14° 15', 00 E	0.17	1.3	0.14	27	10	9	0,4	0,3	ND
30/11	Naples	I12	1	40° 47', 30 N	14° 19', 42 E	–	–	–	24	100	13	1,3	2,3	2,2
			2	40° 47', 67 N	14° 20', 12 E	<0.04	<0.02	<0.02	38	50	40	6,3	7,7	6,0
			3	40° 47', 95 N	14° 20', 61 E	–	–	–	36	10	2	0,5	0,3	ND
4/12	Piombino	I13	1	42° 44', 00 N	10° 32', 00 E	0.04	6.6	0.05	30	100	3	0,5	0,6	0,5
			2	42° 50', 00 N	10° 36', 00 E	0.28	11	0.09	19	50	5 (as DP5)	0,3	0,2	0,1
			3	42° 56', 00 N	10° 40', 00 E	0.36	8.7	0.20	11	10	10	1,1	1,2	0,7
4/12	Livourne	I14	1	42° 43', 00 N	09° 58', 00 E	<0.04	9.6	0.31	25	100	6	0,5	0,6	0,4
			2	42° 43', 00 N	10° 04', 00 E	<0.04	8.4	0.08	42	50	4	0,7	0,8	0,05
			3	42° 43', 00 N	10° 15', 00 E	2.0	1.3	0.05	23	10	4	1,3	1,6	0,6
5/12	Gênes	I15	1	44° 22', 40 N	08° 51', 51 E	0.33	1.0	0.11	20	100	38	ND	ND	ND
			2	44° 23', 68 N	08° 52', 05 E	0.46	0.5	0.06	28	50	114	ND	ND	ND
			3	44° 24', 04 N	08° 52', 21 E	0.33	3.4	0.50	25	25	54	ND	ND	ND
6/12		I16	1	44° 20', 50 N	09° 01', 15 E	10	<0.02	<0.02	10	100	7	0,5	0,5	0,8
			2	44° 21', 90 N	09° 01', 62 E	0.32	1.0	0.11	10	50	14	2,5	3,0	1,3
			3	44° 22', 87 N	09° 01', 96 E	0.50	5.0	<0.02	25	10	16	1,0	2,0	ND

Mediterranean Rivers as Sources of Trace Metals in Coastal Waters

by

B. OREGIONI, L. HUYNH-NGOC and R. FUKAI

International Laboratory of marine Radioactivity, Musée Océanographique, Principauté de Monaco

Abstract

Seasonal measurements of traces metals in water and suspended matter were carried out on two Mediterranean rivers - the Var and Rhône. The results reflect the pollution situation of each water-shed. Levels of trace metals such as Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg and Pb, were higher in suspensed matter from the Rhône than from the Var, while little difference was found for Ag. On the basis of these results the contribution of suspended solid in rivers to the input of some trace metals in the Mediterranean was estimated.

*
* *

Introduction

Within the framework of the Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme sponsored by UNEP, several aspects of pollution in the Mediterranean are being studied. One of the major problems in these studies is to estimate the input of pollutants from various sources into the Mediterranean. Although rivers are known to contribute substantially to the total input of pollutants to the sea, studies on the amounts of pollutants, carried by Mediterranean rivers to date, have been inadequate for quantitative work.

Seasonal trace metal measurements on both river water and suspended matter were carried out during 1977 for two Mediterranean rivers, the Var and Rhône. The results of these measurements are given in the present paper. Based on these results, the partition of some trace metals between solution and suspensed matter is calculated and discussed.

Materials and methods

Water was collected from two stations, one at the mouth and the other at an upstream location for both the Var and Rhône rivers in February, May, August and November 1977. Collections were made from flowing water with a polyethylene bucket connected to a nylon rope. Water samples (= 10 litres) were immediately transferred to polyethylene containers, and filtered through 0.45 µm membrane filters as soon as they were brought to the laboratory (normally within 24 hrs). An aliquot of the suspended matter on the filters (100-300 mg) was dried at 105-110°C (except for the samples for Hg determination),

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 71-75, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

weighed and leached at room temperature with 1M HCl for 15 hrs. The residue, after leaching, was removed by filtration and chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, silver, cadmium, mercury and lead were determined by atomic absorption spectrophotometry of the solution obtained. For determination of Mn, Fe, Cu and Zn, the flame technique was employed, while Cr, Co, Ni, Ag, Cd and Pb were analysed by the graphite furnace technique. A deuterium background corrector was applied in conjunction with the graphite furnace procedure [1], except for Cr and Ag. Specific measurement wavelengths for Cr and Ag do not allow the matrix effect correction in this way. It was found, however, that the non-specific emission from the suspended matter did not cause serious interference for the Cr measurements at wave length 357 nm. The matrix effect for the Ag determination at 328 nm was corrected using non-specific emission at 352 nm. The mercury determination was carried out with the cold vapour technique described by UTHE *et al.* [2] with slight modifications. An atomic absorption spectrophotometer Perkin-Elder 403 was used in conjunction with a three slot burner head 303-0401 for flame analysis or a graphite furnace HGA 72 for flameless analysis.

Another aliquot of the suspensed matter was treated at high temperature with a mixture of HNO_3, $HC10_4$ and HF to achieve complete dissolution of the suspended matter. Finally, the evaporated residue was dissolved in 1M MCl and trace metals in the solution were analysed using similar methods to that employed for the leachate. Determinations of Cd and Hg were not carried out due to the expected loss of these elements during the acid treatment at high temperature.

Filtered river waters were analyzed for Cu, Zn, Cd and Pb by differential pulse anodic stripping voltammetry with a composite mercury-graphite electrode at pH = 5 [3]. For this work a pulse polarograph Tacussel Type CAP4 was used in conjunction with a programmer. Although precautions were taken during collection and analysis to eliminate contamination, some contamination of Pb was inevitable [4]. Therefore, the values for soluble lead should be considered to represent the upper limit of the concentration.

Results and discussions

The results of the trace metal measurements on the 1M HCl leachates from suspended matter are given in Table 1. The chemical nature of the trace metals thus leached from river suspended matter is hard to define, as the leaching is expected to dissolve not only absorbed anthropogenic and natural fractions of traces metals, but also those in the crystal lattice of silt particles. Further studies are required to understand the significance of these data in relation to pollution. However, even taking into account this limitation, the data reflect the relative pollution in each water-shed. Although the data are extremely variable depending on the rivers, the stations and the seasons, the concentrations of leachable trace metals is suspended matter tends to be higher in the Rhône than the Var. Comparing the data for the same season, the levels of the leachable Pb, Cr, Cu and Zn are, in general, approximately 5-10 times higher for the Rhône than those for the Var ; approximately 3-5 times higher for Cd, Hg, Ni and Mn ; approximately twice as high for Fe and Co, while practically no difference was found for Ag. Since the levels of Fe or Co in suspended matter are considered to be much less affected by anthropogenic input than those of Cr, Pb, etc. and also since the mineralogical characteristics of suspended matter for both rivers are not dissimilar, the greater differences found for Pb, Cr, Cu and Zn between the two rivers are likely to be caused by different anthropogenic inputs of these trace metals into the river environment.

In Table 2 the results of the measurements of total concentrations of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in suspended matter, obtained through the HF treatment, are presented. The percentages of leachable fractions of these trace metals are also given. Although the data in Table 2 are highly variable, the tendency to higher levels of trace metals in suspended matter from the Rhône than from the Var, similar to that found for the leachable fractions, is maintained. Percentages of the leachable fractions of various trace metals are also highly variable, depending on the time and location of sampling, but tend to vary more strongly with the season. The per cent leachable fraction of trace metals also varies from one metal to another, from 50-100% for Mn to 5-46% for Cr. Despite the variability of the data, an approximate order of leachability with metals seems to exist : Mn > Pb > Zn > Cu > Fe > Cr.

Although this is primarily due to the chemical property of the metals, anthropogenic origin of some metals might have some bearing on the variations of the leachability, as the leachable fraction of the same metal from the same river changes considerably depending on the season and location of the

Table 1. Trace metals in suspended matter (leachable with 1M HC1) in Var and Rhône Rivers

River	Station	Date of collection	Suspended load (mg/l)	"Black-listed" Metals			"Grey-listed" Metals				Non-listed Metals			
				Cd *	Hg **	Pb *	Cr *	Ni *	Cu *	Zn *	Mn +	Fe +	Co *	Ag *
Var	V-1	1977-02-25	434	0.6	0.1	12	10	12	23	73	0.27	11.9	5.6	1.4
	St. Martin	1977-05-25	673	0.2	0.5	6	2.4	3.0	3.9	19	0.15	2.3	4.9	1.4
		1977-08-18	13	0.9	0.6	10	5.9	8.4	19	162	0.35	5.4	6.6	1.5
		1977-11-28	8	1.7	3.6	21	7.4	22	18	86	0.29	6.8	4.5	1.0
	V-2	1977-02-25	505	0.3	0.3	10	7.3	10	16	61	0.23	10.4	4.9	1.3
	Cap 3000 (mouth)	1977-05-25	409	0.4	1.4	10	3.4	5.0	1.1	33	0.25	3.8	6.2	1.8
		1977-08-18	197	0.5	0.9	4	1.5	2.9	7.7	31	0.31	4.1	4.1	2.3
		1977-11-28	112	0.5	0.6	10	5.5	13	11	38	0.26	4.8	3.0	1.5
Rhône	R-1	1977-02-24	343	2.7	0.4	78	41	30	69	219	0.73	18.5	13	1.3
	Arles	1977-05-26	187	0.7	7.0	34	13	10	24	94	0.88	7.8	8.7	1.4
		1977-08-18	21	4.7	3.8	64	11	11	32	179	1.06	8.4	9.4	1.3
		1977-11-29	27	3.5	1.8	86	59	52	61	417	1.02	11.5	13	2.8
	R-2	1977-02-24	208	2.6	0.6	70	34	27	49	190	0.67	16.6	11	1.1
	Port St. Louis (mouth)	1977-05-26	53	2.8	1.7	46	22	47	59	190	1.07	8.6	27	3.5
		1977-08-19	31	1.7	2.5	57	12	14	39	166	1.04	9.4	10	1.7
		1977-11-29	18	5.3	2.5	110	66	102	69	343	1.00	12.7	17	3.5

* µg/g-dry matter (dried at 110° C).
** µg/g-dry matter (dried at room temperature).
\+ mg/g-dry matter (dried at 110° C).

sampling. These result are somewhat different from those obtained by DUINKER & NOLTING [5] from the Rhine and Scheldt estuaries. Further pollution studies are necessary to understand the relationship between the origin and leachability of trace metals in river suspended matter.

Partition of Zn and Pb between solution and suspended matter in the Var and Rhône rivers was estimated, based on the data on suspended load, the total trace metal content of suspended matter and the concentrations of soluble metals (Table 3). The table shows that total loads of Zn and Pb carried by a unit volume of river water (including suspended matter) differ to a much leaser extent between the two rivers than the differences found for leachable or total levels of these metals in suspended matter. These data show clearly that, except for a few cases, more than 90 per cent of the metals are carried by suspended matter in both rivers.

On the basis of these data and considering the seasonal and annual discharge of the two rivers, it was calculated that approximately 22 and 1300 tons/year of Zn and 5 and 430 tons/year of Pb were transported to the Mediterranean respectively by the Var and Rhône rivers. Among these, around 95 per

cent of the metals are associated with suspended matter and are considered to be deposited rapidly in the estuaries. Further geochemical studies on the fate of trace metals in the estuaries are essential for understanding the impact of the input of trace metals through rivers on the marine environment.

Table 2. Total and leachable fractions of trace metals in suspended matter in Var and Rhône Rivers

River	Station	Date of collection	Cr		Mn		Fe		Cu		Zn		Pb	
			Total*	LF** (%)	Total+	LF** (%)	Total*	LF** (%)	Total+	LF** (%)	Total*	LF**	Total*	LF** (%)
Var	V-1	Feb'77	38	26	0.28	96	15.9	75	23	100	80	91	12	100
		May'77	31	8	0.30	50	14.9	15	18	22	60	32	12	50
		Aug'77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Nov'77	41	18	0.34	85	20.3	33	366	5	326	26	54	39
	V-2	Feb'77	41	18	0.25	92	16.3	64	19	84	65	94	12	83
		May'77	32	11	0.30	83	15.1	25	17	6	54	61	10	100
		Aug'77	30	5	0.34	91	16.3	25	19	41	41	76	12	33
		Nov'77	35	16	0.26	100	20.3	24	22	50	248	15	15	67
				Av. 15 ± 3		Av. 85 ± 6		Av. 37 ± 9		Av. 44 ± 14		Av. 56 ± 12		Av. 67 ± 11
Rhône	R-1	Feb'77	89	46	0.73	100	26.7	69	74	93	230	95	78	100
		May'77	84	15	0.91	97	33.5	23	46	52	137	69	51	67
		Aug'77	152	7	1.06	100	23.8	35	70	46	315	57	185	35
		Nov'77	158	37	1.03	99	32.0	36	350	17	890	47	102	84
	R-2	Feb'77	101	34	0.68	99	29.6	56	69	71	224	85	81	88
		May'77	109	20	1.07	100	26.4	33	59	100	199	95	66	70
		Aug'77	280	4	1.19	87	53.3	18	46	85	334	50	188	30
		Nov'77	156	42	1.15	87	32.1	40	438	16	680	50	119	92
				Av. 26 ± 6		Av. 96 ± 2		Av. 39 ± 6		Av. 60 ± 12		Av. 69 ± 7		Av. 71 ± 9

* ug/g-dry + mg/g-dry
* * leachable fraction

Acknowledgements

This work was supported by a UNESCO fund. The International Laboratory of Marine Radioactivity operates under a tripartite agreement between the International Atomic Energy Agency, the Government of the Principality of Monaco and the Oceanographic Institute at Monaco. Support for the present work is gratefully acknowledged.

Table 3. Partition of zinc and lead between solution and suspended matter in Mediterranean rivers

River	Station	Date of collection	Zn				Pb			
			in sol. (µg/l)	in susp. (µg/l)		total (µg/l)	in sol. (µg/l)	in susp. (µg/l)		total (µg/l)
Var	V-1	Feb'77	1.4	35	(96%)	36.4	0.5	5.2	(91%)	5.7
		May'77	0.9	40	(98%)	40.9	0.1	7.6	(99%)	7.7
		Aug'77	2.9	2.1*	(42%)	5.0	0.2	0.1*	(33%)	0.3
		Nov'77	0.9	2.6	(74%)	3.5	1.1	0.4	(27%)	1.5
	V-2	Feb'77	2.3	33	(93%)	35.3	0.3	6.1	(95%)	6.4
		May'77	0.1	22	(99%)	22.1	0.1	4.1	(98%)	4.2
		Aug'77	0.8	15	(95%)	15.8	0.1	2.4	(96%)	2.5
		Nov'77	0.3	1.7	(85%)	2.0	0.2	1.7	(89%)	1.9
Rhône	R-1	Feb'77	2.5	79	(97%)	81.5	0.3	27	(99%)	27.3
		May'77	1.2	26	(96%)	27.2	0.2	9.5	(98%)	9.7
		Aug'77	1.1	6.6	(86%)	7.7	0.3	3.8	(93%)	4.1
		Nov'77	0.1	24	(99%)	24.1	1.4	2.8	(67%)	4.2
	R-2	Feb'77	3.8	47	(93%)	50.8	0.1	17	(99%)	17.1
		May'77	0.2	11	(98%)	11.2	0.1	3.5	(97%)	3.6
		Aug'77	0.3	10	(97%)	10.3	0.2	5.8	(97%)	6.0
		Nov'77	0.2	12	(98%)	12.2	0.6	2.1	(78%)	2.7

* Based on leachable fraction.

References

[1] R. FUKAI & B. OREGIONI. – A note on the sensitivity and accuracy of atomic absorption spectrophotometry for trace metal measurements on marine biological samples. *Rapp. Comm. int. Mer Medit.*, **24**, 8 (1977) 99-103.

[2] J.F. UTHE, F.A.J. ARMSTRONG & M.P. STAINTON. — Mercury determination in fish samples by wet digestion and flameless atomic absorption spectrophotometry. *J. Fish. Res. Board Canada*, **27** (1970) 805.

[3] R. FUKAI & L. HUYNH-NGOC. — Chemical forms of zinc in sea water - Problems and experimental methods, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **31** (1975) 179-191.

[4] Meeting Report. — Interlaboratory lead analysis of standardized samples of sea water. *Mar. Chem.* **2** (1974) 69-84.

[5] J.C. DUINKER & R.F. NOLTING. – Dissolved and particulate trace metals in the Rhine Estuary and Southern bight. *Mar. Pollut. Bull.*, **8** (1977) 65.71.

La chimie des métaux lourds dans l'aérosol de la Méditerranée occidentale et son influence sur la chimie des particules en suspension

par

R. CHESSELET*, D. BARON**, H. BENARD** et P. BUAT-MENARD*

* *Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte*
CNRS-CEA - 91190 Gif-sur-Yvette (France)
** *Laboratoire de Spectrométrie de l'ORSTOM à Bondy (France)*

Abstract

Particulate Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, As have been measured both in marine aerosols, 3 m over the sea surface, and in particulate suspended matter, below 50 m, in a Mediterranean region between the South Coast of France and Corsica. Data show for heavy metals same type of enrichments as observed at the scale of the North Atlantic, in oceanic suspended matter samples provided by the GEOSECS Program and in marine aerosols collected over the Tropical N. Atlantic, but generally higher for the Mediterranean.

Résumé

Depuis plusieurs années, nos études sur la chimie de l'aérosol marin au-dessus de l'Atlantique Nord ont mis en évidence des enrichissements de l'ordre de 10^2 à 10^4 pour certains métaux lourds tels que Cu, Zn, Pb, Sb, Hg, Se. Des enrichissements analogues pour les mêmes éléments ont été observés jusqu'à grande profondeur dans la matière particulaire en suspension.

Pour l'Atlantique Nord, le modèle que nous avons élaboré montre une influence certaine de la retombée de ces aérosols sur la chimie de la matière particulaire en suspension dans l'océan profond.

Nous avons récemment entrepris une étude semblable portant sur Al, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, As dans l'aérosol et la matière particulaire en suspension dans une région de la Méditerranée située entre la côte française et la Corse.

Les résultats préliminaires sont discutés à la lumière d'une comparaison avec l'Atlantique Nord. On remarque, pour les métaux lourds étudiés, des enrichissements de même type que ceux observés pour l'Atlantique Nord mais généralement plus élevés en Méditerranée.

*
* *

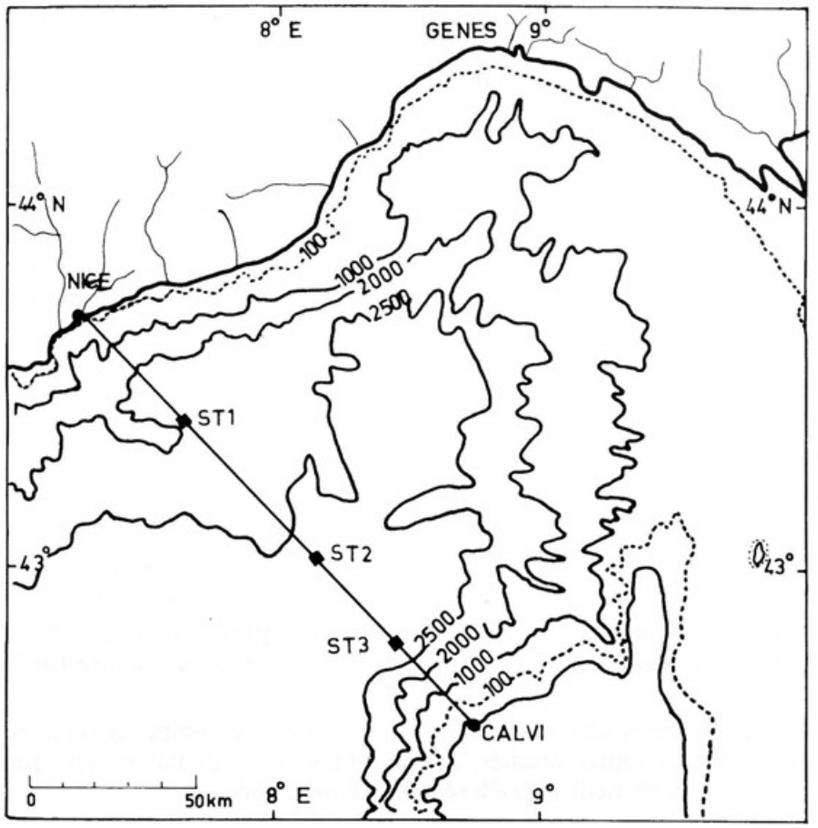
Introduction

La chimie des métaux lourds dans l'aérosol collecté au-dessus de la mer est gouvernée par l'existence de multiples sources de matière particulaire (N.R.C., 1978). En effet, on observe en proportion très

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 81-90, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

variable, des particules de toute provenance : érosion éolienne des continents, cendres volcaniques, débris d'origine technologique. On retrouve surtout des microparticules de sel différentes des embruns proprement dits par leur taille et leur composition et qui sont issues du pétillement continuel de l'océan. Il a été montré, en ce qui concerne notamment les métaux lourds, que la composition de l'aérosol marin ne reflète ni les abondances relatives qui existent dans l'eau de mer ni celles que l'on trouve communément dans les roches et les sols (CHESSELET *et al,* 1976). Ce phénomène appelé « enrichissement » pose de façon aigue le problème de l'origine de ces métaux en trace dans l'atmosphère marine.

En effet, une partie de cet enrichissement pourrait provenir de la dissémination à grande échelle de particules d'origine industrielle contenant de grandes abondances des métaux ou des métalloïdes réputés toxiques pour le milieu vivant, tels que le plomb, le mercure, le cuivre, le zinc, le cadmium, etc... (DUCE *et al,* 1976).



CARTE N°1

Au cours de leur transit dans l'atmosphère marine, la plus grande partie des aérosols marins retombent sur la surface de la mer entraînés soit par les précipitations ou soit sous forme de retombées sèches. La puissance de cette source d'approvisionnement est telle qu'elle peut affecter de façon significative la chimie des eaux marines (BUAT-MENARD & CHESSELET, 1978). Le mécanisme de cette influence obéit au « scénario » décrit ci-dessous par ces auteurs.

Une grande partie des métaux apportés à la mer par la retombée des aérosols, à l'exception de ceux intimement liés aux alumino-silicates, passe en phase dissoute dès l'entrée dans les eaux de surface. Ces métaux ainsi que les alumino-silicates eux-mêmes, sont alors étroitement associés aux cycles biologiques.

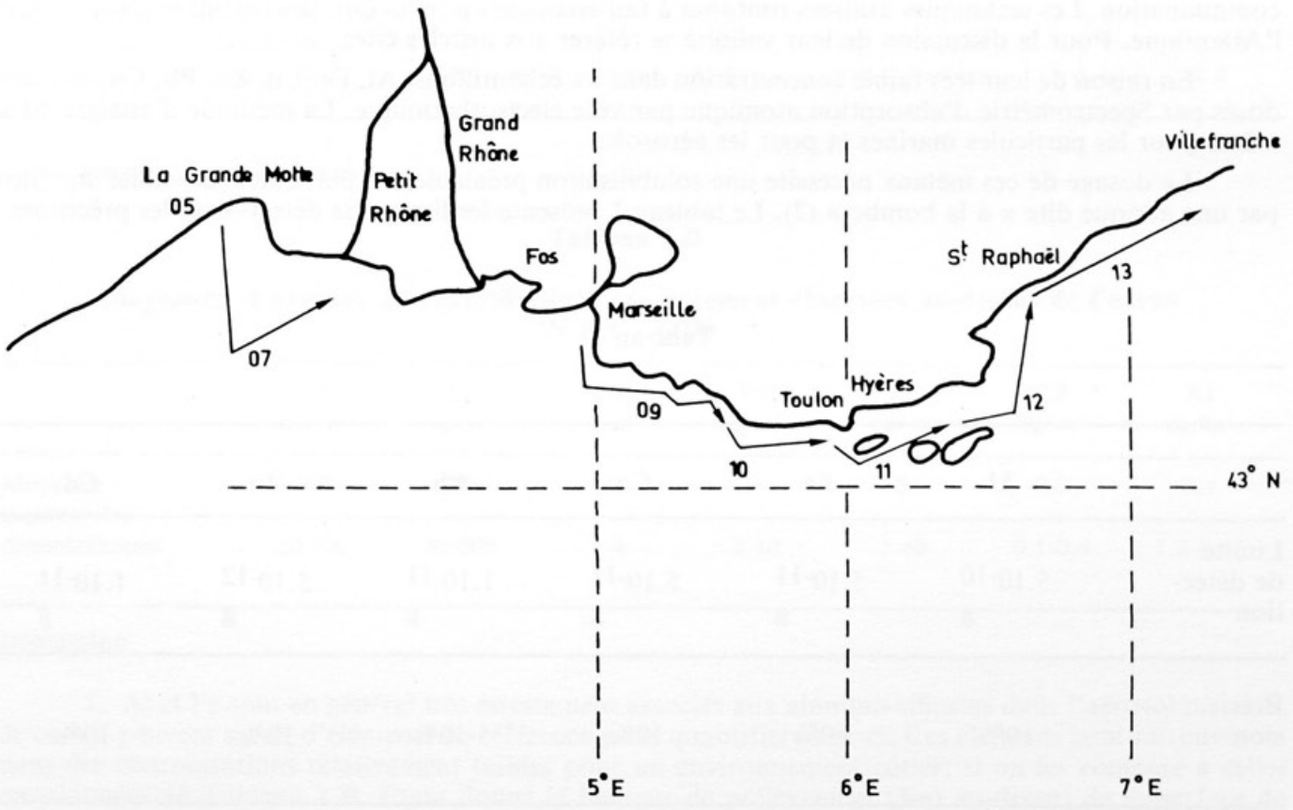
L'équilibre des concentrations en métaux en trace est maintenu dans le compartiment des eaux de surface, avec des constantes de temps qui varient de quelques mois à quelques années ($<$ 5 ans), par un

flux de particules qui transitent continuellement vers les eaux profondes. Le temps de réponse de la fonction « puits » (les particules marines profondes) vis-à-vis de la fonction « source » (l'apport atmosphérique) est donc court devant le temps de mélange des eaux de surface avec les eaux profondes (± 20 ans).

Le flux particulaire vers les eaux profondes est essentiellement composé de 2 grandes classes de taille de particules : a) celles dont la taille moyenne est de 0,5 à 5 µm et b) celle beaucoup plus grande composée pour la plus grande part de débris et de détritus organiques. Les premières ont une vitesse de chute très faible de l'ordre de 100 m/an et elles constituent ce qu'il est convenu d'appeler le « bruit de fond des particules océaniques » (Mc CAVE, 1975, BARON, 1977). Elles portent environ 90% de la masse totale de particules en suspension mais ne représentent que 10% du flux sédimentaire. Les débris et détritus de matière organique de grandes tailles correspondent à environ 10% de la masse mais contribuent à 90% du flux sédimentaire.

Pour déterminer l'influence variable de la retombée atmosphérique des métaux en trace sur la chimie de la matière en suspension en Méditerranée, nous avons entrepris, en 1977, une étude similaire à celle que nous avons menée en Atlantique, qui a été décrite par BUAT MENARD & CHESSELET (1977).

Au cours de la phase préliminaire de ce travail, nous avons mesuré les concentrations de plusieurs éléments en trace Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, As, à la fois dans l'aérosol marin collecté au-dessus de la Méditerranée occidentale et dans les particules prélevées dans les eaux méditerranéennes, à plus de 50 m de profondeur. L'étude sur la chimie des particules marines, collectées en hiver 1976, à bord du N.O. *Korotneff*, a porté sur 3 stations de la radiale Nice-Calvi (voir carte 1) ; malheureusement au cours de cette phase de l'étude, nous n'avons pas pu obtenir d'échantillons d'aérosols ailleurs que dans une zone côtière située entre Nice et Marseille (voir carte 2). Bien que les informations présentées ici soient frag-



CARTE N° 2

mentaires et ne puissent en aucun cas être considérées comme représentatives de l'ensemble de la Méditerranée, elles seront, cependant, comparées aux données que nous avons obtenues, pour l'océan Atlantique,

notamment grâce à notre participation au programme de chimie marine GEOSECS (IDOE/N.S.F. 1972-1977). On verra, en ce qui concerne ces métaux en trace, que la chimie des particules marines en Méditerranée présente des caractéristiques très voisines de celles de la matière en suspension collectée dans les eaux profondes de l'Atlantique et même du Pacifique et notamment en terme d'enrichissement en métaux lourds. Par ailleurs, nous pourrons, à partir de cette comparaison, tenter de souligner des différences qui semblent être liées à la situation particulière de la Méditerranée.

Méthodologie

– Prélèvements atmosphériques.

Les aérosols marins sont collectés, sur un dispositif débordant l'avant du navire, par filtration d'air sur papier filtre Whatman 41, de diamètre 7 cm. Ce type de filtre est choisi en raison de sa grande efficacité de filtration (± 99%) et de sa faible teneur en impuretés chimiques. Un dispositif automatique interrompt la filtration quand la direction du vent n'est pas favorable, c'est-à-dire quand une contamination par le navire est possible. Les prélèvements ont duré environ 6 h par échantillon, leur numéro dans les tableaux correspond à leur position sur la carte 1.

— Prélèvement des particules marines.

L'eau de mer, prélevée à différentes profondeurs à l'aide de bouteilles Niskin PVC (301) est filtrée sur des membranes Nuclépore de porosité 0,4 µm, qui collectent plus de 95% de la matière en suspension.

L'ensemble de ces prélèvements est exécuté avec le plus grand soin concernant toutes les causes de contamination. Les techniques utilisées sont tout à fait analogues à celles que nous avons employées dans l'Atlantique. Pour la discussion de leur validité se référer aux articles cités.

En raison de leur très faible concentration dans les échantillons, Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, As, sont dosés par Spectrométrie d'absorption atomique par voie électrothermique. La méthode d'analyse est la même pour les particules marines et pour les aérosols.

Le dosage de ces métaux nécessite une solubilisation préalable des particules recueillies sur filtre par une attaque dite « à la bombe » (2). Le tableau 1 présente les limites de détection et les précisions :

Tableau 1

	Al	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd
Limite de détection	5.10^{-10} g	5.10^{-11} g	5.10^{-11} g	1.10^{-11} g	5.10^{-12} g	1.10^{-11} g
Précision	10%	10%	10%	5-10%	10%	10%

Au cours du programme Atlantique, nous avons effectué de nombreux contrôles de la justesse à l'aide de standards de référence du N.B.S., de la méthode des ajouts dosés et par une autre méthode lorsque cela était possible (Activation neutronique pour Al, Fe, Zn, As, dilution isotopique pour Pb, méthode des hydrures pour As).

Résultats et discussion

I. Chimie des aérosols marins.

Les résultats présentés Tableau 2A sont extrêmement fragmentaires du fait de l'insuffisance des moyens à la mer dont nous avons disposé. Ils comportent néanmoins quelques informations intéressantes sur les concentrations des éléments étudiés présents dans l'aérosol marin collecté très près de la surface de la mer Méditerranée et à proximité de la côte française.

Tableau 2 A

Concentrations des métaux dans l'aérosol marin. Campagne *Korotneff*, juin 1978. voir carte 2.

N° échantillon voir carte 2	Vitesse vent, direction	Al ng/m³	Fe ng/m³	Cu ng/m³	Pb ng/m³	Zn ng/m³	Cd ng/m³	As ng/m³
K 05 -2506	10 n;W.NW	294	630	13.6	35	1.9	< 1	< 2.6
K 07 -2606	10 n;N.	9	2	11.4	9.5	< 0.1	10	< 2.5
K 09 -2808	20 n;NW	23	23	3.1	5.4	6.0	4	< 1.3
K 10 -2808	20 n;NW	21	90	20.0	1.2	0.8	3	< 3.8
K 11 -2908	20 n;W.SW	15	19	3.6	1.0	1.0	< 1	< 2.7
K 12 -3008	10 n;W.SW	5	8	3.0	1.5	< 0.1	< 1	< 1.7
K 13-3008	10 n;W.SW	102	-	13.0	3.0	< 0.1	< 1	< 2

n : vitesse du vent en nœuds

Tableau 2 B

Moyennes et gammes de concentrations généralement observées au-dessus de l'océan (N.R.C. 1978)

	Al ng/m³	Fe ng/m³	Cu ng/m³	Pb ng/m³	Zn ng/m³	Cd ng/m³	As ng/m³
Moyenne :	300	200	2	5	5	0.2	0.4
Gamme des concentrations	20-500	80-500	1-4	2-30	5-40	0.1-0.4	1.3-0.12

Discussion

1. Al et Fe sont en général très étroitement associés aux alumino-silicates dans l'aérosol marin et de ce fait peuvent servir d'éléments de référence pour quantifier ceux-ci. Ces éléments sont retrouvés ici dans des concentrations relativement faibles pour un environnement côtier, si on les compare à celles mentionnées au Tableau 2 B. Etant donné la hauteur de prélèvement (3m) au-dessus de la surface de l'eau, il est probable que l'on assiste ici à l'effet de « nettoyage » qui s'exerce dans les très basses couches de l'atmosphère marine (MORELLI, 1977).

2. Cu est très élevé, comparé aux moyennes généralement observées dans l'atmosphère marine. Le facteur 10 vis-à-vis de la moyenne générale (Tableau 2 B) est peut être l'indice d'une pollution de l'atmosphère. Cependant nous devons faire ici, avant de plus amples contrôles, des réserves sur la validité de cette concentration.

3. Le Zn est faible et cadre bien avec les moyennes généralement observées au-dessus de la mer (Tableau 2 B). Elles sont environ 5 à 10 fois plus faibles que les valeurs minimales données pour la zone de Fos-Etang de Berre par VIALA *et coll.*, (1978).

4. Le Pb : nous voyons ici une gamme de concentrations plus faible que celle observée par VIALA *et coll.* (1978). La moyenne est proche de celle observée au-dessus de nombreuses régions de l'Atlantique Nord (Tableau 2 B). Il s'agirait dès lors de concentrations en Pb particulaire appartenant au « bruit de fond » de l'aérosol marin (BARON, 1977), en dépit de la proximité de la côte ; ce n'est en effet que pour l'échantillon K-05 prélevé à terre que nous observons une concentration élevée en Pb (35 ng/m^3).

5. Les concentrations en Cd ressemblent fortement, en dépit du manque de précision des mesures, à celles observées par les auteurs cités plus haut pour la région de Fos-Etang de Berre (VIALA *et al,* 1978).

6. As : le seuil de sensibilité de nos analyses ne nous permet que d'assigner des limites supérieures aux concentrations observées. Elles montrent cependant que As n'est pas dans des concentrations inattendues pour le site étudié (N.R.C., 1978).

II. Chimie des particules marines

Les concentrations des métaux étudiés dans la matière en suspension, sur la radiale Nice-Calvi, figurent en détail dans le Tableau 3 A, placé en annexe. Le Tableau 3 B présente la synthèse de ces résultats. Le Tableau 3 C donne les valeurs moyennes que nous observons dans l'Atlantique.

Tableau 3 B
Moyennes géométriques des concentrations dans la matière particulaire en suspension (radiale Nice-Calvi)

STATION	Nb. d'Ech. analy. (1)	MT ng/l	Al_p ng/l	Fe_p ng/l	Cu_p ng/l	Zn_p ng/l	Pb_p ng/l	Cd_p ng/l	As_p ng/l (2)
n° 1	(10)	14.8	128	1029	20.0	13.7	34.5	0.20	(3.80)**
n° 2	(12)	11.2	107	364	13.1	(14.2)*	14.2	0.60	nd
n° 3	(12)	12.1	79	248	8.4	—	11.2	0.39	(2.30)***

MT : Poids de matière totale/litre d'eau de mer filtrée
(1) : Nombre d'échantillons analysés par STATION
- : Non effectué
nd : non déterminable, les concentrations sont en dessous de la limite de détection ($\leq$ 1ng/l)
* : moyenne arithmétique effectuée sur les seuls 5 échantillons mesurés
** : moyenne arithmétique effectuée sur 8 échantillons, les autres sont en dessous de la limite de détection.
*** : moyenne arithmétique effectuée sur 2 échantillons, les autres sont en dessous de la limite de détection.
2) : Pour la discussion du problème de l'arsenic, voir ANNEXE.

Tableau 3 C
Moyennes géométriques des concentrations dans la matière en suspension (Océan Atlantique - Programme GEOSECS)

Nb Ech. analysés	MT ng/l	Al_p ng/l	Fe_p ng/l	Cu_p ng/l	Zn_p ng/l	Pb_p ng/l	Cd_p ng/l	As_p ng/l
35	15	110	200	3.0	15	8.6	nd	nd

Discussion

1. Les concentrations de Matière Totale particulaire (MT) collectée sur nos filtres sont d'environ 10 µg/1. Elles sont très voisines des concentrations de matière totale en suspension observées dans l'Atlantique (BREWER *et al,* 1977).

2. Un certain nombre d'échantillons ont été pris à des profondeurs quasiment identiques et d'autre part, certains filtres proviennent de la filtration d'échantillons d'eau prélevés par la même bouteille Niskin. Cette étude a été faite pour vérifier la variabilité des concentrations en éléments en trace de la matière particulaire que nous avons observée dans l'Atlantique. La variabilité que nous constatons au tableau 3 A est en moyenne d'un facteur 2 à 4. Elle est exactement semblable à celle observée sur les 500 échantillons étudiés dans le programme CFR/GEOSECS. Cette variabilité ne peut donc pas être prise ici comme une indication d'une contamination accidentelle ou d'une erreur d'analyse. Elle serait plutôt une propriété fondamentale de la composition en éléments métalliques de la matière en suspension dans les eaux de mer. Elle n'a cependant pas encore été complètement expliquée. Cette variabilité paraît néanmoins liée à l'origine du phénomène d'enrichissement en métaux lourds de la matière en suspension (voir ci-dessous, la discussion du Facteur d'Enrichissement), celui-ci ayant très vraisemblablement sa source dans les mécanismes biologiques de formation des particules (CHESSELET, 1975).

3. Les valeurs *moyennes* des concentrations présentées au tableau 3 B sont très voisines des concentrations *moyennes* observées à l'échelle de l'Atlantique, sauf pour le cuivre, qui sera discuté ci-dessous. On n'observe aucun accroissement ou diminution marqué des concentrations avec la profondeur (Tableau 3 A). Ceci suggère que nous nous trouvons en présence de particules marines appartenant au « bruit de fond » particulaire de l'océan (voir l'Introduction). Cette donnée est en accord avec celle qui a été établie à grande échelle, au cours du programme GEOSECS (DARCOURT, 1973 ; BARON, 1977).

4. Les concentrations de Al_p, élément qui, de même que pour l'aérosol, peut être considéré comme un indicateur des concentrations des alumino-silicates, sont du même ordre de grandeur quelle que soit la station. Cette concentration est très proche de la concentration d'Al_p mesurée sur l'ensemble des prélèvements GEOSECS dans l'Atlantique (Tableau 3 C). Il a montré que, pour cet océan, la concentration des eaux en alumino-silicates est en grande partie gouvernée par un flux atmosphérique d'origine continentale (BUAT MENARD & CHESSELET, 1978).

5. Il est d'usage d'exprimer les abondances relatives des éléments en trace dans la matière particulaire, qu'il s'agisse des particules marines ou des aérosols marins, sous la forme de Facteurs d'Enrichissements (FE). Nous avons adopté ici le mode de calcul généralement utilisé (N.R.C., 1978). On compare les abondances relatives de ces éléments à leur abondance relative moyenne dans la croûte terrestre, en prenant l'aluminium comme élément de référence. On obtient ainsi pour chaque élément un facteur d'enrichissement :

$$F_{E\ \text{croûte}} = \frac{(X/Al)\ \text{particules}}{(X/Al)\ \text{croûte terrestre}}$$

Les facteurs d'enrichissements en Fe. Cu, Pb, Cd, Zn, ainsi calculés sont donnés figure 3 :

a. On constate que les F_E calculés sont trop élevés (> 10) pour que les concentrations des métaux (Fe, Cu, Pb, Cd, Zn) puissents être expliquées seulement par leurs abondances moyennes dans les particules d'origine détritique continentale.

b. On remarque pour le fer, des F_E (croûte) qui peuvent dépasser 10. Des enrichissements en Fe_p ont été généralement observés dans l'Atlantique et le Pacifique (CHESSELET & LAMBERT, 1977). Le fer, « en excès » vis-à-vis de celui porté par les alumino silicates, est particulièrement présent sous forme d'hydroxydes qui ont été identifiés et dénombrés. Cependant, l'enrissement en Fe est surtout dû aux associations de cet élément avec la matière organique (LAMBERT, 1978).

c. Dans la figure 3, on a fait figurer pour Fe, Cu, Pb, Zn les valeurs moyennes des F_E que nous avons observées pour les particules de l'Atlantique Nord. Le Cd n'a pas été mesuré par nous dans l'Atlantique Nord. Les résultats que nous présentons pour la Méditerranée sont les premiers concernant le cadmium particulaire dans les eaux profondes (BENARD, 1978). Nous avons indiqué en figure 3 la valeur moyenne du facteur d 'enrichissement en Cd observée par WALLACE *et coll.* (1977) dans les eaux de surface de la mer des Sargasses.

La comparaison montre que les F_E trouvés en Méditerranée sont très proches de ceux observés pour l'Atlantique. Cependant, on observe que, pour la Méditerranée, les facteurs d'enrichissements pour Cu, Cd, Pb sont légèrement *supérieurs* à ceux observés dans l'Atlantique.

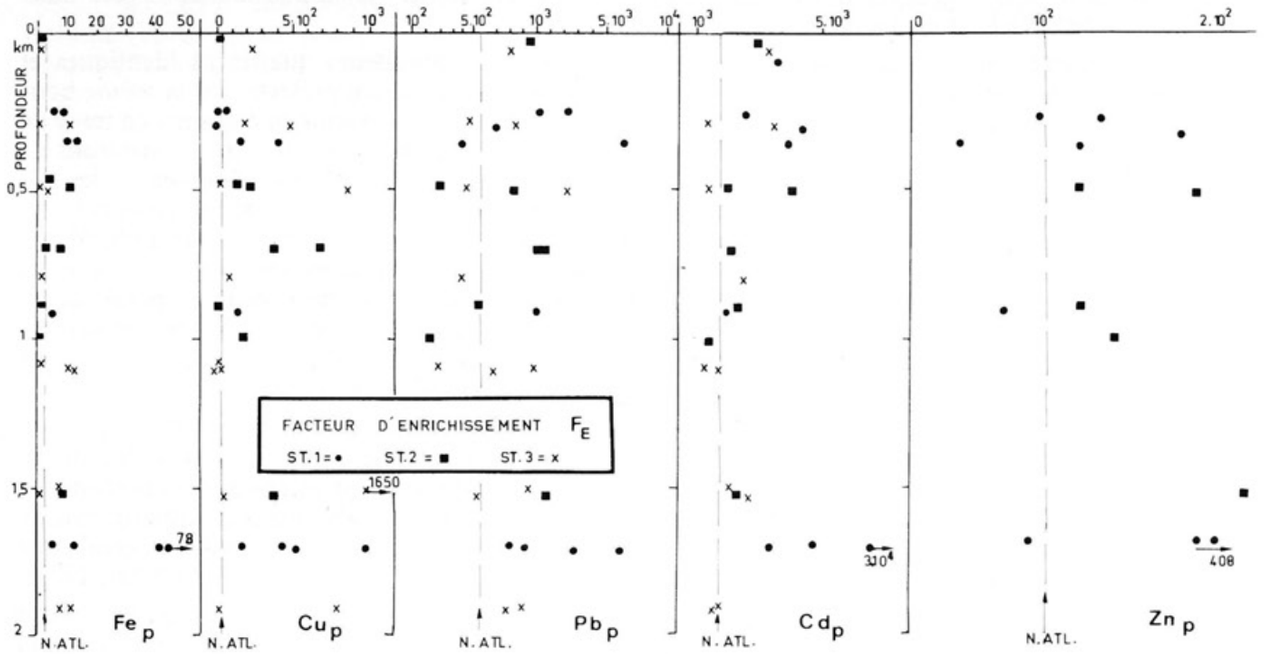


Figure 3

6. Un faible gradient des concentrations *moyennes* des métaux étudiés est observé entre la station proche de la côte du Sud de la France (Station 1) et la Station 3. Ce gradient suggère l'existence d'un effet lié à la proximité du continent.

7. Il semble que parmi les métaux lourds observés dans l'aérosol marin ou dans la matière particulaire en suspension, le Plomb est l'un des seul qui puisse être attribué de façon univoque à l'influence de la pollution industrielle. Au « bruit de fond » d'origine anthropogénique se superposent de très fortes concentrations en Plomb particulaire comme celles observées à la Station 1, dans les eaux de surface.

8. Les concentrations en Cu particulaire sont nettement plus fortes que celles observées en moyenne dans l'Atlantique (Tableau 3 C). Il ne nous parait pas fortuit que ce soit précisément pour cet élément que la concentration dans l'atmosphère soit beaucoup plus élevée que la moyenne généralement observée dans l'aérosol marin. Il y aurait ici un début de démonstration de l'influence directe de l'apport atmosphérique en cuivre sur la chimie des eaux marines profondes en Méditerrannée. Contrairement au cas du Plomb, nous ne savons pas si l'apport atmosphérique en Cuivre est exclusivement d'origine industrielle.

Il faut rappeler ici que nous avons pu montrer, pour certains métaux lourds tels que le Cuivre, que le flux d'origine volcanique provenant de l'Etna, était comparable au flux vers l'atmosphère provenant de l'activité industrielle des nations bordant la Méditerranée (BUAT MENARD & ARNOLD, 1978).

En conclusion

Une étude limitée de la chimie des particules en Méditerranée démontre l'existence d'anomalies (enrichissements) dans la chimie des métaux Cu, Pb, Cd, Zn et peut être Fe, associés à la matière particulaire en suspension. Cependant, les concentrations et les enrichissements sont du même ordre de grandeur que ceux qui ont été observés à grande échelle dans l'Atlantique et le Pacifique. Il semble donc que la chimie des métaux en trace dans la Méditerranée obéisse à des lois identiques à celles qui régissent leur chimie à l'échelle de l'océan global. Néanmoins, les très fortes valeurs de l'enrichissement de métaux lourds tels que Cu, Pb, Cd, et les relations possibles entre ces enrichissements et l'activité industrielle soulignent la nécessité d'une étude plus approfondie.

Additif :

On note à la station 1 (carte 1), au voisinage du fond vers 1700 m de profondeur (Fig 3), de très forts enrichissements comparés à la moyenne. Il pourrait s'agir de fortes accumulations de métaux lourds à l'interface eau-sédiment, dans une région probablement soumise à l'influence d'apports côtiers par le fond.

Annexe :

Le problème de l'arsenic particulaire dans la matière en suspension.

Les mesures présentées ici, trop nombreuses, ne permettent pas d'établir avec certitude la concentration *moyenne* de As_p pour la zone étudiée. Cependant, les quelques valeurs présentées Tableau 3 B qui sont au-dessus de la limite de détection de la méthode utilisée (AAS), indiquent très vraisemblablement l'existence de très forts enrichissements en As_p dans la matière en suspension. En effet, ces concentrations d'environ 3 ng/l sont environ 30 fois plus fortes que celles que nous avons mesurées avec précision par activation neutronique dans l'Atlantique Nord (Campagne MIDLANTE). Il y aurait donc ici une différence très marquée avec l'Atlantique Nord, différence qui reste à vérifier et à élucider.

Tableau 3 A (Radiale Nice-Calvi)

Prof. (m)	MT µg/l	Al_p ng/l	Fe_p ng/l	Cu_p ng/l	Zn_p ng/l	Pb_p ng/l	Cd_p ng/l	As_p ng/l	
250	13.9	242	1097	<0.1	26.8	155.4	3.2	2.57	
250	33.2	375	2125	8.0	27.4	106.8	1.3	nd	
300	6.4	103	262	<0.1	16.3	14.1	1.7	nd	
350	12.9	128	977	14.8	4.0	11.1	2.7	nd	
350	19.6	242	2011	63.4	23.4	31.7	1.6	nd	STATION
910	20.9	275	1217	29.1	15.1	64.8	1.4	nd	1
1660	5.4	70	337	8.2	13.1	10.8	1.3	nd	
1670	8.9	98	942	28.2	17.1	17.2	1.1	nd	
1680	18.0	54	2640	34.2	4.0	69.0	4.0	2.57	
1680	9.5	43	1097	15.4	15.4	35.4	4.0	6.29	
50	46.5	86	172	<0.1	-	17.5	0.9	nd	
490	11.6	124	520	12.2	12.2	6.5	0.6	nd	
500	7.3	78	662	10.5	13.1	12.5	1.1	nd	
700	≤ 5	97	348	39.0	-	24.8	0.9	nd	
700	5	161	1020	40.0	-	48.5	0.9	nd	
880	10.9	150	348	0.9	15.1	16.1	0.9	nd	STATION
980	9.3	107	148	12.2	13.1	5.1	0.6	nd	2
1500	4.1	93	588	22.8	18.8	36.2	nd	nd	
2000	7.9	140	93	7.4	-	3.9	0.5	nd	
2370	≤ 3	120	498	26.0	-	30.5	0.7	nd	
2380	6.8	143	421	14.0	-	9.8	0.4	nd	
2390	3.9	54	441	15.0	-	11.9	0.6	nd	
50	49.0	113	108	17.6	-	17.4	1.26	nd	
290	24.5	344	710	44.8	-	34.5	0.91	nd	
300	10.5	82	630	24.8	-	13.7	1.07	nd	
500	12.7	80	161	1.7	-	7.3	0.40	nd	
510	6.8	103	278	55.7	-	70.3	nd	nd	
790	9.8	171	470	13.0	-	14.6	1.24	nd	STATION
1080	5.5	80	170	1.7	-	4.6	0.17	nd	3
1090	3.0	51	398	0.3	-	10.3	0.16	nd	
1100	9.6	57	478	22.3	-	8.2	0.16	1.43	
1490	5.0	59	450	61.0	-	11.2	0.37	3.14	
1500	7.1	74	158	3.4	-	7.5	0.61	nd	
1880	2.3	40	347	1.4	-	6.2	0.20	nd	
1890	-	26	172	13.4	-	3.5	<0.14	nd	

MT = poids de matière totale par litre d'eau de mer
nd = non déterminable (sous la limite de détection)
\- = non mesuré

Références bibliographiques

N.B. Faute de place nous n'avons fait figurer dans le texte que le minimum de références bibliographiques. On trouvera de très importantes références dans les articles cités ci-dessous.

D. BARON. — Le cuivre, le nickel, le plomb dans les aérosols marins et dans les particules en suspension de l'Atlantique nord. *Thèse de spécialité, Université de Paris VI, France* (1977) 142 p.

H. BENARD. Le cadmium et l'arsenic dans l'aérosol marin et la matière particulaire en suspension dans les eaux profondes océaniques. *Thèse 3e cycle, en préparation* (1977).

P.G. BREWER, D.W. SPENCER, P.E. BISCAYE, A. HANLEY, P.L. SACHS, C.L. SMITH, S. KADAR and J. FREDERICKS. — The distribution of particulate matter in the Atlantic ocean. *Earth. Planet. Sci. Let.* **32,** 393-402, (GEOSECS *Collected papers)* (1976).

P. BUAT MENARD & R. CHESSELET. – Marine aerosols control on deep ocean heavy metals particulate chemistry. 9th International Conference on Atmospheric Aerosols, Condensation and Ice Nuclei, Galway, Ireland. *Pergamon Press.* (1977).

P. BUAT MENARD & R. CHESSELET. — Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter, soumis à *Earth Planet. Sci. Letters* (1978).

P. BUAT MENARD & M. ARNOLD. — The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano. *Geophys. Res. Lett.,* **5** (1978) 245-248.

R. CHESSELET. — Deep ocean suspensed matter chemistry. *Thalassia Jugoslavica* **11** (1/2) 135-138 (1975).

R. CHESSELET & C. LAMBERT. — L'aluminium, le fer et le manganèse dans les particules en suspension à l'approche de l'interface eau-sédiment dans l'Atlantique et le Pacifique. *Bull. Soc. Géol. France,* 1977, **19** n° 2, 235-240.

R. CHESSELET, P. BUAT MENARD, M. LESTY & C. JEHANNO. — Heavy metals in oceanic microlayer derived aerosols, in: *The skin of the ocean, Abstract of papers presented at the Joint Oceanographic Assembly,* Edinburg, Scotland (Food and Agricultural Organization, Rome, 1976).

C. DARCOURT RIEG. — Étude des matières en suspension dans les eaux profondes Atlantiques : Teneurs en éléments traces mesurées par activation neutronique, comparaison avec le sédiment. *Thèse de spécialité, Université de Paris VI, France* (1973).

R.A. DUCE, G.L. HOFFMAN, B.J. RAY, I.S. FLETCHER, G.T. WALLACE, J.L. FASCHING, S.R. PIOTROWICZ, P.R. WALSH, E.J. HOFFMAN, J.M. MILLER & J.L. HEFFTER. – Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes, in : *Marine Pollutant Transfert,* H. WINDOW and R. DUCE, eds., (D.C. Heath and Co, Lexington, Mass., 1976) 77-119.

GEOSECS, N.S.F, I.D.O.E., 1972-1977. *Unpublished data.*

C.E. LAMBERT. – Le fer et l'aluminium particulaire dans l'océan: l'aluminium comme tracteur des aluminosilicates; le fer dans les aluminosilicates, les hydroxydes et la matière organique. *Mémoire de D.E.S. Université de Picardie, France* (1978) 90 p.

I.N. Mc CAVE. — Vertical flux of particles in the ocean, *Deep Sea Res.,* **22** (1975) 491-502.

J. MORELLI. – Contribution à l'étude du cycle atmosphérique du potassium marin. *Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1977),* 393 p.

N.R.C. — The tropospheric transport of pollutants and other substances to the ocean. *Nat. Research Council., Nat. Acad. of Sc., Washington D.C.,* 1978, 243 p.

A. VIALA, P. BOURBON, J. VANDAELE, M. SEGUY, E. SCHREIBER et J.M. SAUVE. — Deux ans de mesure du Plomb, du Zinc et du Cadmium dans les poussières atmosphériques sur la zone de Fos-l'Etang de Berre. *Pollution Atmosphérique,* **20,** n° 79 (1978) 196-198.

G.T. WALLACE, G.L. HOFFMAN & R.A. DUCE. — The influence of organic matter and atmospheric deposition on the particulate trace metal concentration of northwest Atlantic surface seawater. *Mar. Chem.,* **5** (1977) 143-170.

Scientific basis for oil pollution biological monitoring in the Mediterranean Sea

by

O.G. MIRONOV

Institute of Biology of South Seas, Sebastopol (U.S.S.R.)

At present marine organisms play an important role in the system of oil observation and oil control in the sea. Practically in the whole World Ocean indication of oil pollution may be gained with the help of marine organisms belonging to different systematic groups. It may also be done by means of biocoenosis and communities of marine organisms.

Long-term investigations carried out by the Marine Sanitary Hydrobiology Department (Institute of Biology of South Seas, Sevastopol) gave us information on number, species composition, regularity of spreading and biochemical specificity of hydrocarbon-oxidizing micro-organisms which inhabited vast areas of seas and oceans at temperate, tropical and arctic latitudes.

The interconnection between number and species diversity of micro-organisms on the one hand, and oil pollution intensity on the other, inclined us to consider hydrocarbon-oxidizing micro-organisms to be oil pollution indicators.

On this basis, the International programme "Micro-organisms oxidizing hydrocarbons in the sea" was worked out by us in the framework of the International programme on Common Investigation of the Mediterranean Sea - CIM - in 1975.

The main point of the project was to make every effort to investigate step by step the oil pollution monitoring in the Mediterranean Sea with the help of biological tests.

In particular, estimations of the self-purification (depuration) of the coastal waters (to 100 m depth) wera made as a result of long-term investigations in the Black Sea. Our conclusion was that only about 2000 tons petroleum products might be oxidized in a year.

The adopted International programme on using hydrocarbon-oxidizing micro-organisms is one part of oil pollution monitoring. In 1975, during the 78-th cruise of *Akademik Kovalevskiy,* we did our best to expand and to elaborate investigations in the direction of the adopted programme. Accordingly, along with the determination of oil-oxidizing micro-organisms in sea water, phenol-degrading bacteria groups were studied. Bottom sediments and some representatives of marine fauna were also investigated. The research results were published and sent to the CIM Programme participants.

In 1978, according to the CIM Programme similar investigations were made in the coastal waters of Bulgaria. These investigations were conducted together with Bulgarian scientists on board the *Akademik Kovalevskiy*, in central and eastern parts of the Mediterranean sea. An account of this joint cruise will be sent with English résumé.

Studies on the accumulation of petroleum hydrocarbons in marine organisms are of great interest as well. Attached organisms which tolerate rather high concentrations in sea-water, for example bivalved molluscs (mussels), may be appropriate objects for semi-enclosed bodies of water (for example, bays, coves, ports).

The research results of the so-called "clean" and polluted regions of the Black sea illustrated that mussels in the polluted regions contain seven times as much normal paraffins as those in the so-called "clean" ones.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 91-92, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

There are possibilities of using the mobile marine organisms, for example fish, for oil pollution indication. Research on this group of organisms sampled in the Black Sea and the Mediterranean showed the presence of petroleum hydrocarbons in organs and tissues. In some samples paraffins with a long hydrocarbon chain (C_{11}-C_{12}) were revealed that testified to new oil pollution. Knowing the migration routes of fish we may judge to some extent the time and area of pollution.

Thus, the Soviet programme on the use of oil-oxidizing micro-organisms for the indication of oil pollution, adopted in 1975, is being successfully realized. Nowadays its scientific aspects have been further promoted due to the expansion of the work on its biological aspects. This will give us the opportunity to implement more completely the biomonitoring system in the Mediterranean sea.

The results of these investigations may be used in other fields of science. Namely they may be applied to the biogeochemistry of hydrocarbons of autochthonous and allochthonous origin as well as to the medical aspects of petroleum transfert through the food-chain.

Pollution by petroleum hydrocarbons along Alexandria coast

by

S.D. WAHBY

Institute of Oceanography and Fisheries, Alexandria (Egypt)

Abstract

Monitoring of petroleum hydrocarbons along the Alexandria coast consists, at the present time, of studying the rate of tar accummulation on beaches. Floating tar balls are collected from the surface waters as frequently as possible.

The rate of tar accumulation on beaches ranged between a maximum of 380 gm/m^2/15 days and a minimum of 3.5.gm/m^2/15 days. Maximum rate of tar accumulation occured in winter and the minimum in autumn. The accumulation of tar proved to be correlated with wind duration and strenght. A comparison between the rate of tar accumulation on Alexandria beaches, and that on the beaches of adjacent countries is given.

Floating tar balls ranged between a maximum of 1.06 mg/m^3 and a minimum of 0.05 mg/m^3 of sea water.

*
* *

Introduction

In view of the threat to coastal regions from pollution by petroleum hydrocarbons, the beaches and coastal water surrounding Alexandria were chosen as the most critical area to be monitored.

The shoreline of Alexandria exhibits features typical of a youthful shoreline. The shoreline between Mex and Maamoura extends more or less in a straight line, with slight undulations forming small embayments. Two of these embayments were artificially transferred into the eastern harbour, and the werstern harbour which is the main commercial harbour (Fig. 1).

At Mex the shoreline is rocky near to the eastern harbour area : it is bordered by El Silsila headland to the east, and by the eastern side of the former islet of Pharos to the north west. It is a relatively shallow protected semicircular basin having a maximum depth of 14 meters. It has two outlets to the sea separated by an artificially constructed break-water.

The shoreline of the remaining area of investigation is rocky in most places with narrow sand beaches in the embayments and relatively wider beaches at the eastern and weastern parts of Alexandria. These beaches have made Alexandria the main summer resort of Egypt.

Centres of maritime activities connected with the disposal of oil residues on Alexandria coast.

1. The passage of tankers through the Suez Canal is a major source of oil pollution along the Alexandria coast.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 93-97, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

In 1977, 1537 tankers crossed the Suez Canal from the Mediterranean to the Red Sea, of which only 350 were loaded. In the opposit direction, i.e. from the Red Sea to the Mediterranean, 1083 tankers crossed the Suez Canal of which 916 were loaded.

2. The "Sumed" pipeline system, starts with a receiving terminal at Ain Sokhna on the Gulf of Suez, extending inland for 320 km and ends with a loading terminal at Sidi Kreir on the Mediterranean coast 27 km west of Alexandria. The pipeline capacity is 80 MTA (million tons per year). Planned expansion will provide 117 MTA.

3. The werstern harbour of Alexandria, being the main commercial harbour, is a centre of marine transport. The loading and unloading of ships may cause accidental oil pollution.

4. Alamein oil field, to the west of Alexandria with an oil product capacity of 750,000 tons per year.

Hydrography of the area

The hydrography of the Mediterranean in front of the Nile Delta was studied by HASSAN (1969). Coastal waters are cooler in autumn and winter and warmer in summer and spring than the offshore waters. This can be attributed to the continental influence due to the presence of the shallow and road continental shelf and embayment characterizing the Egyptian Delta.

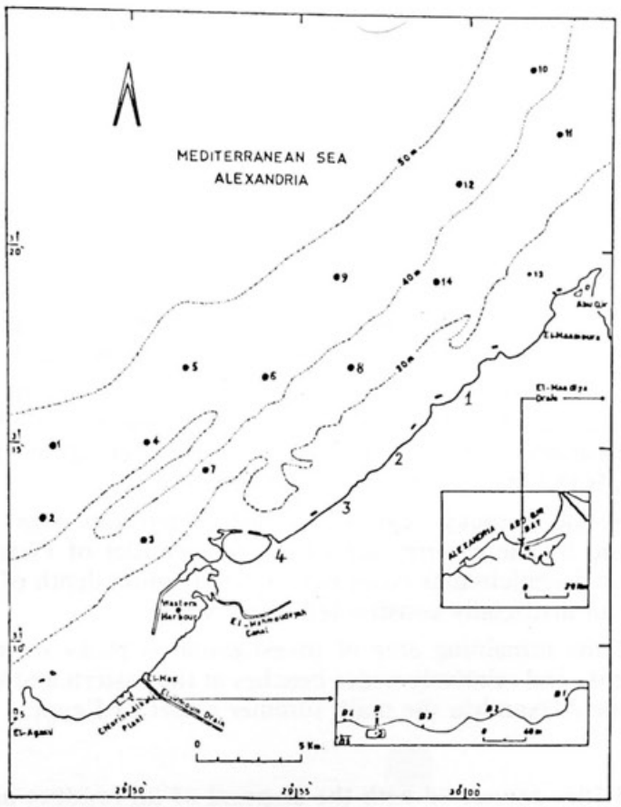


Figure 1. Area of study and location of samples

Some current measurements were recorded in the Mediterranean from October 1959-October 1960 (GORGY 1966). These measurements were taken at a depth of 4 meters using an Ekman currentmeter. According to GORGY the most rapid current has been recorded infront of the Rosetta and Damietta branches of the Nile. Off the mouth of the Rosetta, the current is clearly directed northward with a sheed

of 6 knots. Outwards this current is directed towards the east where it is more or less incorporated with the general offshore sea current.

The following table gives the average salinity and temperature value of Alexandria coastal waters for the years 1976 and 1977.

Table (1) — Average salinity and temperature along the Alexandria coast.

		January	March	May	July	Septemb.	November
Salinity	Nearshore	38.067	38.56	38.60	37.71	39.17	37.63
	Offshore	38.511	38.57	38.57	37.74	39.47	37.83
Temp.	Nearshore	17.8	16.0	20.6	26.3	27.5	19.0
	Offshore	17.2	16.0	20.2	26.0	27.5	19.2

Wind direction and strength

In January and February the prevailing wind is mainly South Westerly. In April, May, June, July, August and September the wind is north west. In October and November it is north easterly and it becomes south westerly in december.

The following table gives the duration in hours of winds exceeding 22 knots in speed.

Table (1) — Hours of winds exceeding a speed of 22 knots in Alexandria - average figures of 10 years

Month	hrs	Month	hrs
January	16	July	—
February	45	August	—
March	25	September	—
April	7	October	1
May	—	November	1
June	—	December	6

Alexandria has about 3 million inhabitants. In addition it is the preferred city for passing the summer holidays, the number of visitors during summer may reach one million. A monitoring program for assessing pollution by oil is necessary, especially one dealing with tar on beaches as it affects the recreational use of the shoreline.

The IOC/UMO/UNEP pilot project on base line studies and Monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in Marine waters (Med-I) as a part of the co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme, offered an excellent chance to start such a study. which bagan in February 1977.

Method of analysis

The method adopted is based on the : "Manual for Monitoring of oil and Petroleum Hydrocarbons in Marine waters and on Beaches", IOC/UMO/UNEP/Med-MRM/3, Supp.2.1977. Samples were collected every 15 days. Sample analysis was performed by weighing the total amount of tar. If the tar balls were coated, totally or partially with sand, and shell fragments, they were cleaned prior to weighing or dissolved in carbon tetrachloride and evaporated.

Four beaches were selected for the study, representing the different zones of the coastline (Fig. 1). Results of analysis are given in Table (2).

Table (2) — Weight of tar on Alexandria beaches

Month	Station	Av. wt. of tar g/m²/ 15 days	Month	Station	Av. wt. of tar g/m²/ 15 days
April	1	105	October	1	80.0
1977	2	48		2	90.0
	3	225		3	140.0
	4	118		4	110.0
May	1	90	November	1	90.0
	2	60		2	90.0
	3	100		3	160.0
	4	100		4	128.0
June	1	60	December	1	320
	2	33		2	380
	3	37		3	115
	4	33		4	200
July	1	66	January	1	290
	2	40		2	300
	3	40		3	100
	4	20		4	160
August	1	40	February	1	360
	2	22		2	380
	3	26		3	310
	4	21		4	340
September	1	21.7	March	1	230
	2	41.5		2	200
	3	3.5		3	170
	4	17		4	210
			April	1	135
				2	100
				3	190
				4	215

Table 3, gives the values for all the stations.

Month	Apr. 1977	May	June	July	August	Sept.	October
Wt. of tar	124	87.5	41	41	27	21	105
Month	Nov.	Dec.	Jan. 78	February	March	April	
Wt. of tar	117	254	212	347	202	160	

Wind force was found to have a great effect on tar accumulation on beaches.

The amount of tar on Alexandria beaches may be similar to those of Malta varying between 0.5 gm/m² in 1977, but they are significantly smaller than those found on the shores of Israël, where the mean amount of tar was 3625 gm/m of shore.

Floating tar balls

Collection of floating tar balls started in May 1977, and is being done as frequently as possible. An ordinary phytoplankton net 200 (mesh) is used for collection. Tar balls are collected by hand, if sticky the net is washed with CCL_4, the washing evaporated and weighed, results are given in Table (4).

Table (4) — Wt of floating tar balls along Alexandria coastal waters.

Month	Area	wt of floating tar balls mg/m³
May 1977	Mex	0.3 — 0.2
July	Mex	1.06
August	West	0.07 — 0.15
November	West	0.08 — 0.05

It is observed that samples collected at Mex area - to the east of the main sources of pollution-are higher in tar content, perhaps this is due to the general easterly current regime in the southern Mediterranean.

References

GORGY, S. 1966. — Les pêcheries et la marine dans le secteur Méditerrannée de la R.A.U. *Thèses Université de Paris.*

HASSAN, H.M. 1969. — The hydrography of the Mediterranean waters along the Egyptian coast. *M. Sc. Thesis, Alexandria University.*

Monitoring of Dissolved and Dispersed Petroleum Hydrocarbons in Rijeka Bay

by

M. AHEL and M. PICER

Center for Marine Research, "Rudjer Bosković" Institute, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)

Abstract

Monitoring of the dissolved and dispersed petroleum hydrocarbons in Rijeka Bay was conducted over a three year period. In order to reach a real insight into the Rijeka Bay water body pollution, various methods and techniques were employed : IR spectrophotometry, fluorometry, gas chromatography, and mass spectrometry. Interpretation of the results was made not with the sole purpose of explaining the petroleum distribution but also with intent to better understand the movements of the water masses and in an attempt to trace the dilution effect after the original petroleum contamination.

*
* *

Introduction

Rijeka Bay seems to be a very good model for the estimation of ecological danger imposed by higher oil input in a restricted region. On the nearby coasts are located industrial installations, a refinery, and the town of Rijeka with its great harbour, as well as important touristics sites. It is estimated that the inflow of oils into Rijeka Bay amounts to more than 50 per cent of the total oil input into the eastern coastal waters of the Adriatic Sea (1).

Methods, results and discussion

IR spectrophotometric determination

The IR spectrophotometric method was used in the analyses of samples from the locations closest to the main pollution sources in Bakar Bay. The results show a high input of organic materials from coastal installations indicating several sources of pollution (refinery, domestic wastes, transport). However, we stress that the concentrations varying from 0.1 - 10 mg/l do not signify the concentrations of oil in sea-water ; a more precise interpretation would be CCl_4 extractable materials (2).

Fluorometric analysis

In the initial investigations the n-hexane extractable fluorescence matter was accepted as an indicator of oil pollution in Rijeka Bay. Results obtained by this technique fall predominantly in the concentration range between 1 - 10 µg/l. Several higher results suggest a possible presence of natural or other non-petroleum materials. After the initiation of the Pilot project Med 1 petroleum hydrocarbons were

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 99-101, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

monitored by the technique recommended by UNEP. The only deviation from the recommended procedure was the cleaning of the extracts by partially de-activated alumina instead of by silica gel. Results of the measurements are presented in Table 1. Some extracts had the emission maximum characteristic for diesel oil and crude oil, but others had this maximum above 410 nm, suggesting a presence of natural fluorescing materials or non-petroleum fluorescing materials derived from the coast. These data suggest that real caution is needed in the evaluation of the results obtained by non-specific methods in monitoring studies. Mean values distribution for petroleum hydrocarbons is presented in Fig. 1. It is apparent that the clean water inflow arrives from the south-eastern part of the bay, between the islands of Krk and Cres. The main pollution sources are located on the northern coast of the bay. The current which flows

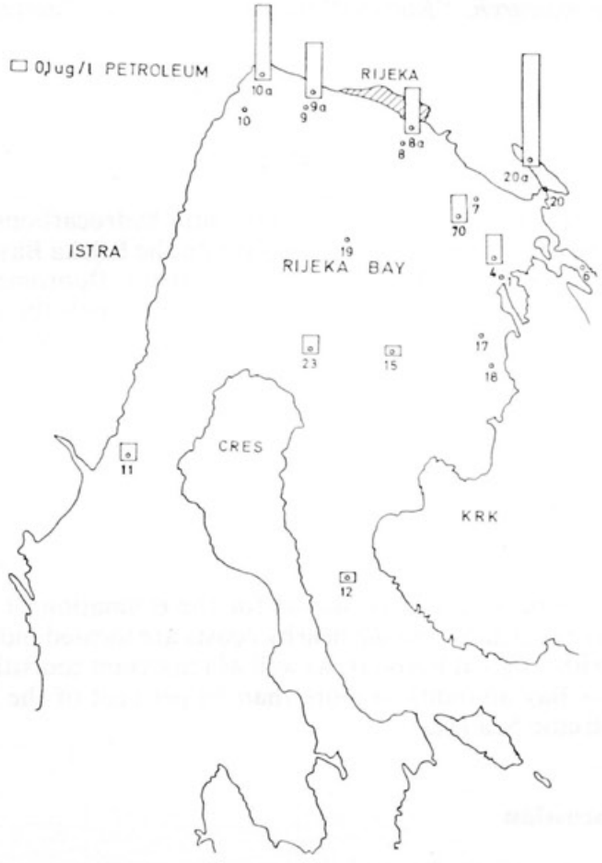


Fig. 1. — Concentrations of petroleum hydrocarbons presented graphically as geometrical means for some characteristic locations in Rijeka bay.

out from Rijeka Bay has greater concentrations of pollutants than the inflow current. However, knowing the quantity of oil pollutants entering the bay, a strong dilution effect is occurring. These results obtained by tracing the pollutants are in very close agreement with the results obtained by hydrographical measurements (3).

Gas chromatography and mass spectrometry

Gas chromatographic analysis of the liphatic fraction gave the concentrations for the Rijeka Bay water body mainly below O.1 /µg/l. In certain polluted samples the presence of n-alkanes derived from the petroleum was confirmed by GC-MS analysis.

The concentrations of dissolved and dispersed petroleum hydrocarbons in Rijeka Bay are not as high as expected considering the high input of oil and its derivatives into this area. The major part of the bay is relatively free from petroleum contamination but some areas near urban and industrial zones show

the permanent, strong polluting influence of coastal installations. At this moment the autopurification capacity of the bay seems to be strong enough to maintain the natural ecological balance in most of its waters.

Table 1.

Concentrations of petroleum hydrocarbons expressed as geometrical means for stations monitored in Rijeka bay

Station	Fluorometric determination		IR-spectrophotometric determination	
	X_G	(μg/l) δ G	X_G (mg/l)	δ G
1	0.7	3.0	0.2	2.8
4	0.3	3.1	0.2	3.1
6	0.3	2.7	0.3	3.8
7	0.2	3.3	0.1	2.9
7a	0.3	1.9	< 0.1	0
8	0.5	4.2	0.1	1.8
8a	0.5	2.0	0.1	2.0
9	0.8	2.8	0.1	3.1
9a	0.6	4.7	0.2	4.0
10	0.5	1.8	0.1	3.3
10a	0.8	2.0	0.1	2.6
11	0.2	3.1	0.2	4.2
12	0.1	1.7	0.1	2.6
15	0.1	2.9	0.1	2.4
17	0.4	2.3	0.3	4.0
18	0.4	1.6	0.2	4.6
19	0.2	2.6	0.5	4.9
20	0.9	3.5	< 0.1	2.4
20a	1.2	3.3	0.1	0
23	0.2	2.7	0.2	3.5

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Self-management Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia for financial support.

This work has been carried out as part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Co-ordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

References

(1) PICER (M.), 1977. — Contamination of sea by oil and its derivatives. *Pomorski zbornik,* **15,** pp. 437-470 n*(in croatian).*

(2) PICER (M.), AHEL (M.), BAKIC (D.) & PICER (N.). — Investigations on the pollution of Bakar bay by mineral oils and phenols. Submitted for publication in *Est. Coast. Mar. Sci.*

(3) JEFTIĆ (LJ.), 1977. — Program on the investigation of ecological situation in Rijeka bay. *Preliminary report (in Croatian).*

Source identification of tar balls from the Western Mediterranean

by

Joan ALBAIGES*, Jaume BORBON* and Joaquin ROS**

* *Instituto de Quimica Organica (C.S.I.C.) Jorge Girona Salgado. Barcelona (Spain)*
** *Laboratorio Oceanográfico del Marc Menor S. Pedro del Pinatar (Murcia) (Spain)*

Abstract

The paper describes and analytical method for the determination of the origin of pelagic tar balls and its application to samples collected between the spanish and italian coasts during the cruise CONMEDOC II (July, 1977).

The method firstly involves the determination of the S, Ni and V content of the samples as well as the high resolution GC profiles. With this information a general assessment of the type of pollutants and, sometimes, the area from where they come can be established.

The precise identification of the samples source is ultimately achieved by fingerprinting specific series of hydrocarbons, such as C_{20}- C_{40} acyclic isoprenoids and C_{27}+ steranes and triterpanes, by computerized gas chromatographymass spectrometry. In this respect, the need for a reference library of petroleum products is stressed.

*
* *

Introduction

The occurrence of petroleum residues in the form of tar balls or tar lumps on the sea surface is well documented. The first observations were reported in the late 1950's (DAVID, 1954 ; DENNIS, 1959), but quantitative collection did not began until 1969 (HORN *et al.*, 1970). Since then, information on the distribution of floating tar in different oceanic regions has been obtained by several cruises (MORRIS, 1971 ; MORRIS & BUTLER, 1973 ; MORRIS & CULKIN, 1974 ; JEFFREY *et al.*, 1974 ; McGOWAN *et al.*, 1974 ; SHERMAN *et al.*, 1974 ; WONG *et al.*, 1974, 1976 ; SLEETER *et al.*, 1974, 1976 ; MORRIS *et al.*, 1975 ; SMITH, 1976) and has recently been reviewed (MALINS, 1977).

Generally, concentrations of tar balls along the tanker routes, have been increasingly observed, suggesting that the main contributing factor to their presence on the oceans is the transport of marine oil. In addition, the graoo compositional characteristics of these tar residues are in accordance with that assumption. In fact, the majority of tar balls include high levels of n-paraffin hydrocarbons, which either exhibit a single maximum in the GC profile, typical of wethered crude oils or a bimodal distribution, characteristic of waxy crude oil sludges.

However, it is apparent that these products come not only from tanker operations. Other possible sources are natural crude oil seepages, offshore exploration and exploitation activities, loading and unloading terminals (ports, pipelines, refineries), etc..., although up to now little attention has been devoted to ascertain their specific origin ; and it is particulary important that this should be carried out in the survey of areas where such types of discharges are expected.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 103-109, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

This paper describes an analytical method for the source identication of tar residues applied to the characterization of tar ball samples that were collected in July 1977, in the Western Mediterranean, during cruise CONMEDOC II between Cartagena (Spain) and Ostia (Italy) (Figure 1) (FARAGO & ROS, 1978).

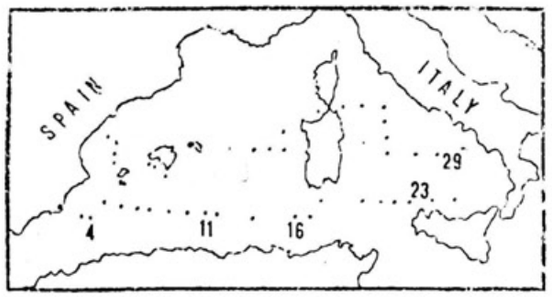


Figure 1.- CONMEDOC II cruise

Materials and methods

Forty-two tar ball samples were collected with a conventional neuston net (DAVID, 1965) during the cruise and stored at -4°C until analysis. Sampling stations and quantitative results are given elsewhere (FARACO & ROS, 1978).

Extraneous materials were eliminated from the tars by filtration with toluene ; they have never accounted for more than 10% of the weight sample.

Total sulfur content was determined by combustion (ASTM D-129 ; Bomb Method), and nickel and vanadium content by flameless atomic absorption spectrometry (Perkin-Elmer model 400, equipped with a graphite furnace HG-74).

Usually, the samples underwent gas chromatography after desasphaltening stet with n-pentane and, when necessary, the saturated fraction was isolated from the soluble fraction (maltenes) by conventional silica-gel adsorption chromatography with an adsorbent-sample ratio of 20 (eluting solvent ; n-pentane). Branched and cyclic alkanes were recovered after 6 hours of refluxing the saturates in *iso*-octane with activated 5 Å molecular sieves (30 fold excess). By these procedures the asphaltene, saturated hydrocarbon and n-paraffin contents of the samples were obtained.

Gas chromatography was performed in a Perkin-Elmer 990 apparatus, fitted either with 9 ft x 1/8'' packed columns (1% Dexsil 300 on Gas-Chrom Q 100-120) or with 200 ft x 0,02'' capillary columns (OV-101 or Apiezon L), with temperature programming of 150-310°C and 120-280°C, respectively, at 6°C/min.

Mass-fragmentographic analyses were carried out with the branched and cyclic fraction by a LKB 9000 S/PDP 11 E 10 computerized GC-MS system. The jet separator was maintained at 290°C and spectra were recorded and disk stored at 4 second intervals.

Results and discussion

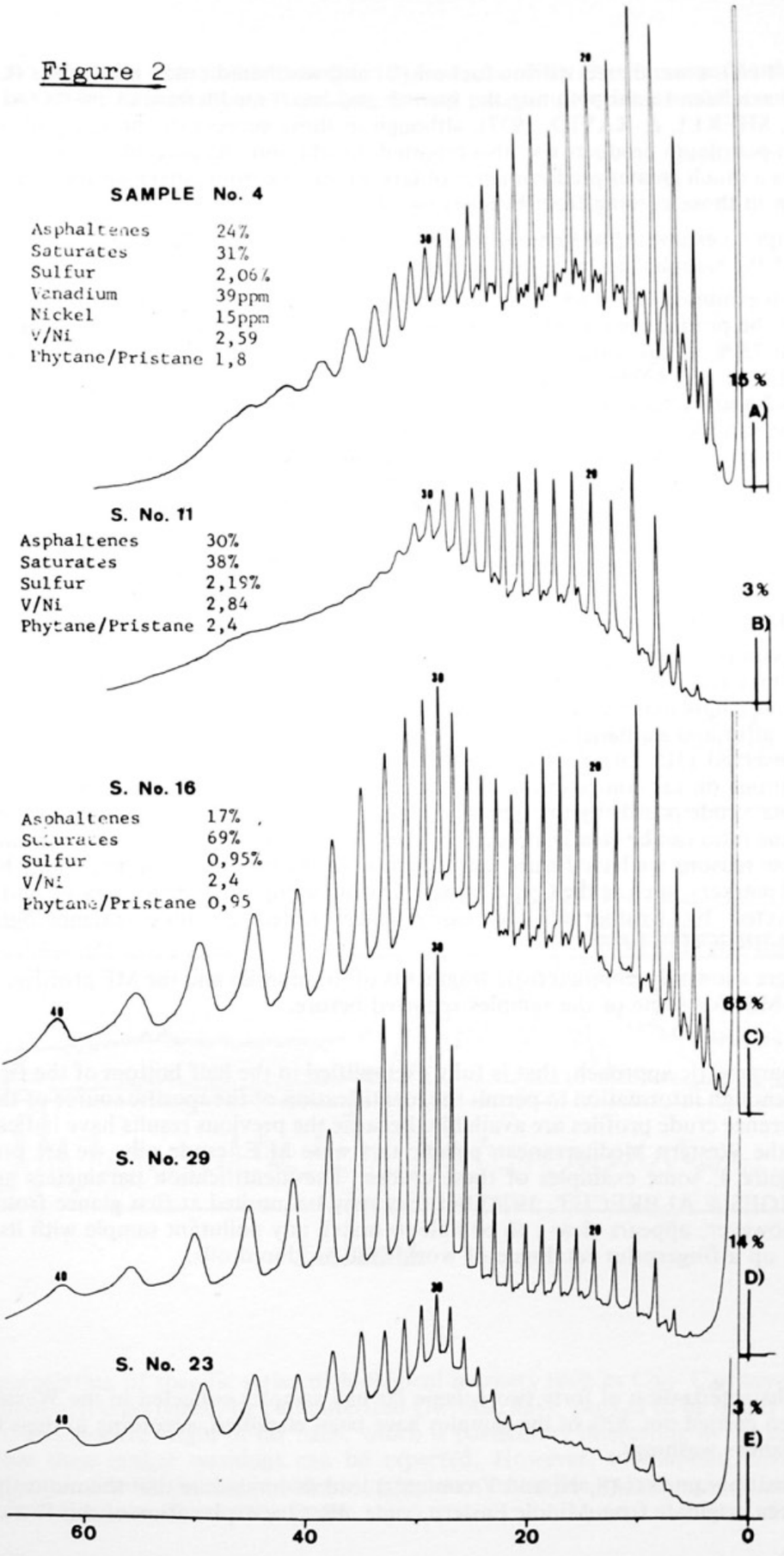
It is well known that tar balls consist primarily of petroleum-based materials, which have been modified in varying degrees by physical, chemical and biological weathering processes in the marine environment. Actually, evaporation and biodegradation are the most important mid-term processes involved (KOONS & MONAGHAN, 1973).

From the gas chromatographic analysis of the 42 collected samples it appears that most of them had been subjected to advenced degradation. Thus, in 75% of the chromatographic profiles the C_{13}- C_{14} n-paraffins were present, meaning that the samples have been exposed to evaporation at sea for no more than two weeks, approximately (KREIDER, 1971). In the remaining samples n-C_{15} was always present.

Furthermore, they show, with only one exception (see figure 2E), large n-paraffin peaks up to C_{40}, with no evidence of biological degradation. It is interesting to note, in this respect, that no appreciable differences have been observed between the profiles displayed by the inner and outer parts of the balls.

Figure 2 illustrates typical configurations of the classes of analyzed samples. According to several authors (BRUNNOCK *et al.*, 1968 ; RAMSDALE & WILKINSON, 1968) these GC profiles belong to a

Figure 2


SAMPLE No. 4
Asphaltenes 24%
Saturates 31%
Sulfur 2,06%
Vanadium 39ppm
Nickel 15ppm
V/Ni 2,59
Phytane/Pristane 1,8
15 %
A)
S. No. 11
Asphaltenes 30%
Saturates 38%
Sulfur 2,19%
V/Ni 2,84
Phytane/Pristane 2,4
3%
B)
S. No. 16
Asphaltenes 17%
Saturates 69%
Sulfur 0,95%
V/Ni 2,4
Phytane/Pristane 0,95
65 %
C)
S. No. 29
14 %
D)
S. No. 23
3 %
E)
60
40
20
0

weathered crude oil (A), a weathered marine fuel-oil (B) and weathered crude oil sludges (C-E). Similar types of products have been found polluting the spanish and Israel mediterranean coasts (ALBAIGES & CUBERES, 1975 ; SHEKEL & RAVID, 1977), although in these surveys the presence of other tar-like petroleum and non-petroleum products was also reported. In addition, the percent occurence of each type (see figure 2) shows a much greater predominance of tars originating from tanker washings in the open sea samples (82%) than in those coming from beaches (40-50%).

In an attempt to establish the general sources of the tar balls, we have carried out the chemical characterization of the samples, as indicated in figure 2.

86% of them exhibited sulfur contents between 1-2%, with lower values for the oil sludges, which, in turn, have been the products with higher paraffinic contents ($>30\%$). The asphaltene contents fall between 17-27% in 73 % of the samples, with extreme values of 11 and 55%. Similar results have been found by JEFFREY *et al.* (1974) in samples collected in the Sargasso sea. Finally, vanadium/nickel ratios fall between 2 and 3 (mean value 2,49), with extreme values of 1,84 and 4,15. These results, which are independent of sample size, seem to indicate that the majority of the pelagic tare formed in the Western Mediterranean did not originate from Venezuelan or North African (N.A.) crudes, but from Middle Eastern (M.E.), with a clear predominance of the Oman Iran, Irak, etc... types over those from Kuwait and Saudi Arabia (BRUNNOCK *et al.*, 1968 ; ALBAIGES *et al., 1976).*

The phytane/pristane ratio has been calculated from the high resolution gas chromatograms containing the C_{13}- C_{14} n-paraffins. Ratios slightly higher than one, with a mean value of 1,38, were observed, characteristic of referred to M.E. crude oils. N.A. crudes (Algeria and Lybia) generally exhibit ratios lower than unit whilst Venezuelan oils are discarded by their high V and Ni contents.

From these compositional parameters alone, however, it is difficult to ascertain the specific origin of such weathered materials. The variation between crudes and their variable resistance to sea weathering processes are not enough, in many cases, to provide the unequivocal identification of the pollutant. Large differences in the sulfur and asphaltene contents between pelagic, abyssal and beach tars from the same area have been observed (JEFFREY *et al.*, 1974), which make evident the definite influence of environmental conditions on tar composition. From chromatograms of figure 2 the masking effect promoted in the original crude profile by the typical sludge n-paraffin peaks is apparent. At the same time, the phytane/pristane ratio can be clearly affected by selective evaporation of the most volatile compound (pristane). For these reasons we have turned our attention to the more specific and stable hydrocarbon series of biological markers, such as the C_{20}- C_{40} acyclic isoprenoids and C_{27} + steranes and triterpanes, which are unaffected by weathering and easily fingerprinted by mass-fragmentography (MF) (ALBAIGES & ALBRECHT, 1978).

In figure 3 are shown the characteristic fragments of those series and the MF profiles, obtained by computerized GC-MS, for some of the samples reported before.

This multiparametric approach, that is fully exemplified in the half bottom of the figure (sample No. 16), provides enough information to permit the identification of the specific source of the pollutant, providing that reference crude profiles are available. Because the previous results have indicated that the main sources for the Western Mediterranean pelagic tars were M.E. crude oils, we are presenting for comparison, in figure 4, some examples of these crudes. The identification parameters are discussed elsewhere (ALBAIGES & ALBRECHT, 1978) but they may be intuited at first glance from the figure. One conclusion, however, appears clear : to be able to match any pollutant sample with its source it is necessary to build up a fingerprint catalogue of worldwide produced oils.

Conclusions

Chemical characterization of forty two pelagic tar ball samples collected in the Western Mediterranean sea has been carried out. 82% of the samples have been classified, according to their GC profiles, as discharged oil tanker washings.

Compositional parameters (S, Ni and V contents) lead us to assume that the majority of pelagic tars found in the area originate from Middle Eastern crude oils. One explanation of this fact could be the

relatively low European consumption of other crudes : the difficulty for some North African crudes to form oils patches because of their low asphaltene and paraffin contents should also be noted.

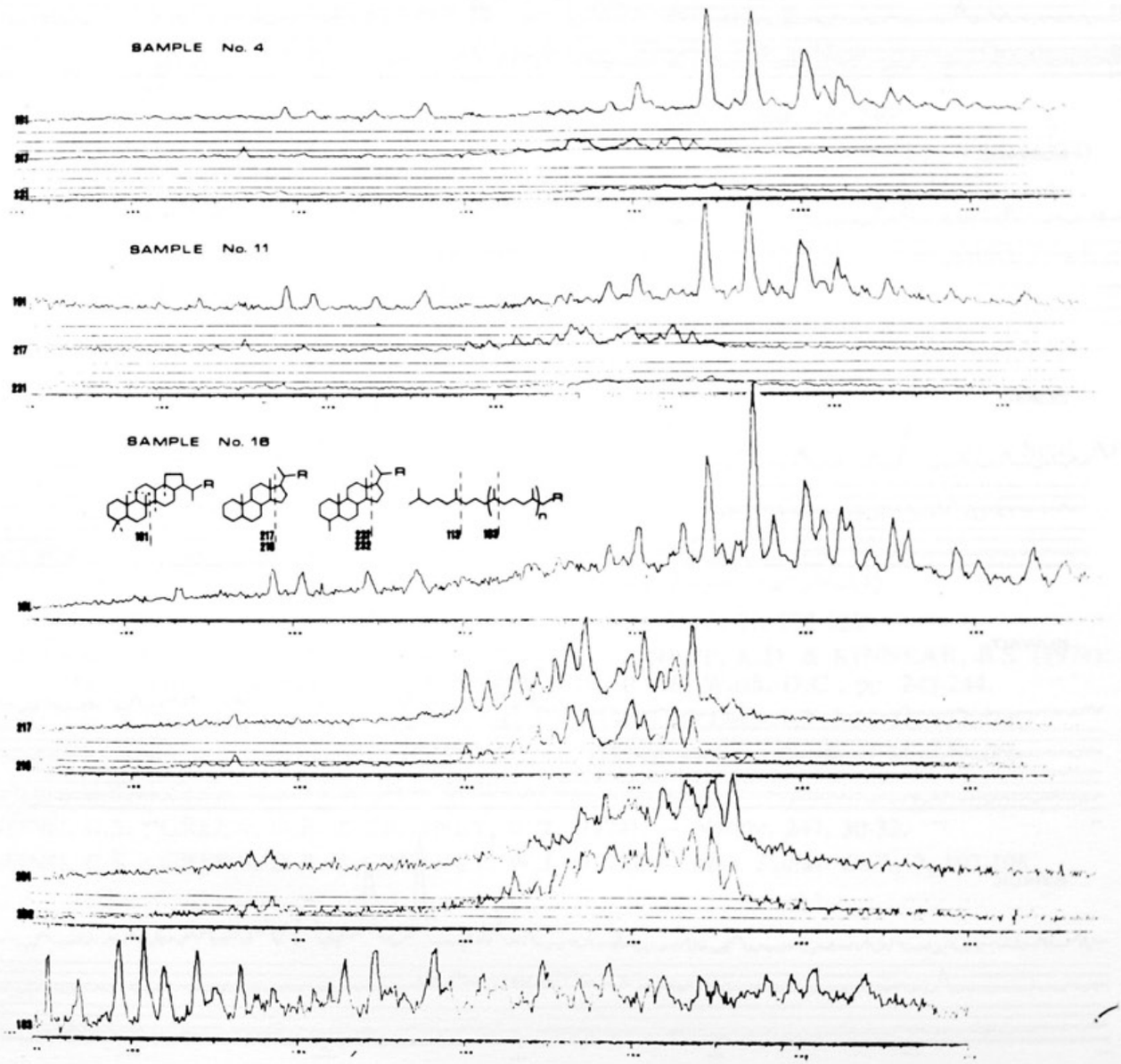


Figure 3

Fingerprinting of specific series of biological markers such as C_{20}- C_{40} acyclic isoprenoids and C_{27} + steranes and triterpanes, by computerized GC-MS, have proved to be highly useful for the identification of the specific origin of tar balls, which is particulary interesting in the survey of area where sources other than tanker washings can be expected. However, to pinpoint environmental tar ball sources, a general effort is needed in order to complete a catalogue, including such information for many crude and fuel oils from all over the world.

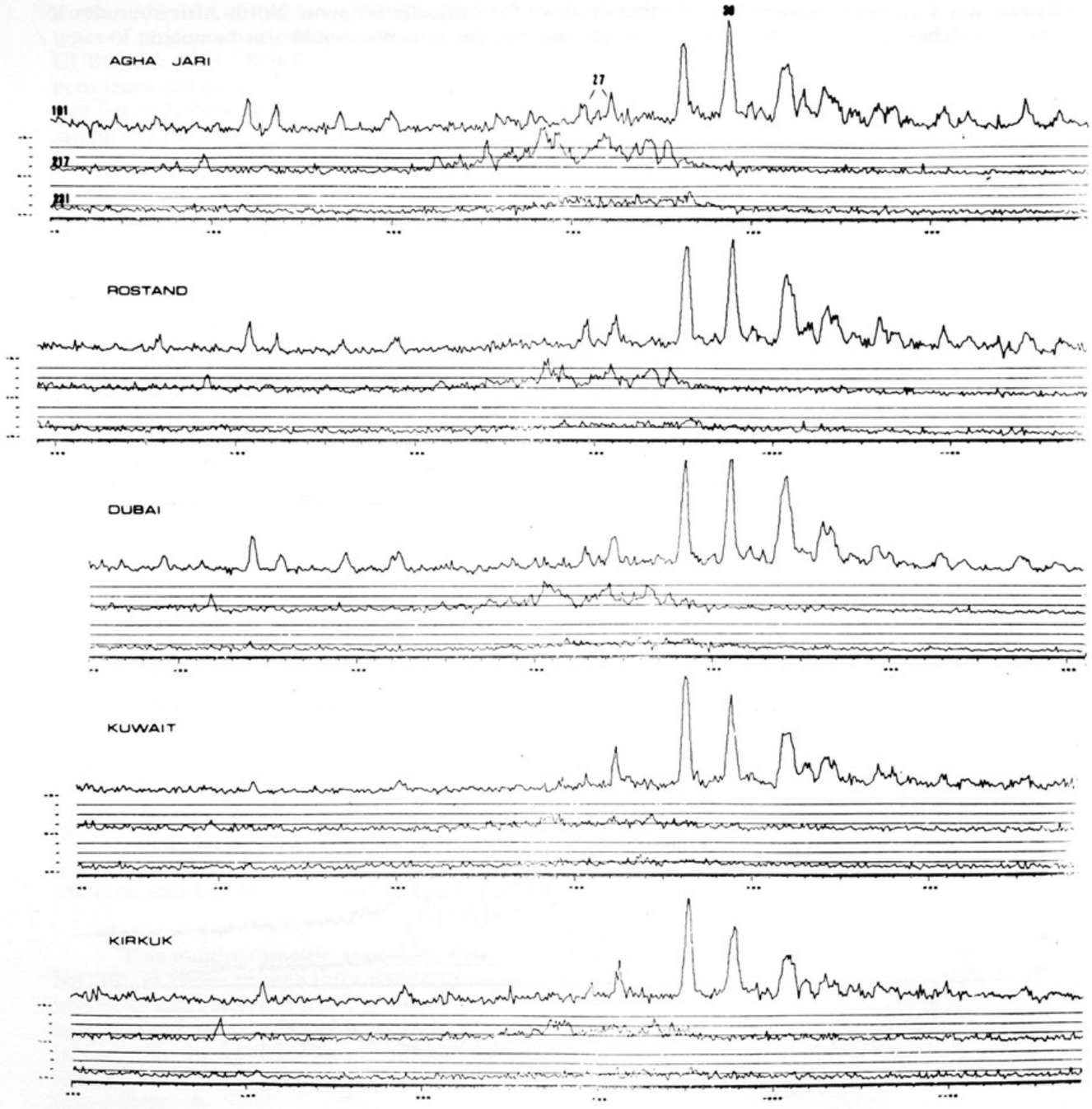


Figure 4

References

ALBAIGES, K. & CUBERES, M.R., (1975). – I Congreso Iberoamericano del Medio Ambiente, C.E.M.A., Madrid, pp. 937-952.

ALBAIGES, J ; RIVERA, J. ; TORRADAS, J.M. & CUBERES, M.R. (1976). — *Rev. Inst. Français Pétrole,* **31,** 427-450.

ALBAIGES & ALBRECHT, P. (1978) Internat. *J. Environ. Anal. Chem., in press.*

BRUNNOCK, J.V. ; DUCKWORTH, D.F. & STEPHENS, G.G. (1968). — *J. Inst. Petrol.*, **54,** 310-325.

DAVID, P. (1954). — Personal communication quoted in HORN *et al.* (1970).

DAVID, P.M. (1965). — *J. Mar. Biol. Assoc.*, **45,** 313-320.

DENNIS, J.V. (1959). — API Publication No. 4054, Wash. D.C. 81 pp.

FARACO, F. & ROS, J. (1978). — "Pollution par le pétrole des eaux de la Méditerrannée Occidentale". *This meeting.*

HORN, M.H. ; TEAL, J.M. & BACKUS, R.H. (1970). — *Science,* **168,** 245-246.

JEFFREY, L.M. ; PEQUEGNAT, W.E. ; KENNEDY, E.A. ; VOS, A. & JAMES, B.M. (1974). — Marine Pollution Monitoring (Petroleum), NBS SP 409, Wash, D.C., pp. 233-235.

KOONS, C.B. & MONAGHAN, P.H. (1973). – Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc., 23, 170.

KREIDER, R.E. (1971). — Proc. Joint Conf. Prevention Oil Spills, API, Wash. D.C. pp 119-124.

MALINS, D.C. (1977). — *Effects of petroleum on Arctic and Subarctic Marine Environments and Organisms,* Academic Press, N.Y., vol. 1.

McGOWAN, W.E. ; SANER, W.A. & HUFFORD, G.L. (1974). — Marine Pollution Monitoring Petroleum), NBS SP 409, Wash. D.C., pp. 83-84.

MORRIS, B.F. (1971). – *Science,* **173,** 430-432.

MORRIS, B.F. & BUTTER, J.N. (1973). — Proc. Joint Conf. Prevention and Control Oil Spill, API Wash. D.C. pp. 521-529.

MORRIS, B.F. ; BITTER, J.N. & ZSOLNAY, A. (1975). – *Environ. Conservat.* **2,** 275-281.

MORRIS, R.J. & CULKIN, F. (1974). — *Nature,* **250,** 640-642.

RAMSDALE, S.J. & WILKINSON, R.E. (1968). – *J. Inst. Petrol.*, **54,** 326-332.

SHEKELY, V. & RAVID, R. (1877). – *Environ. Sci. & Technol.*, **11,** 502-505.

SHERMAN, K. ; COTTON, J.B. ; DRYFOOS, R.L. ; KNAPP, K.D. & KINNEAR, B.S. (1974). – Marine Pollution Monitoring (Petroleum), NBS SP 409, Wash. D.C., pp. 243-244.

SLEETER, T.D. ; MORRIS, B.F. & BUTTER, J.N. (1974). — *Deep-Sea Res.*, **21,** 773-775.

SLEETER, T.D. ; MORRIS, B.F. & BUTTER, J.N. (1976). — *Deep-Sea Res.*, **23,** 467-474.

SMITH, G.B. (1976). – *Mar. Pollut. Bull.*, **7,** 70-72.

WONG, C.S. ; GREEN, D.R. & CRETNEY, W.J. (1974). — *Nature,* **247,** 30-32.

WONG, C.S. ; GREEN, D.R. & CRETNEY, W.J. (1976). — *Mar. Pollut. Bull.*, **7,** 102-106.

Pollution par les hydrocarbures des eaux superficielles de la Méditerranée Occidentale – Première partie : boules de goudron –

par

Joaquin ROS et Francisco FARACO

Instituto Espanol de Oceanografia, Laboratorio del Mar Menor, S. Pedro del Pinatar (Espagne)

Abstract

The results of three cruises of the R/V *Cornide de Saavedra* in 1975. 1976 and 1977, in Western Mediterranean sea are presented. Pelagic tar is collected by towing a neuston net. A total of 143 tows were made during the cruises. More than 97% of the tows contained tar. Concentrations of tar ranged from 0.04ng/m^2 to 77.7 mg/m^2, the average concentration in Alboran sea is 0.6 mg/m^2, in North Part of the Western basin is 5.4 mg/m^2, in the South Part 3.9 and mg/m^2, and in Tyrrhenian sea 0.9 mg/m^2.

*
* *

Introduction

Dans le cadre du Projet Pilote de l'IGOSS sur la Surveillance de la Pollution Marine (COI-OMM) et suivant le Plan Opérationnel mis au point par le Workshop de Gaithesburg en mai 1974, l'Institut Espagnol d'Océanographie a commencé en janvier 1975, un programme de recherches sur la pollution de la Méditerranée par les hydrocarbures.

Après l'approbation du Plan d'Action pour la Méditerranée par la Réunion Intergouvernementale de Barcelone (28 Janvier - 4 Février 1975) l'Institut Espagnol d'Océanographie a été nommé Centre participant dans « l'Etude et la surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer » MEDPOL I.

Nous avons organisé une première croisière - « CONMEDOC I » - avec le b/o *Cornide de Saavedra* qui a appareillé le 3 juillet 1975 du port de Cadix et a touché successivement les ports de Palma de Mallorca, Tunis, Monaco, Valencia et a fini la croisière le 31 juillet à Cartagena.

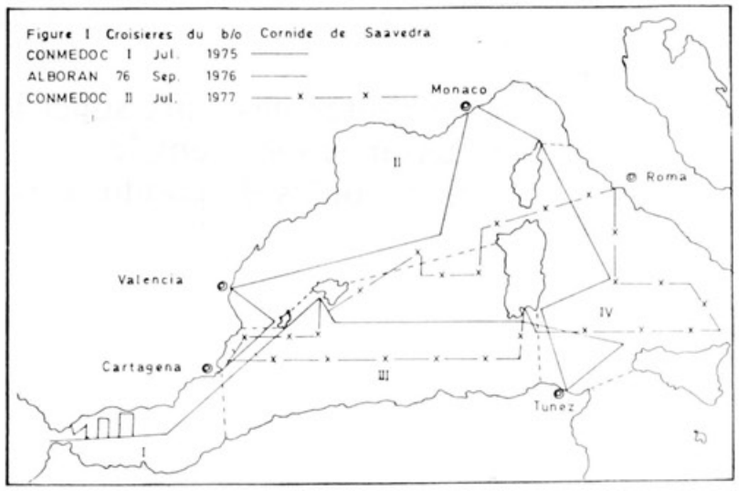
Le Gouvernement espagnol a offert au PNUMA la possibilité d'inviter des chercheurs des pays arabes riverains à participer à cette croisière. C'est ainsi que M. DURGHAM de Libye et M. BOURANI de Tunisie ont embarqué à Tunis.

Le 5 septembre 1976, le *Cornide de Saavedra* a appareillé du port de Malaga pour une croisière d'Océanographie physique en mer d'Alboran, nous avons profté de l'occasion offerte pour étudier la pollution par le pétrole de cette région.

Le 1er juillet 1977, le *Cornide de Saavedra* a appareillé du port de Cartagena pour répéter approximativement la croisière de 1975, nous avons touché successivement les ports de Palma de Mallorca, Cagliari, Civittavechia, Palma de Mallorca et la croisière s'est terminée le 30 juillet à Cartagena (CONMEDOC I).

Nous avons invité le Laboratoire International de Radioactivité Marine à participer à cette croisière. Les itinéraires des trois croisières sont tracés sur la carte de la figure I.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 111-115, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).



Méthodes

Les échantillons ont été prélevés suivant la méthode décrite dans la NBS *(Special Publi.* n° 49), en trainant par le côté babord un filet à neuston de 250 mm. monté sur un patin de bois. DAVID P.M. (1965). L'ouverture du filet est de 30 cm. de largeur et 20 de hauteur. Le patin est traîné sur 1 mille à une vitesse de 3-4 nœuds, la surface de mer balayée se trouve être ainsi de 500 m^2. Les échantillons sont conservés en flacons de verre en ajoutant 5 cc. de formol dilué.

Ils sont triés manuellement et les boules de goudron sont séchées à l'air et pesées. La limite de détection est approximativement de 0.01 mg/m^2.

Résultats

Nous avons prélevé un total de 143 échantillons au cours des croisières CONMEDOC I - 68, Alborán 76 - 23 et CONMEDOC II - 52.

Le tableau I présente les concentrations moyennes de boules de goudron par unité de surface et nous avons groupé les résultats par zones, en fonction du découpage prévu par le « Rapport préliminaire sur l'état de la pollution de la Méditerranée » UNEP/IG. 11/INF. 4/1977.

Les écarts type, pour chaque zone, sont très élevés et toujours supérieurs à la moyenne arithmétique ; ceci est la conséquence de la variabilité des résultats et indique le caractère erratique de la distribution.

Nous avons groupé les valeurs des concentrations suivant les catégories utilisées par WONG *et al.*, (1976) avec les résultats suivants :

– 13,3% des échantillons ont moins de 0.1 mg/m^2 de goudron et sont considérés comme d'une pollution à l'état de traces.

- 49.6% ont une concentration comprise entre 0.1 et 1 mg/m^2 et sont classifiés par WONG *et al.*, comme d'une pollution moyenne.

-25.2% ont une concentration comprise entre 1 et 5 mg/m^2 indiquant une haute pollution.

- 11.9% ont plus de 5 mg/m^2 ce qui indique une très haute pollution par le pétrole.

Discussion des résultats

Le tableau II, présente les concentrations de boules de goudron dans les eaux superficielles de Méditerranée et d'autres mers.

Suivant les observations faites par BUTLER *et al.*, 1973, MORRIS *et al.*, 1975 et LEVY E.M. 1975, nous avons representé dans la figure II le diagramme de la distribution de fréquences des logarithmes des résultats des trois croisières.

Le caractère erratique de la distribution de la quantité de boules de goudron par unité de surface est mis clairement en évidence par les résultats.

Dans ces conditions, il nous a été impossible de comparer les résultats de l'année 1975 avec ceux de l'année 1977, et même les différences entre les moyennes de l'une et l'autre zone ne sont pas statistiquement significatives. Un nombre de données beaucoup plus élevé serait nécessaire.

Tableau I

Concentration des boules de goudron dans les eaux superficielles de la Méditerranée Occidentale

ZONE I	**1976**
N° d'échant.	2.3
Range (mg/m²)	0.04-6.6
m Arith. (mg/m²)	0.56
Ecart type	1.37
m Geomet. (mg/m²)	0.22
Ecart type	2.04

ZONE II	**1975-77**
N° d'échant.	42
Range (mg/m²)	0-77.7
m Arith. (mg/m²)	5.4
Ecart type	11.07
m Géomet. (mg/m²)	1.06
Ecart type	7.45

ZONE III	**1975-77**
N° d'échant.	34
Range (mg/m²)	0.05-26.8
m Arith. (mg/m²)	3.89
Ecart type	6.96
m Geomet. (mg/m²)	1.18
Ecart type	4.75

ZONE IV	**1975-77**
N° d'échant.	44
Range (mg/m²)	0-10
m Arith. (mg/m²)	0.88
Ecart type	1.84
m Geomet.	0.3
Ecart type	4.70

MEDITERRANEE OCCIDENTALE ZONES (I + II + III + IV)	**1975-76-77**
N° d'échant.	143
Range (mg/m²)	0-77.7
m Arith	2.90
Ecart type	8.31
m Géomet.	0.62
Ecart type	5.34

<0.1 mg/m² - 13.3 %
0.1 - 1 mg/m² - 49.6 %
1 - 1 mg/m² - 25.2 %
>5 mg/m² - 11.9 %

Le diagramme de distribution des fréquences des logarithmes des teneurs nous montre une distribution assez rapprochée de la normale, la moyenne géométrique est pourtant plus représentative de la tendance centrale de la distribution.

En général, les valeurs trouvées sont inférieures à celles données par HORN *et al.*, 1970 et MORRIS *et al.*, 1975, pour les mêmes zones géographiques, pour la zone I (mer d'Alboran) cette différence entre, 9.2 mg/m² trouvée par MORRIS et 0.6 mg/m² trouvés par nous mêmes, peut être expliquée par le fait que la croisière du *Westward* a suivi la côte Maghrebienne, route normalement utilisée par le trafic pétrolier et la croisière du *Cornide de Saavedra* a suivi la côte espagnole libre de ce trafic. La différence pour la zone III entre les données de MORRIS *et al.* 13 mg/m² et ce travail 3.9 mg/m², peut aussi être expliquée par cette même cause, la route du *Westward* étant plus proche de la route pétrolière que la route du *Cornide de Saavedra.*

En revanche, pour la zone II nos valeurs sont supérieures à celles de MORRIS et assez semblables à celles de POLIKARPOV. La route de *Cornide* a suivi une partie de la côte espagnole du Golfe de Valence où le trafic pétrolier est plus intense.

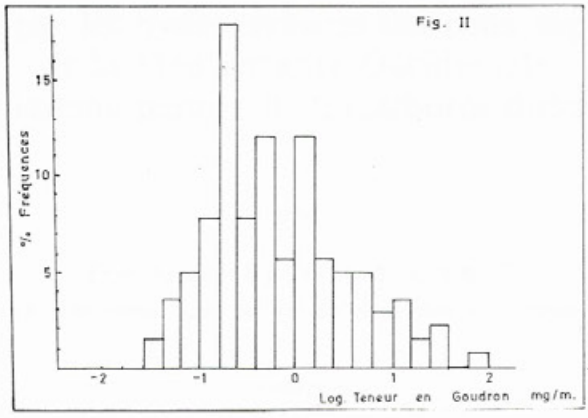
Nous pouvons déduire, comme cela a été déjà fait par différents auteurs, que le trafic pétrolier est la source principale des boules de goudron sur la surface de la Méditerranée.

Tableau II

Quelques donnés sur la concentration de boules de gourdron dans les eaux marines

Zones		Période recherche	N% échant.	Concentration mg/m²	Références
I	Méd.	1969		1-5 (av. 3.3)	Horn *et al.* 1970
		1973	1	0.6	Polikarpov *et al.* 1974
		1974-75	7	0.04-45 (av. 9.2)	Morris *et al.* 1975
		1976	*23*	*0.04-6.6. (av. 0.6)*	*Ce travail.*
II	Méd	1969	3	1-3 (av. 2)	Horn *et al.*, 1970
		1973	5	0.9-7 (av. 4.6)	Polikarpov *et al.* 1974
		1974-75	7	0.1-10 (av. 0.5)	Morris *et al.*, 1975
		1975-77	*42*	*0.77-7 (av. 5.4)*	*Ce travail.*
III	Méd	1969	5	3-10 (av. 6)	Horn *et al.*, 1970)
		1974-75	7	1.4-27.9 (av. 13)	Morris *et al.* 1970
		1975-77	*34*	*0.05-26.8 (av. 3.9)*	*Ce travail.*
IV	Méd.	1969	5	1-10 (av 5)	Horn *et al.*, 1970
		1973	4	2-11 (av. 6)	Polikarpov *et al.*, 1974
		1974-75	6	0.2-14.7 (av. 3)	Morris *et al.*, 1975
		1975-77	*44*	*0-10 (av. 0.9)*	*Ce travail.*
MEDITERRA-NEE OCCIDENTALE		1975 1976 *1977*	*143*	*0-77.7 (av. 2.9)*	*Ce travail*
ATLANTIQUE NORD		1971	205	(av. 0.36)	Levy E.M. 1975
		1972	193	(av. 0.91)	id
		1973	262	(av. 0.82)	id
		1974	214	(av. 0.13)	id
NORWEGIAN COASTAL CURRENT		1975	220	0-12.1 (av. 0.11)	Smith G.B. 1976
PACIFIC					
N.W.			15	0.3-14 (av. 3.8)	Wong *et al.*, 1974
S.W.			18	0-2.9 (av. 0.4)	Wong *et al.*, 1974

La comparaison entre les valeurs obtenues pour la Méditerranée Occidentale et celles obtenues pour d'autres mers nous montre que la Méditerranée, avec une concentration moyenne de boules de goudron de 2.90 mg/m², est plus polluée par les résidus pétroliers que l'Atlantique Nord, mais avec une distribution de fréquences similaire. (HEYERDAHL T. 1976), 87% des pêches de plancton de surface contiennent plus de 0.1 mg/m² de boules de goudron.



Bibliographie

BUTLER, J.N. MORRIS, B.F. & SASS J. (1973), – Pelagic Tar fr From Bermuda and the Sargasso Sea. *Bermuda Biological Station Special Publication* No. 10, St. Georgeés West, Bermuda 343 pp.

DAVID, P.M., (1975). – The neuston net a device for sampling the surface faune of the ocean. *Journal Marine Biological Association U.K.* (1965) **45,** 313-320.

HORN, M.H., TEAL, J.M. & BACKUS, R.H. (1970). — Petroleum lumps on the surface of the sea. *Science,* **168,** 245-246.

HEYERDAHL, T. Jr. (1976). — Report of the tar ball sampling during the trans Atlantic Pollution Survey (1976). *Fisken of Havetn.* Serie B.Nr. **17,** 13 pp.
Marine Pollution Monitoring (Petroleum) (1974). NBS Special Publication 409.

MORRIS, B.F. BUTLER, J.N. & ZSOLNAY A. (1975). — Pelagic Tar in the Mediterranean Sea, 1974-75. *Environmental Conservation,* **2.** No. 4 : 275 - 282.

POLIKARPOV, G.G. & BENZHITSY. A.G. (1974). — Naphtic aggregates-biotope of neustonic periphyta. – *In Ukrainian.* Visnik Akas Nauk Ukrain. RSR, Kiew, **4,** 89-92.

SMITH, G.B. (1976). — Pelagic Tar in the Norwegian Coastal Current. *Marine Pollution Bulletin,* **7,** *4,* 70-72.

WONG. C.S., GREEN, D.R. & CRETNEY, W.J. (1976). — Distribution an Source of Tar on the Pacific ocean. *Marine Pollution Bulletin* **7,** 6, 102-106.

Pollution par les hydrocarbures des eaux superficielles de la Méditerranée Occidentale – Deuxième partie : hydrocarbures dissous –

par

Francisco FARACO et Joaquin ROS

Instituto Espanol de Oceanografia, Laboratorio del Mar Menor, S. Pedro del Pinatar (Espagne)

Abstract

Water samples from sea surface 1 m depth, of the western Mediterranean sea were collected with glass bottles by the R.V. *Cornide de Saavedra* the results of hydrocarbon concentration detected by fluorescence spectroscopy are presented. A total of 121 samples were analyzed. Concentrations of dissolved hydrocarbons ranged from 1 to 123.5 ppb. The average hydrocarbon concentration in Alboran sea is 7.9 ppb, in North part of the Western basin is 4.3 ppb, in the South part is 17 ppb, in Tyrrhenian sea is 9.3 ppb. The average hydrocarbon concentration in all Western Mediterranean sea is 0.9 ppb.

*
* *

Introduction

Dans cette seconde partie du travail sur la pollution par les hydrocarbures des eaux superficielles de Méditerranée Occidentale nous présentons les résultats des analyses de la teneur en hydrocarbures dissous de la couche superficielle de la Méditerranée à 1 mètre de profondeur.

Les échantillons d'eau de mer ont été prélevés par le b/o *Cornide de Saavedra* au cours des croisières CONMEDOC I en 1975, ALBORAN en 1976 et CONMEDOC II en 1977. Les itinéraires des trois croisières sont tracés sur la carte de la figure I de la première partie de ce travail (ROS J. et FARACO F., 1978).

Méthodes

Les échantillons d'eau de mer sont prélevés avec des bouteilles en verre couleur ambre de 2 litres, munies d'un bouchage double (capsule + bouchon vissé) à 1 mètre de profondeur, avec l'aide du dispositif décrit dans la NBS Spécial Publi. n° 49 et avec la méthodologie et recommandations conseillées dans le manuel pour la surveillance du pétrole et des hydrocarbures dérivés dans les eaux marines et sur les plages (UNESCO supl. 7-1977).

Les échantillons sont gardés avec les mêmes bouteilles de prélèvement dans une glacière à basse température (4 à 5° C ou moins) jusqu'à l'arrivée au laboratoire où ils sont maintenus de la même façon jusqu'à leurs analyses.

Pour la séparation de la phase C Cl_4- nous utilisons une ampoule à décanter munie d'une clef en teflon.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 117-121, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Mesure de la fluorescence

Le résidu après évaporation du C Cl_4, est dissous en n-hexane libre d'aromatiques et transféré dans une fiole jaugée de 10 ml. L'intensité de la fluorescence est mesurée avec un spectro-fluorimètre (Perkin Elmer MPF 4) à 374 nm. et d'une longueur d'onde d'excitation de 310 nm. (KAIZER P.D. & GORDON D.C., 1973).

L'intensité de la fluorescence de l'échantillon est comparée avec la fluorescence d'une solution de référence ; nous avons utilisé le pétrole type fourni par l'American Petroleum Institut "API reference Kuwait crude oil".

La méthode spectrofluorimétrique est spécifique des hydrocarbures aromatiques, elle ne détecte pas les hydrocarbures non aromatiques tels les paraffines et les cyclo-alkanes, en revanche la méthode détecte les composés qui n'étant pas des hydrocarbures aromatiques sont extraits par le Cl 4C et ont une fluorescence dans les conditions analytiques utilisées. GORDON & KEIZER (1974) estiment à 2 - 3 µg/l la concentration moyenne de ces composés.

Résultats

Nous avons prélevé un total de 121 échantillons d'eau de mer au cours des trois croisières : CONMEDOC I, ALBORAN 76 et CONMEDOC II.

Le tableau I présente les concentrations moyennes d'hydrocarbures dissous en ppb (microgrammes/litre) et nous avons groupé les résultats par zones.

Tableau I

Concentrations des hydrocarbures dissous dans les eaux superficielles de la méditerranée Occidentale

ZONE I	**1976**
N° d'échant.	23
Range (ppb)	4.3-14.6
m Arith. (ppb)	7.9
Ecart type	3.2
m Geomet. (ppb)	7.2
Ecart type	1.14

ZONE II	**1975-77**
N° d'échant.	26
Range (ppb)	1.8-18-2
m Arith. (ppb)	4.3
Ecart type	3.43
m Géomet. (ppb)	3.70
Ecart type	1.66

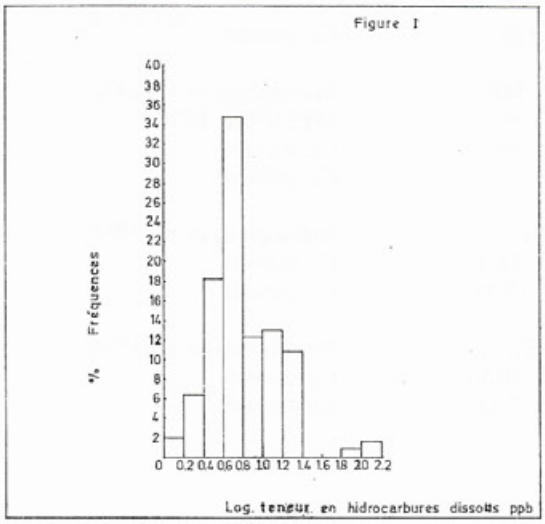
ZONE III	**1975-77**
N° d'échant.	31
Range (ppb)	1-123.5
m Arith. (ppb)	17
Ecart type	48.14
m Geomet. (ppb)	7.09
Ecart type	3.55

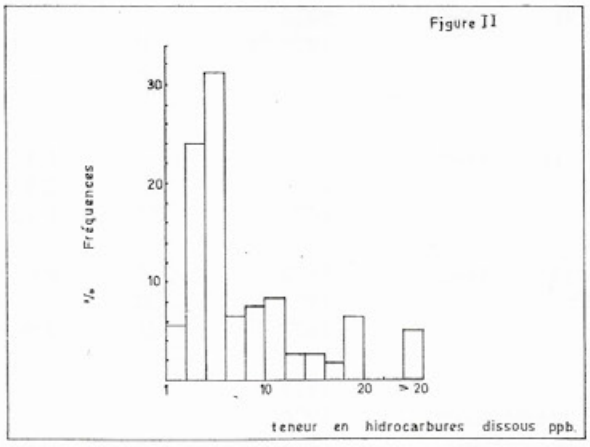
ZONE IV	**1975-77**
N° d'échant.	41
Range (ppb)	1.9-20.5
m Arith. (ppb)	9.3
Ecart type	6.15
m Geomet.	7.45
Ecart type	1.95

MEDITERRANEE OCCIDENTALE ZONES (I + II + III + IV)	**1975-76-77**
N° d'échant.	121
Range (ppb)	1-123.5
m Arith (ppb)	9.9
Ecart type	17
m Géomet. (ppb)	6.25
Ecart type	2.29

Les écarts-type, pour chaque zone, et pour la Méditerranée Occidentale, sont approximativement égaux aux moyennes sauf pour la zone III où la dispersion des valeurs est plus grande.

La teneur moyenne pour les 121 échantillons de la Méditerranée Occidentale est de 9.9 ppb (µg/l) avec un écart type de 17. Les figures I et II présentent les diagrammes de distribution des fréquences des teneurs en hydrocarbures dissous et de leur logarithme, en apposition à la distribution log normale des boules de goudron, les concentrations en hydrocarbures dissous ne semblent pas être distribuées normalement.





Discussion des résultats

La dispersion des valeurs de la concentration en hydrocarbures dissous dans l'eau de mer, exige un nombre beaucoup plus élevé de données pour pouvoir comparer une zone avec une autre et la variation des valeurs avec le temps.

Les concentrations que nous avons trouvées sont très inférieures à celles trouvées par MONAGHAN *et al.* 1974 et par les laboratoires participant au MEDPOL I. (Tableau II). En effet, pour la zone II MONAGHAN trouve une teneur moyenne de 448 ppb, les MEDPOL I 580 ppb et nous 4.3 ppb ; nous pensons que les échantillons analysés par MONAGHAN prélevés pendant les voyages des pétroliers de la EXXON ont été contaminés au cours des prélévements ou durant leur conservation. Les valeurs données par le MEDPOL sont aussi sujettes à caution.

L'expérience de trois années de travail continu sur le sujet nous montre, en accord avec KEISER & GORDON (1973), que la contamination des échantillons est un problème très sérieux, même si le prélèvement se fait avec un bateau océanographique moderne. La contamination est beaucoup plus fréquente si les échantillons sont prélevés par un personnel sans expérience et sur un bateau commercial.

La distribution des fréquences de la figure II nous montre que 6 % des échantillons ont des teneurs inférieures à 2 ppb et pourraient être considérés comme libres de pollution, 68% ont des teneurs entre 2 et 10 ppb et pourraient être classifiés comme de pollution moyenne, 21% avec des teneurs entre 10 et 20 ppb seraient de haute pollution et les 5% restant avec des teneurs supérieures à 20 ppb seraient considérés de très haute pollution.

La comparaison entre les valeurs obtenues par les différents auteurs est très difficile, car la profondeur à laquelle les échantillons ont été prélevés, la méthode de prélèvement et les techniques d'analyses varient.

Nous avons choisi de comparer les valeurs trouvées avec celles de GORDON & KEIZER, pour la même profondeur (1 m.). Le tableau II nous montre que la Méditerranée, avec une concentration d'hydrocarbures dissous de 9.9 microgrammes par litre, est plus polluée que l'Atlantique mais pas si gravement que d'autres résultats le laissaient supposer.

Tableau II

Quelques données sur la teneur en hydrocarbures dissous des eaux superficielles marines.

Zone		Période recherche	N% échant.	Teneur	Références
I	Méd	1976	23	4.3-14.6 *(av 7.9)*	*Ce travail*
II	Méd	1972	6	10-2200 (av. 448)	Monaghan *et al.* 1974
		1975-76	30	50-4000 (av. 580)	MEDPOL 1977
		1975	16	1.8-18.2 (av. 5)	Ce travail
		1977	*10*	*2-6 (av. 3.3)*	*Ce travail.*
III	Méd	1972	4	2-17 (av. 8.5)	Monaghan *et al.* 1974
		1975	4	2.8-18.7 (av. 14.1)	Ce travail
		1977	*27*	*1-123.5 (av. 17.5)*	*Ce travail.*
IV	Méd	1972	13	8-614 (av. 180)	Monaghan *et al.* 1974
		1975	20	2.3-24.8 (av. 10.9)	Ce travail
		1977	*22*	*1.9-20.5 (av. 7.4)*	*Ce travail*
Méditerranée occidentale		1975 1976 *1977*	*121*	*1-123.5 (av. 9.9)*	*Ce travail*
N.E. coast of New founland and Labrador		1972	27	1.6-10.8 (av. 4.9)	Gordon et Keiser *et al.* 1974
Scotian Shelf		1973	19	0.8-12 (av. 3.0)	id
Halifax Bermudas		1974	23	(av. 0.56)	Gordon et Keiser (1974)

Bibliographie

GORDON D.C. & KEIZER P.D. 1973. — Detection of trace amounts of oil in sea water by fluorescence spectroscopy. *Journal Fisheries Research Board Canada.* vol. **30.**, No 8, 1039-1046.

GORDON D.C., KEIZER P.D. & CHAMUT P.S. 1974 – Estimation of hydrocarbon concentrations in the water column of Come - By- Chance bay ; 1971-1973. *Fisheries Research Board of Canada.* Tech. Report N° 442 pp. 13.

GORDON D.C. & KEIZER P.D. 1974. – Hydrocarbon concentrations detected by fluorescence spectroscopy in seawater over the continental shelf of Atlantic Canada - Background levels and possible effects of oil exploration activity. *Fisheries Research Board of Canada.* Tech. Repor. N° 448 pp. 23

GORDON D.C. & KEIZER P.D. 1974. — Hydrocarbon concentrations in seawater along the Halifax - Bermuda section : lessons learned regarding sampling and some results in Marine Pollution Monitoring (Petroleum) N.B.S. *Special Publication* 409, 113-115.

Manual for monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches 1977. Unesco Supplement to Manuals and guides 7 pp. 20.

MONAGHAN P.H., BRANDON, D.E., BORNW, R.A., SEARL, T.D. & ELLIOTT, J.J. (1974).– Measurement and interpretation of nonvolatile hydrocarbons in the ocean. Part. I, Prepared by Exxon Research and Engineering Company for US Department of Commerce, Maritime Administration, Washington, D.C. AID. IDJB. 74 EPR.4EX.74.

N.B.S. Special Publication 409. 1974. Procedures for sampling and reporting petroleum hydrocarbons dissolved and dispersed in sea water. Workshop on Marine Pollution Monitoring. 281-284.

UNEP. 1978 – *Preliminary Report on the State of Pollution of the Mediterranean Sea.* UNEP/IG 11/INF 4, 95-168.

Research into the Content of Oil Droplets, Detergents and Bacteria in the Sea Water and Sea Beds of the North Tyrrhenian Sea

by

G. P. DE RENZI*, R. PALMERINI MORELLI*, P. ORLANDO**, S. VOLTA * and C. DARDANELLI *

* *Università degli Studi di Urbino, Cattedra di Ecologia, Urbino (Italy)*
** *Università degli Studi di Genova, istituto di Igiene, Genova (Italy)*

During medical oceanographic research, carried out in August 1978 to check the presence of toxic substances in the North Tyrrhenian Sea area, we particularly checked the possibility of oil droplets in the sea bed while, in 1974 and 1975 we had checked and ascertained the presence of animal viruses (PETRILLI, F.L., P. CROVARI, S. DE FLORA & A. VANNUCCI 1974 / S. DE FLORA, G. DE RENZI & G. BADOLATI 1975).

Oil droplets' as referred to in this study are as defined by the International Convention for the Prevention of Pollution of the Sea by Oil 1954.

Crude oil is a complex mixture of a wide range of hydrocarbons with some sulphur, oxygen and nitrogen compounds, particularly straight and short-branched alkanes, cycloalkanes, aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds which, as they are a potential carbon and energy source for microbes, are biodegradable.

It is known that oil droplets are generally formed during harbour and industrial operations and, less frequently, by the accidental spreading of oil.

Considerable and ever-increasing quantities of oil contribute to these pollution processes through industrial and city sewage, rivers and aerosols.

Last but not least, marine traffic plays a certain part in sea pollution, particularly by bunker discharge operations in the open sea.

During the research campaign, the point-by-point monitoring of the sea surface, of deep sea-water and of the sea bed was considered in order to ascertain the presence of oil. According to MONAGHAN, 1974, the average content of dissolved hydrocarbons (from Brega, Lybia to La Spezia) in the Mediterranean Sea was 448 ppb in 54 surface samples and 15 ppb in 51 samples taken from 10 m depth.

For MED POL 1977, data were reported from Area II from surface samples taken at two stations near the coast, twice a week from October 1973 to June 1976 (map n. 2).

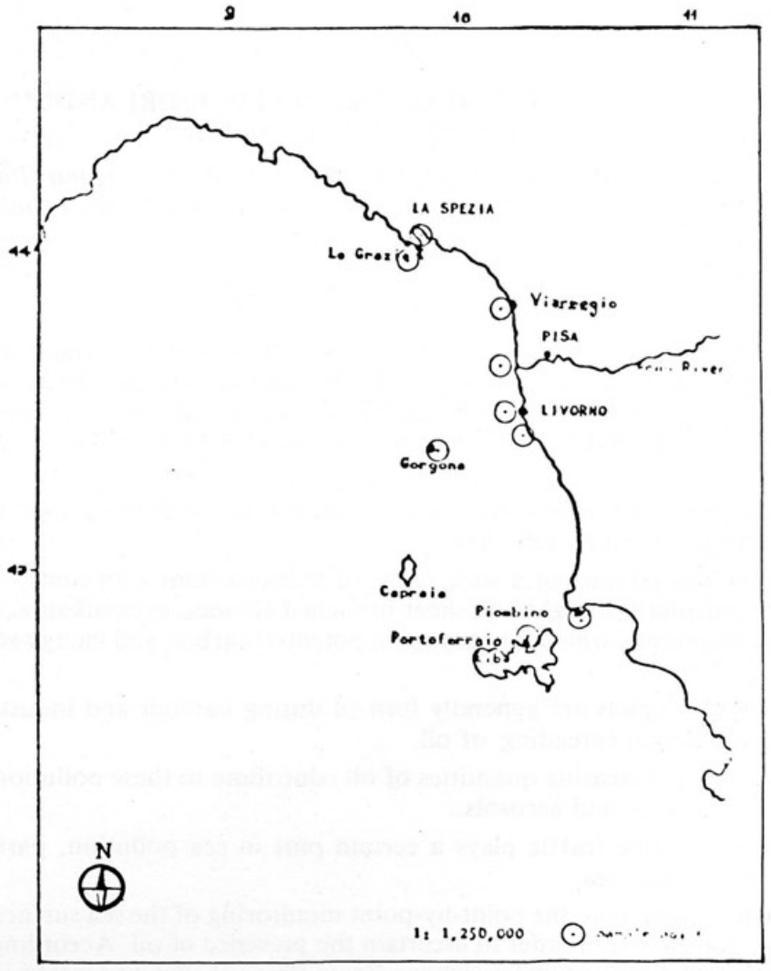
The overall concentration average for the area is 560 ppb for surface waters and 15 ppb for 10 m depth. The data reported in Area IV of the Mediterranean Sea by MONAGHAN, relative to 13 stations, show that the concentrations were from 8 to 614 ppb (av. 180) for surface and from 3 to 19 ppb (av. 7) for the 10 m. depth (UNEP/IG.11/INF. 4, 1977).

During our research (map n. 1) we were careful to submit these samples to physical-chemical and bacteriological tests. In fact we also dosed detergents and checked the presence of fast-growing lactose fermenting bacteria.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 123-128, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Methodology

To take samples of sea-water and sea bed sediment we used titanium stainless steel samplers which had been washed many times with petroleum ether, while the samplers to be used for those samples to be submitted to microbiological analysis had been sterilized (fig. 1).



Map n. 1

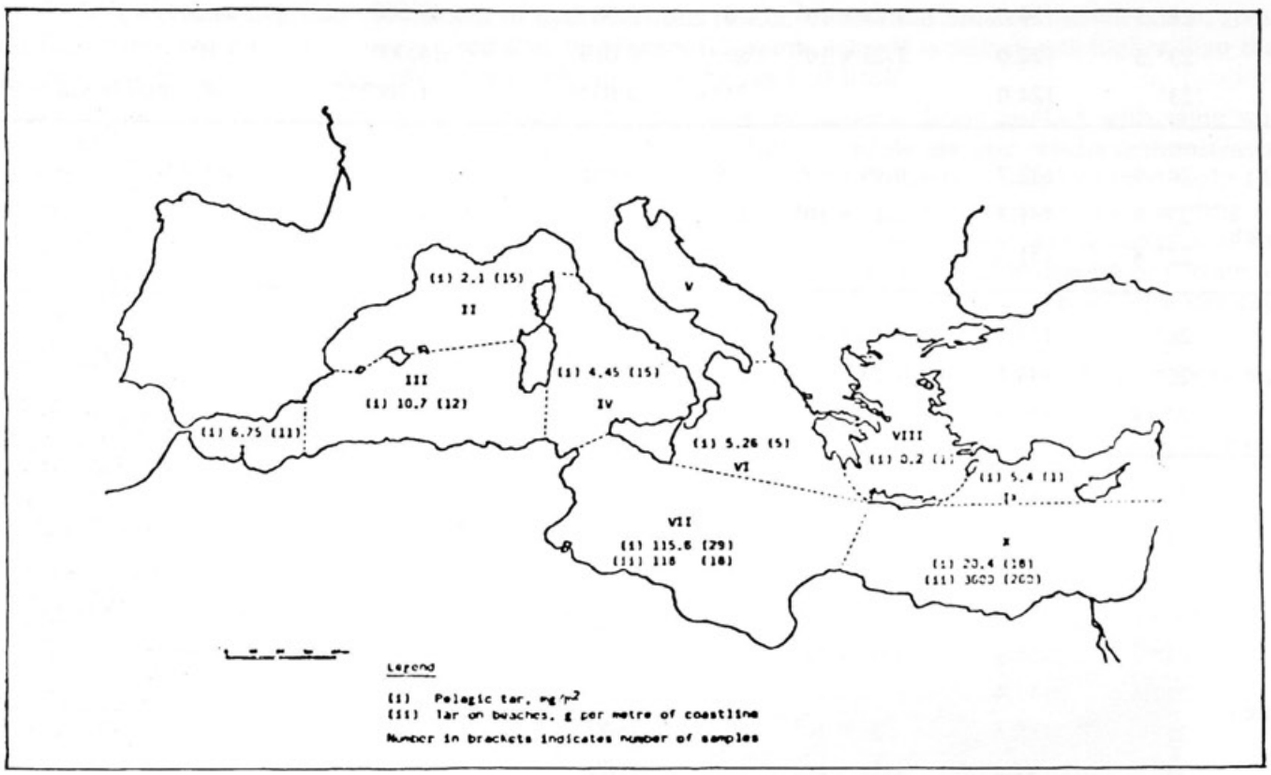
Samples of sand and mud were taken from the sea bed and, at the same time, samples of the sea-water in direct contact with that same sea bed were taken. The stainless steel samplers which were used to suck the sand and mud from the sea bed were brought to the site full of air and were filled by opening the faucets. Lifting balloons were used by research divers in order to carry out the analyses in the laboratory prepared on board the support vessel as quickly as possible.

The oil was isolated from the samples using 1,1,2 trichloro-ethane and with arabic crude oil as a standard.

The data were obtained using a dr/2 Hach spectrophotometer at a wave lenght of 450 nm.

Arabic crude oil was purposely used as a standard in order to obtain major selectivity in isolating the hydrocarbons.

The water was removed, by means of filtration. from the samples of sediment in order to extract the oil, with 1,1,2 trichloethane ; a quantity of solvent ten times less than the volume of mud or sand (1:10) was used. The same ratio solvent/water was used to isolate oil from sea-water samples.



Map n.2

The sea-water taken with sterile samplers was analysed by using lactose media tubes (Hach), adopting increasing dilutions to check any possible development of lactose-fermenting bacteria.

Bacteriological indexes were checked in the same samples according to standard methods (A.P.H.A. 1971- Standard Methods).

The tubes were immediately transferred to thermostats at 20°C and 35°C and were checked after 12-24-36-48 hours to establish the possible development of gas, capable of demonstrating the presence of lactose-fermenting bacteria.

The chemical-physical data were obtained using the following instruments : SIMAC portable dissolved oxygen and temperature measurer - model 65, and CIOLFI portable conductometer CC/BR.

Results (Table 1)

The results obtained refer to samples taken from water columns and sea bed areas with a maximum diameter of 1 metre. The quantity of oil ascertained in sea-water and sea-bed sediments taken from areas in the vicinity of ports (La Spezia, Livorno, Piombino, Porto-ferraio), both from the surface as well as from the sea bed, was found to be : in the surface water, between minimum and maximum values of 0.01-40 ppm and, in sea bed sediment, 0.35-60 ppm.

TABLE 1

Areas	Temp. (°C)	Dissolved Oxygen set %	Conductivity (pS)	Oil (ppm)	Anionic Det. (ppm)	Bacteria* (MPN/100ml)	Depth (Feet)
LA SPEZIA (port)	26°	117.0	1.3 x 10^4	18	0.17	790,000	surface
	24°.8	117.0	1.3 x 10^4	3	n.e.	17,000	- 16
	23°.8	117.0	-	25**	0.08**	1,100***	- 32 (muddy sea bed)

LA SPEZIA (Le Grazie)	24°.5	124.0	1.29 x 10^4	6	0.08	49,000	surface
	23°.5	122.0	1.23 x 10^4	a.	0.019	14,000	- 16
	23°	124.0	-	2**	0.03**	1,700***	- 49 (muddy sea bed)
VIAREGGIO (027 miles from the shore)	24°.5	132.7	0.99 x 10^4	0.6	0.031	< 2	surface
	23°.5	131.3	1.1 x 10^4	a.	n.e.	< 2	- 16
	22°.8	131.3	-	1.2**	0.04**	< 2***	- 32 (sandy sea bed)
PISA (Arno river estuary zone)	26°	133.5	1.08 x 10^4	0.94	0.025	< 2	surface
	25°	133.5	1.23 x 10^4	0.83	0.027	< 2	- 16
	22°.8	133.5	-	1***	0.027**	< 2***	- 32 (sandy-muddy sea bed)
LIVORNO (port)	26°	130.8	1.3 x 10^4	40	0.08	49,000	surface
	25°	130.6	1.31 x 10^4	n.e	0.05	5,400	- 16
	24°.5	130.8	-	60**	0.045**	1,700***	- 26 (muddy sea bed)
LIVORNO (4.5 miles south from the port)	23°	156.4	1.6 x 10^4	0.11	0.019	< 2	surface
	21°.5	156.4	1.3 x 10^4	a.	0.006	< 2	- 16
	21°	155.6	1.2 x 10^4	a.	0.006	< 2	- 32
	21°	155.4	1.22 x 10^4	a.	0.005	< 2	- 49
	20°	154.7	1.21 x 10^4	a.	0.006	< 2	- 65
	19°.5	154.7	1.2 x 10^4	a.	0.005	< 2	- 82
	18°	154.3	-	0.35**	0.01**	< 2***	- 115 (rocky-muddy sea bed)
PIOMBINO (port)	25°.5	133.4	1.3 x 10^4	38	0.067	17,000	surface
	24°.5	133.2	-	12**	0.07**	1,100***	- 26 (muddy sea bed)
PIOMBINO (3 miles north from the port)	24°.5	154.5	1.05 x 10^4	0.11	0.009	< 2	surface
	24°	154.2	1.1 x 10^4	0.08	0.005	< 2	- 16
	20°	154.2	-	1**	0.006**	< 2***	- 65 (rocky-muddy sea bed)
PORTOFERRAIO (port in ELBA Isle)	25°.5	107.9	1.32 x 10^4	37	0.08	14,000	surface
	25°	107.6	1.3 x 10^4	4	0.067	1,700	- 16
	24°.5	107.5	-	42**	0.071**	< 2***	- 32 (muddy sea bed)
GORGONA ISLE (coastal waters)	24°	162.7	0.95 x 10^4	a.	0.016	< 2	surface
	23°.8	161.9	1.1 x 10^4	a.	0,01	< 2	- 16
	23°.5	161.5	1.1 x 10^4	a.	0.009	< 2	- 32 (muddy sea bed)
	22°.9	161.5	1.12 x 10^4	a.	0.011	< 2	- 65
	21°	161.4	1.19 x 10^4	a.	0.016	< 2	- 131
	19°.5	161.2	1.2 x 10^4	a.	0.015	< 2***	- 164
	19°	160.5	-	1.8**	0.017**	< 2***	- 180 (muddy sea bed)

LEGEND : n.a. = not affected ; a = absent ; * in lactone media tubes ; ** in sediments ; *** in sea water.

It is worth noting that the content of hydrocarbons found in sand and mud on the sea bed in areas far from ports but close to seaways used also by tankers (Gorgona Island) is sometimes higher than that dosed in samples of sea water taken from right next to the sea bed itself.

The simultaneous sampling of sea bed sediments and the waterin direct contact with same was rendered advisable due to the results obtained from the first data i.e. while the said results demonstrated the absence of oil droplets in the sea-water samples (and sometimes even in the samples taken from the surface), oil droplets were present in the sea bed sediments. By means of this simultaneous sampling we were able to exclude the casual transfer of oil droplets in the sea bed sediment whilst taking samples of sea water from next to the sea bed. In this way it was possible to exclude, with a reliable margin of certainty, that the presence of oil in sea bed sediments was due to their contamination by the over-lying water column.

It is to be noted that the samples of sand, mud and sea water were taken from close to Gorgona Island down to a depth of 55 m (180 ft).

The lack of lactose-fermenting bacteria in samples taken from sea areas not as heavily polluted as those in port areas is worthy of note.

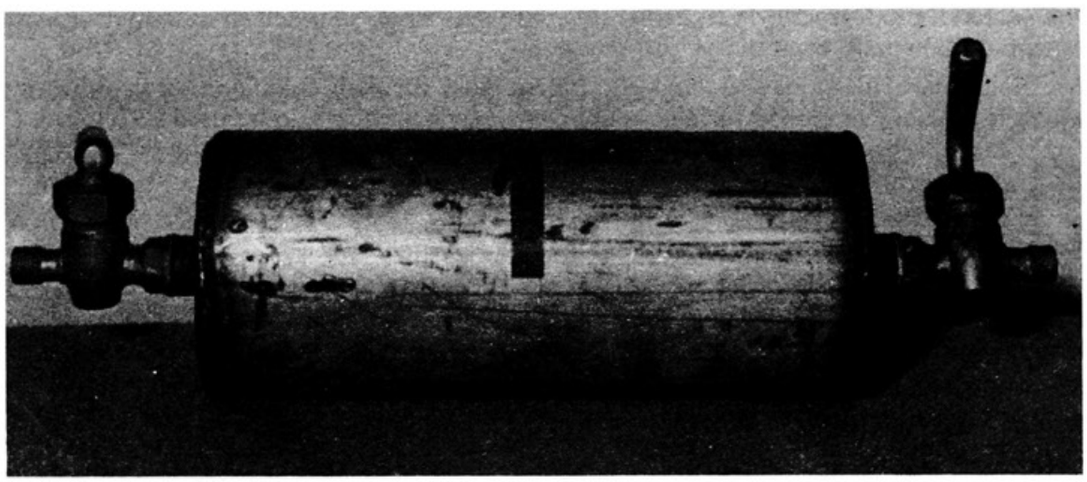


Fig. 1

The degradation of crude oil is mainly obtained by physical and chemical breakdown processes, following which microbiological degradation occurs to contribute to the disappearance of the oil from the sea. Even so, oil may remain undegraded for years.

The biodegradation can be modified by the oil/water phase, as the formation of water in oil emulsion, slowing the diffusion of nutrients and oxygen to the inner layers and limiting the biodegradation to the surface, is possible.

Furthermore the formation of tar-balls, formed by hydrocarbons and oxidation products mixed with detritus while rolling over the sea bed, is possible, and the microbiological degradation, when it occurs, affects only the surface layers.

The most easily degrated oil is that on the surface, which has been dispersed and weathered for some lenght of time.

Hydrocarbon oxidiging microbes responsible for oil breakdown are relatively abundant in coastal and estuarine waters and areas subject to chronic oil pollution. Surveys by the Department of Microbiology, University College Cardiff, in the Bristol Channel and along the West Coast of England and Scotland have shown that the highest numbers of hydrocarbon oxidigers are found near the large ports and relatively very few in open, unpolluted areas.

The numbers of hydrocarbon oxidiging bacteria per 100 ml sea water as estimated by MPN (most probable number) technique were : 1 in NW Scotland coastal areas, 0-10 in seaward areas of the Bristol Channel, 10-100 in dock areas of Barry and Swansea, with 100-1,000 in the immediate vicinity of the floating crude oil used in field trials in Langstone Harbour, Portsmouth (J. WARDLEY SMITH 1976).

If we consider the low percentage of bacteria which, under favourable physical-chemical conditions in sea water, is responsible for the biodegradation of hydrocarbons, it is evidently necessary to adopt various measures to fight such hydrocarbon pollution as involves even the sea bed, rather than rely on natural active biodegradation, especially at the lowest depths (lack of 0_2, light, bacteria and temperature etc.) In fact, the rate of microbiological degradation is effected by many environmental factors ; the temperature effects degradation for a range of about 2°-70° according data on this matter (ZOBELL 1973, MIGET et *al.* 1969, KATOR *et al.* 1971, KLUG *et al.* 1967, MORITA 1966, GUNKEL 1967).

Our researches concerned the area of the continental shelf, which represents 7.6 % of all oceans, and which is the most important zone for marine flora and fauna and therefore to mankind.

In this area the value of organic productivity is 50 times greater than that of the remaining oceanic area (Inquinamento del Mare da Idrocarburi. Quaderni della conservazione dell'Ambiente N. 2). Pollution of this area is therefore extremely dangerous, especially because of the lack of hydrocarbon oxidigers.

Our investigations are of no use in the search for the source of the pollution ; the latter may, in fact, be quite distant from the areas from which the samples are taken.

The bacterial biodegradation is, evidently, extremely slow, so much so as to permit hydrocarbons and detergents to be found even in sea bed sediments.

We should particularly like to thank the Italian Navy for their collaboration in allowing the vessel *Proteo,* which is specially equipped for deep-sea underwater operations, to be used.

References

1 - PETRILLI F.L., CROVARI P., DE FLORA S. & VANNUCCI A. — The virological monitoring of water. I Drinking water. *Boll. Ist. Sieroter. Milan.* **53,** 434-442. 1974.

2 - DE FLORA S., DE RENZI G. & BADOLATI G. – Detection of Animal Viruses in Coastal Seawater and Sediments. *Appl. Microbiol.* Vol. **30,** No. 3, 472-475, 1975.

3 - United Nations document UNEP/IG.11/INF.4 9 December 1977.

4 - American Public health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater, 13th ed. American Public Health Association, New York, 1971.

5 - WARDLEY-SMITH J. — *The Control of Oil Pollution on the Sea and Inland Waters.* p. 39. Graham & Trotman Ltd. London, 1976.

6 - ZOBELL C.E. (1973). – Microbial degradation of oil. Present status, problems and prespectives. *The microbial degradation of Oil Pollutants* Edts. D.G. Ahearn & S.P. Meyers. Centre for Wetland Resources. Pub. No. LSU - SG - 73 - 01.pp. - 32

7 - MIGET R.J., OPPENHEIMER C.H., KATOR H.I. & LAROCK P.A. – Microbial degradation of normal paraffin hidrocarbons in crude oil. In Proc. API & FWPCA Joint Conference on Prevention & Control of Oil spills. Dec. 1969. 327-331. (New York).

8 - KATOR H., OPPENHEIMER C.H. & MIGET R.J. — Microbial degradation of a Louisiana crude oil in closed flasks and under simulated field conditions. Proc. API/FWPCA Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills. American Petroleum Institute, Washington, D.C. 287-296, 1971.

9 - KLUG M.J. & MARKOVETZ A.J. — Degradation of hydrocarbons by members of the genus Candida. I Hydrocarbon assimilation ". *Appl. Microbiol.* **15** (4), 690-693, 1967.

10 - MORITA R.Y. — Marine psychrophic bacteria ; *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* **4,** 105-212, 1966.

11 - GUNKEL W. – Experimentell-okologisene Untersuchungen uber die limitierenden Faktoren des mikrobiellen Olabbanes in marinen Uilieu. *Helgolaender Wis. Meeresunters.* **15,** 210-255, 1967.

12 - Inquinamento del Mare da Idrocarburi. *Quaderni della conservazione dell'ambiente.* N° **2** U.P., Roma, 1973.

Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota of the North and Middle Adriatic coastal waters

by

B. NAZANSKY, N. PICER, M. PICER and M. AHEL

Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)

Abstract

Since 1974 about 200 bota samples (mussel *Mytilus galloprovincialis,* various benthic fishes and net plankton) covering areas of Istrian coastal waters, Rijeka Bay, Losinj, and coastal waters near the town of Zadar, have been analysed. Results (total DDT and PCBs concentrations) are given as geometrical means and discussed according to the investigated areas and biota species. The possible influences of local pollution sources and the inflow of the river Pô and its affluents are discussed.

*
* *

Introduction

Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls are among the most persistent and toxic pollutants in aquatic and terrestrial ecosystems.

The Adriatic Sea, being a semi-enclosed formation and a relatively shallow and fairly small water body, belongs to those marine ecosystems whose coastal waters are a very good location for an investigation into the fate of chlorinated hydrocarbons.

This paper describes the monitoring of persistent chlorinated hydrocarbons in several biota species of east coastal waters of the north and middle Adriatic.

Materials and methods

Mussels were collected manually or by dredging in intertidal or very shallow water at various localities. Net plankton was collected with a plankton net ($1 m^2$; 250 um) at several stations located in Rijeka Bay. Most of the fish samples were purchased on local markets, i.e. obtained from commercial catches. The analytical procedure included homogenization and extraction with petroleum ether, filtration through a column of Na_2SO_4 anh., cleaning on an alumina column (1), separation of PCBs from organochlorine insecticides on a miniature silica gel column (2) and EC gas chromatographic analysis. Mirex was used as an internal standard. The procedure was intercalibrated during the years 1975-76 in an intercalibration exercice organized by the International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco.

Results and discussion

The results are presented in Table 1. as geometrical means on a wet weight basis. Those obtained for *Mytilus galloprovincialis* are presented in Fig. 1. to make it possible to compare them graphically too.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 129-132, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table 1.

Concentrations expressed as geometrical means of total DDT and PCBs in biota samples from the north and middle Adriatic coastal waters

Sampling region	Species	Number of samples	Period	DDT X_G (ng/g)*	Y_G	PCBs X_G (ng/g) *	Y_G
Istra	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	17	1974-76	17.4	7.2	11.8	8.5
Istra	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	44	1976-78	11.8	3.6	18.8	4.2
Losinj	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	12	1974-76	116.0	2.4	71.0	5.7
Zadar	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	14	1974-76	30.0	1.9	25.0	9.5
Rijeka bay	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	19	1974-76	32.7	3.2	35.0	4.6
Rijeka bay	*mytilus galloprovincialis* (mussel)	30	1976-78	3.0	5.0	8.9	4.9
Istra	Benthic fishes	10	1974-76	85.0	2.1	23.0	10.4
Losinj	Benthic fishes	17	1974-76	96.9	4.6	58.7	6.5
Zadar	Benthic fishes	4	1974-76	22.0	6.0	8.0	6.6
Rijeka bay	Benthic fishes	14	1974-76	20.0	3.9	46.0	3.5
Rijeka bay	Benthic fishes	10	1976-78	13.8	4.2	18.3	7.0
Rijeka bay	Net plankton	13	1976-78	0.3	3.0	10.5	5.9

* On wet weight basis

Percentages of extracted organic matter varied from 0.12 to 3.79 *(Mytilus galloprovincialis)*, 0.08 to 15.40 (fishes) and 0.04 to 0.63 (net plankton). Percentages of dry weight were in the ranges of 16.95 to 33.55 *(Mytilus galloprovincialis)*, 21.20 to 22.73 (fishes) and 11.44 to 15.53 (net plankton).

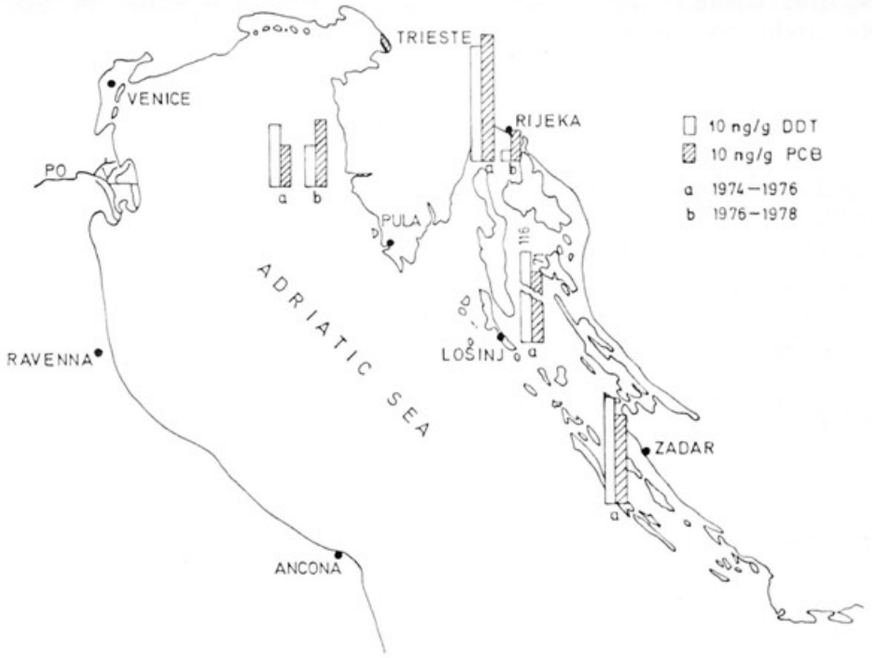


Fig. 1. Concentrations of total DDT and PCBs in *Mytilus galloprovincialis* expressed graphically as geometrical means.

Slightly higher concentrations of total DDT and PCBs for benthic fishes from Istrian coastal waters are attributed not only to local sources of pollution but also to the influence of the river Pô and its affluents.

Samples collected at Rijeka Bay show a significant difference over two periods of investigation. In the first two year-period (1974-76) higher concentrations were obtained, especially for *Mytilus galloprovincialis* known as an indicator of strictly local pollution (3), since the collection of samples concentrated on locations known to be under a marked influence of local pollution sources (4). During the second two year-period (1976-78), according to UNEP recommendations, samples were collected at various localities but mainly outside the local pollution influence. When discussing the difference shown for benthic fishes we must say that samples from the first period of investigations included some gody fish *(Gobius* sp.*)* which inhabits heavily polluted waters.

Significantly higher concentrations obtained for the samples collected in the Losinj area are, in the first place, due to local pollution sources (urban waste-water discharges) and probably, but to a lesser extent, to the inflow effect of the Italian rivers. When speaking of fish samples from the Losinj area, the presence of five goby fish samples has to be pointed out again.

In the Zadar area, concentrations obtained for *Mytilus galloprovincialis* are slightly higher than those obtained for samples from Istrian coastal waters, which indicates the presence of local waste-water pollution. On the other hand, lower concentrations obtained for benthic fishes exclude the possibility of the influence of the north Italian rivers.

Generally, local urban and industrial wastes seem to be the main source of the pollution by chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls in the areas investigated. In those areas open to the Italian coast the slight effect of the river Po and its affluents on benthic fishes is also observed.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Self-management Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia for financial support.

This work has been carried out as part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

References

(1) HOLDEN (A.V.) & MARSDEN (K.), 1969. — Single stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.* **40** (1), pp. 481-492.

(2) PICER (M.) & AHEL (M.), 1978. — Separation of polychlorinated biphenyls from DDT and its analogues on a miniature silica gel column. *J. Chromatogr.* **150**, pp. 119-127.

(3) GOLDBERG (E.D.), 1975. — The mussel watch - a first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* **6** (7), pp. 111.

(4) PICER (M.), PICER (N.) & AHEL (M.), 1978. — Chlorinated insecticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal waters of the middle and north Adriatic Sea, 1974-75. *Pestic. Monit. J. (in press).*

Monitoring of chlorinated hydrocarbons in water and sediments of the North Adriatic coastal waters

by

N. PICER and M. PICER

Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)

Abstract

Persistent chlorinated hydrocarbons in more than 50 water and sediment samples were analysed over a two-year period (1977-78). Analyses were performed on subsurface water samples collected at a depth of 1 m and on samples collected from several surface slicks by means of a Garrett net. Sediment samples were collected by grab sampler.

The results of monitoring of chlorinated hydrocarbons in sea-water samples are discussed from the viewpoint of the analytical difficulties. Some explanations concerning the influence of local pollution sources on the level of chlorinated hydrocarbons in coastal waters of the North Adriatic are given.

*
* *

Introduction

Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls belong to the most persistent pollutants in human environment. Their toxicological and harmful effects on aquatic and terrestrial ecosystems are well documented (1). The distribution of these micropollutants has been extensively studied in the last decade, and considerable efforts have been made in order to understand the mechanisms of their transport through the environment.

The most delicate and endangered parts of marine ecosystems are semi-enclosed formations such as the Adriatic Sea. The North Adriatic is a relatively shallow and fairly small water body. Therefore its coastal water seems to be a very good location for an investigation into the fate of chlorinated hydrocarbons in the marine environment.

The Adriatic sea and especially its northen part, was recently heavily polluted by chlorinated hydrocarbons from a relatively close and very important agricultural area. On the other hand, it lies as a kind of borderline between the European continent and the southern Mediterranean where, on the African and Asian coasts, DDT is still extensively used in antimalarian programmes as well as in agriculture and forestry (2).

Our paper describes the distribution of persistent chlorinated hydrocarbons between the abiotic parts of the North Adriatic, i.e. water column and sediment.

Methods

Samples of chlorinated hydrocarbons in sea-water were treated by two of the most popular concentration steps : solvent extraction and XAD-2 resin adsorption.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 133-136, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Water analysis (solvent extraction)

A water sample of 35 litres was extracted twice with 300 ml of n-pentane. The extract was dried by passing it through a Na_2SO_4anh. column, evaporated to 1 ml and cleaned up on an alumina column (3). PCBs were separated from organochlorine insectisides on a miniatures silica gel column (4). Eluates, after concentration to 0.1 ml, were analysed by gas chromatography.

Water analysis (XAD-2 resin adsorption)

Water samples of 50 litres were passed through the column with Amberlite XAD-2 resin. The column was eluted with methanol and acetonitrile. Eluates were re-extracted with n-pentane and the extract evaporated to a smal volume and treated as described earlier.

Sediment analysis

Sediments were collected by means of a standard grab sampler. Representative aliquots of 10 g were extracted in a Soxhlet extractor during a four-hour period with 1 : 1 volume mixture of acetone and n-hexane. Extracts were evaporated to 1 ml and cleaned up by passing them through the column of activated alumina and by means of KCN solution in acetone. Separation and further treatment were carried out performed as described above.

Results and discussion

Chlorinated hydrocarbons in water

The distribution curve of the results obtained from sea-water and surface file samples collected in Rijeka Bay and near Rovinj is shown in Fig. 1. As can be seen, most of the results lie beyond the analytical sensitivity of the method used (for DDT 0.05 ng/l and for PCBs 0.1 ng/l). It must be stressed that some concentrations obtained from smaller water samples (10 litres) or are probably " higher " because of a higher sensitivity limit.

The results presented in Fig. 1 were obtained by analysing 10 litres samples. Therefore the concentrations obtained might be the result of using water samples that were too small rather than existence of really high concentrations of chlorinated hydrocarbons in analysed samples.

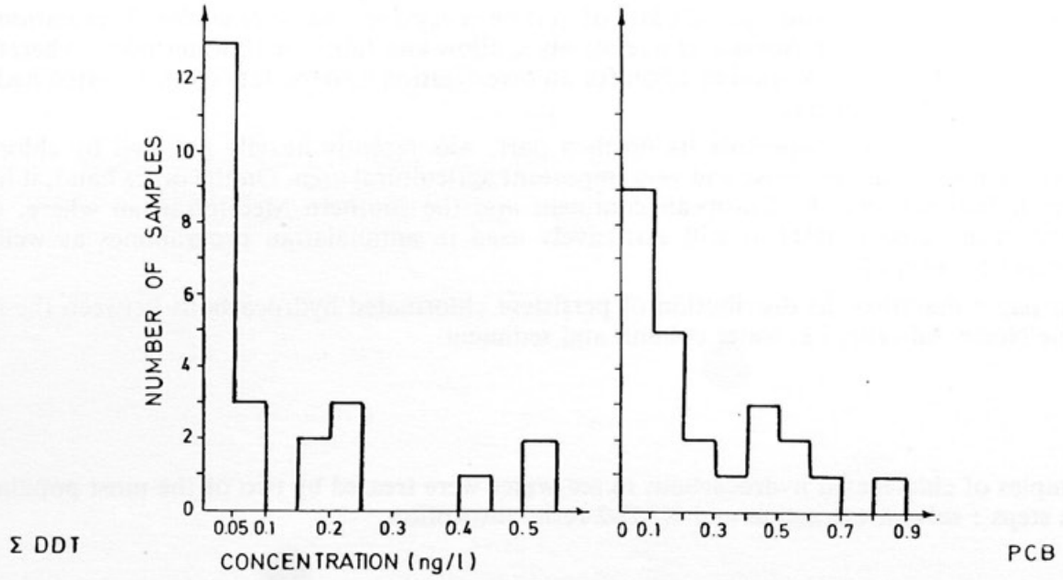


Fig. 1.– Distribution of frequencies of concentrations of chlorinated hydrocarbons in sea-water samples.

All in all, only a few samples show traces of chlorinated hydrocarbons. However, we also have to point out there is no certainty that chlorinated hydrocarbons, rather than some other artificial or natural organic compounds, are really present in all sample heaks observed in EC chromatograms. Considering that the samples for water analysis were collected over a relatively large area and during a period of over one year, the results presented are relatively uniformly distributed throughout the sea-water environment that was investigated. Taking into account the unequal distribution of organic pollutants through out the marine environment we believe that the organic materials present in chromatograms are natural substances rather than man-made pollutants.

Chlorinated hydrocarbons in sediments

The results of total DDT and PCB concentrations in sediments are given as geometrical means on a dry weight basis and presented on Fig. 2. As can be seen, sediment samples from the Pula area show a

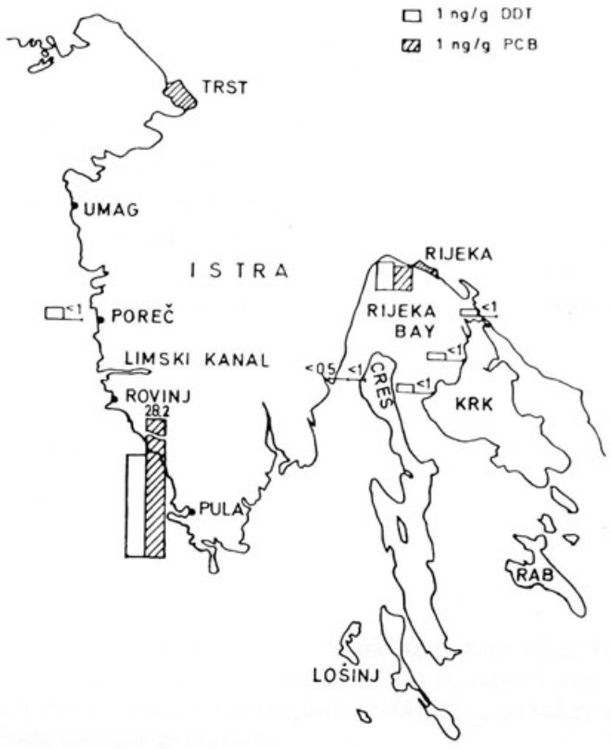


Fig. II.–Concentrations of total DDT and PCBs in sediments expressed graphically as geometrical means.

significantly higher concentration of total DDT and especially PCBs in comparison with those from the Porec area. Obviously Pula harbour has a high proportion of the organic pollutants investigated. On the contrary it is evident that the Porec stations investigated located relatively further away from the local pollution sources, have much lower concentrations of these pollutants. Relatively high concentrations were found in Rijeka Bay when the samples were collected in the area polluted by industrial effluents. But, as the results show, a great part of Rijeka Bay is still relatively free from the investigated pollutants. It seems that the influence of industrial and urban effluents is insignificant in this respect.

Conclusions

The investigation of chlorinated hydrocarbons in sea-water and sediments of some eastern coastal waters of the North Adriatic enabled us to make the following conclusions :

1. Concentrations of chlorinated hydrocarbons in sea-water samples are low and mostly beyond the sensitivity of analytical method in use. These concentrations are significantly lower than those previously published for samples obtained in other coastal even open-sea areas.

2. The relatively low concentration of chlorinated hydrocarbons in sediment samples is possibly due to the method of sampling, since the grab sampler disturbs the surface. Moreover, even these sediment samples, obtained in the vicinity of local pollution sources, show the strong influence of urban and industrial pollution on the content of persistent chlorinated hydrocarbons in the marine environment.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Self-management Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia for finantial support.

This work has been carried out as a part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

References

(1) EDWARDS (C.A.) (1975). — *Persistent pesticides in the environment.* Cleveland, USA, CRS Press.

(2) GOLDBERG (E.D.) (1976). — *The health of the oceans.* The UNESCO Press, Paris.

(3) HOLDEN (A.V.) & MARSDEN (K.) (1969). — Single stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.* **40** (1), pp. 481-492.

(4) PICER (M.) & AHEL (M.) (1978). — Separation of polychlorinated biphenyls from DDT and its analogues on a miniature silica gel column. *J. Chromatogr.* **150,** pp. 119-127.

Some results of the monitoring of chlorinated hydrocarbons in organisms from the Central Adriatic

by

J. DUJMOV*, T. VUCETIC*, M. PICER** and N. PICER**

** Institute for Oceanography and Fisheries, Split (Yugoslavia)*
*** Center for Marine Research, "R. Boskovic" Institute, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)*

Abstract

This paper brings some data from the seasonal survey (started in March 1977) of the organochlorine pesticides and PCBs in organisms (fish, crustacea, mussels, zooplankton) from the Central Adriatic Area.

Résumé

La surveillance (monitoring) saisonnière de la concentration des résidus de pesticides organochlorés et de PCB dans les organismes (poissons, coquillages, crustacés et zooplancton) a été commencée dans l'Adriatique Centrale en mars 1977. Ci-après sont discutés les résultats obtenus.

*
* *

Introduction

The Institute for Oceanography and Fisheries is taking part in Med. III. with the aim of improving the knowledge of levels of pollutants in Mediterranean living resources and, accordingly, to produce the necessary information which should enable participating countries to takes adequate measures for scientifically justified interventions against pollution.

Results of the comparison of the chlorinated hydrocarbon level in marine organisms from the Mediterranean with the maximum level estimated for marine food shows no possibility of health hasards (UNEP/IG.II/INF4/Add.1, 1978). We participate in this Mediterranean monitoring programme to contribute to a better understanding of the concentration ranges in the marine biota and its environment, and of the effects of chlorinated hydrocarbons, especially at low level and over long periods (chronic low-level toxicity tests).

Material and methods

The survey of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms covered the whole of the east coast of the Central Adriatic, and sampling stations were located in the three important industrial and agricultural areas of Zadar, Split, Ploce, with referent open-sea station at Blitvenica (see enclosed map. Fig. 1).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 137-141, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

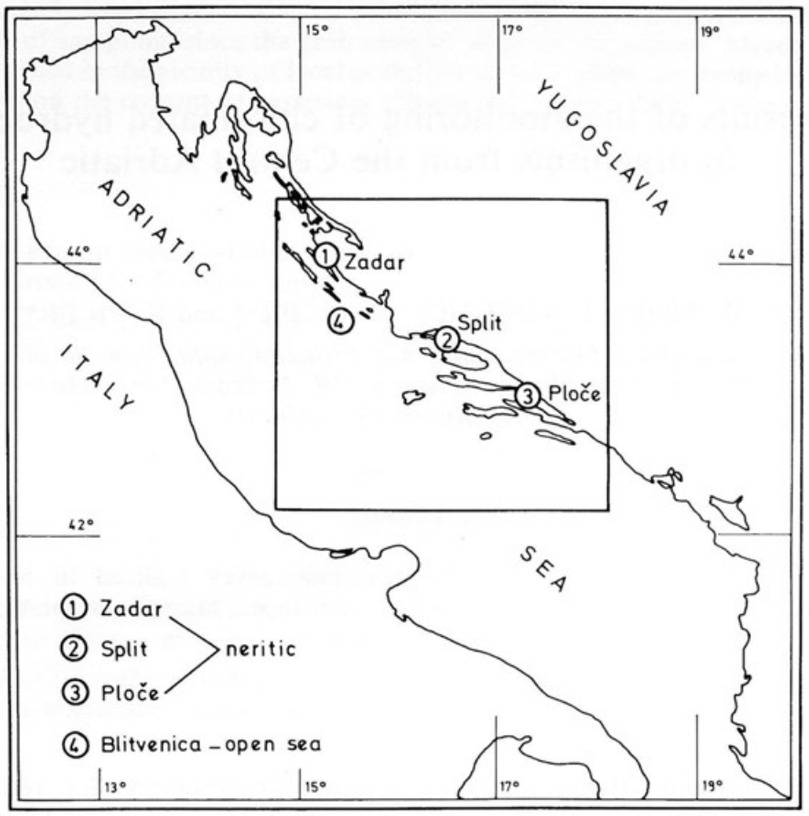


Fig. 1. — Investigated areas

Sampling started in March 1977 and continued through June, September, December 1977 and March, June 1978.

For DDE, dieldrin, TDE, DDT and PCBs monitoring we started by collecting *Mullus barbatus, Mytilus galloprovincialis, Portunus depurator, Pachygrapsus marmoratus, Xanto hydrophilus, Carcinus maenas (mediterraneus),* zooplankton and sediments.

Most of the fish samples were obtained from experimental catches with research trawler M/V *"Bios"* in the coastal area and only those from the open-sea area come from commercial catches.

Shellfish were collected manually in intertidal and shallow waters. Zooplankton was collected with a plankton net (1 m^2 - 300 microns).

Samples were kept in deep freeze and recently analysed. Methods used are described in : *"Manual of Methods in Aquatic Environment research"*, Part 3, *FAO Fish. Tech. Paper* N° 158, 1976 ; HOLDEN & MARDSEN, 1969 ; ALZIEU, 1976 ; PICER & AHEL, 1978.

Analytical procedure includes homogenization and extraction with petrolether, filtration through a column of Na_2SO_4 anh., clearing on aluminium column, separation of PCBs from organochlorine insectides on a miniature silica gel column and EC gas chromatographic analysis. Mirex was used as an internal standard.

Results and discussion

From the results obtained (Table 1.) it is possible to see that the Zadar area (N° 1) is characterized by high values of PCBs (574.1 ng/g dry weight) in shellfish - *Mytilus galloprovincialis* - while a value for Σ DDT in the same organisms is low (48.2 ng/g). In the fish *Mullus barbatus* the concentration of Σ DDT is higher (74.2 ng/g) than in the shellfish *(Mytilus galloprovincialis),* while for PCBs the results are the reverse. That means that in fishes lower concentrations were found (189.0 ng/g).

Table 1. Concentration of the Σ DDT and PCBs Fish (muscle), Shellfish, Crustacea and Plankton (1977-78 in the Central Adriatic (ng/g dry weight)

AREA		Σ DDT	PCBs
FISH (muscle) : *Mullus barbatus*			
A_1 Zadar	Min.	46.3	112.4
	Max.	101.5	322.5
	Gx	74.2	189.0
A_2 Splitska vrata	Min.	45.8	108.4
	Max.	86.6	590.5
	Gx	66.6	274.0
A_2 Kastela Bay	Min.	59.1	377.9
	Max.	196.9	2101.3
	Gx	110.1	967.3
A_3 O. Hvar Sućuraj	Min.	< 0.3	< 1.0
	Max.	44.4	48.6
	Gx	3.0	5.0
A_3 Ploce	Min.	73.3	104.3
	Max.	83.7	803.3
	Gx	77.7	176.0
A_4 Blitvenica	Min.	< 0.3	< 95.2
	Max.	158.3	374.4
	Gx	26.7	209.9
CRUSTACEA : *Carcinus maenas*			
A_2 Split	Min.	< 0.3	< 1.0
	Max.	119.5	3529.4
	Gx	2.7	127.3
SHELLFISH : *Mytilus galloprovincialis*			
A_1 Biograd		48.2	574.1
A_2 Kastela Bay	Min.	26.7	53.5
	Max.	131.3	1142.7
	Gx	64.6	227.1
A_3 Sućuraj	Min.	54.8	214.1
	Max.	183.6	480.9
	Gx	100.3	320.9
A_3 Veliki Ston	Min.	25.6	37.0
	Max.	54.1	32.0
	Gx	37.2	39.4
ZOOPLANKTON : *total*			
A_2 Split	Min.	< 0.3	58.9
	Max.	37.0	286.6
	Gx	8.8	113.7

Mean values for Σ DDT in the Split area (N° 2) range from 2.7 ng/g dry weight in *Carcinus maenas* to 110.1 ng/g in *Mullus barbatus*. Some higher values than in crustaceans are found in zooplankton (8.8 ng/g) while in mussels *(Mytilus galloprovincialis)* a concentration of 64.6 ng/g was found.

Something similar was found for PCB levels. Maximal values were found in samples of *Mullus barbatus* (967.3 ng/g), then much lower in *Mytilus g.* (227.1 ng/g), while the lowest values were found in crustaceans (127.3 ng/g) and zooplankton 113.7 ng/g.

Outside the Kastela bay in the location Splitska Vrata the concentration of Σ DDT and PCBs in red mullet (*Mullus barbatus)* is visibly lower, which could be expected, as the Kastela bay is much more influenced by permanent active urban and industrial input (pollution).

The samples of fish from the Ploce area (N° 3) were collected at two localities, one close to the delta of the river Neretva where high concentrations of PCBs (176.0 ng/g) and Σ DDT (77.7 ng/g) were found. The other from a locality situated on the SE coast of the island Hvar, in relatively clean water, where the concentration are : Σ DDT 3.0 ng/g and PCBs 5.0 ng/g. These higher values in the delta region of the river Neretva were expected as there is a very intensive agricultural and commercial harbour activity in that region. In this area we collected shellfish also from two different place. Mean values for concentration of Σ DDT (37.2 ng/g) and PCBs (39,4 hg/g) were found for mussels from Malostonski Bay and these values are lower than the values found on the east part of the island of Hvar (Sućuraj) where the concentration of Σ DDT amount is 103.0 ng/g and for PCBs 320.9 ng/g. It is very encouraging that the value for chlorinated hydrocarbons was found in lower concentration in the Malostonski Bay as this is one of the most intensive shellfish culture areas in the Central Adriatic.

In fish samples from the open sea area Blitvenica (N° 4) we obtained the concentration level for Σ DDT of 26.7 ng/g and PCBs of 209.9 ng/g. Total Σ DDT values are in the range of values from the Central Adriatic area. Some high values found for PCBs level may be attributed to the manipulation of samples as they are taken from commercial catches. In connection with this it seems worth while to discuss the differences of collecting the material by research boat, or by commercial trawler, or from the fish market.

From Table II. it may be seen that the total Σ DDT in *Mullus barbatus,* from the Central Adriatic is in the range of concentration level of < 0.3 - 196.9, in *Mytilus galloprovincialis* 25.6 - 183.6, in *Carcinus maenas* 0.3 - 119.5 and zooplankton from < 0.3 - 37.0 ng/g.

PCBs concentration in *Mullus barbatus* is from < 1.0 - 2101.3, *Mytilus galloprovincialis* from 37.0 - 1142.7, *Carcinus maenas from* < 1.0 - 3529.4 and zooplankton from 58.9 - 286.6 ng/g.

Average values of all the data from the Central Adriatic (east coast) seem to be among the lowest in the Mediterranean sea.

Table 2. Range of concentration level of Σ DDT and PCBs in the Central Adriatic organism

		Σ DDT		PCBs	
	ng/g	min.	max.	min.	max.
Mullus b.	w/w	< 0.3	- 50.0	< 1.0	- 497.0
	d/w	< 0.3	- 196.9	< 1.0	- 2101.3
Mytilus g.	w/w	4.8	- 31.2	10.0	- 179.4
	D5W	25.6	- 183.6	37.0	- 1142.7
Carcinus m.	w/w	< 0.3	- 18.3	< 1.0	- 540.0
	d/w	< 0.3	- 119.5	< 1.0	- 3529.4
Zooplankton	w/w	< 0.3	- 4.0	6.4	- 25.8
	d/w	< 0.3	- 37.0	58.9	- 286.6

References

ALZIEU, C., 1976. — Étude critique des techniques d'analyse utilisées pour la mesure des pollutions en milieu marin (Micropolluants organiques) *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **40** (I), 71-86.

HOLDEN, A., & K. MARSDEN, 1969. — Single stage ceaan-up of animal tissue exctracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.* **40** (I), 481-482.

PICER, M., & M. AHEL, 1978. – Separation of polychlorinated biphenils from DDT and its analogous on a miniature silica gel column. *J. Chromatogr.* **150** 119-127.

FAO, 1976. — "Manual of Methods in Aquatic Environment research", Part 3, FAO *Fish Tech. Paper* N° 158.

UNEP, 1978. — "Preliminary report on the state of pollution of the Mediterranean sea" UNEP/IG. II/INF. 4/ Add. 1.

Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota and sediments of South Adriatic coastal waters

by

D. VILICIC*, N. PICER**, M. PICER** and B. NAZANSKY**

* *Biological Institute, Dubrovnik (Yugoslavia)*

** *Center for Marine Research, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)*

Summary

During a two year-period of monitoring of chlorinated hydrocarbons in South Adriatic coastal waters, 55 biota (molluscs, crustaceans, fishes, plankton) and sediment samples were collected . Determinations of DDT, TDE, DDE, dieldrin, and PCBs were performed by means of gas chromatography. Results obtained for the area investigated are interpreted and related to the state of pollution by chlorinated hydrocarbons and to the possible influence of local pollution sources.

*
* *

Introduction

Chlorinated hydrocarbons, being the most active insecticides, have a dangerous effect upon the health of human beings in cases where the food consumed contains various organisms which accumulate these substances.

The bulk of chlorinated insecticides enters the marine ecosystem from the atmosphere (1). However, frequently there is a relationship between the presence of some specific insecticides and local pollution sources such as agricultural areas or municipal wastes. On the other hand, the compounds from polychlorinated biphenyls group (PCBs) are related to industrial pollution.

The samples were taken from three areas (Fig. 1), i.e. at the mouth of the Neretva river, in Mali Ston Bay, and near the town of Dubrovnik.

Highly productive lowland at the mouth of the Neretva river region is covered by orchards, vegetables and flowers. Upstream is located some industry. The Neretva river flows into the sea towards the Neretva channel. To the southeast the Neretva channel ends between the peninsula of Peljesac and the coast, forming the Mali Ston Bay. The station in the Mali Ston Bay is important for monitoring due to the presence of oyster and mussel beds. During the high west winds it may be influenced by the Neretva river waters. In this area the stronger influence of underground fresh waters is noticed. In the vicinity only a few minor settlements exist. Fishing is the most important occupation of their inhabitants. The third area of investigation is found near the town of Dubrovnik with several stations affected by different kinds of pollution.

Materials and Methods

Monitoring of chlorinated hydrocarbons in south Adriatic coastal waters started in the autumn of 1976. During a two year-period 55 biota and sediment samples were collected from seven stations.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 143-146, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Biota samples were collected and prepared for the analysis using procedures recommended by FAO (2). After the preparation, and before the chemical analysis, samples were kept deeply frozen in preheated aluminium foil. The following species were taken for samples : *Mullus surmulletus, Merluccius merluccius* (fisches), *Mytilus galloprovincialis, Ostrea edulis* (bivalves) and *Xantho hydrophilus* (crab). Net zooplankton was collected using the 250 µm net with a copper bucket. In the Neretva river mouth the fishes were not sampled.

The analytical method used for the analysis of biota samples included homogenization and extraction with petrolether, filtration through a column of Na_2S0_4 anh., cleaning on an alumina column (3), separation of PCBs from organochlorine insecticides on a miniature silica gel column (4), and EC chromatographic analysis. Mirex was used as an internal standard. The method was intercalibrated in an intercalibration exercice organized in 1975/76 by International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco.

Sediments were collected by a standard grab sampler. Representative aliquots of 10 g were extracted in a Soxhlet extractor for 4 hours with 1:1 volume mixture of acetone and n-hexane. Extracts were evaporated to a small volume and cleaned through the column of activated alumina and by means of KCN solution in acetone. Separation of PCBs from chlorinated insecticides was perfomed by means of a miniature silica gel column. Eluates were analysed by means of EC chromatography.

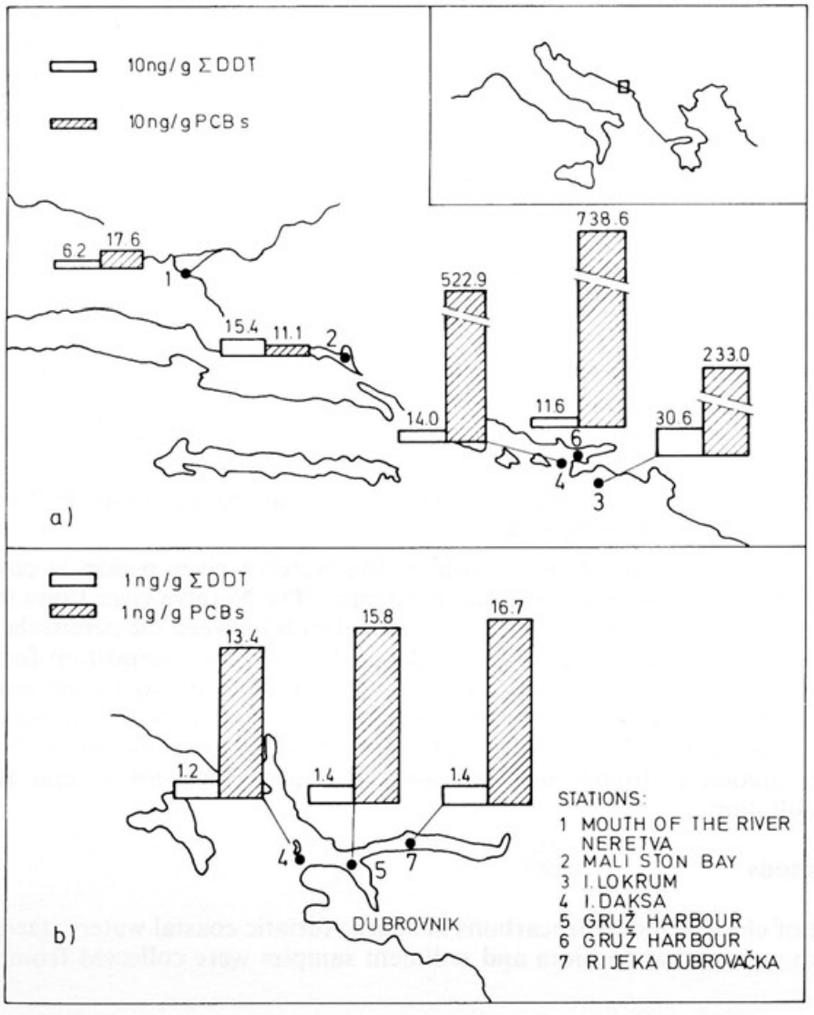


Fig. 1 Sampling stations and concentrations of total DDT and PCBs in *Mytillus galloprovincialis* (a), and in sediment samples (b), expressed graphically as geometrical means on dry weight basis.

Results and Discussion

The concentrations of total DDT (DDT, TDE, and DDE), dieldrin and PCBs were established for some organisms (Figs, 1a, 2) and for sediments (Fig. 1b). The following organisms were sampled : mussels *(Mytilus galloprovincialis),* oysters *(Ostrea edulis),* crabs *(Xantho hydrophilus)* and fishes *(Merluccius merluccius).*

The results are presented as pollutant concentrations on a dry weight basis and as geometrical means for a two-year period of sampling.

In respect to the pollution sources, the highest concentrations were expected in the areas of Gruz harbour, Rijeka Dubrovacka and in the mouth of the river Neretva.

Concentrations of total DDT in mussel and zooplankton samples taken in Gruz harbour and in Rijeka Dubrovacka are somewhat higher than concentrations found in surrounding marine areas, but still lower compared with the data from the west Mediterranean region (5). However, the concentrations of PCBs in the same area are relatively high. There are four main sources of PCB pollution in this area ; a ship-repairing yard, a paint-works, the harbour itself and a motor-boat service. The concentrations of PCBs in the sediment samples are also relatively technique (grab sampling).

The situation in Ston Bay, an oyster farming region, in respect to pollution by chlorinated hydrocarbons, is better than in the neighbouring region. The low concentrations of pollutants in bivalves are comparable with the lowest values recorded in Europe, e.g. on the Spanish Atlantic coast (5).

The station on the island Lokrum is exposed to the open sea, but nevertheles somewhat higher PCB concentrations were observed.

The distribution of total DDT and PCB in analysed organisms is presented on Fig. 2.

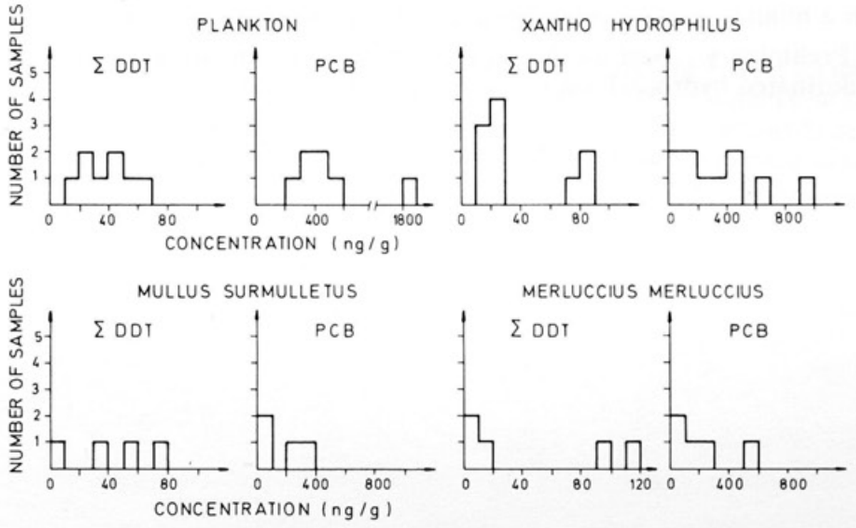


Fig. 2 Distribution of total DDT and PCBs concentrations in tested organisms expressed on dry weight basis.

The interpretation of the distribution of chlorinated hydrocarbons observed in other organisms besides mussels is rather difficult because it was not possible to collect all four species on each single location of the five investigated stations. For example, the species *Xantho hydrophilus* was found only at stations Neretva, Ston and Lokrum while *Merluccius merluccius* was found only at Ston station.

As can be seen from our results, no significant difference was found in the distribution of DDT and its metabolites (Σ DDT) as well as PCBs in investigated organisms. We are not quite sure that these differences do not exist in the Dubrovnik area because an insufficient number of samples was analysed showing relatively broad concentration ranges.

Conclusions

The significant concentrations of PCBs were registered for the Gruz harbour region and in Rijeka Dubrovacka. These are probably caused by the presence of local industry. The concentrations of DDT are rather low compared with the Mediterranean Sea as a whole.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Selfmanagement Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia for financial support.

This work has been carried out as a part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

References

(1) EDWARDS (C.A.), 1975. – *Persistent pesticides in the environment.* CRS Press, Cleveland, Ohio.

(2) FAO, 1976. – *Manual of methods in aquatic environment research.* Part 3 - Sampling and analyses of biological material.

(3) HOLDEN (A.V.) & MARSDEN (K.), 1969. — Single stage cleanup of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.* **40** (1), 481-492.

(4) PICER (M.) & AHEL (M.), 1978. — Separation of polychlorinated biphenils from DDT and its analogues on a miniature silica gel column. *J. Chromatogr.* **150,** 119-127.

(5) UNEP, 1978. - Preliminary report on the state of pollution of the Mediterranean sea. 3.2. Concentration of chlorinated hydrocarbons in the marine environment.

Étude des composés organochlorés (PCB - DDT) dans l'environnement marin de l'île des Embiez (Var, France)

par

Jean-Louis MONOD et André ARNOUX

Laboratoire d'Hydrologie et de Molysmologie Aquatique,
Faculté de Pharmacie de Marseille (France)

Abstract

Polychlorinated biphenyl (PCB) and DDT concentrations in water, sediment, sea plant, mussels and neobenthic fishes taken in the Embiez island's salines vicinity have been measured. A great homogeneity of the results is observed and PCB is the major pollutant.

*
* *

Le rade du Brusc et, plus particulièrement, la saline désaffectée attenante à l'île des Embiez, constitue un site favorable pour la réalisation d'expérience de conchyliculture. La qualité physico-chimique et l'absence de polluants constituent un préalable nécessaire au succès de l'acquiculture dans cette région. Dans cette optique, les principales espèces nectobenthiques peuplant cette rade ainsi que les éléments constituant leur milieu ont été analysés en vue de déterminer leur teneur en polluants organochlorés tels que les PCB et les composés de la famille du DDT.

Méthodes et techniques

L'enquête a porté sur l'eau de mer, le sédiment et des organismes marins représentatifs de divers échelons de la chaîne alimentaire.

Une partie des prélèvements a été effectuée manuellement : eau de mer à 10 mètres de profondeur, sédiment, meïobenthos, feuilles et rhizomes de posidonies, mollusques (moules : *Mytilus galloprovincialis;* poulpes : *Octopus vulgaris).*

Les poissons ont été capturés à l'aide d'un harpon (rascasse : *Scorpaena porcus;* saupe : *Boops salpa;* congre : *Conger conger* et rouget : *Mullus barbatus.*

Les chevrettes *(Palaemon serratus)* ont été récoltées de nuit avec un filet à main.

Le traitement préalable des échantillons et l'extraction des biocides organochlorés sont réalisés suivant le protocole décrit par MONOD (1). L'extrait hexanique est purifié par attaque sulfurique suivant le technique de MURPHY (2). Les composés organochlorés sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse (TRACOR 560 avec détecteur à capturer d'électrons au Ni 63).

La présence de pp'DDT et pp'DDD est confirmée par transformation en dérivés éthyléniques après saponification.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 147-148, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Résultats

Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau ci-après. Pour les organismes et les plantes, les valeurs sont rapportées au poids sec.

		PCB	ΣDDT*	$R = \frac{PCB}{\Sigma DDT}$
eau ng l^{-1}		13	nD	
Posidonie feuille	ng.g^{-1}	83	36	2,3
Posidonie rhizome	"	401	40	10,0
Sediment	"	12	10	1,2
Meiobenthos	"	534	48	11,0
Moules	"	641	128	5,0
Poulpe	"	415	64	6,4
Chevrette	"	442	92	4,8
Rascasse brune	"	538	70	7,6
Congre	"	1300	273	4,7
Rouget barbet	"	1469	267	5,5
Saupe	"	156	56	2,7

* ΣDDT = pp'DDT + PPDDD + pp'DDE

Les résultats présentent une très grande homogénéité et les PCB apparaissent dans tous les échantillons comme le polluant organochloré majeur. Les valeurs du rapport PCB/DDT relativement similaire entre :

- les feuilles de posidonie et la saupe
- le rhizome de posidonie et le meïobenthos
- l'ensemble des mollusques et poissons carnassiers, soulignent le caractère représentatif de l'échantillonnage effectué.

La comparaison avec certaines valeurs présentées par des espèces identiques récoltées dans la baie de Marseille fait apparaître :

• une contamination par les composés de la famille du DDT comparable entre les deux sites. Ce phénomène est certainement lié à la disparition plus homogène de ce polluant à la suite de son utilisation de plus en plus rare dans nos régions.

• une atteinte par les PCB deux à trois fois inférieure aux Embiez. Malgré ce rapport favorable, les concentrations n'y sont pas négligeables. Leur origine doit être liée, selon toute vraisemblance, au petit chantier naval et aux activités nautiques de l'île.

Il sera important d'en tenir compte lorsqu'on prendra comme référence cette zone citée volontiers en exemple pour la qualité de ses eaux.

Bibliographie

1 - MONOD J.L. *et coll.* 1971. — Identification et dosage des polychlorobiphenyls et des isomères du DDT chez *Sardina pilchardus. Bull. Soc. Pharm. Marseille,* **20,** N° 75, pp. 155-160.

2 - MURPHY P.G. 1972. — Sulfuric Acid for the clean up of animals tissues for analysis of chlorinated hydrocarbon residue. *J.A.O.A.C.,* **55,** p. 1360-1363.

A Survey to determine Potential Pollution of the Mediterranean by Pesticides from the Egyptian Region

by

A.H. EL-SEBAE and M. ABO-ELAMAYEM
Pesticides Division, College of Agriculture, Alexandria University, Alexandria (Egypt)

Abstract

The potential effects of pesticidal pollutants carried by the river Nile and connected canals and drainage systems were investigated. Mahmoudieh canal provides Alexandria with both irrigation and drinking water. Samples were analysed from Mahmoudieh water before and after municipal treatment, from distributed tap water and from the waste water of the poultry slaughter house which drains to the Mediterranean. Amounts of lindane, heptachlor, p,p-DDE, and o,p-DDT were found in all water samples at concentrations ranging from 10-95 p.p.b. The highest concentrations were found in raw and waste water which are actually discharged into the Mediterranean sea. Data on insecticides consumed during the last 25 years in Egypt were presented and used for interpretation of the present and future situation of land-based pesticidal pollutants. Activated charcoal proved to be efficient in removing micro concentrations of DDT, aldrin, chlorpyrifos, and to a lesser extent, lindane. Further studies are currently in progress.

*
* *

Introduction

Organic pesticides enter the ground and surface waters through direct application for control of aquatic weeds, aquatic snails and mosquito larvae, percolation and runoff from agricultural lands, drift from aerial and land applications, discharge of waste water from manufacturing and formulating plants and wastes from washing pesticide application equipment in running streams of water (FAUST & ALY, 1964).

Thus, it is expected that pesticides occur in water at different levels according to their characteristics and their manner of use. The development of extremely sensitive micro-analytical instruments has made possible the detection and identification of many pesticides in amounts as little as a few nanograms. (NICHOLSON & THOMAN, 1965).

The river Nile and the main irrigating and draining canals ending in the Mediterranean Sea are the main sources of pesticide contamination of the Egyptian coast. The level of pollution from this source depends upon the type and quantity of the applied and broadcasted pesticides and also upon their persistence and tendency to biomagnification.

Therefore it was decided to investigate the total amount of insecticides used in the Egyptian environment in relation to their relative persistence and also to monitor the level of some of these pesticides in the irrigation and waste water in the coastal region of Alexandria city. In addition, the possibility of removal of these pollutants from contaminated water was studied.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 149-153, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Material and methods

Equipment :

A Varian aerograph gas chromatograph series 1200 equipped with an electron capture detector was used in the present work. The methodology and optimum settings for temperature, gas flow rate, and attenuation were determined according to directions given in the US-EPA pesticide analytical manual (THOMPSON 1974). The operating conditions were as follows :

a. Temperatures : detector, 200°C, column, 180°C ; injector, 250°C.
b. Flow rate of nitrogen : 60 ml/min.
c. Attenuation : 10 x 16.
d. Column : 6 feet, aluminium, packed with 5% OV-210 on Gas chrom Q 80-100 mesh.

Analysis of water for pesticides :

Four locations were chosen for sampling water. The first was the Mahmodieh canal which links the Nile River to the Mediterranean Sea at Alexandria. This canal is the source of drinking water for Alexandria. Gross samples of water before and after being treated at El-Soyouf Plant, and from tap water in houses and then waste water from a poultry slaughter house at Abees which is drained to the Sea were collected in July 1978 and were processed as follows : One litre of each water sample was successively extracted with petroleum ether. The solvent was evaporated in a Kuderna Danish evaporator and then concentrated in a microsnyder column. Appropriate portions of cencentrated extract were injected into the chromatograph. The pesticide was identified by calculating the retention ratio relative to aldrin (RRT) and then compared with a standard value to obtain tentative peak identification according to EPA-PAM (THOMPSON 1974); the concentration of the pesticide was then calculated by comparing its peak height with a peak height of a known concentration.

Removal of pesticide residues with activated carbon

1. The sorbent selected was activated carbon (Aktivkohle reinst Art. 2184. Merck). Pesticides selected for the study were lindane, aldrin, p,p. DDE, p,p-DDT (chlorinated hydrocarbons) and chlorpyrifos (Dursban) as an organo-phosphorous insecticide mixed with water at concentrations 4,4,16,16,16 ppb respectively. The required amounts of pesticide solutions in petroleum ether were added at the ratio of 1 ml of petroleum ether solvent to 1 litre water.

2. Ten parts per million of activated carbon were mixed with water.

3. The mixture was mechanically shaken for either 15,30 or 60 minutes. Separation of the solid and liquid phases was achieved by filtration.

4. Pesticide analysis in the water samples was conducted as mentioned before.

Results and discussion

The results shown in Table 1 indicate the presence of some chlorinated hydrocarbon pesticides in concentrations ranging from 0.10 to 0.95 ppb. Of the five chlorinated hydrocarbons detected in the four different types of water lindane, heptachlor and p,p-DDE were found in the four sources. The water in Mahmoudieh canal contained relatively higher concentrations than the stored treated water at El-Soyouf treatment plant. This difference suggests that water treatment helps in reducing the residues of these pesticides. It was also observed that the amount of these pollutants was then increased in the waste drained to the Mediterranean Sea from a poultry slanghter house. This increase reflects the re-accumulation of such contaminants during the different uses of municipal water in the slaughter house plant at Abees. There was a significant increase in the amount of lindane and of p,p-DDE (the main metabolite of DDT) in the drained waste from the slaughter house. This indicates that residues from the poultry tissues are important sources of pesticide contamination in waste water drained to the Sea.

The higher levels of these pesticide pollutants in raw water and waste water and even in treated tap water should be considered carefully for both the possible acute effects to humans and aquatic organisms and also its implications for chronic pollution of the Mediterranean Sea.

RAYBAUD (1972) determinated pesticides in the surface layer of Mediterranean sea water sampled in the outflow of the river Huveaune (Marseilles). Comparing his data with the present results, it is clear that the cyclodiene heptachlor residues are present in the irrigation and waste water drained to the

sea on the Egyptian coast but were absent on the French coast.

On the other hand, FAUST & ALY (1964) reported that DDT and dieldrin were isolated from ten rivers in the United States in concentrations ranging from 1-20 p.p.b. The relatively low levels of chlorinated insecticides in the terminal canal of Mahmoudieh and the waste water might be due to the cessation of use of this group of insecticides in Egypt as from 1971 and even before that date due to he problem of resistance. However, the presence of detected levels of contamination, even after ceasing its large scale application indicates the danger of continuous release of these persistent chemicals. The present level should be of real cocern because most of these chemicals are carcinogenic and their tolerances are almost zero in food commodities (WARMICK *et al.* 1966).

Table 1 : Chlorinated Pesticides in Different Municipal Water Types In Alexandria City

Pesticide detected	Concentration in p.p.b.			
	Mahmoudieh canal raw water	Stored treated water El-Soyouf Plant	Distributed tap water	Slaughter-house waste water
α BHC [1]	0.39	N.D.[2]	0.1	0.19
Lindane	0.34	0.19	0.29	0.63
Heptachlor	0.70	0.10	0.12	0.19
p,p-DDE	0.65	0.47	0.47	0.95
O,p-DDT	0.95	N.D.	0.95	0.25

1- Calculated as lindane
2- N.D. = not detected.

Estimated Pollution Loads from River Nile

In a recent report released by UNEP in January (1978) pollutants from land-based sources in the Mediterranean were discussed. According to regional classification, by Egypt borders the South-Levantin region (Area X). This report considers agricultural run-off and loads carried by river discharges as the main sources of organo-chlorine pollutants for the Mediterranean. The data accumulated in the report indicated that the Nile river has the largest drainage area (2960 10^3 km^2) with correspondingtly high flow rate of water discharge, (about 500 m^3/S), into the Mediterranean. The Nile flow rate is one of the highest and is only exceeded by the Rhône and the Po in Italy. This explains the critical impact of pollutants carried by the Nile and its branches and drainage system to the Mediterranean. Unfortunately the Nile is still not being monitored. In Table 2 the total active ingredient amounts of different insecticides consumed for different purposes in the last 25 years in Egypt are tabulated. Assuming that all chlorinated hydrocarbon insecticides are equally persistent, toxaphene will be the highest expected contaminant followed by DDT, lindane and then endrin. It is also clear that the climax of that pollution will go back to the period 1955-1965. However if we calculate the annual average of this group it will be 3600 tons. Following the rule adopted by FAO/UNEP(1978) an approximation of a run-off portion of one percent of the pesticides applied was chosen to calculate the most likely organochlorine insecticides carried by the river Nile and it will be 36 metric tons active ingredient per year (t/a). This value is four times that calculated in the recent FAO/UNEP report (9 t/a) because the FAO/UNEP estimation was based on data of insecticides consumed in Egypt for the year 1975/76 when most organochlorine insecticides had ceased to be used due to their failure against the resistant strains of insects. If we also consider the recently used persistent organophosphorous insecticides, particularly Leptophos with a high tendency to be stored in biological tissues and fats (as shown in its highest value of partition coefficient), it should be clear that the picture of such pollution by river discharged water is more critical and serious. (CHIOU *et al.* 1977).

Table 2 : Amounts of Major Insecticides Consumed in Egyptian Territories During the Last 25 Years (1952-1977) [a]

Coumpound	Total Active ingredient Metric Tons	Years of comsumption	log partition [b] coefficient
Toxaphene	54000	55-61	—
Endrin	9500	61-74	—
p,p DDT	13300	52-71	5.69
Lindane	10800	52-71	—
Carbaryl	20000	61-68	—
Trichlorfon	8200	61-66	water soluble
Monocrotophos	7800	67-73	water soluble
Leptophos	5500	68-75	6.31
Chlorpyriphos	3000	69-77	5.11
Phosfolan	2000	68-77	water soluble
Mephosfolan	2500	68-77	water soluble

(a) Records of Egyptian Ministry of Agriculture
(b) Partition coefficient in n-octanol/water system (CHIOU et al. 1977).

Table 3 : Removal of Insecticides From Water With 10 ppm suspended activated Carbon at 18 ± 2°C and pH 7.

Pesticide	Initial concentration ppb	amount recovered p.p.b.	Shaking time in minutes	% Removal
Lindane	4	3.20	15	20
		1.75	30	56.3
		1.60	60	60
Aldrin	4	1.85	15	83.8
		0.35	30	91.2
		0.30	60	92.5
p,p-DDE	16	6.25	15	60.9
		2.25	30	85.9
		1.00	60	93.7
p,p-DDT	16	2.7	15	83
		N.D	30	100
		N.D	60	100
Chlorpyrifos	16	2.6	15	83.8
		0.8	30	95
		0.45	60	97

Removal of Insecticides From Water

The results in Table 3 indicate that activated carbon is a successful adsorbent for insecticides especially after longer period of contact and shaking with adsorbent. The lowest recovery rate was achieved with lindare. This approach is very promising and has a good potential for reducing the level of pollution in water. Similar data were obtained by NICHOLSON & THOMAN (1965), and EL-REFAI *et al.* 1976.

It can thus be concluded that an understanding of pesticidal pollutants regarding their types and concentrations, depends on background information on compounds consumed, their tendency for biomagnification or biodegradation and perhaps seasonal variations. Further studies are still needed to clarify the present picture and to help in prediction of the future.

References

C.T. CHIOU, VIRGIL H. FREED, D.W. SCHMEDDING & R.L. KOHNERT. — Partition Coefficient and Bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environmental Science and Technology,* **11**,475-478, 1977.

A. EL-REFAI, F.A. FAHMY, M.F.A. ABDEL-LATEEF & A.E. IMAN. — International Pest control, November/December, 1976.

S.D. FAUST & O.M. ALY. — Water Pollution by Organic Pesticides. *J.A.W.A.A.* **56**, No. 3, 267-278, 1964.

H.P. NICHOLSON & J.R. THOMAN. – *Pesticide Persistence in Public Water, Their Detection and Removal, Research in Pesticide.* Edited by G.O. Chichester, *Academic Press,* 1965.

H. RAYBAUD. – Les Biocides organochlorés et les détergents dans les milieux marins. *Thèse de Doctorat de spécialité. Univ. Aix-Marseille* 11, 28 Sept. 72 pp. 64, 1972, Cited in UNEP report, February, 1978.

J.E. THOMPSON. — Analysis of Pesticides Residues in Human and Environmental Samples. U.S.EPA., Chemistry Branch, Research Triangle Park, N.C. (EPA, PAM). 1974.

S.L. WARNICK, R.F. GAUFIN & A.R. GANLIN. — Concentrations and Effects of pesticides in Aquatic Environments. *J.A.W.W.A.* **58**, 601-608, 1966.

United Nations document - Pollutants from Land-based Sources in the Mediterranean. (Report -prepared in collaboration with ECE, UNIDO, FAO, UNESCO, WHO, IAEA) UNEP/IG.II/INF.5, UNEP, November, 1977.

Heavy metals and chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms from the open Mediterranean Sea

by

S.W. FOWLER*, J. LA ROSA*, Y. UNLU*, B. OREGIONI*, J.P. VILLENEUVE*
D.L. ELDER, R. FUKAI*, D. VALLON** and M. BOISSON***

* *International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Musée Océanographique, Principauté de Monaco*

** *Commission Scientifique de la Mediterranean Game Fish Association, Antibes (France)*

*** *Centre Scientifique de Monaco, Musée Océanographique, Principauté de Monaco*

Abstract

During 1977 pelagic organisms ranging in size from microplankton to tuna were sampled throughout the Mediterranean and analysed for selected heavy metals and chlorinated hydrocarbons. Wherever possible, zooplankton and nekton were sorted into species in order to aid in determining spatial and temporal trends in contaminant levels. Although the data are far from complete for all species, results to date for both categories of pollutants indicate that levels in open Mediterranean organisms in most case are similar to those reported for pelagic species from other oceanic regions.

*
* *

Introduction

Heavy metals and chlorinated hydrocarbons are known to concentrate to relatively high levels in a variety of marine organisms. As a result a large number of pollutant surveys have been initiated throughout the world in order to define existing levels of contaminants in many important species. Most studies have focused on coastal organismes which are easy to collect. Far less information exists on contaminant concentrations in pelagic organisms, which are important in terms of their total biomass, their key position in the food web and their ability to accumulate and transport these pollutants in various ways (MARTIN & KNAUER 1973 ; FOWLER, 1977 ; ELDER & FOWLER, 1977). On several occasions during 1977 pelagic organisms were sampled from a number of regions throughout the Mediterranean. Mixed plankton as well as individual species of macrozooplankton and nekton were analysed for chlorinated hydrocarbons and trace metals in an attempt to establish baseline levels of these elements in organisms from open waters of the Mediterranean Sea. We report here results of the samples which have been analysed to date.

Materials and methods

During 1977 samples of pelagic organisms were collected on four separate cruises in several sectors of the Mediterranean Sea. The eastern basin (Levantine) was sampled twice : during April between Port

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 155-158, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Said, Egypt and Malta aboard the R/V *Atlantis II,* and in July with the R/V *Shikmona* on a transect between Haifa, Israel and Crete. The Aegean, Ionian and Tyrrhenian Seas were sampled aboard the USNS *Hayes* in June, and the western Mediterranean region utilizing the *Cornide de Saavedra* during the July COMEDOC II cruise.

All collections were made at night when the majority of the vertical migrators are present in the upper water layers. Miwed plankton samples were fished at a depth between 10 and 20 metres with a 1 metre plankton net of either 60, 280 or 500 μm mesh aperature. The contents of the nets were immediately transferred to sea-water in pre-cleaned glass bowls. Visible debris was removed and the samples were examined to assure they did not contain paint chips, tar balls, rust, etc. The sample was then briefly rinced with doubly distilled water and concentration into a ball on fine mesh netting. Macrozooplankton and nekton were collected at the same stations by obliquely towing an Isaacs-Kidd midwater trawl between 100 m and the surface. Organisms were sorted according to species, rinsed with distilled water and blotted on paper towelling. When sufficient quantity permitted, the samples were split in two, one sample for PCB and DDT analyses was wrapped in pre-cleaned aluminium foil. The other, for metal analysis, was placed in acid cleaned plastic bottles. All samples were then stored ar -20°C. Extreme care was exercised during each phase of sample preparation in order to avoid accidental shipboard contamination.

Bluefin tuna *(Thunnus thynnus thynnus)* samples were obtained from the Mediterranean Game Fish Association fishing contests which were held periodically throughout the summer along the south coast of France. Within hours after the specimens were captured samples of tail muscle, liver and gut contents were taken and immediately deep-frozen.

Prior to analysis all samples were freeze-dried, ground to powder, weighed and, in the case where ample material was available, portioned into aliquots. One sample was extracted and analysed for PCB and DDT residues following procedures reported previously (ELDER & FOWLER, 1977 ; FOWLER & ELDER, 1978). Other aliquots were analysed for selected trace elements (As, V, Zn, Fe, Co, Cs, Ag, Se, Sc, Sb, Rb, Hg) by both non-destructive neutron activation and atomic absoption spectrophotometry (FOWLER & OREGIONI, 1976 ; PAPADOPOULOU *et al,* 1973 ; GRIMANIS *et al,* 1978).

Results

Metals

To date mixed plankton have been analyzed only for Hg and V. Mercury levels were generally low, averaging approximately 46 ppb dry (range 15-116 ppb) for the entire Mediterranean. There was a slight tendency toward lower values ($X = 28$ ppb) in the Levantine basin although the differences between areas were not statistically significant ($P < 0.05$). In general, overall Hg levels in mixed plankton were in the same range as those measured in similar samples collected throughout the open Mediterranean in 1975 (FOWLER *et al,* 1976). Vanadium concentrations in plankton were considerably higher than mercury with levels averaging 1.1. ppm dry (range 0.9 to 1.5 ppm).

Euphausiids were usually the most prevalent group found at each station. Mercury levels in these organisms averaged 138 ppb dry were notably higher than the residues in the mixed plankton upon which euphausiids feed. Inter-station variation in the concentration of most elements in euphausiids was less than one order of magnitude except in the case of Sc and Ag.

Several other individual zooplankton and micronekton species were analysed for selected trace elements and, in general, for any one species no striking differences or similarities in element concentration were observed. In the case of Hg for which we have the most comprehensive data, it appears that along with mixed plankton, the smaller forms with high water content (e.g. *Pyrosoma atlanticum, Abylopsia tetragona* and leptocephali of eels) displayed the lowest levels. Although there were some exceptions, a trend toward higher concentrations ($\simeq 0.1$ to 0.2 ppm Hg dry) in pelagic crustaceans and mollusca was noted with the highest levels generally found in pelagic fish. As was the case with euphausiids, in general relatively little variation in element concentration was noted among individual species from different stations. One notable exception was cobalt which was consistently higher in the mesopelagic fish, *Myctophum glaciale,* from the eastern basin compared to the other regions.

An analysis of food chain relationships of elemental concentrations was hampered by lack of samples of complete food chains at a given station. For this reason several organisms comprising a well-defined pelagic food chain were sampled separately one night in March 1977 off Villefranche-sur-Mer,

France and analysed for As and V. In passing along the food chain from microplankton to euphausiids to carnivorous decapods and fish, concentrations of As displayed no noticeable trend whereas V levels clearly decreased.

At present only tuna muscle has been analysed for total Hg. Individuals weighing between 11 and 12.8 kg contained less than 1 ppm Hg (0.64-0.81 ppm wet). The concentration was higher, 1.2 ppm in muscle from a single individual weighing 27.8 kg. These levels are within the range of previously reported values for Hg in Mediterranean tuna (CUMONT *et al.*, 1972).

Chlorinated hydrocarbons

Levels of PCBs and Σ DDT in mixed plankton ranged from 15 to 225 ppb and 12 to 85 ppb, respectively. PCB residues were relatively high in the samples from two stations in the eastern basin, however, there is some evidence to suspect possible PCB contamination from the ship. At one station in the eastern sector plankton contained high amounts of DDT relative to PCBs (ΣDDT/PCB = 4.6). This observation is thought to reflect a relatively recent input of DDT to the region.

The ranges of residue concentrations in euphausiids (9.8 to 110 ppb dry for PCB and 2.5 to 115 ppb for Σ DDT) were similar to those measured in mixed plankton. Euphasiids from the eastern basin had higher Σ DDT/PCB ratios than those the central region. This is due to a greater relative decrease in ΣDDT levels compared to PCB concentrations in going from the central to the eastern region.

Residue data in macrozooplankton and micronekton are too sparse to adequately discern regional patterns ; however, some interesting observations can be made. The pelagic tunicate, *P. atlanticum,* sampled at one station in the Ionian Sea contained far less PCB and DDT than similar sized individuals from the Levantine basin. Different sized mesopelagic fish, *M. glaciale,* sampled from a single population displayed a trend towards increasing Σ DDT/PCB and DDE/PCB ratios with increasing size of fish. Finally, the relatively high levels of chlorinated hydrocarbons (PCB = 664 ppb ; Σ DDT = 126.8 ppb) found in the amphipod, *Anchylomera blossevillei,* may be typical for this group of organisms. It is interesting to note that amphipods are also known to accumulate certain heavy metals to very high levels (FOWLER *et al.*, 1976).

Tuna muscle contained concentrations of PCB and Σ DDT ranging from 34 to 331 ng/g dry and 9 to 184 ng/g dry, respectively. Levels in liver were considerably higher ; corresponding ranges for PCB and DDT were 550 to 3360 and 388 - 1145 ng/g dry, respectively. Gut contents, which were primarily composed of euphausiids, contained levels (PCB = 67 - 383 ng/g ; Σ DDT = 57 - 198 ng/g) which corresponded to those in tuna muscle.

Discussion and conclusions

In order to discern spatial and temporal trends of contaminant levels in pelagic organisms, samples should ideally consist of single species or single groups in order to reduce variation arising from analysing mixed species. Unfortunately, very few previous studies have attempted this in a comprehensive manner ; therefore, it is difficult to make a broad comparison between our Mediterranean organisms and similar species from other areas. Nevertheless, considering the paucity of this type of information, chlorinated hydrocarbon and heavy metal concentrations in similar species and taxonomic groups from several areas outside the Mediterranean were compared with those in our survey. Broadly speaking, Mediterranean levels of both pollutant categories in the majority of the organisms analysed fell within the range of values which have been reported for the same groups from other geographical areas. This was especially evident for metals in all organisms studied and chlorinated hydrocarbons in individual macroplankton and micronekton. However, in the case of mixed microplankton, PCB residues were roughly one order of magnitude lower than previously reported values. Far more data needs to be collected over a longer time span in order to resolve whether these lower levels are due to a global decrease in PCB input with time or actually represent real-time geographical differences in existing PCB concentrations.

Considering chlorinated hydrocarbons and trace element concentrations in all the species examinated from any area within the Mediterranean, no general regional differences in contaminant levels

were evident. On the other hand, concentrations in certain species did suggest regional variations in the levels of certain contaminants, however, the data are limited and more intense sampling would be needed to see if these trends hold over longer periods of time or merely reflect short-term, local conditions at the time of sampling. In summary, from the data at hand we conclude that the pelagic species which metals and chlorinated hydrocarbons higher than those reported for similar specied outside the Mediterranean Sea.

References

CUMONT, G., VIALLEX, G., LELIEVRE, H. & P. BOBENRIETH, 1972. — Contamination des poissons de mer par le mercure. *Rev. Int. Oceanogr. Med.* **28,** 95-127.

ELDER, D.L. & S.W. FOWLER. 1977. — Polychlorinated biphenyls : penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. *Science,* **197,** 459-461.

FOWLER, S.W. 1977. — Trace elements in zooplankton particulate products. *Nature* **269,** 51-53.

FOWLER, S.W. & D.L. ELDER. 1978. — PCB and DDT residues in a Mediterranean pelagic food chain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **19,**244-249.

FOWLER, S.W. & B. OREGIONI. 1976. — Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar Pollut. Bull.* **7.** 26-29.

FOWLER, S.W., OREGIONI, B. & J. LA ROSA. 1976. — Trace metals in pelagic organisms from the Mediterranean Sea. *Activities of the International Laboratory of Marina Radioactivity,* 1976, report, pp. 110-122. IAEA. Vienna.

GRIMANIS, A.P., ZAFIROPOULOS, D. & M. VASSILAKI-GRIMANI. 1978. — Trace elements in the flesh and liver of two fish species from polluted and unpolluted areas of the Aegean Sea. *Environ. Sci. Tech.* **12.** 723-726.

MATIN, J.H. & G.A. KNAUER 1973. — The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37.** 1639-1653.

PAPADOPOULOU, C., GRIMANIS, A.P. & I. HADJISTELIOS 1973. — Mercury and arsenic in fish collected in polluted and non-polluted sea waters. *Thalassia jugosl.* **9,** 211-218.

Trace Metals and Organochlorine Residue Content of Mullidae Family Fishes and Sediments in the Vicinity of Erdemli (Icel), Turkey

by

Turgut I. BALKAS, Ilkay SALIHOGLU, Gürdal TUNCEL,
Süleyman TUGRUL and Gerald RAMELOW

Marine Science Department, Middle East Technical University,
P.K. 28, Erdemli-Icel (Turkey)

Abstract

The organochlorine residue content of three members of the mullidae family, i.e., *Mullus barbatus, Mullus surmuletus* and *Upenus moluccensis* caught in the vicinity of Erdemli has been investigated with the aid of gas chromatography. Some trace metals such as Hg, Cu, Cd, Zn, and Pb in the same species have also been investigated with atomic absorption spectrometry. Sediment samples of the area were analysed and their organochlorine residue and trace metal contents determinated.

*
* *

Introduction

It is now well established that man's activities in recent years have resulted in serious environmental changes, especially in the coastal marine environment. Among the major pollutants recognized to have important environmental effects are the chlorinated hydrocarbons, i.e., DDT and its derivatives and PCB's and heavy metals, particularly mercury.

Perhaps an area which has suffered more than any other is the Mediterranean Sea. This essentially closed sea is bounded by many nations, some of whom are highly industrially developed. The Mediterranean basin receives annually large inputs of sewage, industrial wastes and agriculture run-off (OSTERBERG & KECKES, 1977). In addition, petroleum contamination is a serious problem.

Recognizing this pollution threat, the states bordering the Mediterranean in 1975 agreed to initiate a program to clean up the marine environment. A first step was the initiation of a series of pilot projects to monitor and determine the baseline levels of major pollutants and distribution in biological organisms.

Sediment analysis is also important because sediments can play an important role in the distribution of toxic substances in the marine environment. The concentrations of these substances in the water can be regulated by adsorption and desorption processes and by the sediment-water interface (PIERCE *et al.,* 1974, PRESLEY *et al.,* 1972).

In view of the above-mentioned factors, a monitoring program of organochlorine residues, including aldrin, dieldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, all isomers of BHC, all DDT's and PCB's, and heavy metals, including Hg, Cd, Cu, Zn and Pb in marine samples was carried out in the region near Erdemli, Turkey.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 159-163, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Materials and methods

Reagents : Care was taken to use only extremely pure reagents throughout.

Sampling : Fish samples taken by deep trawl or gill net were placed in plastic bags (for metal analysis) or wrapped in aluminium foil (for analysis of organochlorine residues) and frozen at -40°C. Sediment samples collected with a grab sampler were stored in plastic bags (for metals) or glass containers (for chlorinated hydrocarbons). Samples for organochlorine residue and mercury analysis were frozen wet ; the others were dried at 110°C after rinsing with distilled, deionized water and ground to a powder which was passed through a 70 mesh (0.2 mm) mesh sieve.

Digestion and Extraction of Samples

a. Heavy metals - Fish muscle tissue, circa 1 g, was digested by 3 ml HNO_3 in PRFE-lined closed vessels and diluted with distilled, deionized water. 0.05 g dried sediment was digested by 3 ml HNO_3-$HC10_4$-HF (1:1:1: ratio). For analysis of mercury content, between 0.05 and 0.3 g wet sediment was digested by 2 to 5 ml HNO_3 for 9 hours.

b. Organochlorine residues - Fish muscle tissue was digested by a mixture of perchloric and acetic acids (1:1 V/V). For 1 g sample 3 ml of cold acid mixture was used. The digested samples were diluted with doubly distilled water and extracted with 4 x 25 ml of hexane. The combined extract was dried over andhydrous Na_2SO_4, the volume reduced to an appropriate volume, and H_2SO_4 cleanup (MURPHY, 1972) applied. Sediment samples were extracted with methanol-benzene mixture (10:90 V/V), then acetonitrile partitioning performed and the residues extracted into the hexane fraction. Samples containing high sulfer were sulfer were subjected to Cu treatment (HARVEY & STEINHAUER, 1976). Dehydrochlorisation and/or oxidation confirmatory tests (PAM, 1976) were applied to bothe fish and sediment extracts.

Analysis Techniques : All metal analyses were performed by atomic absoption spectrometry. Mercury was analyzed by the cold-vapor method. Zinc in fish and all metals in sediment were analyzed using flame atomization. Cd, Cu, and Pb in fish required the use of flameless atomization (carbon rod) and background correction.

Organochlorine residue analysis was perfomed by GLC with ECD detector (Ni-63 source). The separation column was a coiled pyrex glass of 10 ft lenght (i.d. 2 mm) packed with 1.5 % OV 17 - 2% OV - 110 on Chromasorb W (80-100 mesh).

Results and discussion

a. Trace Metals

The average analytical results and ranges for Hg, Cd, Cu, Zn and Pb in the three species of fish studied and sediments are presented in Table I along with the necessary suplementary information. In the case of lead in fish, all samples had concentrations less than the detection limit of the carbon rod flameless technique used (0.1 ug/g).

A comparison of the values obtained in this work with those from other Mediterranean regions is difficult because of the lack of published data (ROTH & HORNUNG, 1975 ; STOEPPLER *et al.* 1977). In general the mercury values obtained are lower than those from other regions. For the other metals studied, only a comparison with data from the Israel coast (ROTH & HORNUNG, 1977) is possible. Again our values are lower in all cases, with the exception of zinc in *Mullus barbatus.* The lead content of the Israel samples was 5-10 times the amount in the Erdemli samples.

A limited amount of data on heavy metals in sediments from other Mediterranean regions (ROTH & HORNUNG, 1975 ; GRIMANIS, *et al,* 1977 ; STIRN, *et al.,* 1974 ; PAUL & MEISCHNER, 1976 ; RENZONI, *et al.,* 1973 ; ROBERTSON, *et al.,* 1972) allows a comparison with the present values to be made. In the case of mercury it can be concluded that the level of mercury in the Erdemli sediment is low. This may be considered as the background level in the region since there is no industrial activity in the area. This conclusion is reinforced by the observations of similarly low mercury levels in other nearby coastal sediments and high values (about 10 times higher) in sediments taken from Mersin harbour, a busy port and industrial area.

For the other metals studied the results obtained in the present work are approximately in the same range as those from other regions, despite different geological characteristics, with the exception of the data from the Israel coast which are consistently lower.

TABLE I. Heavy Metals in Mullidae Family and Sediment (μg/g wet weight).

	Mullus barbatus	*Mullus surmuletus*	*Upenus moluccensis*	Sediment
Fork length (mm)	146-190	125-255	117-169	—
Fresh/Dry	4.25	4.02	4.46	—
Hg	0.04	0.04	0.22	0.03
Cd	0.03	(0.01-0.06)	0.02	—
Cu	0.48	0.54	0.4	31.0
Zn	4.5	4.0	2.5	65.0
Pb	0.1	0.1	0.1	57.1

b. Organochlorine Residues

A total of 20 *Mullus barbatus,* 6 *Mullus surmuletus* and 16 *Upenus moluccensis* samples were individually analyzed for organochlorine residues. The average results together with the results obtained from sediment analysis are given in Table II. The average standard deviations were 16%, 30%, 11%, 9%, 12 % and 21 % for Lindane, aldrin, DDE, DDD, DDT and PCB's, respectively. These deviations varied between 1 and 30%, depending on the concentration.

The extractable organic matter (E.O.M.), determined with the aid of soxhlet extraction of the samples with hexane, was found to be 9.3% for *Mullus barbatus,* 6.7% for *Upenus moluccensis* and 4.3% for *Mullus surmuletus.* As can be seen from Table II, the total t-DDT showed the same trend with E.O.M., 136.4 ppb in *Mullus barbatus,* 89.2 ppb in *Upenus moluccensis* and 33.8 ppb in *Mullus surmuletus.* The contribution of DDE, which is a metabolic product of DDT, to t-DDT is at least 50%. The other chlorinated hydrocarbons such as PCB's, aldrin, dieldrin, BHC, heptachlor and heptachlor epoxide, in all fish samples were in minute concentrations.

There are few results reported for the organochlorine residues in *Mullus barbatus* obtained from the Mediterranean. The t-DDT values reported from Saranikos Bay, in Greece, (SATSMADJIS & GABRIELIDES, 1977) and from France (MESTRES, 1978) are in between 8 and 138 ppb, while PCB concentrations varied from 30 to 9770 ppb.

Due to the lack of reported data for organochlorine residues in *Mullus surmuletus* and *Upenus moluccensis,* the results are compared with the same species E.O.M. ALZIEU (1976) reported t-DDT twice that of *Mullus surmuletus.* The t-DDT content of the fish samples from the North Adriatic (REVELANTE & GILMARTIN, 1975) is much higher than that of *Upenus moluccensis.*

Although residue content of the sediment samples, are qualitatively the same as fish samples, the concentrations are lower. The t-DDT values in the sediment reported from the North Adriatic (SALIHOGLU *et al.,* 1977) are on the average twice the values of this work.

TABLE II. Organochlorine Residues in *Mullus Barbatus*, *Upenus moluccensis*, *Mullus surmuletus* and sediments (ppb wet weight).

	Mullus barbatus	*Upenus moluccensis*	*Mullus surmuletus*	Sediment
Fork length (mm)	125-230	120-143	120-208	—
wet wt. dry wt.	4.6	4.2	4.5	—
% E.O.M.	9.3	6.7	4.3	1.0
BHC	1.8	1.2	1.0	ND
Aldrin	1.0	1.1	1.0	0.8
Dieldrin	1.0	T	T	ND
Heptachlor	ND	ND	ND	ND
Hept. Epoxide	1.7	1.0	ND	ND
PCB	1.2	2.0	T	0.5
op-DDE	4.5	2.4	1.4	0.6
pp-DDE	64.2	48.7	15.5	2.1
op-DDD	2.0	2.6	T	4.6
pp-DDD	23.1	26.5	7.4	4.1
op-DDT	1.3	2.1	1.7	ND
pp-DDT	47.9	6.9	7.8	51
DDT	136.4	89.2	33.8	13.6

ND : Not detectable.
T : Trace.

References

ALZIEU, C., (1976). — "Presence de Diphenylpolychlores chez certains poissons de l'Atlantique et de la Méditerranée". *Science et Pêche,* No. **258,** p. 1-11.

GRIMANIS, A.P., VASSILAKI-GRIMANI, M. & GRIGGS, G.B., (1976). — "Pollution Studies of Trace Elements in Sediments from the Upper Saronikos Gulf, Greece", *J. Radioannal, Chem.* **27** (2), p. 761.

HARVEY, R.G. & STAINHAUER, W.G. (1976). — Biochemistry of PCB and DDT in the North Atlantic", *Environmental Biochemistry,* Jerome O. Nriagu ed. Ann Arbour Science Publishers, V.S. (1976).

MESTRES, R., (1978). — "Baseline Studies and Monitoring of DDT, PCB's and Other Chlorinated Hydrocarbons in Marine Organisms", *FAO, Circ. gen. fish. Coun. Mediterr.,* **7,** May 1978, p.30.

MURPHY, P.G., (1972). — "Sulfuric Acid for the Cleanup of Animal Tissues for Analysis of Acid-stable Chlorinated Hydrocarbon Residues", *J.Ass.Office.Anal. Chem.* **55** (6), p. 1360-1362.

PAUL, J. & MEISCHNER, D. (1976). — "Heavy Metal Analysis from Sediments of the Adriatic Sea", *Senckenbergiana Marit,* **8,** pp. 91-102.

Pesticide Analytical Manual of FDA, "Methods which Detect Multiple Residues", Vol, I.

PIERCE, R.H., OLNEY, C.E., & FELBECK, C.T., (1974). — "pp'-DDT Adsorption to Suspended Particulate Matter in Sea Water", *Geochim. Cosmochim Acta,* **38,** pp. 1061-1073.

RENZONI, A., BACCI, E & FALCIAI, L. (1973). — "Mercury Concentration in the Water, Sediments and Fauna of an Area of the Tyrrhenian Coast", *Rev. Int. Oceanogr. Med.* **36/37,** pp. 17-45.

REVELANTE, N. & GILMARTIN, M. (1975). — "DDT, Related Compounds and PCB in Tissues of 19 species of Northen Adriatic Commercial Fishes", *Invest. Pesq.* **39** (2), pp. 491-507.

ROBERTSON, D.E., RANCITELLI, L.A., LANGFORD, J.C & PERKINS, R.W. (1972). — Batelle Northwest Contribution to the IDOE Base-line study. In Workshop on Base-line Studies of Pollutants in Marine Environment. *Brookhaven Nat. Lab.* **24-26,** May, 1972.

ROTH, I., & HORNUNG, H. (1975). — "Concentration of Heavy Metals (Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn and Ni) in Streams and Estuaries in the Central and Northern Area of Israel", Israel Oceanographic and Limnological Research Ltd. Haifa, Final Report, May, 1975.

SALIHOGLU, I., FAGANELLI, J. & STIRIN, J. — *Unpublished data.*

SATSMADJIS, J., & GABRIELIDES, G.P., (1977). — "Chlorinated Hydrocarbons in Striped Mullet *(Mullus barbatus)* of Saronikos Bay", *Thalassographica,* **1** (2), pp. 151-154.

STOEPPLER, M. *et al.* (1977). — "Mercury in Marine Organisms of the Mediterranean and Other European Seas" XXVth Congress and Plenary Assembly, Split, Oct. 1977, *(Reprint).*

Determination and Distribution of Organochlorine Residues and Heavy Metals in Tar Balls

by

Mete SUNAY, Turgut I. BALKAS, Ilkay SALIHOGLU and Gerald RAMELOW

Marine Science Department, Middle East Technical University, P.K. 28, Erdemli-Içel (Turkey)

Abstract

The accumulation of organochlorine residues (elg. aldrin, dieldrin, heptachlor, endrin, DDT's and PCB's) and heavy metals (e.g. Pb, Cu, Mn, Zn, and Cd), in various tar ball samples was investigated, after development of analytical techniques. The enrichment factors with respect to those in seawater were calculated.

*
* *

Introduction

Tar balls represent products of different degrees of the physical, chemical and biological weathering of petroleum and are mostly formed in situ from spilled crude oil. Since degradation is limited to their surface boundary, tar balls usually contain a weathered crust. Some volatile and degradable compounds can be effectively trapped inside, either by extraction from seawater or by adsorption from the atmosphere.

The results of several investigators (SEBA & CORCORAN, 1969, MORRIS 1974, DUCE 1972, PIOTROWICZ, 1972 & SZEKIELDA, 1972) have indicated that the actual enrichment factor of metals and pesticides in the surface films and slicks may be in the order of 10^4. Because the pesticides and PCB's are soluble in oil, they can be concentrated in tar balls in great amounts. Proteins, organic acids and some surface active organics may provide complexing sites for metals (SEBOR 1975, KASHIKI 1971). In addition, the possibilities of complex formations of pesticides with some organic polyelectrolytes (e.g. humic acid), are examined (WERSHAW *et al.* 1969).

Experimental

Materials : The adsorbents Celite-545, magnesium oxide, sand and sodium sulphate were purified and activated before use. The solvents, acetonitrile and petroleum ether, were redistilled.

Instrumentation : For pesticide and PCB analyses a Varian Aerograph 2700 model, Gas Chromatograph with an electron capture detector was used. The columns used were coiled glass and packed with 1.5% OV-17 and 1.95% OV-210, coated on 80-100 mesh Varaport 30. Samples were injected with Hamiltonian microliter syringes. The carrier gas was nitrogen. Highest purity pesticides and PCB's, supplied by Applied Spell out, were used as standards.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 165-170, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Heavy metals concentrations were determined by using a Perkin-Elmer 305 B model atomic absorption spectrophotometer with a Perkin-Elmer HGA-74 graphite furnace atomization. Deuterium arc background correction was carried out. The sheat gas was nitrogen. The highest purity, cyclohexanobutytic acid salts of metals, supplied by Merck, were used as the standard materials.

Sample preparation : Approximately 0.5 g of tar was dissolved in 20 ml of ethyl ether and the solution cleaned of petroleum hydrocarbons by eluting through a glass column filled with uniformly mixed, 2 g of Celite-545, 2 g of magnesium oxide and 100 g of 0.50-0.65 mm mesh size sand. The organochlorine residues retained on the column were then eluted with 200 ml of 80% Acetronitrile water (v/v). To the eluant, 100 ml of petroleum ether and 600 ml of 2% Na_2SO_4 (w/v), were added, and the solution was shaken in a separatory funnel, for about 3 minutes. The petroleum ether layer was separated, dried through an anhydrous Na_2SO_4 column. The volume was reduced to a certain amount and injected into the GC column.

For heavy metal analysis, approximately 0.02 g of tar was dissolved in 10 ml of xylene, and dilutions were carried out for viscous solutions, then injected into the graphite furnace.

Results and discussion

The tar samples were collected from the Erdemli campus and Akkuyu beach. This shoreline near Mersin may be considered as a polluted area because of the operations of the petroleum refineries and many industrial facilities around Mersin harbour, as well as the organochlorine residues, which are widely used for agricultural purposes. The sampling was carried out during the summer periods of 1977 and 1978, when there was enormous pollution along the shore, probably due to the dense tanker traffic and favourable climatic conditions (e.g. temperature, waves, winds etc.) The average distribution of tar balls on the beaches for two years sampling were calculated as approximately 30-35 g/m^2 and 25 g/m^2 for Erdemli and Akkuyu bay, respectively.

For the isolation of organochlorine hydrocarbons from petroleum hydrocarbons and lipids, two methods, one developed by TOLBERT (1966) using celite and the other developed by PORTER (1973) using florisil as the adsorbent, were compared in terms of their recovery, ease and rapidity of elution, cost and activation properties. The recovery of celite was about 90% for PCB's, 77-80% for aldrin, dieldrin and endrin, 72-89% for DDT's, which were comparable and in agreement with the recovery of Florisil. In addition, celite showed great advantages in terms of elution rate, cost and activation properties compared to florisil, especially for the analysis of very viscous, slurry tar ball solutions.

The difficulty in the identification of pesticides in the presence of PCB's was eliminated by the application of some confirmatory tests (MILLS 1972, TROTTER 1975). Taking into account the problems in the identification of PCB isomers separately, the total PCB content was calculated, as advised for most of the environmental studies.

The results are tabulated in Tables I and II. The PCB's are in the range of 15-600 ppb, and pesticides, 1-50 ppb. They are considerably higher than in seawater. Enrichment factors of 10^2-10^3 for DDT's, aldrin, dieldrin and endrin and about 10^5 for PCB's, are found. Finally, very different values obtained for the same samples in replicate analyses, indicate the uneven distribution of organochlorine residues in the tar balls.

Because the xylene solutions of tar balls produced very unstable, noisy flame, the nonflame graphite atomizer was chosen for the analysis of metals in tar balls.

Since the exact composition of tar is not known, the standard addition method was used throughout the quantitative analyses, by assuming that the samples were of the same origin.

As can be seen from the Table III, the metal concentrations are also much higher than those in seawater and cruse oil (BERNHARD 1975, BRODIE 1971), in the order of $2x10^3$ to 10^4 for Cd, Mn, Zn, and Cu, but about 10^5 for Pb, as compared to concentrations in unpolluted seawater.

TABLE I. Concentrations of Chlorinated Pesticides and PCB's in Tar Balls (ng/g). (sampled during summer periods of 1977)

Sample No.	Aldrin	Dieldrin	total DDT	total PCB
1	1.5	-	0.9	64
2	15.2	N.D.	37.3	177
3	18.8	N.D.	N.D.	208
	31.5	N.D.	N.D.	15
4	11.9	N.D.	2.0	360
5	18.0	N.D.	22.6	99
	24.3	N.D.	32.6	60
6	11.1	N.D.	6.2	359
7	25.2	4.6	100.5	96
	10.7	3.9	56.1	131
8	10.8	1.8	5.3	380
	9.3	N.D.	5.8	348
9	7.3	N.D.	31.6	329
	8.6	N.D.	50.5	478
10	24.0	N.D.	N.D.	16
11	42.6	N.D.	11.4	271
12	18.2	N.D.	N.D.	66
13	31.5	N.D.	50.6	295
14	8.1	5.5	33.2	322
	4.6	N.D.	1.9	58
15	47.0	5.8	N.D.	24

N.D. Not detectable.

TABLE II, Concentrations of Chlorinated Pesticides in Tar Balls (ng/g).

(sampled during summer periods of 1978)

Sample No.	Aldrin	Heptachlor	Dieldrin	total DDT	total PCB	Endrin
1	3.5	18.2	10.3	N.D.	147	N.D.
	6.7	14.1	3.9	2.0	54	1.8
2	5.5	10.9	8.0	N.D.	117	2.5
	5.3	10.1	1.7	18.0	35	N.D.
3	2.5	10.9	2.6	N.D.	131	N.D.
	6.3	11.2	1.5	2.8	30	2.5
4	5.1	20.1	6.1	9.5	123	3.9
	8.5	10.0	2.7	N.D.	158	N.D.
5	5.5	5.2	3.0	N.D.	94	N.D.
	5.1	6.5	2.4	N.D.	113	N.D.
6	3.9	N.D.	N.D.	N.D.	104	N.D.
	3.4	N.D.	N.D.	N.D.	108	N.D.
	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	107	N.D.
7	4.6	5.9	4.2	7.4	134	N.D.
	20.1	3.7	2.0	2.2	73	N.D.
8	18.7	40.2	3.8	29.4	85	N.D.
	7.0	11.7	2.8	18.5	73	N.D.
9	17.0	44.6	3.1	5.1	66	N.D.
	4.3	9.6	1.5	18.0	36	2.9
10	7.9	8.8	3.8	N.D.	79	N.D.
	9.3	18.7	4.4	12.8	51	1.4
11	7.7	11.2	2.6	22.6	43	3.6
12	8.6	15.0	N.D.	4.0	74	N.D.
	7.5	10.0	N.D.	7.3	77	N.D.

N.D. Not detectable

TABLE III. Concentrations of Heavy Metals in Tar Balls

(μg/g)

(sampled during the summer periods of 1977)

Sample No.	Zn	Cu	Mn	Pb	Cd
1	49.9	6.6	1.7	7.0	0.10
2	40.1	12.4	2.9	17.0	0.20
3	68.0	41.9	3.9	13.4	0.12
4	56.6	7.1	5.6	11.7	0.12
5	27.8	19.5	2.0	7.1	0.09
6	30.7	2.4	2.1	7.8	0.11
7	68.8	42.4	3.4	8.0	0.07
8	176.4	20.9	4.3	19.4	0.22
9	25.9	25.0	2.1	6.1	0.15
10	37.3	7.8	3.6	17.8	0.43
11	66.1	20.4	2.6	8.5	0.67
12	38.6	9.0	3.6	7.1	0.12
13	44.0	7.7	3.4	19.1	0.13
14	34.8	12.2	5.1	11.0	0.12
15	71.1	16.1	4.0	12.4	0.09
Ave.	55.8	16.8	3.4	11.6	0.14

References

BERNHARD, M., ZATTERA, A. (1975). – "Major Pollutants in the marine environment", *In Marine Pollution and Waste Disposal,* (Pearson and Frangilane, Eds) Pergamon Press, Oxford, pp. 195-296.

BRODIE, K.G., MATOUSEK, J.P., (1971). — "Application of the carbon rod atomizer to atomic absorption spectrometry of petroleum products" *Analy. Chem.* **43,** p. 1557.

DUCE, R.A., QUINN, J.G., (1972). — "Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett bay, Rhode Island". *Science,* **176,** pp. 161-163.

KASHIKI, M. (1971). — "Determination of trace metals in petroleum samples by AAS", *Anal. Chim. Acta,* **53,** pp. 95 and **54,** pp. 533.

MILLS, J.R. (1974). — "Conversion of DDT and its metabolites to DCBP for analyses in the presence of PCB's", *JAOAC* **55,** pp. 1039.

MORRIS, R.J. (1974). — "Lipid composition of surface films and zooplankton from the eastern Mediterranean", *Mar. Pollut. Bull. n°* **5,** pp. 105-109.

PIOTROWICZ, R.S. *et al.* (1972). — "Trace metal enrichment in the surface microlayer", *J. Geophy. Res.* **77,** pp. 5243-5254.

PORTER, M.L., BURKE, J.A. (1973). — "An isolation and cleanup procedure for low levels of organochlorine pesticide residues in fats and oils", *JAOAC* **56,** p. 733-738.

SEBA, D, CORCORAN, E.F., (1969). — "Surface slicks as concentrators of pesticides in the marine environment", *Pest. Monit. J.* **3,** pp. 190-193.

SEBOR, G., LANG, I. (1975). — "The determination of metals in petroleum samples by AAS", *Anal. Chim. Acta* **78,** pp. 99.

SZEKIELDA, K., KUPFERMAN, S.L., (1972). — "Element enrichment in organic films and foams associated with aquatic frontal systems", *J. Geophys. Res.* **77,** pp. 5278-5282.

TOLBERT, C.E., (1966). – " Column chromatographic cleanup procedure for the isolation of chlorinated pesticides in oil ", *JAOAC* **49,** pp. 386-388.

TROTTER, W.H. (1975). — "Removing the interference of DDT and its analogs in the analysis for residues of PCB's, *JAOAC* **58,** pp. 461.

WERSHAW, R.L. *et al.*. (1969). — "Interaction of pesticides with natural organic material", *Env. Sci. and Technology,* **3,** pp. 271-273.

Levels of Trace Metals in open Mediterranean Surface Waters
– A Summary Report –

by

L. HUYNH-NGOC and R. FUKAI

International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA,
Musée Océanographique, Principality of Monaco

Abstract

Copper, zinc, cadmium and mercury were measured in surface sea-water samples taken in 1973-1977 on several Mediterranean cruises. These measurements show that, in general, the concentrations of these trace metals in the open Mediterranean surface waters tend to be lower than or similar to those reported by other investigators for other oceanic waters.

*
* *

Introduction

To date, very little is known about the distribution of trace metals in the open Mediterranean, despite a general concern expressed by some that the Mediterranean is widely polluted with metals. To acquire baseline data on the geographical distribution of trace metals in the Mediterranean, water samples from several oceanographic cruises in 1973-1977 were analysed for copper, zinc, cadmium and mercury. These data are summarized and discussed.

Materials and methods

Surface sea-water samples were collected during the following cruises :

R/V *Winnaretta Singer*	June-July 1973	(Northwestern basin)
" "	June 1974	(" ")
R/V *Chain*	May 1975	(Istanbul - Cadiz)
R/V *Oceone*	Sept. 1975	(Western & Tyrrhenian basin)
R/V *Knorr*	Apr. 1976	(Alboran basin)
USNS *Kane*	Apr. 1977	(Athens - Monaco)
R/V *Atlantis II*	Apr. 1977	(Suez - Malta)
USNS *Hayes*	June 1977	(Athens - Corsica)
R/V *Cornide de Saavedra*	July 1977	(Civitavecchia - Barcelona)

The sampling stations covered by these cruises are given in Fig. 1. As shown in the figure, the wersten part of the Mediterranean was covered by a sufficient number of stations, while fewer stations covered the central and eastern parts and none in the Adriatic Sea.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 171-175, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Water samples were normally collected with a polyethylene bucket with a nylon rope from surface but, when contamination of the surface from the ship was expected, collections were made from 5 - 10 m depth with a 30 litre non-metallic Niskin sampler. Water samples were transferred to high-density polyethylene bottles and stored in a cool dark place before commencing measurements for Cu, Zn and Cd. For Hg measurements other aliquots of the samples were acidified to pH - 1 with conc. HNO_3 immediately after collection an stored in glass or high-density polyethylene bottles under similar conditions. From tests and experience gained, it appears that preservation of off-shore water samples under these conditions does not cause substantial changes in concentrations of the trace metals concerned for at least one month.

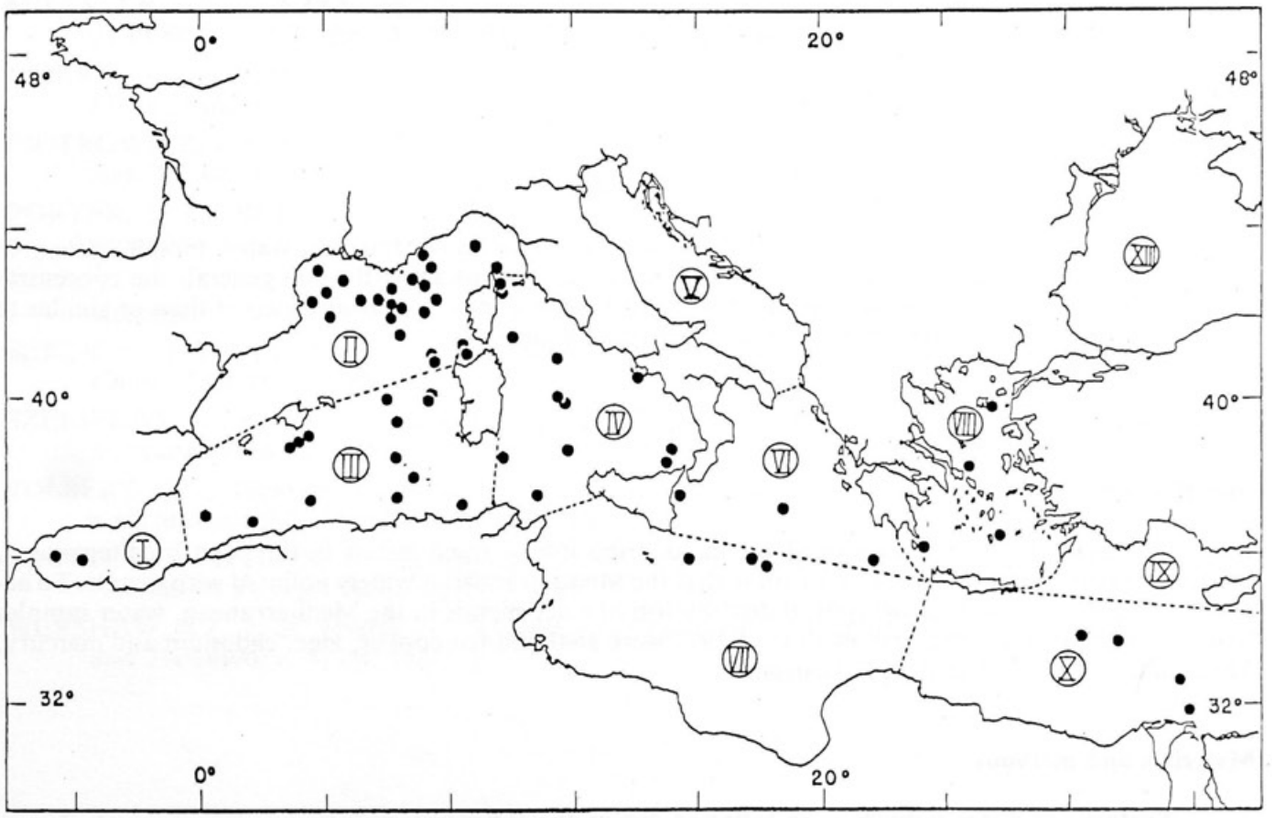


Fig. 1 Mediterranean sampling stations (surface sea water).

Trace metal measurements were performed at the laboratory on water samples preserved normally for a period of approximately two weeks to one month after collection. Due to the delay in shipment of samples from the ports of disembarkation however, some of the samples were stored more than one month before beginning the analysis. The analysis of Cu, Zn and Cd was carried out by anodic stripping voltammetry (AVS) with a composite graphite mercury electrode at pH = 8 as well as at pH = 4 [1]. While water samples were filtered through membrane filters (pore size 0.45 μm) in early collections (1973-1975), filtration was omitted for later samples. Comparisons between the data for the filtered and unfiltered open sea water did not, in most cases, show any significant differences. Mercury was determined by ASV with a pure graphite electrode on unfiltered and acidified water samples at pH = 2 [2]. The associated errors of these measurements are estimated to be within $\pm$ 20% in terms of standard deviation. The detection limits of the Cu, Zn and Cd determinations were respectively 0.04-0.2 Cu μg/l, 0.002-01 μg Zn/l and 0.002-0.05 μg Cd/l, depending on the time of analysis, while for Hg measurements a detection limit as low as 3 ng/l was attained.

Results and discussion

The results of these measurements were grouped according to the different zones of the Mediterranean, which were defined for establishing the inputs of pollutants into various parts of the Mediterranean Sea [3]. Since this division was made, more or less arbitrarily on the map, the scientific basis for the distinction between two zones is not always clear. For example, there are many cases where no clear-cut hydrographic difference exists between two stations belonging to different zones, if both of these stations are located close to the borderline. Nevertheless, the division is useful in examining whether any significant overall difference in the concentration of trace metals exists between chosen zones.

Table 1. Average concentrations of copper, zinc, cadmium and mercury in various zones of the Mediterranean sea

	Zone	Cu		Zn		Cd		Hg	
		n*	µg/l**	n*	µg/l**	n*	µg/l**	n*	ng/l**
II	N.W. Med.	34	<0.4±0.2 (<0.04-5.8)	34	2.7±0.4 (0.02-10)	33	<0.15±0.03 (<0.02-0.70)	7	20± 3 (8-32)
III	S.W. Med.	13	<0.10±0.04 (<0.04-0.60)	13	1.2±0.5 (0.02-6.0)	13	<0.11±0.04 (<0.02-0.51)	14	14±2 (5 - 30)
IV	Tyrrhenian	9	<0.18±0.08 (<0.04-0.62)	9	0.9±0.3 (0.02-2.3)	9	<0.11±0.04 (<0.02-0.33)	10	26±4 (10 - 40)
VI-VII	Ionian - Central	6	< 0.7±0.4 (<0.04-2.5)	6	1.8±0.9 (0.02-5.7)	6	<0.15±0.09 (<0.02-0.57)	6	30±10 (5 - 80)
VIII	Aegean	4	<0.3±0.1 (<0.04-0.64)	4	3 ± 1 (0.9-5.8)	4	<0.07±0.02 (<0.02-0.12)	3	40±20 (15-80)
X	S.Levantin	4	<0.04±0.01 (<0.04)	4	0.9±0.2 (0.3-1.3)	4	<0.04±0.03 (<0.02-0.11)	4	16 + 2 (12-20)
	Grand average	70	<0.33±0.09 (<0.04-5.8)	70	2.0±0.2 (0.02-10)	69	<0.13±0.02 (<0.02-0.70)	44	22±3 (5-80)

* n = No. of samples measured.

** = Uncertainties are expressed in terms of standard errors. Ranges are given in brackets.

The average surface concentrations for Cu, Zn, Cd and Hg were computed on the basis of grouped results for each of these zones and are given in Table 1. To compute average concentrations, the date of collection of the samples was disregarded as it appeared that spatial differences were more significant than those with time. The representativeness of the average concentrations presented in Table 1 depends on the number of the available data, so that significance of average values is different from one

value to another. Despite the limited representativeness of the average concentrations presented, the table gives some idea on the overall distribution of trace metals in the Mediterranean Sea.

Since much more than half of the the Cu samples and approximately half of those measured for Cd are below the detection of the methods cited above, the average values for these metals represent only the upper limits of the average concentrations. In these case comparisons between different zones in the Mediterranean are less meaningful. However, the upper limits of the grand average for the Mediterranean appear to be similar to the values given for oceanic waters by GOLDBERG *et al.* (3 μgCu/l ; 0.1μg Cd/l) [4], BRAWER (0.5 μgCu/l ; 0.1 μgCd/l [5] and ROBERTSON & CARPENTIER (0.5-2 μgCu/l ; 0.06-0.07 μgCd/l) [6]. There was no correlation between the appearance of high Cu values and those of high Cd values.

The average concentrations of Zn tend to differ from one zone to another ; values are higher in the N.W. Med. and Aegean basins and lover in the Tyrrhenian and S. Levantin basins, despite the large associated uncertainties. The grand average for the Mediterranean tends to be lower than the values given in the references cited above, 10 μgZn/l [4], 4.9 μgZn/l [5] and 0.5-10 μgZn/l [6].

The zonal differences of the distribution of Hg are not clear from the average concentrations presented in Table 1 due to large associated uncertainties. It appears, however, that they are lower in the southern Mediterranean such as the S.W. Med. and S. Levantin basins. The grand average for the Mediterranean is lower than the values given in the above references, 200 ngHg/l [4] 30 ngHg/l [5] and 20-200 ngHg/l [6]. This tends also to be lower than those reported by WEISS *et al.* [7] for the N. Pacific (av. 43 ngHg/l), by LEATHERLAND *et al.* [8] for the N.E. Atlantic (av. 54 ngHg/l), by WILLIAMS & WEISS [9] for E. Pacific (av. 73 ngHg/l), by CHESTER *et al.* [10] for World Ocean (av. 47 ngHg/l), and by KOSTA *et al.* [11] for the Adriatic (20-210 ngHg/l), but is similar to or slightly higher than those given by GARDNER [12] for various parts of the world's oceans (av. 16-34 ngHg/l) and definitely higher than that obtained by MATAUNAGA *et al.* [13] for W. Pacific (av. 5.0 ngHg/l).

Acknowledgements

The authors wish to thank the responsible personnel of the different institutions for making the ships available for our sampling programme. The work was supported by UNEP under contract No. FP/0503-76-09(978). The International Laboratory of Marine Radioactivity operates under a tripartite agreement between the International Atomic Energy Agency, the Government of the Principality of Monaco and the Oceanographic Institute at Monaco. Support for the present work is gratefully acknowledged.

References

[1] R. FUKAI & L. HUYNH-NGOC. – Chemical forms of zinc in sea water - Problems and experimental methods. *J. Oceanogr. Soc. Japan,* **31** (1975) 179-191.

[2] R. FUKAI & L. HUYNH-NGOC. — Direct determination of mercury in sea water by anodic stripping voltammetry with a graphite electrode. *Anal. Chim. Acta,* **83** (1976) 375-379.

[3] UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA. – Pollutants from land-based sources in the Mediterranean, UNEP/IG. 11/INF.5 (1977) 46pp + 4 Annexes.

[4] E.D. GOLDBERG, W.S. BROECKER, M.G. GROSS & K.K. TUREKIAN. — Marine chemistry, In: *Radioactivity in the Marine Environment.* Nat. Acad. Sci., Washington, D.C. (1971) 137-146.

[5] F.C. BREWER. — Minor elements in sea water, In: *Chemical Oceanography,* 2nd Ed. (J.P. Riley & G. Skirrow, eds), Academic Press, London, Vol. **1** (1975) 415-496.

[6] D.E. ROBERTSON & R. CARPENTER. — Activation analysis, In: *Strategies for Marine Pollution Monitoring* (E.D. Goldberg, ed.), Wiley, New York (1976) 93-156.

[7] H.V. WEISS, S. YAMAMOTO, T.E. CROZIER & J.H. MATHEWSEN. — Mercury vertical distribution at two locations in the eastern tropical Pacific Ocean, *Environ. Sci. Technol.* **6** (1972) 644-645.

[8] T.M. LEATHERLAND, J.D. BURTON, F. CULKIN, M.J. McCARTNEY & R.J. MORRIS. — Concentration of some trace metals in pelagic organism and of mercury in northeast Atlantic water, *Deep-Sea-Res.* **20** (1973) 679-685.

[9] P.M. WILLIAMS & H.V. WEISS. — Mercury in the marine environment : Concentration in sea water and in a pelagic food chain, *J.Fish.Res. Board Canada* **30** (1973) 293-295.

[10] R. CHESTER, D. GARDNER, J.P. RILEY & J. STONER. — Mercury in some surface waters of the world ocean, *Mar. Pollut. Bull.* **4** (1973) 28-29.

[11] L. KOSTA, V. BAVNIK, A.R. BYRNE, J. STIRN, M. DERMELJ & P. STEGNAR. — Some trace elements in the waters, marine organisms and sediments of the Adriatic by neutron activation analysis, *J. Radioanal. Chem.* **44** (1978) 317-332.

[12] D. GARDNER. — Observation on the distribution of dissolved mercury in the ocean, *Mar. Pollut. Bull.* **6** (1975) 43-46.

[13] K. MATSUNAGA, M. NISHIMURA & S. KONISKI. — Mercury in the Kuroshio and Oyashio regions and the Japan Sea, *Nature* **258** (1975) 224-225.

Résultats obtenus au cours de la première année d'études sur le contenu en métaux dans des organismes marins de la Mer de Ligurie *

par

R. CAPELLI**, A. FRANCHI** et G. ZANICCHI**

** *Institut de Chimie Générale, Université de Gênes (Italie)*
*** *G.R.O.G. - Gruppo Ricerca Oceanologica - Genova (Italia)*

Summary

In this note we report the results concerning trace elements (Hg total, Cd, Pb, Cu, Mn, Zn) in anchovies, mullets, shrimps and mussels fished in the Gulf of Genoa from Punta Mesco to Varazze, during the period December 1976 - December 1977.

Riassunto

Nel presente lavoro vengono riportati i risultati ottenuti durante il primo anno di indagine sul contenuto in metalli (Hg, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn) in pesci, crostacei e molluschi del Mar Ligure campionati nel tratto di mare che va da Punta del Mesco (Riviera di Levante) a Varazze (Riviera di Ponente). Gli organismi scelti rientrano in quelli indicati dal C.N.R. e dalla F.A.O. In particolare sono stati presi in considerazione : triglie, acciughe, scampi e militi. Le analisi sono state eseguite mediante A.A.S. sulla soluzione ottenuta dopo mineralizzazione del campione mediante HNO_3 al 90%.

*
* *

Introduction

Etant donné que l'on a peu de renseignements sur la teneur en métaux présents en des organismes de la Mer de Ligurie (BERNHARD 1967, RENZONI 1975, AUBERT 1975, FOWLER 1976, CAPELLI 1977, CAPELLI 1978) on a estimé opportun de commencer l'étude systématique de certaines espèces du golfe de Gênes qui ont des caractéristiques alimentaires différentes et vivent en milieux différents.

Parmi les diverses espèces de poissons, de mollusques et de crustacés existant dans la Mer de Ligurie, on a choisi celles qui font partie du plan élaboré par le C.N.R. (Océanographie et fonds marins) et du projet Med. II de la F.A.O.

* Recherche réalisée avec un financement du C.N.R.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 177-181, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Dans cette note, sont reportés les résultats que nous avons obtenus, relatifs à la période décembre 1976 - décembre 1977 et concernant la teneur en Hg, Cd, Pb, Cu, Mn et Zn dans des organismes marins prélevés dans une zone de mer comprise entre la Punta del Mesco et Varazze (Fig. 1)

FIG. 1

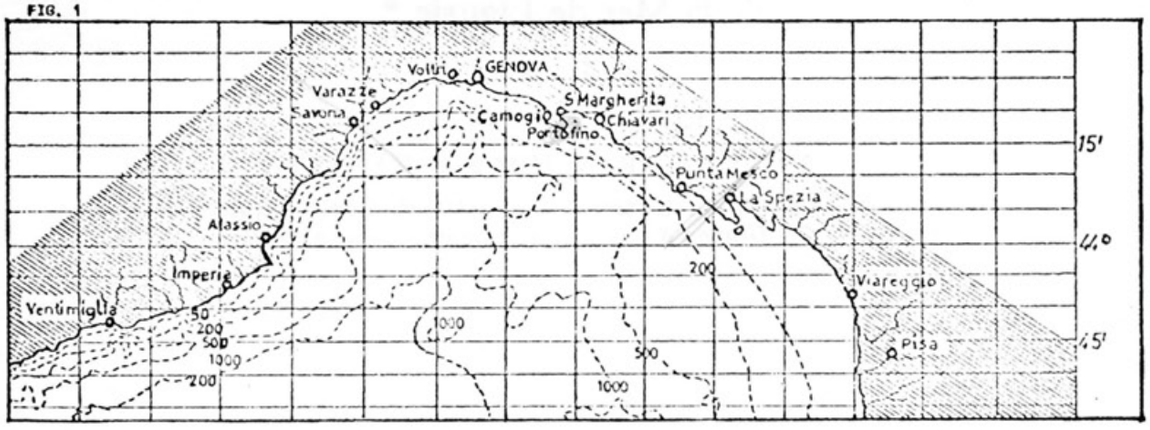


TABLEAU I Concentrations des métaux dans des moules (Mytilus galloprovincialis)

Echantillonnage

Les espèces prises en considération ont été les suivantes : Anchois *(Engraulis encrasiolus),* Moule *(Mytilus galloprovincialis),* Langoustine *(Nephrops norvegicus)* et Rouget *(Mullus barbatus* et *Mullus surmuletus).*

Les Moules ont été recueillies sur le promontoire de Portofino (à l'est de Gênes) et sur l'île des pétroliers qui est située au large de Gênes-Pegli, à deux milles environ de la côte. Les Anchois ont été pêchés avec des filets de circonvention près de la côte, dans les localités citées au tableau II. Les Rougets et les Langoustines ont été pris à la traîne avec chalut dans les endroits indiqués aux tableaux III, IV, V et respectivement au delà de l'isobathe des 50 et des 500 mètres. Les échantillons ont été conservés à la temperature de 0°C pendant leur transport à terre, puis à -25°C jusqu'au moment de l'analyse.

Méthodologie analytique

Environ 25 grammes de substance sont traités avec 50 ml. de HNO_3 90%. La quantité de substance employée a été évaluée pour chaque espèce en tenant compte de la teneur moyenne des divers métaux et de la concentration finale nécessaire pour une détermination correcte. On laisse réagir à froid (2-3 heures) et après on chauffe jusqu'à ce que la partie organique soit complètement détruite. Après refroidissement on ajoute 10 ml d'eau distillée et l'on chauffe jusqu'à ce que disparaissent les vapeurs rouges. Toutes les opérations sont effectuées sous reflux. Sur la solution filtrée et portée au volume (100 ml) avec de l'eau distillée a été effectuée la détermination de la teneur en métaux à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique, en employant une flamme air-acétylène. La détermination de la teneur en Hg total a été effectuée au moyen de la spectrophotométrie sans flamme. Afin de réduire les possibilités d'erreurs on a estimé opportun d'utiliser la méthode des additions. En outre, pour éliminer les erreurs dues à l'absorption moléculaire, on a employé une lampe au deutérium. De plus pour chacun des échantillons a été déterminé le poids sec à 105°C(24 heures) afin de disposer du rapport poids frais/poids sec. Afin de contrôler nos méthodes analytiques, des échantillons d'orchard leaves du NBS ont été minéralisés et analysés suivant le même procédé. Les résultats obtenus ont été déjà reportés (CAPELLI, 1978). Cette opération de contrôle a été répétée périodiquement au cours de l'année.

Résultats et discussion

Les résultats sont résumés par les tableaux I, II, III, IV et V.

Des éléments obtenus après cette première année d'études, il n'est évidemment pas possible de tirer des conclusions définitives sur la teneur en métaux dans les divers organismes et sur la qualité du milieu dans lequel ils vivent. Cependant en examinant ces résultats on peut mettre en évidence certaines indications de caractère général.

- Pour ce qui concerne les métaux, les données obtenues ne semblent pas déceler une différence substantielle entre les concentrations constatées dans les organismes prélevés à l'est et à l'ouest de Gênes.
- La valeur moyenne de la teneur en mercure (total) est, dans tous les organismes examinés, inférieure aux 700 µg/kg de poids frais. Cette teneur atteint son maximum chez la langoustine (680 µg/kg poids frais) et son minimum chez la moule (26 µg/kg poids frais). Pour cette dernière espèce, la concentration totale en mercure est du même ordre de grandeur que celle qu'a trouvée ALZIEU (1976) dans des moules prélevées sur le littoral de la Manche et de l'Atlantique et celle que FREMAN (1974) a constatée sur les côtes canadiennes de l'Atlantique.
- La quantité de Cd et de Pb trouvée dans les moules est du même ordre de grandeur que celle qui a été trouvée par FOWLER et OREGIONI (1976) dans les moules du Cap Camarat ; enfin ces valeurs, le Pb en particulier, se révèlent inférieures à celles que les mêmes auteurs ont trouvées pour la région de Gênes. Cela peut dépendre du lieu où a été recueilli l'échantillon, fait particulièrement déterminant dans le cas d'animaux sessiles.
- La teneur en Cd et Pb trouvée dans les poissons est inférieure à la limite que permet de révéler la méthode analytique que nous employons (A.A.S. dans la flamme air-acétylène).
- Chez les langoustes enfin, ces valeurs sont en moyenne inférieures à celles que l'on trouve chez les moules.
- Pour tous les organismes qui ont été examinés il semble qu'il y ait une accumulation de mercure (total) correspondant à l'augmentation de la grandeur de l'animal. Un tel mécanisme n'est constaté pour aucun des autres métaux considérés.

Pour ce qui concerne le rapport entre la teneur en métaux et la période d'échantillonnage, les éléments que nous possédons ne nous permettent pas de tirer des conclusions significatives.

TABLEAU I

ECHANTILLONNAGE		N° individus par échantillon	longueur (mm) moyenne	poids moyen (g)	poids frais / poids sec	Concentration de l'élément µg/kg (partie molle) poids frais					
Date	Lieu					Hg	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
20.4.1977	Promont. Portofino	30	40	-	5.051	35	369	< 300	1510	-	24300
3.6.1977	Genova - Is.Petroli	16	60	-	6.849	20	213	-	1400	-	21100
3.6.1977	Genova - Is.Petroli	16	75	-	6.250	14	-	-	867	-	20200
15.7.1977	Promont. Portofino	30	37	-	4.854	26	191	-	767	1590	28500
8.9.1977	Promont. Portofino	20	45	-	4.854	34	280	-	730	850	27500
8.9.1977	Promont. Portofino	20	40	-	4.854	35	281	-	960	1200	31000
8.9.1977	Promont. Portofino	20	35	-	4.854	38	394	-	504	630	20200
20.12.1977	Promont. Portofino	10	55	3.2	6.135	26	160	-	970	-	34000
20.12.1977	Promont. Portofino	8	55	4.5	5.348	22	210	1040	670	-	31700
20.12.1977	Genova - Portofino	7	70	4.5	7.143	24	180	1100	850	-	23800
20.12.1977	Genova - Is.Petroli	25	40	1.5	5.495	24	180	1050	940	-	29400
20.12.1977	Genova - Is.Petroli	14	45	2.5	5.714	18	190	750	1000	-	32300
20.12.1977	Genova - Is. Petroli	9	65	3.5	6.623	-	214	-	750	-	26100
Pourcentage d'erreur estimé						8	8	10	6	8	10

TABLEAU II - Concentrations des métaux dans les anchois (Engraulis encrasicolus)

ECHANTILLONNAGE Date	Lieu	N° individus par échantillon	longueur (mm) moyenne	poids moyen (g)	poids frais / poids sec	Concentration de l'élément µg/kg (partie molle) poids frais Hg	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
20.12.1976	Camogli	14	105	7	3.413	142	< 80	< 300	1160	478	-
23.3.1977	Varazze	20	110	8	4.202	185	•	•	880	516	22000
27.6.1977	Santa Margherita	20	120	12.1	4.016	97	•	•	943	554	20300
15.9.1977	Sestri Levante	12	134	14.7	4.132	125	-	-	1390	620	18000
15.9.1977	Sestri Levante	10	114	9.7	4.132	196	•	•	930	539	25800
28.12.1977	Santa Margharita	30	112	9.8	3.987	156	•	•	990	515	19700
Pourcentage d'erreur estimé						6			6	8	10

TABLEAU III - Concentration des métaux dans les rougets (Mullus barbatus)

ECHANTILLONNAGE Date	Lieu	N° individus par échantillon	longueur (mm) moyenne	poids moyen (g)	poids frais / poids sec	Concentration de l'élément µg/kg (partie molle) poids frais Hg	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
13.12.1976	Santa Margherita	1	220	118	3.528	685	< 80	< 300	550	-	5100
13.12.1976	Santa Margherita	1	210	107	3.528	332	•	•	520	-	4100
13.12.1976	Santa Margherita	4	167.5	55.9	3.528	345	•	•	560	-	5800
13.12.1976	Santa Margherita	8	137.2	27.2	3.528	290	•	•	1260	-	6600
18.12.1976	Riva Trigoso	2	195	96	3.528	461	•	•	490	-	9300
18.12.1976	Riva Trigono	3	145	37.7	3.528	225	•	•	730	-	8700
18.12.1976	Riva Trigoso	6	105	12.2	3.528	156	•	•	880	-	7200
7.4.1977	Voltri - Varazze	10	135	28	3.528	965	•	•	550	-	2400
15.9.1977	Santa Margherita	10	146	42	3.325	400	•	•	1080	455	6400
15.9.1977	Santa Margherita	7	118	19.6	3.521	316	•	•	1300	510	6000
23.9.1977	Voltri - Varazze	16	140	41	3.533	279	•	•	700	480	7000
25.10.1977	Camogli	9	144	35.2	3.533	322	•	•	-	969	4500
5.12.1977	Camogli	8	139	33.5	3.165	94	•	•	342	144	4300
Pourcentage d'erreur estimé						6			6	8	10

TABLEAU IV - Concentrations des métaux dans les rougets (Mullus surmuletus)

ECHANTILLONNAGE Date	Lieu	N° individus par échantillon	longueur (mm) moyenne	poids moyen (g)	poids frais / poids sec	Concentration de l'élément µg/kg (partie molle) poids frais Hg	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
15.9.1977	Santa Margherita	3	116	20.5	3.528	373	< 80	< 300	1520	510	5300
5.12.1977	Camogli	5	148	37.8	3.165	167	•	•	390	290	4160
Pourcentage d'erreur estimé							6		6	8	10

TABLEAU V - Concentration des métaux dans les langoustines (Nephrops norvegicus)

ECHANTILLONNAGE Date	Lieu	N° individus par échantillon	longueur (mm) moyenne	poids moyen (g)	poids frais / poids sec	Concentration de l'élément µg/kg (partie molle) poids frais Hg	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn
1.3.1977	Cornigliano-Cogoleto	6	131	34.5	4.000	713	184	1700	5250	1400	16000
1.3.1977	Cornigliano-Cogoleto	5	115	17	4.000	733	115	872	5900	1900	-
1.4.1977	Cornigliano-Cogoleto	1	200	200	4.050	774	200	398	-	1430	18300
1.4.1977	Cornigliano-Cogoleto	7	132	34	4.050	721	159	-	5220	2100	14700
1.4.1977	Cornigliano-Cogoleto	10	117	22	4.050	653	122	440	6000	2160	13300
28.6.1977	Sestri Levante	10	139	42.3	3.344	567	109	-	4410	1370	15500
28.6.1977	Seatri Levante	4	118	26.7	4.050	616	136	869	3970	1030	12000
11.9.1977	Punta Masco	10	123	32	4.400	606	91	604	6000	933	14500
28.12.1977	Santa Margherita	8	128	35.8	4.273	720	< 80	< 300	4700	980	12000
Pourcentage d'erreur estimé						6	6	10	6	8	10

Bibliographie

BERNHARD M. (1967). — Studies on the radioactive contamination of the sea. CNEN *Report* No. RT/BIO (66) 28 et (67) 35.

RENZONI A. & BALDI F. (1975). — Osservazioni sulla distribuzione di Hg nella faudra del Mar Ligure e del Mar Tirreno. *Ecologia, acqua, aria, suolo,* **8** (597-602).

AUBERT M. (1975). — Le problème du mercure en Méditerranée. *Rev. Intern. Océanogr. Méd.* XXXVII - XXXVIII (215-231).

FOWLER S.W. & OREGIONI B. (1976). — Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* **7** (26-29).

CAPELLI R., CONTARDI V. & ZANICCHI G. (1976). — Enquête explorative sur la teneur en métaux lourds dans des échantillons de moules. *Journées Etud. Pollutions, Split, C.I.E.S.M.* (83-88).

CAPELLI R., CONTARDI V., FASSONE B. & ZANICCHI G. (1978). — Heavy metals in mussels from the gulf of La Spezia and from the promontory of Portofino, Italy. *Mar. Chem.* **6** (179-185).

ALZIEU C., MICHEL P. & THIBAUD Y. (1976). — Présence de micropolluants dans les mollusques littoraux. *Science et Pêche, Bull. inst. Pêches marit.* **264** (1-18).

THIBAUD Y. (1973). – Teneur en mercure dans les Moules du littoral français. *Science et Pêche, Bull. inst. Pêches marit.* **221** (1-6).

FREEMAN H.C. (1974). — Mercury in some canadian Atlantic coast fish and shellfish. *J. Fish. Res. Bd Canada,* **31** (369-372).

Distribution and nature of Heavy metals in some marine sediments of the Mediterranean Sea Coast, East of Alexandria, Egypt

by

I.H. ELSOKKARY

Soil & Water Sci. Dept., Faculty of Agriculture, Alexandria University (Egypt)

Summary

The analytical results revealed that the investigated sediments are significantly polluted with Zn, Cu, Co, Cd, Pb, Hg and Se. Metals released from sediments followed the order Cu > Co > Pb > Zn > Cd > Ni, and higher affinity of sediment for metals was found with an H_2O-system than an NaCl-system. As indicated by the thermal treatment of sediments, most Hg is presented in organically bound compounds. In addition, most of the Se is found in simple soluble forms.

*
* *

Introduction

During the last few years, as the result of increasing industrial activities in the Alexandria district, the coastal area of the Mediterranean sea has been assumed to receive various chemical species discharged from the surrounding industries. Since sediments can be generally considered the permanent sink of chemicals including heavy metals, they constitute potential sources of metals (Ref. 6). Because this area is used for fishing, the present work has been conducted to evaluate the distribution and nature of heavy metals in sediments of the area. A special emphasis has been placed on metals hazardous to public health.

Materials and methods

Twelve nearshore surfacial sediments were collected and equilibrated with 0.5 N NaCl solution. The sediments suspension concentrations were kept at 10% (W/V) for analysis. Some chemical analysis of the sediments have been carried out according to standard methods (Ref. 2,4,8 and 11).

Studies on metal released from sediment were conducted by successive extraction with 0.1 N HCl solution; studies on metal retention were carried out by incubating 1 g. sediment for 100 days with chloride solution containing 5 µg/ml of either Zn, Cu, Ni, Co, Cd or Pb using H_2O or 0.5 N NaCl as a substrate solution.

Total Hg was determined by digesting 2 g. sediment with concentrates HNO_3, then measured by flameless atomic absorption technique. For identification of the nature of Hg, the sediments were thermally treated at temperatures from 50 to 400°C.

A Varian Techtron AA6 atomic absorption spectrophotometer was used for measuring Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Pb and Hg.

Total Se was determined by digesting 5 g. sediment with a concentrated HNO_3-$HClO_4$ acid mixture (Ref. 4), and O.1 N H_2SO_4 extractable Se was also measured (Ref. 1). Se concentration was measured colorimetrically (Ref. 4).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 183-185, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Results and discussion

The analytical data given in Table 1 showed that the sediments contained relatively high levels of O.C., CEC, clay and free Fe_2O_3 and Mn. Of the ten elements ; Zn, Cu, Co, Cd, Pb, Hg and Se are significantly enriched with respect to Fe, Mn and Ni, and are considerably higher than those reported in the literature (Ref. 1, 5 and 9).

Table 1 - Average and S.D. values of some characteristics of sediments

O.C.	%	4.0 ± 0.4	Tot. Zn ppm	184.4 ± 21.3
Tot. CO_3	%	0.9 ± 0.1	Tot. Cu ppm	47.9 ± 7.8
C.E.C.	me/100 g	46.4 ± 3.8	Tot, Ni ppm	39.9 ± 4.4
Clay	%	35.4 ± 6.8	Tot. Co ppm	27.4 ± 3.0
Free Fe_2O_3	%	0.65 ± 0.22	Tot Cd ppm	2.8 ± 0.8
Tot. Fe_2O_3	%	2.88 ± 0.52	Tot. Pb ppm	185.7 ± 28.6
Free Mn	ppm	135.0 ± 17.8	Tot. Hg ppm	0.815 ± 0.105
Tot. Mn	ppm	516.0 ± 49.8	Tot. Se ppm	1.95 ± 0.48

It is clear from Table 2 that very small portions of the total metals are presented in water soluble and exchangeable forms; meanwhile high portions are specifically adsorbed. The occluded form constituted the highest portions. The data revealed the great capacity of these sediments for storage of metals and relatively high portions of Cu, Ni, Co, Cd and Pb are associated with the organic components.

Table 2 - Average and S.D. values of various metal forms, ppm.

Metal	W.S. + Ex.	Sp.Ads.by Inorg.	Sp.Abds.by Org.	Occluded
Zn	0.04 ± 0.02	0.13 ± 0.02	4.5 ± 0.4	178.4 ± 58.6
Cu	0.11 ± 0.03	0.10 ± 0.02	5.7 ± 0.7	33.6 ± 3.8
Ni	0.03 ± 0.01	0.12 ± 0.02	4.1 ± 0.4	19.1 ± 2.8
Co	0.06 ± 0.02	0.13 ± 0.01	3.4 ± 0.3	14.2 ± 1.0
Cd	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.6
Pb	0.05 ± 0.02	0.24 ± 0.07	4.0 ± 0.4	172.7 ± 28.6

Metal release . Wide variations have been found among metals with respect to their release from sediment which can be arranged in the order Cu > Co > Pb > Zn > Cd > Ni (Table 3). The results indicated that the solubility of these metals by dilute HCl solution could be used as baseline for monitoring the readily soluble metals in aquatic systems (Ref. 7).

Table 3 - Sum percentages of metals released from sediments by five successive extractions with 0.1 N HCl.

Zn	Cu	Ni	Co	Cd	Pb
16.0	19.2	14.3	18.5	15.3	17.0

Metal retention : Higher amounts of added metals have been retained by sediments in the H_2O-system than the NaCl-system (Table 4). The metals differed considerably in their affinities for sediments.

The data revealed that the enrichment of metals in sediments was greater in saline water than in fresh water. On the other hand saline water should contain higher levels of metals than fresh water under the same environmental conditions (Table 4).

Table 4 - Amounts of metals retained by sediments, ppm, and in the equilibrium solutions, ppm, in H_2O and NaCl-systems

System	Zn	Cu	Ni	Co	Cd	Pb
H_2O Sed.	44.6	48.3	45.6	48.0	45.0	49.0
Eq.Sol.	0.54	0.17	0.44	0.20	0.50	0.10
NaCl Sed.	42.3	45.6	44.0	44.2	43.2	45.8
Ep.Sol.	0.77	0.44	0.60	0.58	0.68	0.42

Nature of Hg : Great losses of Hg have been occured as the result of thermal pretreatments (Table 5). The data indicated that the dominant form of Hg present consists of organically bound compounds (Ref. 3).

Table 5 - Effect of temperature on Hg content in sediments.

Temp. °C.	Untreated	50	100	200	300	400
Hg, ppm.	0.875	0.700	0.450	0.100	0.015	0.000

Se solubility : The presence of high levels of Se in the sediments clearly show that they could easily act as reservoir for Se. The high amounts of Se extracted with 0.1 N K_2SO_4 (1.06 to 1.39 ppm) point out that most of the total Se is presented in simple soluble forms.

References

1 - BISBERG, B. (1972). – Studies on selenium in plants and soils. Riso Report No. 200. Danish Atomic energy Commission. Research Establishment, Riso, Denmark, pp. 1-15.

2 - BLACK, C.A. (1965). – *Methods of soil analysis* (Edit.) Parts I & II. No. 9 in the series of Agronomy, Amer. Soc. Agron., Inc. Pub., Madison, Wisconson, USA.

3 - DUDAS, M.J. & PAWLUK, S. (1976). — The nature of mercury in chernozemic and Luvisolic soils of Alberta. *Can. J. Soil Sci.* **56:** 413-423.

4 - ELSOKKARY, I.H. (1977). — Determination of Se in soils. *Acta. Agric. Scand.*, **27:** 285-288.

5 - HAKANSON, L. (1974). — Mercury in some Swedish lake sediments. *Ambio,* **3:** 37-43.

6 - JAMES, C.S.L. & CHEN, K.Y. (1977). — Migration of trace metals in interface of seawater and polluted surficial sediments. *Environ. Sci. Technol.* **11:** 174-182.

7 - MALO, B.A. (1977). — Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **11:** 277-282.

8 - Mc LAREN, R.G. and CRAWFORD, D.V. (1973). — Studies on soil copper. I- The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* **24:** 172-181.

9 - ROTH, I. & HORNUNG, H. (1977) Heavy metal concentrations in water, sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel. *Environ. Sci. Technol.* **11:** 265-269.

10 - WIERSMA, J.H. & LEE, G.F. (1971). — Selenium in lake sediments, Analytical procedure and preliminary results. *Environ. Sci. Technol.* **5:** 1203-1206.

11 - OIEN, A. & GJERDINGEN, K. (1977). — Determination of Cd and Pb in soils by means of solvent extraction and atomic absorption. *Acta. Agric. Scand.* **27** : 67-70.

Survey of the trace metals pollution in the sediments from the Alexandria region, Egypt : I. Mercury

by

Mahmoud Kh. EL-SAYED & Youssef HALIM

Department of Oceanography, Faculty of Science, Alexandria University (Egypt).

Abstract

Mercury associated with industrial wastes in discharged through the main effluent pipe of the Chlorine-Alkali plant at El-Max west of Alexandria. The minimal value of 100 ng/g is assumed to be the background level for uncontaminated sediments in the area. Mercury level varies from 8020 to 15150 ng/g in the polluted area beyond the plant, and from 140 to 1400 ng/g in the inner shelf sediments off Alexandria.

Résumé

Les résidus déversés dans la mer par l'usine de Chlor-Alkali (Solvay) située à l'ouest d'Alexandrie contiennent du mercure.

Des recherches ont été effectuées afin de déterminer la répartition et la concentration du mercure dans les sédiments de la région d'Alexandrie. Les analyses ont porté sur des prélèvements de plusieurs provenances, sables de la plage directement affectée par les résidus de l'usine, sédiments des canaux d'eaux douces ou saumâtres débouchant autour d'Alexandrie et sédiments du plateau continental intérieur.

Les concentrations obtenues s'échelonnent de 8020 à 15150 ng/g pour les sables et de 140 à 1400 ng/g pour les sédiments du plateau continental.

L'usine de Chlor-Alkali est la source majeure de contamination en mercure. La contribution des canaux est insignifiante.

*
* *

Alexandria is the major summer resort along the Mediterranean coast of Egypt. Problems of increasing urbanization and industrialization exerts strong ecological pressures in the area.

The local pollution of sediments by trace metals is anticipated as a consequence of their release from land based sources.

In the present work, special attention was paid to the area surrounding the Chlorine-Alkali plant at El-Max, in which the wastes disposal pipe spills into the sea raw chlorinated by-products. Mercury is widely used in this industry ; there is reason to believe that mercury may pollute the surrounding area.

The area of study is located beyond the city of Alexandria (Fig. 1). Investigation was carried out on the sediments collected from the area off the plant, and the inner shelf samples of Alexandria, beside samples taken from the drain and canal outlets (Fig. 1). The total mercury was determined by means of Atomic Absorption according to the method of Hakanson & Uhrberg (1973). Organic matter content of these sediments was also determined following the method described by EL-WAKEEL & RILEY (1957).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 187-191, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

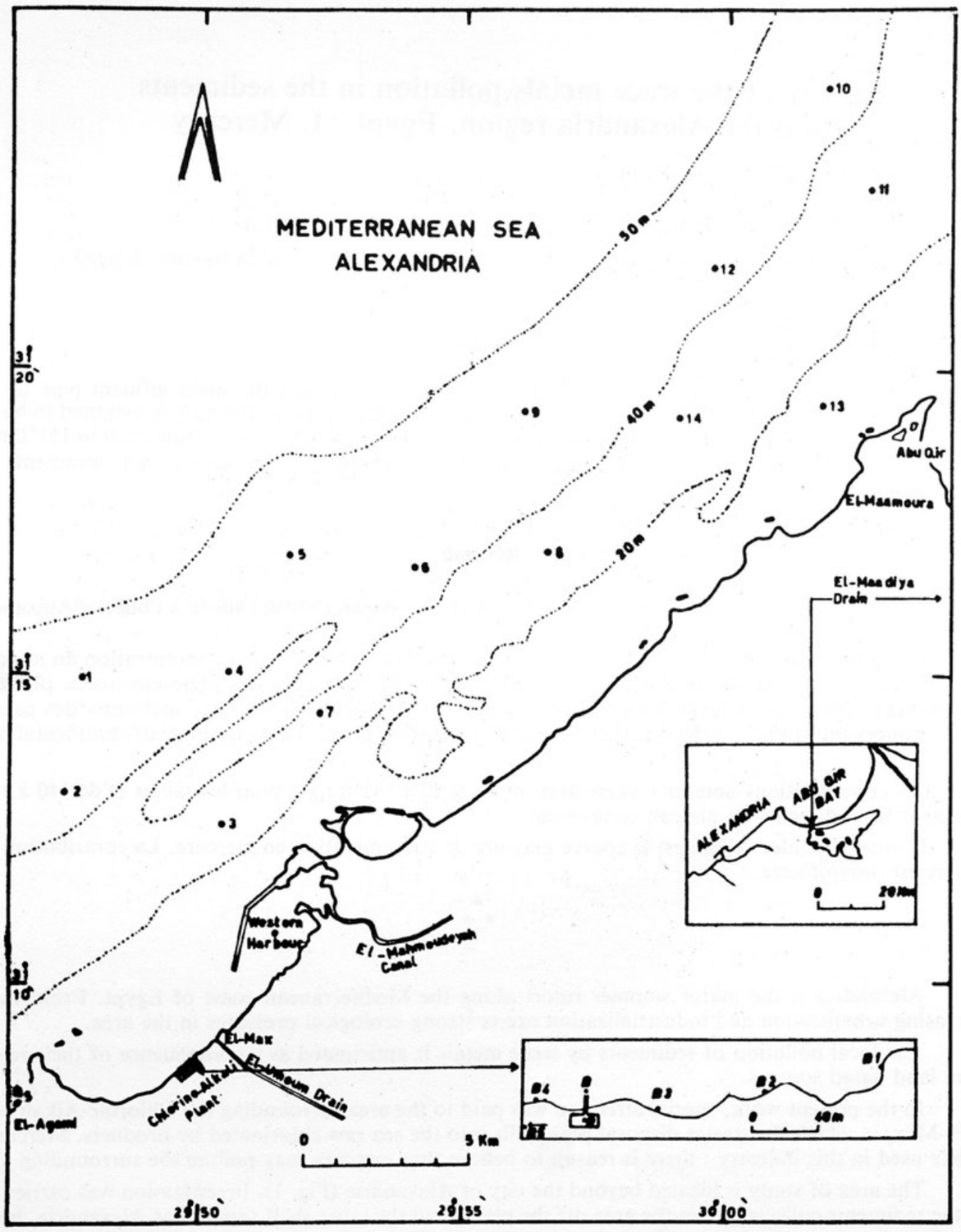


Fig. 1. – Area of study and location of samples

Samples from the polluted area are charecterized by a high mercury concentrations and low organic matter content (Table 1). An algal sample *Enteromorpha* sp. taken from this area was found to have an even higher mercury level (20000 ng/g) than in sediments, reflecting the capacity of marine algae to accumulate mercury.

Low mercury level (100 ng/g) characterizes the sediments taken from drains and canal outlets (Table 2). This minimal value is assumed to be the background level for uncontaminated sediments in the area. The contribution of these sediments to the mercury pollution problems in the area is obviously insignificant (EL-SAYED *et al., in press).*

Areal distribution map of inner shelf sediments is shown in Fig. 2. The mercury concentration in

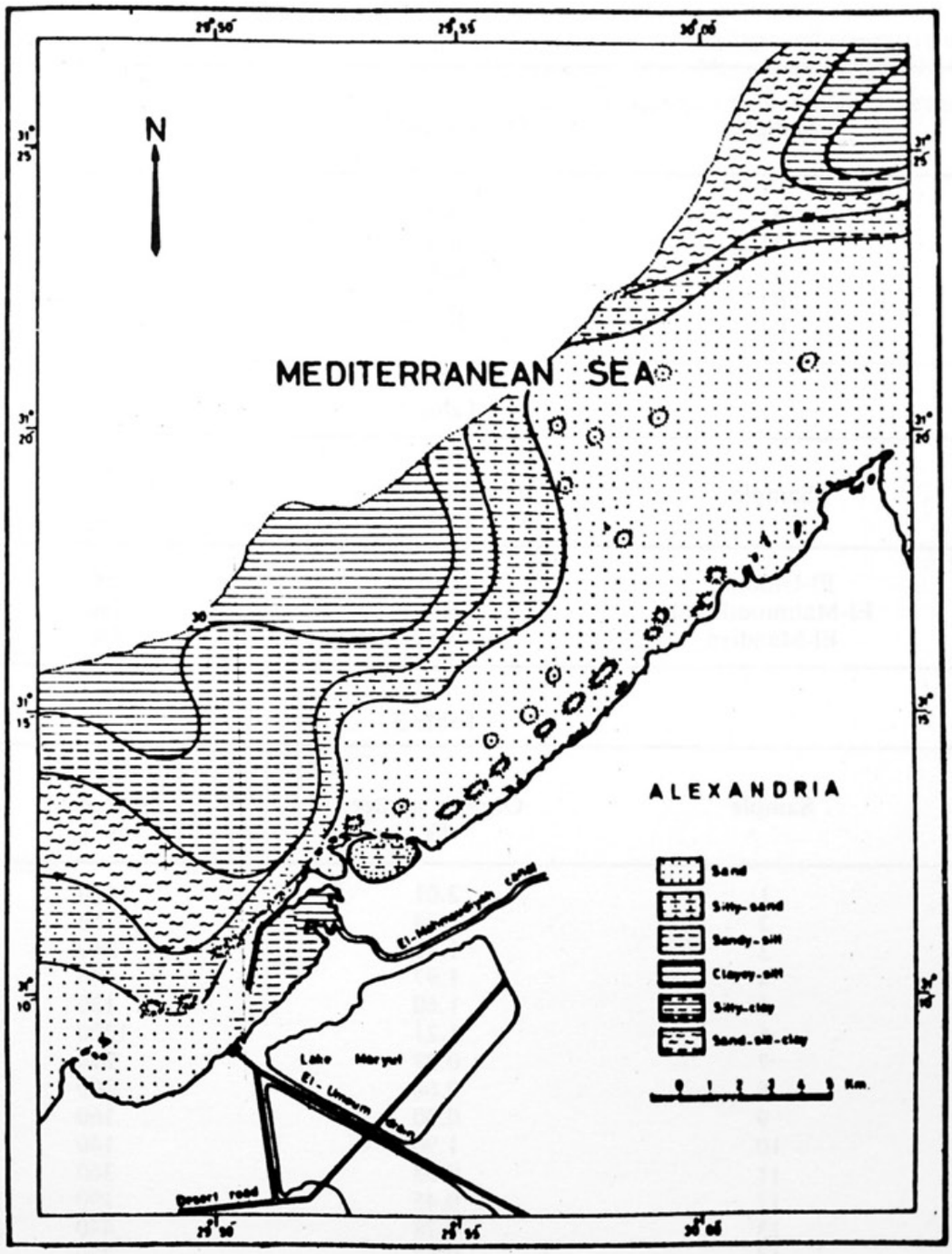


Fig. 2. – Areal distribution map of inner shelf sediments after El-Wakeel & El-Sayed (1978).

the sediments of this particular area varies from 140 to 1400 ng/g (Table 3). As far as we have been able to ascertain, this level is higher than those given in other Mediterranean sediments, like that of Israel (AMIEL & NAVROT, 1978).

The fine organically rich sediments of the sheltered Western Harbour are highly concentrated by mercury. Patches of relatively high mercury level are found to be associated with fine sediments.

The Chlorine-Alkali plant is obviously the major source of mercury pollution in the sediments of Alexandria region. The contribution of other sources is insignificant.

Table 1

Sample	Organic matter %	Hg conc. ng/g
B	O.22	11240
B1	0.30	15150
B2	0.48	10500
B3	0.53	8330
B4	0.50	8020

Table 2

Sample	Organic matter %	Hg conc. ng/g
El-Umoum	1.97	100
El-Mahmoudeyad	6.78	180
El-Maadiya	4.82	100

Table 3

Sample	Organic matter %	Hg conc. ng/g
1	2.01	1400
2	1.54	150
3	1.73	240
4	1.97	140
5	1.60	130
6	1.21	1300
7	0.97	210
8	0.66	300
9	0.90	160
10	1.90	140
11	0.58	360
12	0.45	190
13	0.78	440
14	0.57	270
W. Harbour	3.80	3000

References

AMIEL, A.J. & NAVROT. J. (1978). — Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. *Mar. Pollut. Bull.*, **9** : 10-14.

EL-SAYED, M. Kh., HALIM, Y., ABDEL-KADER, H.M. & MOENESS, M. – Mercury pollution of Mediterranean sediments around Alexandria, Egypt. *Mar. Pollut. Bull., (in press).*

EL-WAKEEL, S.K. & RILEY, J.P. (1957). The determination of organic carbon in marine muds. *J. Cons. Inter. Explor. Mer,* **22** : 180-183.

EL-WAKEEL, S.K. & EL-SAYED, M. KH. (1978). — The texture, mineralogy and chemistry of bottom sediments and beach sands from the Alexandria region, Egypt. *Mar. Geol.*, **27** : 137-160.

HAKANSON, L. & UHRBERG, R. (1973). — Determination of mercury from lake sediments. *Vatten,* **4** : 444-450.

Présence simultanée de Mercure et de Sélénium chez le Dauphin *Stenella coeruleoalba* et le Thon rouge *Thunnus thynnus* de Méditerranée

par

Yves THIBAUD

Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes, Nantes (France)

Résumé

Des déterminations de mercure total, mercure méthylé et sélénium montrent l'existence d'une relation étroite entre ces différents éléments. Celle-ci semble correspondre, chez les Mammifères Marins à un processus de défense.

Ceci conduit à reconsidérer la tolérance du consommateur à l'égard du poisson contenant à la fois du mercure et du sélénium.

*
* *

Des déterminations à la fois de mercure total, mercure méthylé et sélénium ont été effectuées sur des organes appartenant à deux espèces de Méditerranée situées à la fin de chaînes alimentaires marines et cependant très différentes : le dauphin *Stenella coeruleoalba* et le thon rouge *Thunnus thynnus.*

Elles permettent d'approfondir notre connaissance du mécanisme d'accumulation généralement admis suivant lequel le mercure est associé aux substances protéiques et se trouve véhiculé des proies aux prédateurs. Elles montrent en particulier l'existence chez les Mammifères Marins d'un processus de défense contre la forme toxique méthyl-mercure. Elles montrent aussi, dans le cas du thon rouge, du fait de la présence de sélénium, une diminution du risque de toxicité pour ceux qui s'en nourrissent.

Méthodes

Des échantillons d'organes et de tissus ont été prélevés sur des dauphins *S. coeruleoalba* qui se sont échoués sur les côtes françaises de la Méditerranée (*) (Var). Pour ce qui est des échantillons de thon rouge *Thunnus thynnus,* ils ont été collectés dans plusieurs ports français de la Méditerranée, à Sète en particulier.

Le mercure total a été déterminé par spectrophotométrie d'absorption atomique de la vapeur froide suivant une technique déjà décrite (1) et le mercure méthylé par la méthode de UTHE *et Coll.* (2).

Pour la détermination du sélénium, il a été effectué d'abord une attaque acide suivant la technique décrite par BEAL (3), puis le dosage proprement dit, a été réalisé à partir de l'hydrure soumis à la spectrophotométrie d'absorption atomique.

(*) Nous remercions le Centre d'Étude des Mammifères Marins qui nous a fourni ces échantillons.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 193-196, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Résultats et interprétation

Dauphins *Stenella soeruleoalba*

Les teneurs en *mercure total* sont comparables à celles qui ont été publiées antérieurement pour des organes de Mammifères Marins originaires de la même région (figure 1). Elles sont relativement élevées et s'expliquent par le mode de vie de ces Mammifères. Ceux-ci occupent en effet un maillon final des chaînes alimentaires marines et se nourrissent notamment de céphalopodes et de poissons qui eux-mêmes ont retenu du mercure dans leurs tissus.

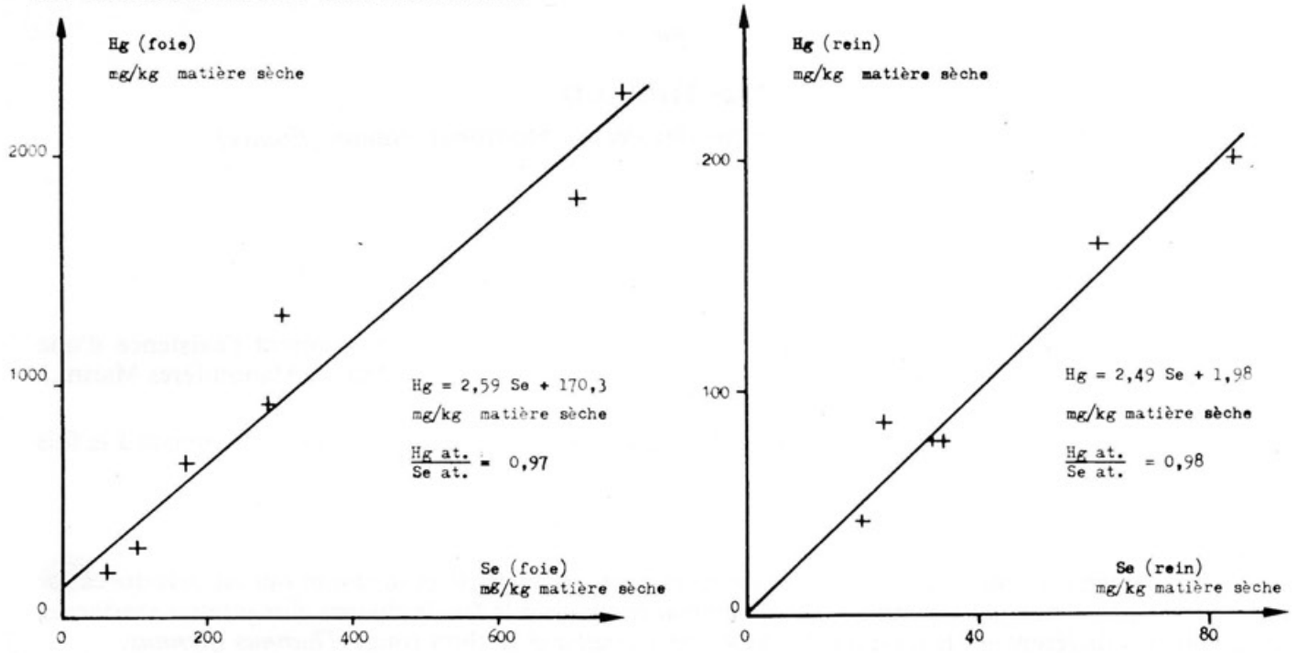


figure 1 . - Relations entre les teneurs en mercure et en sélénium dans le foie et le rein pour des dauphins de Méditerranée

Les importantes variations des teneurs peuvent être reliées aux différents facteurs qui ont un rôle dans le processus d'accumulation.

Tout d'abord, les teneurs augmentent en fonction de l'âge des individus. Elles varient aussi en fonction du sexe : chez les femelles et pour des individus d'âge comparable elles sont plus élevées que chez les mâles.

Mais de grandes différences entre les teneurs apparaissent surtout selon les organes du fait même de leurs fonctions propres dans l'organisme de ces Mammifères. Ainsi dans le foie qui a un rôle de détoxification et de stockage, les teneurs sont toujours les plus élevées. Dans le rein, organe d'élimination, elles sont beaucoup plus faibles. Le fait que les teneurs progressent dans ces deux organes : foie et rein avec l'âge des individus semble montrer qu'ils sont le siège de mécanismes régulateurs.

A l'inverse des teneurs en mercure total, les teneurs en *mercure méthylé* sont relativement faibles et varient très peu d'un individu à l'autre. Par ailleurs, elles ne sont apparemment reliées à aucun facteur biologique : âge, sexe ou organe.

Ce fait est en désaccord avec le processus d'accumulation du mercure méthylé qui est maintenant reconnu chez les autres organismes marins, notamment chez les coquillages et les poissons. Il n'est pas compréhensible a priori, que le pourcentage du mercure total qui est méthylé, toujours très élevé dans les organismes marins dont les dauphins se nourrissent (70 à 90 %) devient chez ces derniers, beaucoup plus faible et diffère beaucoup d'un organe à l'autre.

La seule manière d'expliquer ces résultats est d'admettre chez les Mammifères Marins, l'existence d'un mécanisme de déméthylation au terme duquel il y aurait formation de mercure inorganique et stockage, notamment dans le foie.

Les teneurs en *sélénium* varient de façon étonnament comparable à celles du mercure total. Dans le foie et le rein notamment, organes qui semblent être le siège de mécanismes régulateurs de l'accumulation du mercure total, le parallélisme entre Hg total et Se apparaît très bon. De plus, il est remarquable que la valeur du rapport Hg/Se calculée sur une base atomique est très proche de l'unité.

Déjà KOEMAN *et Coll.* d'une part, KOSTA *et Coll.* d'autre part, avaient trouvé un rapport atomique Hg/Se égal à l'unité, les uns dans des foies de Mammifères Marins (4), les autres dans divers organes de personnes habitant une région minière (5).

L'existence d'un composé dans lequel un atome de mercure est associé à un atome de sélénium est fortement suggérée par nos résultats. Elle vient de trouver une confirmation dans les travaux de MARTOJA *et Coll.* qui ont identifié par microsonde électronique et microanalyse aux rayons X, des sphérocristaux de tiemannite (séléniure mercurique cristallisé) dans un foie de Mammifères Marins (6).

De nos résultats et de ces dernières observations il ressort en définitive que les Mammifères Marins situés à l'étape ultime d'une chaîne alimentaire et de l'accumulation potentielle du mercure peuvent stocker, notamment dans leur foie, sous la forme minérale et non toxique de Hg-Se, le mercure inorganique qui résulte d'une biodéméthylation.

Cependant rien encore ne nous permet de dire si le sélénium joue un rôle dans le processus biochimique de déméthylation chez les Mammifères Marins.

Thons rouges *Thunnus thynnus*

Après avoir étudié les relations entre mercure, mercure méthylé et sélénium dans le muscle de 120 thons rouges de Méditerranée, nous avons examiné la répartition des mêmes éléments dans les organes de 2 individus, pesant l'un 6 kg l'aure 55 kg, de manière à contrôler la relation habituelle qui traduit une augmentation des teneurs en fonction de l'âge.

Des différences notables de teneurs entre les divers organes sont constatées pour l'individu de 55 kg (tableau 1). Comme chez les Mammifères Marins, le foie et le pancréas, organes de stokage, possèdent les teneurs en *mercure total* les plus élevés.

Tableau 1 : Teneurs en mercure total, mercure méthylé et sélénium dans différents organes de thon rouge Méditerranée.

		mg/kg de poids sec		
		Hg	Hg Ch_3	Se
Thon rouge de 6 kg	muscle	1,7	1,3	1,9
	intestin	0,8	0,5	8,5
	estomac	1,0	0,4	5,0
	cœur	1,2	0,8	12,0
	foie	0,8	0,5	0,5
	pancréas	1,1	0,7	3,7
Thon rouge de 55 kg	muscle	6,8	5,8	
	intestin	5,6	3,9	8,8
	estomac	6,2	3,3	7,1
	cœur	5,7	3,9	11,8
	foie	14,3	8,3	20,1
	pancréas	23,0	13,4	52,7

Mais le fait que des variations entre les organes soient aussi observées pour le *mercure méthylé*, constitue une différence avec les Mammifères Marins dont les teneurs en mercure méthylé ne sont influencées par aucun facteur biologique.

Cette observation, jointe au fait que le pourcentage de mercure total qui est méthylé est relativement élevé (40 à 90 %), n'est plus en faveur du processus de déméthylation mis en évidence chez les Mammifères Marins et que certains auteurs ont postulé chez les poissons (7). Il semble que la quantité de mercure méthylé accumulée doive être relativement élevée pour qu'une biodéméthylation se produise chez les poissons.

Les teneurs en *sélénium* (tableau 1) varient d'un individu à l'autre et d'un organe à l'autre d'une manière beaucoup plus anarchique que les teneurs en mercure total et en mercure méthylé. Toutefois, il est très intéressant de remarquer dans le foie et le pancréas de l'individu de 55 kg, qu'elles augmentent avec les teneurs en mercure.

L'existence de ce processus d'accumulation simultanée se traduit, tout au moins pour le thon rouge, par une quantité de sélénium fixée dans les tissus relativement élévée. Le rapport Hg/Se calculé sur une base atomique serait ici plus faible que l'unité.

La présence simultanée des deux éléments (tableau 1) existerait aussi pour tous les autres organes y compris le muscle. Ceci joue en faveur du consommateur humain du fait de l'action antidote maintenant bien connue du sélénium vis-à-vis à la fois du mercure méthylé et du mercure inorganique (8).

Conclusions

Le processus d'accumulation qui s'accompagne chez les Mammifères Marins d'une biotransformation du méthylmercure toxique, puis du stokage du mercure sous la forme minérale Hg-Se, traduit l'existence chez ces espèces d'une mécanisme de défense.

L'accumulation simultanée de mercure et de sélénium chez le thon rouge doit permettre de reconsidérer pour le consommateur humain les risques de toxicité dont l'évaluation était initialement basée sur les seules teneurs en mercure total.

Références

(1) THIBAUD (Y.), 1975. — Analyse du mercure par un procédé semi-automatique, application aux organismes marins et à l'eau de mer en particulier. — *Science et Pêche, Bull. Inst. Inst. Pêche marit.*, **250**, p. 1-8.

(2) UTHE (J.F.) SOLOMON (J.) & GRIFT (B), 1972. — Rapid Semimicro Method for the Determination of Methyl Mercury in Fish Tissue. — *Journal of AOAC,* **55**, 3, p. 583-589.

(3) BEAL (A.R.), 1975. — Selenium Determination on Fish Tissue. — *J. Fish. Res. Board Can.,* **32**, 2, p. 249-252.

(4) KOEMAN (J.H.), PEETERS (W.H.M.) & KOUDSTAAL-HOL (C.H.M.), 1973. — Mercury-Selenium Correlations in Marine Mammals. - *Nature,* **245**, p. 385-386.

(5) KOSTA (L.), BYRNE (A.R.) & ZELENKO (V.), 1974. — Mercury-Selenium association in persons exposed to inorganic mercury. - Paper presented at the CEC-EPA-WHO International Symposium -Environment and Health, Paris, June.

(6) MARTOJA (R.) & BERRY (J.P.), 1978. — Identification of tiemannite as a probable product of demethylation of mercury in cetaceans - a complement to the scheme of the biological cycle for mercury. *A paraître.*

(7) SHIN (E.B.) & KRENKEL (P.A.), 1976. — Mercury uptake by fish and biomethylation mechanisms. - *Journal WPCF* **48**, p. 473-501.

(8) NORDBERG *(Editor),* 1976. — Effects and Dose-Response Relationships of Toxic Metals, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

Le Mercure et les oligoéléments dans le Delta du Rhône

par

J.M. MARTIN, F. SALVADORI et A.J. THOMAS
Laboratoire de Géologie, École normale supérieure, Paris (France)

Depuis la construction du barrage d'Assouan et les travaux d'irrigation dans le delta du Nil, le Rhône est le principal fleuve de la Méditerranée. La composition chimique de ses apports est affectée par l'activité humaine sur son bassin versant (1). Afin d'évaluer ces apports, des analyses ont été effectuées depuis Beaucaire jusqu'à la mer. Cette étude concerne plus particulièrement la matière en suspension (MES), principal vecteur de nombreux éléments chimiques, dont beaucoup de polluants (2). L'attention ayant été maintes fois attirée sur les problèmes du mercure en Méditerranée (3 à 7), le mercure en solution et dans les sédiments a également été analysé. Par ailleurs, nous avons tenté de mettre en évidence d'éventuelles modifications des apports réels du Rhône à la Méditerranée pouvant résulter de processus d'échange solide-liquide dans la zone de mélange eau douce-eau de mer.

Echantillonnage.

Les prélèvements ont été effectués, en octobre 1977 (étiage) et en février 1978 (crue), en eau douce : Beaucaire, Grand Rhône et Petit Rhône (GR, PR) et dans la zone de mélange (au large du Grand Rhône) ainsi que, pour le mercure, dans le golfe de Fos. Les échantillons d'eau ont été prélevés à l'aide d'une bouteille Niskin. Les MES ont été recueillis moins de 12 heures après le prélèvement sur filtre Nuclépore 0,4 µ. Les filtrats ont été acidifiés à pH 1 avec H_2SO_4 et stockés en flacons Pyrex. Les sédiments superficiels ont été prélevés à la benne Van Veen.

Méthodes analytiques.

Le mercure dissous hydrolysable a été dosé après réduction à l'état métallique par $SnCl_2$ et amalgamé sur fil d'or ; les vapeurs de mercure sont chassées par un courant d'argon dans un spectrophotomètre d'absorption atomique (Mercury Monitor LDC). Le mercure total dans les MES et les sédiments a été dosé après digestion à froid et réduction du Hg à l'état élémentaire. Les autres éléments dans les MES ainsi que des standards géochimiques (USGS G2) ont été analysés par activation neutronique non destructive (irradiation dans un flux de $1{,}3.10^{13}$ n/cm²/s et comptage par spectrométrie gamma GeLi).

Résultats.

Les résultats de ces analyses sont reportés tabl. 1 et 2 et fig. 2. Afin de permettre la comparaison de sédiments de natures différentes, les concentrations exprimées par rapport au poids sec à 105°C ont été normalisées au Sc, bon indicateur de la teneur en argiles.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 197-202, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Discussion

Les teneurs dans les suspensions d'eaux douces ont été comparées à celles des grands fleuves mondiaux réputés non pollués (2) (tabl. 1). Ceci permet de distinguer 3 groupes d'éléments. La plupart des éléments ont des teneurs semblables dans le Rhône et les grands fleuves. Néanmoins As et Hg montrent des concentrations élevées qui permettent de leur attribuer une origine anthropique. D'autres éléments très toxiques (Cr, Sb, Zn, etc...) ne montrent pas d'excès notables. Enfin, on note un excès en Ca, Cs, K et Br, ainsi qu'un déficit en Na, ces différences étant imputables à la nature très carbonatée ($\pm 30\%$ $CaCo_3$) des suspensions du Rhône (8). Ces dernières anomalies, ainsi qu'un excès en Rb, se retrouvent dans les suspensions carbonatées de la rivière Dranse (France) à l'amont de Bioge, étudiée pour sa représentativité d'un bassin calcaire peu pollué.

Tableau 1. Teneurs (normalisées au Scandium) dans les MES (>0,4 µ) des grands fleuves mondiaux, de la Dranse et du Rhône

Elément	Eaux douces					Estuaire				
	Fleuves	DRANSE		RHONE		Chlorinités (g/l)				
	Moyenne mondiale (a)	Dranse	Dranse / Moy.mond.	Rhône	Rhône / Moy.mond.	0,4	2	5,2	11,5	19,7
As	0.28	0.36	*1.3*	3.2	*11.4*	2.9	2.2	1.6	2.2	1.8
Au	-	0.0025	-	0.0025(b)	-	0.0027	0.0055	0.0039	0.036	0.052
Br	0.28	0.71	*2.5*	0.66	*2.4*	1.2	2.2	2.0	3.9	26
Ca	1190	6290	*5.3*	13030	*11.0*	8400	7250	9850	11100	9700
Ce	5.3	3.5	*0.66*	4.7	*0.9*	4.4	3.9	4.8	4.1	4.0
Co	1.1	1.1	*1.0*	1.1	*1.0*	1.1	1.1	1.0	1.0	1.2
Cr	5.5	10	*1.8*	9.5	*1.7*	21	21	11	10	14
Cs	0.33	0.88	*2.7*	1.1	*3.3*	1.3	1.3	1.3	1.1	1.4
Eu	0.083	0.086	*1.0*	0.091	*1.1*	0.12	0.10	0.11	0.10	0.09
Fe	2670	2840	*1.06*	2780	*1.04*	2890	2900	2880	2810	3270
Hf	0.33	0.23	*0.7*	0.26	*0.8*	0.22	0.18	0.30	0.24	0.21
Hg	0.0056(b)	0.011	*1.9*	0.038	*6.8*	0.066	0.109	0.035	0.051	0.091
K	1110	1550	*1.4*	1540	*1.4*	1750	1560	1290	1250	-
La	2.5	3.0	*1.2*	3.0	*1.2*	3.2	3.3	3.2	3.2	2.8
Lu	0.028	0.025	*0.9*	0.036	*1.3*	0.031	0.039	0.036	0.032	-
Na	394	263	*0.67*	229	*0.58*	436	673	650	1210	17300
Rb	5.5	11	*2.0*	-	-	-	-	-	-	-
Sb	0.14	0.10	*0.7*	0.24	*1.7*	0.76	0.27	0.16	0.65	0.87
Sm	0.39	0.43	*1.1*	0.44	*1.1*	0.48	0.46	0.47	0.46	0.40
Ta	0.07	-	-	0.09	*1.3*	0.08	0.08	0.06	-	0.05
Tb	0.06	0.04	*0.7*	0.06	*1.0*	0.09	0.08	0.06	-	-
Th	0.78	0.81	*1.0*	0.75	*0.9*	0.82	0.80	0.76	0.68	0.96
Yb	0.19	0.19	*1.0*	0.20	*1.0*	0.21	0.23	0.25	0.27	0.21
Zn	19	18	*0.95*	24	*1.3*	22	29	26	15	35
Sc (ppm)	18	12.9	*0.72*	11.4	*0.63*	12.9	13.2	11.7	11.2	6.7

(a) : d'après référence (2)
(b) : valeur estimée

Rhône : prélèvements en période de crue (Février 1978)

Les concentrations dans la zone de mélange ont été comparées à celles trouvées en eau douce (Beaucaire) (fig. 1). On peut ainsi différencier 3 familles d'éléments.

Tableau 2. Teneurs en mercure (ppb) dans les sédiments

Delta du Rhône			Référence
	MES (>0,4 µ)	930 (400-2100)	cette étude
	sédiments déposés	500 (30-1170)	cette étude
		100-3000(>5000)	(1)(6)
Méditerranée occidentale, sédiments déposés			
	côtes polluées	environ 540 (100-3000)	(3)(4)(7)
	zones profondes	environ 120 (50-500)	(4)(5)

1 • Les concentrations de la plupart d'entre eux (Ca, Co, Cs, Fe, Hf, K, Ta, Th, Zn et lanthanides) ne diffèrent pas de plus de 30% de la valeur fluviale. Ceci traduit l'absence de processus importants de remise en solution à partir de la phase particulaire. Ce résultat diffère très nettement (Co, Zn) des observations effectuées dans les estuaires bien ou partiellement mélangés (9, 10) et confirme les conclusions d'études menées dans d'autres embouchures deltaïques stratifiées (Zaïre, Orénoque : 11, 12). Il peut vraisemblablement s'expliquer par le temps de résidence des eaux et des particules dans ce type d'embouchure, beaucoup plus court que dans les estuaires mélangés.

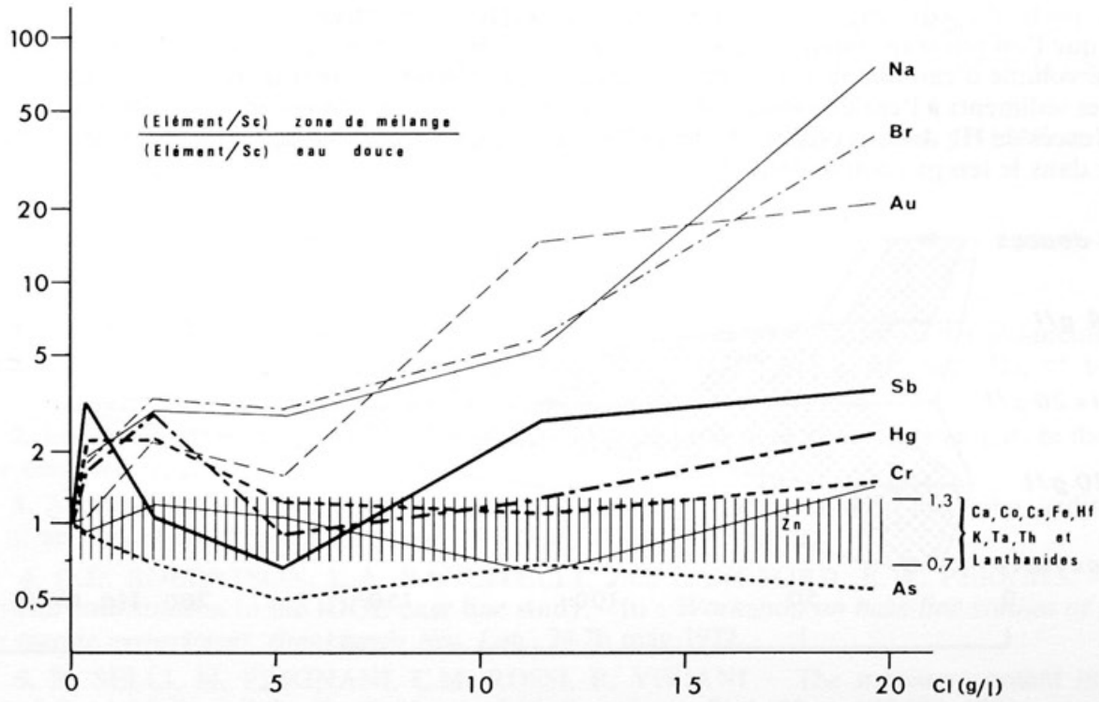


Fig. 1. – Evolution des teneurs normalisées dans les MES de la zone de mélange au large du Grand Rhône (la référence eau douce est prise à Beaucaire).

2 • Br, Na, Au montrent un enrichissement de 1 à 2 ordres de grandeur dans la zone de mélange. Si l'on considère les teneurs dissoutes dans l'eau de mer, la rétention d'eau par les filtres et le piégeage des sels marins rendent aisément compte de l'accroissement des teneurs en Na et peut-être en Br, mais pas des teneurs en Au difficilement explicables. On peut noter par ailleurs que des valeurs très élevées en Au sont également trouvées dans les particules marines et les aérosols volcaniques (13, 14).

3 • Les éléments toxiques précédemment cités (As, Hg) auxquels s'ajoutent Sb et Cr, montrent une évolution nettement plus irrégulière et des teneurs parfois plus élevées. Ce comportement pourrait

résulter d'une contamination locale due aux rejets atmosphériques (ou liquides). Le zinc qui atteint en solution des concentrations élevées au large du G.R., et surtout dans le golfe de Fos (15) ne présente pas de fortes teneurs ni dans les sédiments déposés dans le delta du Rhône (100-300 ppm de Beaucaire à Fos (1)), ni dans les MES (160-380 ppm). Il semble donc que les rejets polluants de zinc s'adsorbent peu sur les particules. Le mercure aux teneurs déjà fortes dans les MES en amont du delta a fait l'objet d'une étude complémentaire (sédiments déposés et phase dissoute). Dans les eaux douces (Beaucaire, PR, GR) et les eaux marines, les concentrations en solution (fig. 2), peu variables, sont faibles (18 et 26 $ng.l^{-1}$ respectivement) et comparables à celles trouvées au large en Méditerranée occidentale : 16 à 30 $ng.l^{-1}$ (16). Pour les salinités intermédiaires au contraire (en crue et par temps de mistral), les valeurs sont fortes et dispersées. Elles sont semblables à celles trouvées par d'autres auteurs dans les eaux littorales polluées de la Méditerranée (3). Cet excès pourrait résulter du mélange des eaux du Rhône avec des eaux polluées du Golfe de Fos. Cette hypothèse est peu compatible avec la présence de courants au fond et en surface portant à l'Est dans cette zone (17), et de plus le mélange d'eaux " marines " ($Cl‰$ = 16 à 21) et polluées ($\leqslant$ 125 ng/l Hg) de Fos avec celles du Rhône ne permet pas d'expliquer les teneurs fortes ($>$200 ng/l Hg) parfois observées pour des chlorinités faibles. On peut aussi envisager une mise en solution du Hg à partir des particules sédimentaires (18,19). L'évolution des concentrations en Hg dans les MES ne montre pas de mobilisation importante du Hg. Dans les sédiments déposés au large du GR, où les concentrations sont fortes par rapport aux sédiments méditerranéens profonds peu ou non pollués (tableau 2), les teneurs croissent en général de 0 à 10 cm de profondeur. Une telle évolution, sans doute liée à la réduction des rejets industriels de mercure depuis une dizaine d'années, ne peut s'expliquer par un flux ascendant de Hg dissous à partir du sédiment. Seules 2 des 7 carottes analysées montrent une décroissance à partir de la surface, que l'on pourrait imputer à une mobilisation du Hg. Les taux de sédimentation dans cette zone (20), et le volume d'eau mis en jeu permettent dans ce cas d'estimer à seulement quelques ng/l la contribution des sédiments à l'enrichissement des eaux sus-jacentes. On est donc conduit à attribuer une grande part de l'excès de Hg dissous observé à une pollution d'origine atmosphérique (21, 23) probablement discontinue dans le temps comme dans l'espace.

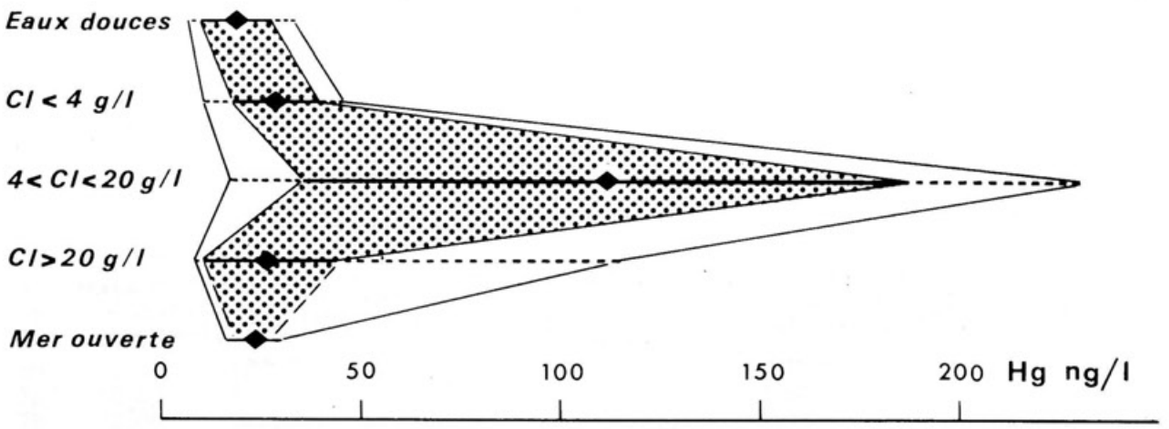


Fig. 2. – Teneurs en mercure dissous dans le Rhône fluvial (Beaucaire, GR, PR : 9 mesures) et la zone de mélange au large du GR et dans le golfe de Fos (13, 13 et 18 mesures). Teneurs en mer ouverte (Méditerranée occidentale) d'après réf. (16). Moyenne, écart-type et valeurs extrêmes.

Conclusions

Au niveau des apports fluviaux, les teneurs en Hg et As dans les MES sont élevées. Le rôle privilégié des MES dans le transport des polluants par les rivières peut être illustré dans le cas du Hg pour lequel un bilan sommaire effectué à Beaucaire montre que 56 à 93 % du Hg est transporté sous forme particulaire.

Dans la zone de mélange, la plupart des éléments ne montrent pas de variations importantes. La concentration des éléments chimiques dans les MES ne semble pas sérieusement modifiée par leur transit dans les estuaires stratifiés, à l'inverse de ce qui a été souvent constaté dans les estuaires mélangés. Cette

observation justifie une comparaison des teneurs normalisées dans l'ensemble de la zone étudiée à celles des apports en suspension des grands fleuves mondiaux (fig. 3). Alors que la plupart des éléments présentent à peu près les mêmes teneurs, d'autres sont enrichis soit en raison des caractéristiques lithologiques particulières du bassin versant rhodanien (K, Cs, Ca), soit à cause de l'influence humaine (Cr, Sb, As, Hg). De plus, dans ce dernier cas, ainsi que pour le mercure dissous, la variabilité des teneurs résulterait

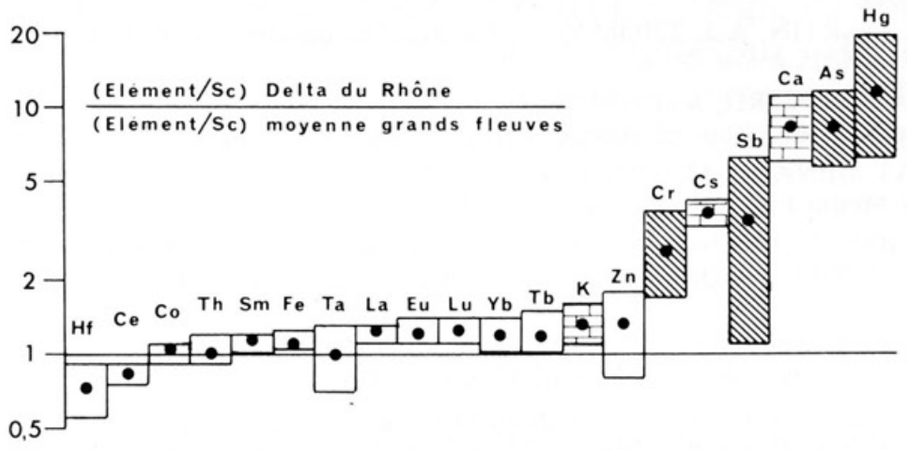


Fig. 3. – Comparaison des teneurs normalisées dans les MES du delta du Rhône et des grands fleuves mondiaux réputés non pollués.

d'une contamination localisée. Au moins dans le cas du Hg, l'origine atmosphérique de la pollution est très vraisemblable.

Cette étude a été réalisée grâce au soutien financier du CNEXO (contrat 77-1628) et du CNRS (RCP 511).

Bibliographie

1. J.P. VERNET, G. SCOLARI, E. RAPIN. —Teneurs en métaux lourds des sédiments de rivières suisses, du Rhône français et de ses principaux affluents. - *Bull. B.R.G.M.*, sect. III, **n° 1-2**, 31-45, 1976.

2. J.M. MARTIN, M. MEYBECK. – Elemental mass balance of chemical elements to the Ocean. - *Marine chemistry*, **7**, 2, 1979 *(sous presse)*.

3. A. RENZONI, E. BACCI, L. FALCIAI. – Mercury concentration in the water, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast. - *R.I.O.M.*, **21-22**, 17-45, 1973.

4. D.E. ROBERTSON, L.A. RANCITELLI, J.C. LANGFORD, R.W. PERKINS. — Battelle Northwest contribution to the IDOE base-line study. - In : *Workshop on base-line studies of pollutants in the marine environment. Brookhaven Nat. Lab.*, 24.26 may 1972.

5. R. SELLI, M. FRIGNANI, C.M. ROSSI, R. VIVIANI – The mercury content in the sediments of the Adriatic and the Tyrrhenian. - *Geol. Soc. Greece Bull.*, **10**, 1, 177-179, 1973.

6. P. MARTIN, G. SCOLARI. — Etude de l'évolution historique de la teneur en métaux lourds de certains sédiments du littoral français de la Méditerranée et du bassin rhodanien. - *R.I.O.M.*, **47**, 85-89,1977.

7. R. VIVIANI, C.M. ROSSI, M. FRIGNANI, E. RABBI. — Recherches sur la présence de mercure dans les sédiments de la Mer Adriatique du Nord en face du delta du Pô. - *Geol. Soc. Greece Bull.*, **10**, 1, 187-189, 1973.

8. J.M. MARTIN, M. MEYBECK. — Major elements content in river dissolved and particulate load. - In : *Biogeochemistry of estuarine sediments*. E.D. Goldberg Editor. Paris, Unesco Press, 1978, p. 95-110.

9. J.M. MARTIN. — Contribution à l'étude des apports terrigènes d'oligoéléments stables et radioactifs à l'océan. - *Thèse d'Etat, Paris, 1971, 161 p.*

10. H. ETCHEBER. — Etude de la répartition et du comportement de quelques oligoéléments métalliques (Zn, Pb, Cu et Ni) dans le complexe fluvio-estuarien de la Gironde. - *Thèse 3e cycle, Bordeaux I, 1978, 209 p.*

11. D. EISMA, S.J. VAN DER GAAST, J.M. MARTIN., A.J. THOMAS. — Suspended matter and bottom deposits of the Orinoco delta : turbidity, mineralogy and elementary composition. - *Neth. J. Sea Res. (à paraître).*

12. —J.M. MARTIN, A.J. THOMAS. — Chemical composition of Zaïre suspended sediments. *(soumis pour publ. à Neth. J. Sea Res.).*

13. P. BUAT-MENARD, R. CHESSELET. — Variable control of the atmospheric flux on the trace element chemistry of oceanic suspended matter. - *(soumis pour publ. à Earth Plan. Sc. Letters).*

14. P. BUAT-MENARD, M. ARNOLD. — The heavy metal chemistry of atmospheric particulate matter emitted by Mount Etna volcano. - *Geophys. Res. Letters,* **5**, 4, 245-248, 1978.

15. P. BENON, F. BLANC, D. BOURGADE, P. DAVID, R. KANTIN, M. LEVEAU, J.C. ROMANO, D. SAUTRIOT. — Distribution of some heavy metals in the Gulf of Fos. - *Mar. Poll. Bull.,* **9**, 3, 71-75, 1978.

16. R. FUKAI, L. HUYNH-NGOC. - Trace metals in Mediterranean sea water. - In : *Activities of the Int. Lab. Mar. Radioactivity, 1976 Report,* Vienna, IAEA, 1976, 122-132.

17. H. PAUC. — Contribution à l'étude dynamique et sédimentologique des suspensions solides au large de l'embouchure du Grand Rhône. - *Thèse 3e cycle, Univ. de Montpellier, 134 p., 1970.*

18. R.S. REIMERS, P.A. KRENKEL. — The kinetics of mercury adsorption and desorption on bottom sediments. - *J. Wat. Poll. Contr. Fed.,* **46**, Febr., 352-365, 1974.

19. M. FRENET-ROBIN, F. OTTMANN, Phénomènes de fixation et désorption du mercure sur la vase en suspension dans l'estuaire de la Loire. - *J. Rech. Océanogr.,* **2**, 3, 11-20, 1977

20. H. GOT, H. PAUC. — Etude de l'évolution dynamique récente au large de l'embouchure du Grand Rhône, par l'utilisation des rejets du Centre Nucléaire de Marcoule. - *C.R. Acad. Sc. Paris,* sér. D, **271**, 1956-1959, 1970.

21. R.J. LANTZY & F.T. MACKENZIE. — Atmospheric trace metals : global cycles and assessment of man's impact. - *Soumis à Geochim. Cosmochim. Acta,* 1978.

22. A. ARNOUX, G. GILLES et G. RAMONDA. — Pollution par le mercure des sédiments superficiels du golfe du Lion. *C.R. Acad. Sci. Paris,* Sér. D, **281**, pp. 743-746, 1975.

23. H.L. WINDOM, F.E. TAYLOR et E.M. WAITERS. — Possible influence of atmospheric transport on the total mercury content of Southeastern Atlantic Continental Shelf Surface waters. *Deep-sea Res.,* **22**, 629-693, 1975.

Recherche sur la pollution mercurielle du milieu maritime dans la région de Marseille (Méditerranée, France). – Degré de contamination par le mercure de l'Algue verte *Codium fragile* (Sur.) Hariot dans les secteurs dégradés de l'herbier de Posidonies à proximité des ports et du rejet du grand collecteur d'égout de la ville de Marseille*

par

H. AUGIER, G. GILLES et G. RAMONDA

U.E.R. des Sciences de la Mer et de l'Environnement de Marseille - Luminy et Laboratoire Vétérinaire de Marseille (France)

Abstract

The flameless atomic absorption spectrophotometry has permitted to determine the degree of mercuric contamination of the green marine alga *Codium fragile* in the neighbourhood of urban, portuary and industrial effluents. The threshold alert is overreached near the great emissary of Marseille city.

Riassunto

La spectrofotometria d'assorbimento atomica senza fiamma a permesso di determinare il grado della contaminazione mercurica del'alga marina *Codium fragile* nel vicinato dei effluenti urbano, portuario e industriale. La quota d'alarme e oltrepassata accanto al grande emissario della citta di Marseille.

*
* *

Introduction

Nous avons rapporté précédemment la contamination mercurielle importante de l'herbier de posidonies dans la région de Marseille (AUGIER *et al.* 1978). Comme suite à cette première investigation nous présentons ici une étude sur la teneur en mercure de l'algue benthique *Codium fragile* souvent abondante dans les secteurs dégradés de l'herbier de posidonies où elle constitue le premier maillon de diverses chaines alimentaires littorales.

Méthode

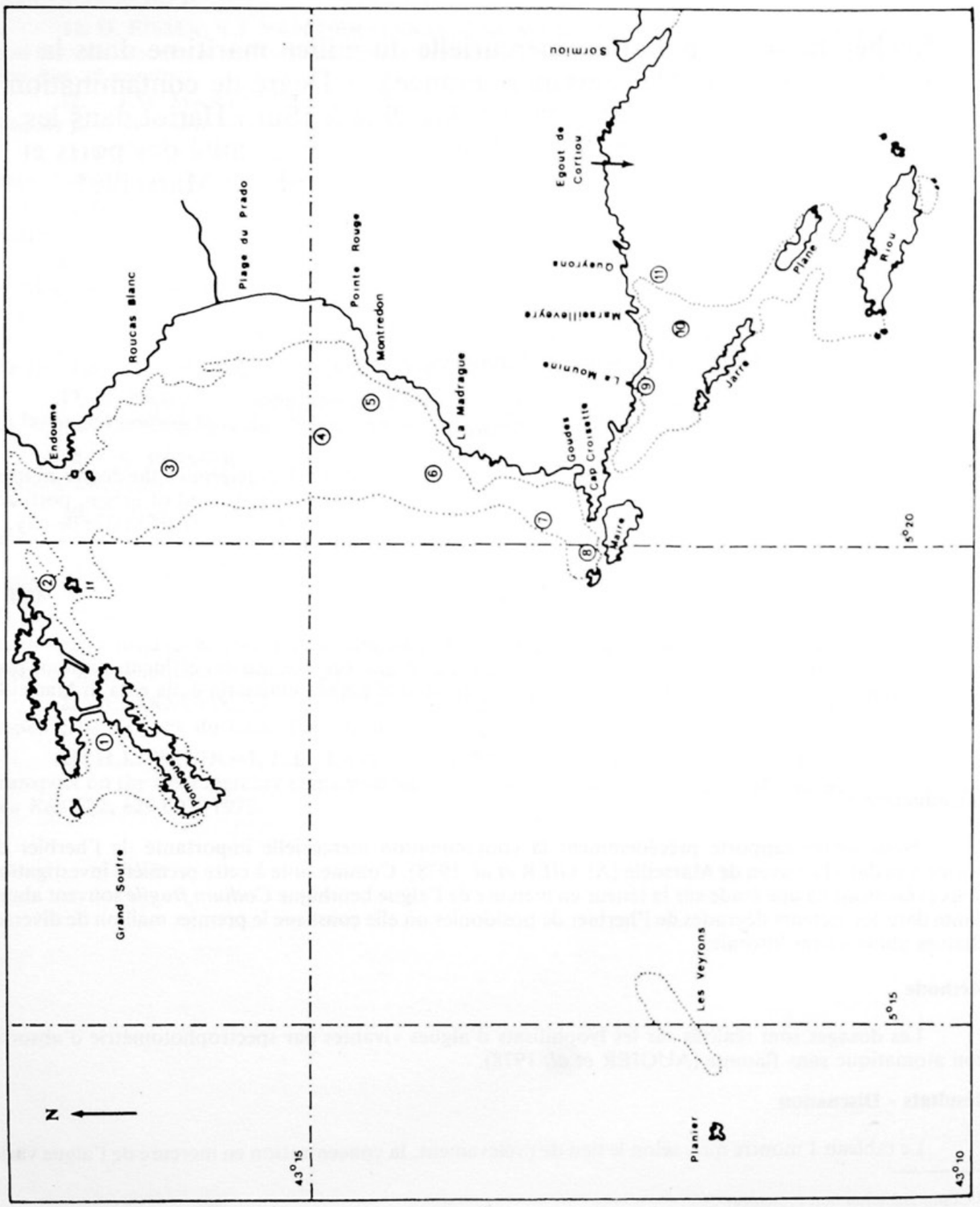
Les dosages sont réalisés sur les lyophilisats d'algues vivantes par spectrophotométrie d'absorption atomatique sans flamme (AUGIER *et al.* 1978).

Résultats - Discussion

Le tableau 1 montre que, selon le lieu de prélèvement, la concentration en mercure de l'algue varie

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 203-205, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).



Carte 1 : Emplacement des stations étudiées (En pointillés : délimitation de l'herbier de Posidonies dégradé ou non)

de 0,07 à 1,70 ppm. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans d'autres régions du littoral méditerranéen où le taux de mercure de *Codium fragile* ne dépasse pas 0,14 ppm., permet de mesurer l'importance de la contamination de cette algue à Marseille (tableau 1).

Des recherches récentes (AUGIER *et al.* 1977) ont montré que certains organismes comme la moule présentent un pouvoir de concentration nettement plus élevé que le *Codium fragile* (par exemple 0,11 ppm pour le *Codium* contre 1,06 à 2,61 ppm pour *Mytilus galloprovincialis* dans le même secteur de la baie de Port-Cros). C'est aussi le cas de la posidonie dont les feuilles présentent à proximité de Cortiou des teneurs en mercure pouvant aller jusqu'à 51 ppm (AUGIER *et al.*, 1978).

Ces résultats, confortés par les précédents (ARNOUX *et al.*, 1974, AUGIER *et al.*, 1978) confirment bien que la cote d'alerte est atteinte au voisinage de l'émissaire urbano-industriel de Cortiou et qu'il devient donc urgent de mettre en œuvre des mesures efficaces permettant de réduire la pollution par le mercure dans ce secteur.

Localisation géographique et numéro des stations	Profondeur (m)	Longueur moyenne des thalles (cm)	Concentration en mercure (ppm)
1. Baie du Grand Soufre, îles du Frioul	- 20	12	0,07
2. Entre les îles d'If et du Frioul	- 20	11	0,20
3. Au large du Roucas Blanc	- 20	14	0,37
4. Au large de la Pointe Rouge	- 20	16	0,65
5. Au large de la Pointe de Montredon	- 12	14	0,20
6. Au large du port de la Madrague	- 20	12	0,17
7. Au large de l'Anse des Goudes	- 20	11	0,23
8. Entre le Cap Croisette et l'île Tiboulen	- 20	1	0,30
9. Calanque de la Mounine	- 5	12	0,45
10. Entre les calanques de la Mounine et des Queyrons	- 15	14	0,97
11. Calanque des Queyrons	- 15	16	1,70
12. Devant la baie de Port-Cros îles d'Hyères	- 15	20	0,04
13. Avant port de Cassis	- 3	9,5	0,07
14. Baie de Port-Cros, îles d'Hyères	- 1,5	16	0,11
15. Digue inférieure du port de Bandol	- 0,6	12,5	0,11
16. Jetée port de Port de Bouc	- 0,6	13	0,14

Tableau I : Taux de mercure total dans les lyophilisats de *Codium fragile* récoltés dans la baie et les calanques de Marseille (1 à 11) **et dans d'autres secteurs du littoral méditerranéen** (13 et 16 dans les Bouches-du-Rhône, 12, 14 et 15 dans le Var). (Les concentrations sont exprimées en ppm ($= 10^{-6}$) de poudre lyophilisée; les récoltes ont été réalisées en mai et en juin 1977).

Bibliographie

ARNOUX A., GILLES G. & RAMONDA G. – *Bull. Soc. Pharm. Ouest.* 1974, **16** (4) : 385-392.

AUGIER H., GILLES G. & RAMONDA G. – *Trav. Sci. Parc Nation. Port-Cros,* 1977, **3** : 9-26.

AUGIER H., GILLES G. & RAMONDA G. – *Environ. Pollut.*, 1978 *(sous presse).*

Recherche du Zinc, du Mercure, et du Cadmium dans les échantillons de *Mytilus perna* (Lamarck 1819) et du *Mullus surmuletus* (Linnaeus 1758) de la Baie d'Alger

par

Abdelaziz AISSI

Centre de Recherches océanographiques et des Pêches, Alger (Algérie)

Introduction

La zone pilote d'étude de la pollution par les métaux lourds dans les organismes marins a été limitée à la Baie d'Alger qui présente toutes les caractéristiques d'une région partagée à l'Est par des sites touristiques de très faible densité urbaine et par une agglomération industrielle autour de laquelle gravite une population estimée à plus de deux (2) millions d'habitants au Centre et à l'Ouest. Quatre (4) grands collecteurs s'y déversent et sont localisés à proximité de l'Amirauté, les quartiers de l'Agha, Hussein-Dey et Bordj El-Kiffan.

L'Oued « El-Harrach » draine tous les polluants rejetés par les différentes usines situées sur son passage (raffinerie de pétrole, usines chimiques, complexe de cellulose) et les pesticides provenant des vergers de la Mitidja plus en amont : ses eaux sont évacuées dans la partie centrale de la Baie d'Alger.

Un courant atlantique de surface balaie cette baie d'ouest en est (BERNARD 1956) ramenant la salinité à 37 ‰. La température maximale moyenne se situe à 24° C au mois d'Août et la température minimale à 14° C en Mars.

Matériel et méthode

1 - Choix des stations

Deux stations de prélèvements ont été choisies de part et d'autre de la baie. La station I se situe au port derrière la grande jetée Nord. Dans cette zone débouche le collecteur de l'Amirauté (eaux des égouts de la Casbah). La station II regroupe des ilots et se trouve à proximité d'un site touristique de très faible concentration urbaine.

2 - Techniques de prélèvements

Deux méthodes de prélèvements d'échantillons ont été retenues pour cette étude :

- pêche au trémail pour les rougets *(Mullus surmuletus)*
- grattage des parois rocheuses pour les moules *(Mytilus perna)* avec couteau en acier.

Les prélèvements sont faits trimestriellement de décembre 1976 à Juin 1978. Le transport des échantillons se fait dans des sacs en plastique et l'entreposage a lieu dans un congélateur à − 20° C jusqu'à l'analyse.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 207-211, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

3 - Techniques d'analyses

Le procédé de digestion utilisé est celui recommandé pour l'analyse en Spectrophotométrie d'Absorption Atomique, une digestion humide sous pression dans des contenants en Teflon (HOLAKE *et al* 1972 ; STOEPPLER et BACKHAUS).

Trois métaux ont été analysés :

- Méthode des vapeurs froides ou procédé sans flamme pour le mercure (MUNNS & HOLLAND 1971)
- Four atomiseur pour le Cd.
- Air/Acétylène pour le Zn.

Tableaux des résultats

Nous reportons les résultats obtenus dans les deux stations. Les concentrations des éléments sont exprimées en µg/g poids humide et sont la moyenne des concentrations obtenues dans les différents échantillons et par période.

Mullus surmuletus				*Mytilus perna*		
Zn	**Hg**	**Cd**	**Périodes**	**Zn**	**Hg**	**Cd**
1,000	0,070	0,100	Décembre 1971	9,284	0,050	0,073
1,100	0,084	0,102	Janvier 1977	2,550	0,090	0,090
1,055	0,067	0,131	Mars 1977	1,730	0,080	0,080
1,217	0,040	0,080	Juin 1977	1,450	0,097	0,062
1,450	0,050	0,090	Septembre 1977	1,080	0,090	0,080
2,300	0,066	0,040	Décembre 1977	1,300	0,085	0,075
2,100	0,066	0,058	Janvier 1978	1,770	0,085	0,068
2,160	0,078	0,107	Mars 1978	2,400	0,100	1,070
1,970	0,080	0,095	Juin 1978	2,070	0,105	1,080

Tableau 1 : Concentrations moyennes des éléments dans la station I - Valeurs en µg/g poids humide.

Mullus surmulletus				*Mytilus perna*		
Zn	**Hg**	**Cd**	**Périodes**	**Zn**	**Hg**	**Cd**
1,281	0,066	0,102	Décembre 1976	11,870	0,058	0,050
1,108	0,069	0,125	Janvier 1977	2,755	0,062	0,054
1,517	0,100	0,170	Mars 1977	1,258	0,048	0,062
1,720	0,033	0,054	Juin 1977	1,450	0,042	0,058
2,416	0,063	0,060	Septembre 1977	1,160	0,097	0,076
1,960	0,066	0,095	Décembre 1977	1,200	0,090	0,075
1,083	0,083	0,056	Janvier 1978	3,216	0,065	0,091
2,040	0,065	0,065	Mars 1978	2,700	0,080	0,090
1,28	0,077	0,095	Juin 1978	1,400	0,090	0,080

Tableau 2 : Concentrations moyennes des éléments dans la station II - Valeurs en $\mu g/g$ poids humide

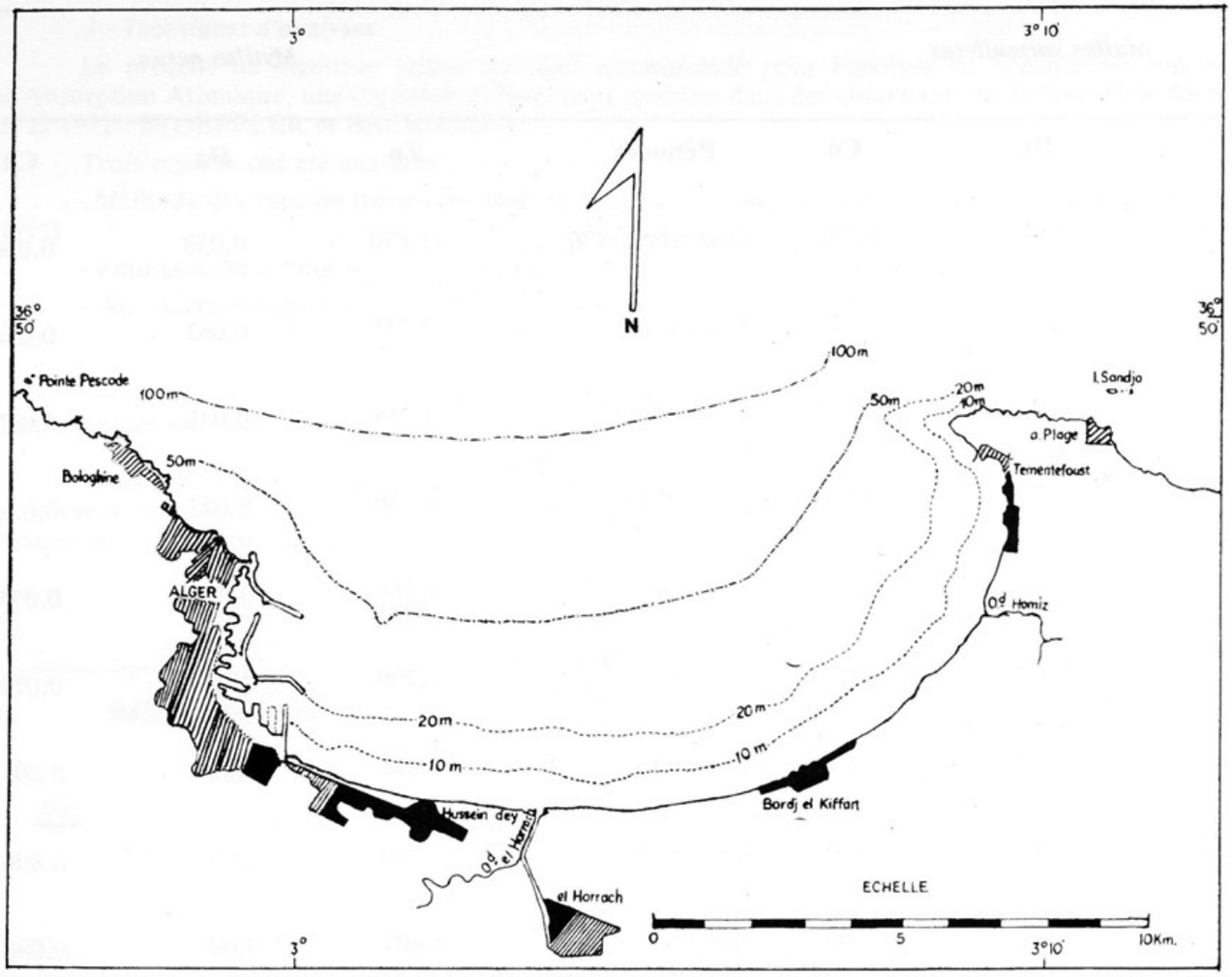
Discussion

Après examen des résultats nous constatons que :

La teneur en métaux lourds chez les deux espèces étudiées est très faible comparativement aux concentrations des espèces se trouvant dans les côtes des pays industrialisés.

Exemple : FRANCE, selon CUMONT 1977
Mullus barbatus pour Hg 1,740 µg/kg
MARSEILLE
Mullus barbatus pour Cd 0,590 µg/kg Port Vendres

Le facteur de concentration est fonction du type de métal et il varie pour cet élément d'une zone à l'autre selon que l'on soit dans une zone de très forte densité urbaine et industrielle ou de moindre densité. La station I est à proximité du port d'Alger donc elle reçoit le plus de matières polluantes mais l'effet de la présence d'un courant qui longe la côte d'ouest en est entraîne une répartition des éléments tout au long de cette baie. La station II présente malgré une faible pollution apparente des résultats qui approchent la station I.



Le taux du Zinc se trouve plus élevé principalement dans les *Mytilus perna*. Les maximums notés pour les concentrations de ces éléments sont :

Mullus surmuletus

Station I

Zn : 2,300 µg/g en décembre 1977
Hg : 0,102 µg/g en janvier 1977
Cd : 0,131 µg/g en mars 1977.

Station II

Zn : 2,416 µg/g en septembre 1977
Hg : 0,100 µg/g en mars 1977
Cd : 0,170 µg/g en janvier 1977

Mytilus perna

Station I

Zn : 9,284 µg/g en décembre 1977
Hg : 0,090 µg/g en janvier 1977
Cd : 0,090 µg/g en janvier 1977

Station II

Zn : 11,870 µg/g en décembre 1977
Hg : 0,097 µg/g en septembre 1977
Cd : 0,091 µg/g en janvier 1978

Conclusion

Dans notre étude nous remarquons que le taux de ces éléments reste faible, le Zn s'accumule le plus chez les *Mytilus perna* cela est certainement dû au pouvoir filtreur de la moule. Quoiqu'il en soit l'importance des mollusques en tant qu'instruments de concentration biologique des métaux lourds en

trace est à notre sens indiscutable, leur faible migration et leur présence en abondance sur les côtes font d'eux les espèces témoins de la pollution. Il est à noter, par ailleurs, que dans les deux stations les taux de mercure et de cadmium sont plus ou moins rapprochés mais restent quand même à des niveaux très faibles et ceci en ce qui concerne la baie d'Alger. Néanmoins une surveillance continue s'avère nécessaire et sur une longue période pour voir l'évolution de ce phénomène.

Références bibliographiques

FOWLER S.W. et OREGIONI B. (1976). – Trace metals in mussels from N.W. Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.* **7** (2) : 26-29.

THIBAUD Y. (1973). – Teneur en mercure dans les moules du littoral français, *Sciences et Pêches Bull. Inst. Pêches Maritimes.*

PHILLIPS D.J.H. (1976). – The common mussels *Mytillus edulis* as an indicator of pollution by Zinc, Cadmium, Lead and copper. *Marine Biology,* vol. **38** (1) 71.

J. STIRN *et coll.* (1975). – Stected biological methods for assessment of marine pollution - Marine pollution at marine reste disposal.

BERNHARD R. – Manuel des Méthodes de la recherche sur l'environnement aquatique - troisième partie.

CUMONT *et coll.* (1972). – Contamination des poissons de mer par le mercure. *Revue int. Océanogr. Méd.,* **28,** 95-127.

Accumulation and distribution of heavy metals in some marine organisms in the bay of Izmir and in Aegean Coasts

by

Hüseyin UYSAL

Department of Biological Oceanography and Institute of Hydrobiology, Science Faculty, Ege University, Izmir (Turkey)

Résumé

Les concentrations de métaux lourds (Hg, Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Zn, Fe, Pb) ont été mesurées chez *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, *Penaeus kerathurus,* (F.) *Mullus barbatus L., Mullus surmuletus L., Mugil* sp., *Thunnus thynnus thynnus L., Carcinus mediterraneus* Czern, en suivant leurs étendues de distribution dans la baie d'Izmir et le long des côtes égéennes (Turquie) : Ayvalik (I), Aliaga (2), Izmir (3), Cesme (4), Bodrum (5) et la baie de Saroz (6). *Mugil* sp. et *Mullus* sp. sont plus abondants sur toutes les côtes de la mer Egée *M. galloprovincialis* ne se trouve pas dans la partie sud de la Baie d'Izmir, et toute la partie méridionale de la Turquie. *P. kerathurus* se trouve relativement en quantité normale tout au long des côtes égéennes, mais on en rencontre rarement dans certaines localités. *Thynnus thynnus thynnus* sont plus abondants pendant la migration saisonnière sur les côtes égéennes.

Une comparaison des concentrations de métaux lourds chez les animaux marins mentionnés, qui représentent différentes conditions du milieu a été déterminée par saison pour chaque localité. Conformément à nos résultats, la concentration des métaux lourds de *C.mediterraneus* était plus élevée que les autres espèces mentionnées et la concentration des éléments varie suivant les espèces, la localité et les saisons de l'année.

Summary

Concentrations of heavy metals (Hg, Cd, Cu, Co, Cr, Mn, Zn, Fe, Pb) have been measured in *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, *Penaeus kerathurus, Mullus barbatus* L., *Mullus surmuletus* L., *Mugil* sp., *Thunnus thynnus thynnus* L. *Carcinus mediterraneus* Czern, over their range of distribution in the bay of Izmir and Aegean coast (Turkey) : Ayvalik (I), Aliaga (2), Izmir (3), Çesme (4), Bodrum (5) and Saroz Bay (6). *Mugil* sp. and *Mullus* sp. are most abundant along the coasts of the Aegean. *M. galloprovincialis* is not found in the south part of Izmir Bay and all the southern part of Turkey. *P. kerathurus* is found in relatively normal amounts along the Aegean coasts ; but in some localities it is very rare. *Thunnus thynnus thynnus* are most a undant during migration seasons along the Aegean coasts.

A comparison of the concentrations of heavy metals in these marine animals which represent different environmental conditions has been determined seasonally for each locality. According to our results the heavy metals concentration of *C. mediterraneus* was higher than the other species mentioned and the concentration of elements vary according to species, locality and seasons of the year.

*
* *

Introduction

The Aegean coast line is long and has a large number of bays and estuaries. Many metals enter this

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 213-217, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

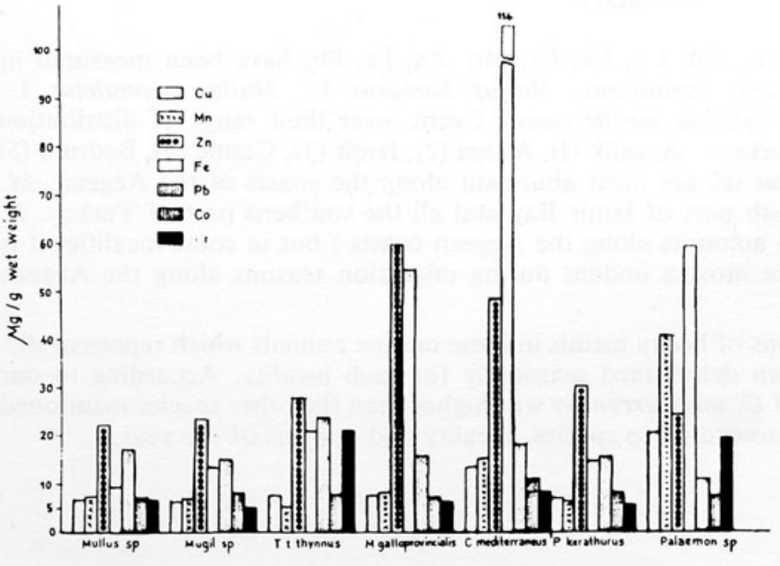
area from the land, by river waters, through erosion and by fallout directly from the atmosphere (RILEY & CHESTER 1971). Additional quantities of metals are being introduced to these coastal regions by industrial effluents and domestic and agricultural sewage (GELDIAY et UYSAL, 1975). For these reasons the inner bays and harbour waters are now strongly polluted. However, the waters of the outer part of the bays are not affected ; although this may occur in the near future. On the other hand, the Aegean coast is affected by the polluted sea-waters from the other parts of Mediterranean Sea, due to the water circulation.

Trace amounts of elements are normally contained in sea-waters and are increased especially in estuarine waters, by many discharges from the land. These elements can be concentrated selectively by marine organisms (PAPADOPOULOU & KANIAS 1976). For these reasons it is important for human health to study the composition of elements in marine organisms. Due to gradually increasing pollutants in Izmir Bay waters, analyse of concentrations of some trace elements have been carried out since 1970 (UYSAL 1973; GELDIAY & UYSAL 1975; 1976). Recently we began to participate in the FAO (GFCM)/UNEP Coordinated pilot project MED II, pollution in the Mediterranean and an agreement was signed in April 1977.

So far there has been no comprehensive study on this subject along any of our Aegean Coasts. However some studies have been carried out on other coasts of the Aegean Sea (PAPADOPOULOU & KANIAS 1973). This work has dealt with the concentration of trace metals in some marine organisms in the bay of Izmir and along Aegean coasts, under the coordinated pilot project programme. Work on the project is still continuing. We are going to prepare, by the end of May 1979 a comprehensive final report of all our activities.

Materials and methods

Samples were collected by hand fischermen' nets, during the period April 1977 - September 1978, from parts of the Aegean coast (Fig. 1). The species studied included *Mullus barbatus, Mullus surmuletus, Mugil* sp., *Thunnus thynnus thynnus, Mytilus galloprovincialis, Penaeus kerathurus, Palaemon* sp., *Carcinus mediterrenaeus.* Samples were transported daily in thermo-isoleted boxes, with ice in plastic materials and kept in deep freeze.



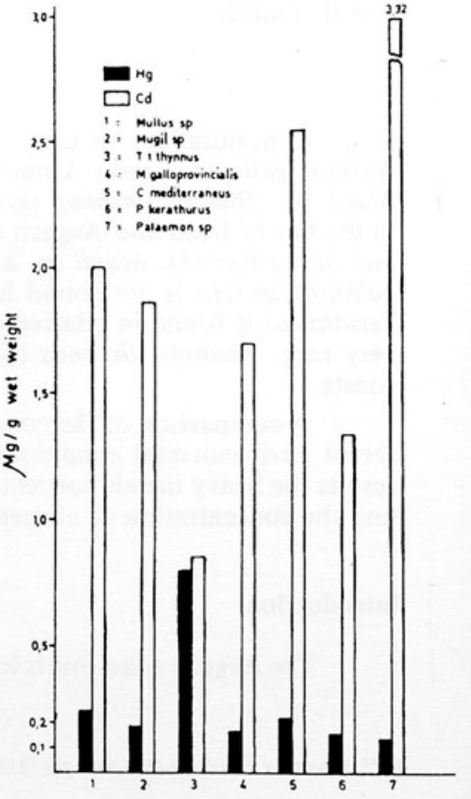


Fig. 1. The mean concentrations of trace metals in Mullus sp. Mugil sp., Thunnus thynnus, M. galloprovincialis, P. kerathurus, Palaemon sp., C. mediterraneus, collected different time of the year and from all along the Aegean coasts (µg/g wet-weight basis).

Sample preparations for analyses of metals have been used following the FAO (Manual of Methods in Aquatic Environment Research - Part 3 - Sampling and Analyses of Biological Material, FAO Fisheries Technical Paper No. 158, FIRI/TI58). Decomposition vessels have been used in our sample preparations. These consist of a closed teflon crucible in a steel block and a hot plate with thermostatic control for digestion of samples. Wet-digested samples are diluted with distilled water and asseyed



using a Varian Techtron Model 1250 Atomic Absorption Flame Spectrophotometer. The determination of the total Mercury (Hg_T) in biological samples using the AAS have followed the Flameless Hg determination in open system (PARKER 1972). Cold Vapour Technique and Varian Techtron Model 64 As/Se/Hg Analysis kit were also used.

Table 1 : The mean concentrations of trace metals in the *Mullus* sp., *Mugil* sp., *Thunnus thynnus, M. galloprovincialis, P. kerathurus, Palaemon* sp., *C. mediterraneus,* collected of different times of the year and from different areas (μg/g wet-weight basis).

Species	Area	Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Co	Cr	Cd	Hg
Mullus sp.	Ayvalik	4.9	6.5	20.4	7.0	13.2	4.2	6.5	1.6	0.203
	Aliaga	9.0	7.8	36.6	12.6	22.9	8.4	4.8	1.8	0.294
	Izmir	6.9	4.9	22.3	10.9	11.6	8.1	7.0	2.9	0.187
	Çesme	5.7	8.1	18.9	6.9	16.8	4.5	5.9	1.4	0.244
	Bodrum	7.4	8.6	13.6	10.3	21.7	11.7	9.7	2.3	0.307
Mugil sp.	Ayvalik	9.0	6.5	24.7	7.3	15.8	9.4	5.8	1.8	0.383
	Aliaga	6.3	5.2	37.9	16.9	17.1	9.0	7.6	1.6	0.139
	Izmir	5.7	8.4	19.8	8.5	12.5	6.2	4.6	1.7	0.135
	Çesme	5.1	8.1	18.1	9.7	13.3	5.5	5.3	1.4	0.124
	Bodrum	6.3	7.3	17.8	25.5	17.9	12.9	8.2	2.8	0.218
T. thynnus	Saroz bay	7.9	5.1	28.1	21.3	24.7	8.1	21.3	0.9	0.802
M. Gallopro-	Ayvalik	10.6	8.0	56.0	53.0	13.8	3.7	6.4	1.1	0.187
vincialis	Aliaga	6.3	9.9	75.3	59.3	15.6	8.9	9.1	2.0	0.167
	Izmir	6.0	6.8	48.0	51.4	18.4	8.6	4.4	2.0	0.148
Penaeus	Ayvalik	6.4	7.3	21.4	7.8	14.1	6.8	3.7	1.0	0.100
	Aliaga	6.7	8.6	51.9	7.0	24.8	10.9	7.1	1.4	0.154
	Izmir	8.4	5.7	29.7	26.3	14.2	7.4	3.8	1.5	0.222
	Bodrum	7.5	5.1	22.6	17.5	10.7	8.5	7.7	1.5	0.148
Palaemon sp.	Aliaga	23.8	27.4	26.2	91.2	9.5	9.5	15.5	2.1	0.143
	Çesme	23.4	54.8	22.6	28.0	12.9	5.4	23.6	4.5	0.128
C. mediter-	Ayvalik	18.8	22.7	56.4	146.1	26.7	15.3	12.5	2.7	0.213
raneus	Aliaga	13.0	8.5	51.9	109.5	20.2	7.8	6.0	1.7	0.204
	Izmir	16.3	21.7	61.4	91.6	14.4	13.8	6.0	2.4	0.177
	Çesme	6.4	7.8	24.0	109.0	12.4	7.7	10.1	3.4	0.295

Results and discussion

Summaries of the results are given in table 1, and 2, and fig. 1,2. As can be seen from the tables, the mean concentrations of trace metals in the animals mentioned have been found to vary according to : a) species; b) Seasons and c) area (PAPADOPOULOU & KANIAS 1976; GELDIAY & UYSAL 1975; 1976 ; BERTINE & GOLDBERG 1972 ; BRYAN & UYSAL, 1978).

The mean concentrations of trace elements in some sea animals are shown in table 1. As can be seen from the table, in general, iron, zinc and lead are higher than the others (FAO, Circ. Gen. Fish. Counc. Mediterr., 7, May 1978 and FIR : PM/77/7 April 1977), and concentrations change with area.

As also shown in the table 2, concentrations of metals varied according to seasons and between species ; but they have not shown too much variation. In general all animals have lower metals concentrations in summer, increasing in the other seasons; but they do not vary greatly (except iron, chronium and mercury).

As can be seen in fig. 1, there are differences in trace metals concentrations between species collected

Table 2 : Seasonal variation of some trace metals in *Mullus* sp., *Mugil* sp., *M. galloprovincialis, P. kerathurus, Palaemon* sp., and *C. mediterraneus,* (µg/g wet-weight basis, the mean values of animals from all 6 stations of the Aegean Coasts).

Species	Seasons	Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Co	Cr	Cd	Hg
Mullus sp.	Spring	10.1	10.8	39.5	10.4	19.1	11.7	5.6	2.7	0.428
	Summer	5.3	3.7	9.1	9.1	13.0	5.9	7.0	1.6	0.278
	Autumn	6.2	11.7	33.5	8.4	26.9	5.6	7.8	1.6	0.208
Mugil sp.	Spring	6.5	9.9	41.3	18.1	21.3	12.1	5.3	2.9	0.170
	Summer	5.3	4.9	8.1	13.6	8.6	6.8	7.0	1.3	0.230
	Autumn	8.8	8.7	37.2	8.9	22.7	8.7	5.9	1.9	0.170
M. Gallopro vincialis	Spring	9.6	8.4	64.3	70.4	19.7	11.3	4.5	3.1	0.160
	Summer	6.1	6.2	57.0	59.1	11.8	6.5	6.6	1.2	0.140
	Autumn	8.9	11.4	58.1	48.1	20.5	10.5	8.6	2.7	0.220
P. Kerathu-rus	Spring	4.6	6.1	31.5	23.8	10.5	10.0	4.0	1.8	0.090
	Summer	8.8	6.0	18.7	13.3	11.3	6.7	5.3	1.1	0.210
	Autumn	7.0	9.8	59.3	26.0	31.7	11.7	8.2	2.0	0.160
C. mediter-raneus	Spring	15.4	12.1	80.1	37.1	22.0	10.2	3.8	2.9	0.220
	Summer	13.5	14.1	35.1	182.9	12.1	8.9	8.5	2.1	0.174
	Autumn	16.9	29.3	49.4	43.3	42.5	23.1	17.1	2.6	0.360

from along the Aegean coast. The metals concentrations of *C. mediterraneus, M. galloprovincialis* and *Panaeus* sp. are higher than in the other species.

According to present results, we can say that the feeding type and environmental conditions of animals has an effect on their concentrations of elements. In general, animals take the metals directly from the solution in sea water or through the food-chain (BRYAN 1971 ; GELDIAY & UYSAL 1975 ; 1976 ; PAPADOPOULOU & KANIAS 1976 ; BRYAN & UYSAL 1978).

Références

BERTINE, K.K. & E.D. GOLDBERG, 1972. – Trace Elements in Clams, Mussels and Shrimp, *Limnology and Oceanography,* Vol. **17,** No. 6, pp. 877-884.

BRYAN, W.G. 1971. – The effects of heavy metals (other than mercury) on marine organisms. *Proc. R. Soc. Lond.* B. **177,** 399-410.

BRYAN W.G. & H. UYSAL, 1978. – Heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* from the Tamar Estuary in relation to environmental levels.

GELDIAY R. & H. UYSAL, 1975. — Comparative behaviour of toxic metals in marine ecosystem. International Atomic Energy Agency, Vienna.

GELDIAY R. & H. UYSAL, 1976. — Accumulation and distribution of trace metals and radionuclides in marine organisms (Particularly in *Tapes decussatus L.)* in the Izmir Bay area, Turkey. International Atomic Energy Agency, Vienna.

FAO., 1976. — Manual of methods in aquatic environment research, Part 3-Sampling and analyses of biological material, FAO. Fisheries technical paper No. 158, FIRI/T158.

FAO., 1977. — Compilation of progress report submitted by research centres participating in the pilot projects MED II and MED III. FIR : PM/77/7, April 1977.

FAO., 1978. — Joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated project on pollution in the Mediterranean, Report number 3, May 1978.

PAPADOPOULOU & G.D. KANIAS, 1976. – Trace Element Distribution in Seven Mollusc Species From Saronikos Gulf. *Acta Adriatica,* Vol. **18,** No. 1-23, Split.

RILEY H. 1973. – The distribution of some trace elements in *M. galloprovincialis* (Lamarck) in different localities, Scientific Reports of the Faculty of Science, Ege University No. 165.

Ions métalliques dans les eaux du Danube à l'embouchure et dans les eaux marines côtières (littoral roumain de la mer Noire)

par

O. SERBANESCU, I. PECHEANU et R. MIHNEA

Institut Roumain de Recherches Marines - Constanta (Roumanie)

Abstract

The paper presents some data about the metals content - Cu, Zn, Fe dissolved and Pb - identifies in the flow into the sea, Danube and marine coastal waters by atomic absorption as well as the mains causes which contribute of the content variation of these elements.

From these data it is noticed that Danube and marine coastal waters content important quantities of these metals, which can influence strong all the biological processus from this area.

*
* *

Introduction

L'étude de l'apport des ions métalliques par les fleuves dans les eaux marines et la dynamique de ces ions dans ces eaux marines soumises à l'influence des eaux douces, constitue maintenant l'un des aspects de base de la recherche orientée vers la surveillane de l'évolution de la pollution.

Pour le littoral roumain de la Mer Noire, la recherche des ions métalliques a une importance toute particulière, car cette zone reçoit par l'intermédiaire du fleuve international, le Danube, et les déversements d'eaux usées, un important contenu de métaux.

Dans l'étude ci-après, les auteurs se sont proposé d'analyser le contenu de cuivre, zinc, fer dissous et plomb, dans les eaux du Danube à l'embouchure et le long de la côte, dans la zone de petite profondeur, pour connaître le degré de contamination actuelle des eaux, en sachant que les polluants chimiques sont susceptibles d'être métabolisés et concentrés par les organismes.

Matériel et méthode

Les échantillons d'eau du Danube ont été collectés en 1978 sur le bras Sulina, en un point situé à 2-3 mm en amont de l'embouchure, l'un de l'intérieur du Delta et les autres dans onze points situés le long de la zone marine d'influence (fig. 1).

Ils ont tous été collectés à l'horizon de surface sur le Danube et sur le même horizon de l'isobathe de 5 m pour la zone marine. Des échantillons supplémentaires de la zone côtière sont venus compléter le réseau d'observation.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 219-222, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Pendant toute la période des travaux qui ont précédé les analyses, on a eu pour objectif d'éliminer toute possibilité de contamination avec des métaux.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre à absorption atomique type Pye Unicam SP_{90}.

Les résultats représentent la moyenne de 4 échantillons collectés à un intervalle de deux mois.

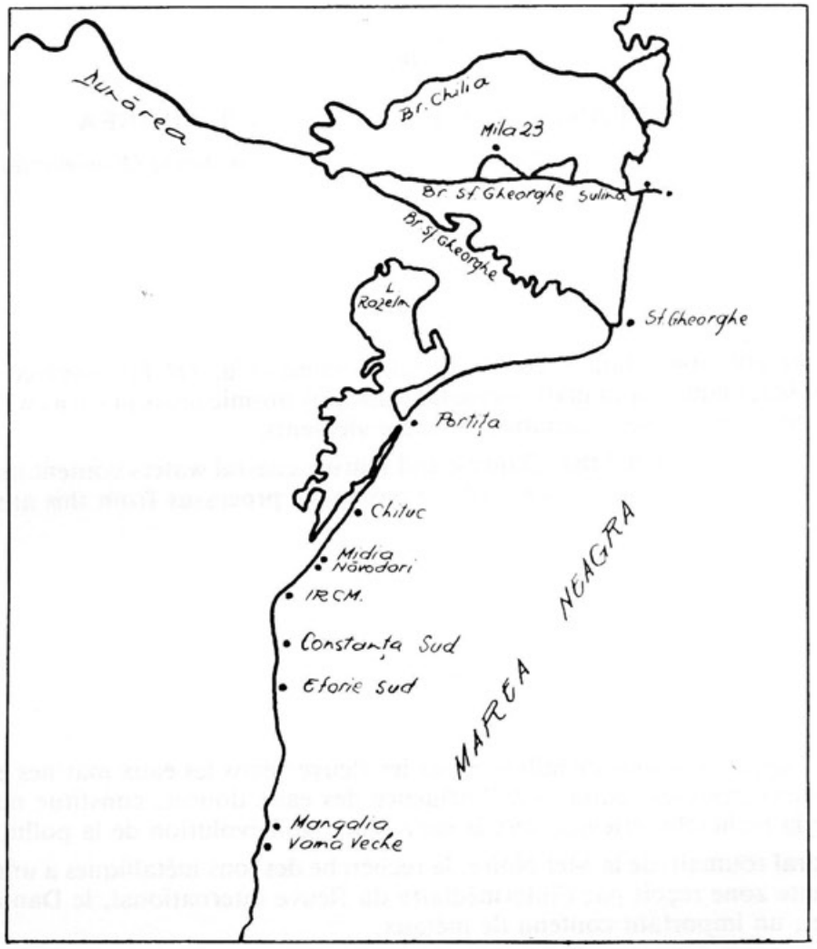


Fig. 1 - Stations d'échantillonage

Résultats et conclusions

Dans le tableau 1, sont représentés les résultats quantitatifs pour chaque point et pour chaque ion séparément.

De l'analyse de ces données il ressort que :

Le contenu des ions métalliques dans les eaux du Danube à l'embouchure varie entre 0,021 -0,030 mg/l Cu, 0,137 - 0,206 mg/l Zn et 0,49 - 2,09 mg/l Fe dissous, le Pb étant sous la limite de détection ; pour l'eau marine, le domaine de variation oscille entre 0,0093 - 0,36 mg/l Cu, 0,160 - 0,618 mg/l Zn et 0,20 - 2,09 mg/l Fe dissous ; le Pb de même n'est pas détectable.

On remarque premièrement parmi ces données le fait que le Danube a une charge relativement uniforme sur tout le trajet de la période examinée, ce qui est possible à la suite de certaines accumulations continues de déchets qui contiennent des ions respectifs de Cu et Zn ; le contenu de fer dissous qui a un domaine très large de variation constitue une exception de cette situation.

Tableau 1
Contenu en ions métalliques dans l'eau marine et celle du Danube

Points d'échantillonage	*Zinc mg/l*	*Cuivre mg/l*	*Fer dissous mg/l*	*Plomb mg/l*
Eau du Delta du Danube	0,137	0,020	0,49	Sous la
Sulina Aval	0,206	0,030	2,09	limite de
Sulina 5 ml	0,206	0,021	1,26	détection
Sf. Gheorghe 5 m	0,618	0,030	1,27	
Portita 5 m	0,237	0,010	0,36	
Chituc 5 m	0,270	0,024	0,20	
Midia 5 m	0,260	0,017	0,26	
Navodari 5 m	0,386	0,036	2,09	
Constantza-Nord 5 m	0,409	0,0146	0,73	
Constantza-Sud 5 m	0,160	0,0093	1,26	
Eforie-Sud 5 m	0,225	0,0093	0,06	
Mangalia 5 m	0,488	0,021	0,93	
Vama-Veche 5 m	0,474	0,030	0,70	

Les grandes variations peuvent avoir des causes multiples, mais celles liées du volume et du contenu des eaux usées déversées par les combinats métallurgiques placés sur les bords du Danube, de l'intensité du trafic, du débit du fleuve et aussi de la qualité des marchandises transportées (spécialement des minérais) nous semblent les plus importantes.

En ce qui concerne la zone marine, où les courants littoraux sont variables comme intensité et comme direction, cela donne lieu à de grandes variations de composition chimique et on observe une influence différenciée des eaux d'égouts dans le même point.

En même temps, on observe qu'au nord du littoral, influencées par le Danube, les valeurs du Cuivre, du Zinc et du Fer dissous, sont plus élevées et qu'elles baissent progressivement vers le sud, au fur et à mesure que le mélange d'eaux marines et d'eaux douces se produit.

A proximité de la limite sud de notre littoral, le contenu de ces éléments connait un accroissement notable, ce qui peut être expliqué par les déversements des eaux d'égoûts et les activités portuaires intenses.

Le fait que le Plomb n'ait pas pu être détecté ni dans les eaux du Danube, ni dans l'eau marine, démontre que cet élément se trouve en quantités plus réduites que la limite inférieure de la méthode de travail, ce qui est un fait tout à fait positif.

Des recherches ultérieures devront établir par des méthodes plus sensibles, le niveau actuel de contamination avec ce métal et en même temps permettre de suivre l'évolution de cette pollution très dangereuse.

En comparant les autres valeurs moyennes indiquées par les chercheurs américains (2) pour le fleuve illinois et d'autres fleuves, on constate que les valeurs déterminées dans les eaux du Danube sont plus grandes ; cette situation est parfaitement explicable si nous considérons que le Danube ramasse les déchets d'un bassin où travaille une population d'environ 450 millions d'habitants.

En ce qui concerne la valeur du Fer dans les eaux du Danube, celle-ci est beaucoup plus élevée que le contenu de fer indiqué par certains auteurs pour les eaux des rivières (4).

Pour la zone marine de la proximité immédiate du bord, les valeurs obtenues pour le Zinc et le Cuivre, sont bien plus élevées lorsqu'on les compare avec celles présentées par divers chercheurs (1) pour les eaux de la côte de la Mer Ligurienne.

Quelques recherches plus anciennes (3) qui ont analysé le contenu de Fer dissous de la zone marine immédiatement proche de l'embouchure du Danube, ont indiqué des valeurs qui ne dépassent pas 0,075 mg/l. En nous référant au contenu plus élevé que nous avons identifié : 1,26 - 1,27 mg/l, on peut

dire que la précision de la méthode utilisée et l'apparition de certains facteurs nouveaux qui enrichissent les eaux du Danube en Fer, constituent sans doute l'explication de ces accroissements notables.

En conclusion, on peut affirmer que les eaux du Danube et les eaux marines de l'immédiate proximité de la côte roumaine, contiennent de très importantes quantités d'ions métalliques - cuivre, zinc et fer dissous et au-dessous de la limite de détection du plomb - ions qui peuvent influencer le développement des processus physiques, chimiques et biologiques de la zone étudiée.

Bibliographie

1. FUKAI R. & HUYNH-NGOC L. — Trace metal concentrations in waters of the Ligurian Sea. Ecosystems Analysis Group Department of Oceanography University of Washington Settle, Washington 98195. Monaco september 1974.
2. MATHIS B.J. & CUMMINGS T.F. — Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois River. *Journal Water Pollution Control Federation,* vol. **45,** Nr. 7, July 1973, pag. 1573 - 1883.
3. ROJDESTVENSKY A.V. – Sur les éléments biogènes dans la partie NW de la Mer Noire. *Proceedings of the Research Institute of Fisheries and Oceanography* - Varna, Tom (vol) IX, 1968.
4. SAHAMA Th. G. & RANKAMA R. – *Geochimia* - Bucuresti Editura Technic 1970.

Pollution Studies in the Sea of Marmara and the Black Sea

by

Kriton CURI

Bogaziçi University, Istambul (Turkey)

Summary

Studies conducted by Bogaziçi University in the Black Sea and the Sea of Marmara have shown that whereas the Black Sea still relatively clear, the Sea of Marmara is facing a serious problem of pollution. Specifically a decrease in the D.O. values has been noticed during the last years. Also heavy metal concentrations have reached high levels in some areas.

Résumé

Les études faites par l'Université de Bogaziçi dans la Mer Noire et dans la Mer de Marmara ont montré que la Mer Noire est encore propre, mais que la Mer de Marmara se trouve face à un sérieux problème de pollution. On constate surtout une diminution dans les valeurs d'oxygène dissous. Et les concentrations des métaux lourds ont atteint de hauts niveaux.

*
* *

I. Introduction

The black Sea and the Sea of Marmara, from an oceanographic point of view, can be considered as extensions of the Mediterraean Sea. Thus, studies conducted by Bogazigi University for the examination of the extent of pollution in these two seas can be considered to fall within the scope of the I.C.S.E.M. activities. In the present study details regarding the pollution problems in well-known areas like the Golden Horn and the Izmit Bay will not be given. Instead, results reflecting the overall water quality in areas that were subjected to a detailed study previously, will be presented.

2. The Black Sea

Studies related to the evaluation of the pollution of the Black Sea, were conducted along the coast between Unye and Ordu, as part of a monitoring programme, which had been proposed in order to study the possible environmental effects of three ocean outfalls which are expected to be constructed in the near future in this area. Temperature, salinity, turbidity, dissolved oxygen, nutrients, heavy metals and planktonic population at 54 different stations were determined. Results obtained relating to the concentration of heavy metals are given in Table 1. Information about the other parameters can be found (1) and (2).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 223-226, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table 1
Heavy metal concentrations in the Black Sea (Ordu-Onye-Fatsa) (μg/l)

Metal	Range	Mean	Values reported in literature
Ni	0.0 - 1.02	0.35	0.1 - 2.6
Cd	0.0 - 0.31	0.14	0.003 - 0.006
Mn	0.0 - 0.48	0.06	0.7
Cu	1.47 - 3.73	2.13	1 - 25
Zn	1.38 - 4.33	2.66	7 - 21
Pb	1.13 - 4.17	2.38	4

3. The Sea of Marmara

As mentioned earlier, environmental studies conducted in the Golden Horn, the Izmit Bay and the Bosphorus will not be presented here, because these areas have been studied extensively by many investigators and several reports are available. Observations concerning the overall quality of the Sea of Marmara, and investigations conducted in the Gemlik Bay are presented below.

3.1. Variations in dissolved oxygen concentrations in the Sea of Marmara.

One of the most important parameters effecting the fauna of any water body is the available dissolved oxygen. Observations made in the Sea of Marmara since 1964 have shown that D.O. values are decreasing continuously. The variations in D.O. values, in the area between the latitudes of 40°44'N and 40°54'N and the longitudes of 27°47'E and 28°17'E, are given in Table 2 and in Figures I and II.

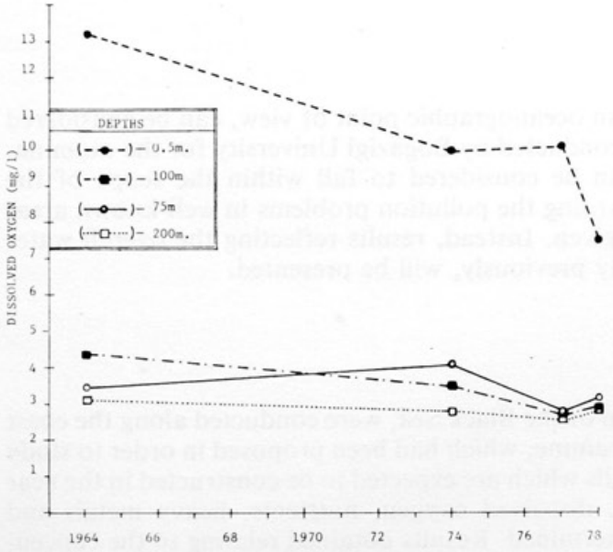


FIG. 1-RATE OF CHANGE OF DISSOLVED OXYGEN (WINTER MONTHS)

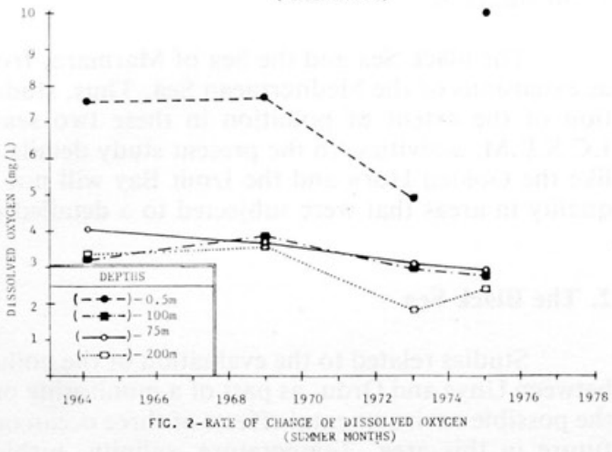


FIG. 2-RATE OF CHANGE OF DISSOLVED OXYGEN (SUMMER MONTHS)

As can be observed in these figures the D.O. values are decreasing continuously. The fact that the sea-water temperature, corresponding to the D.O. values given in 2, virtually remains unchanged, excludes the possibility of having an apparent D.O. variation due to differences in temperature. Furthermore, the consistency of the decrease eliminates the possibility of having a pseudo-decrease due to seasonal movements of the lower layer of the Sea of Marmara.

Table 2
Variations in D.O. values in the Sea of Marmara
Summer months

Year	1964		1969		1973		1975	
Depth (m)	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l
0	23.3	7.60	20.0	7.70	23.5	4.92	21.0	10.17
10	23.2	7.57	17.0	8.67	22.7	6.85	17.0	9.64
75	14.9	4.08	15.1	3.73	15.0	3.08	15.0	2.9
100	14.9	3.25	15.0	3.83	14.9	2.90	14.8	2.76
200	14.4	3.35	14.6	3.53	14.8	1.82	14.5	2.4

Winter months

Year	1964		1969		1973		1975	
Depht (m)	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l	Temperature °C	D.O. mg/l
0	8.3	13.2	7.6	10.08	7.8	10.21	7.4	7.58
10	7.6	13.12	7.8	10.11	8.0	10.27	7.6	7.26
75	15.2	3.48	15.1	4.22	15.0	2.87	14.7	3.27
100	15.2	4.32	14.8	3.57	14.9	2.8	15.0	2.91
200	14.7	3.08	14.6	2.82	14.6	2.65	15.0	2.80

3.2 Mercury content in Marmara mussels

Studies conducted in the Sea of Marmara have proved that the pollution of this sea has affected the living organisms. CARDEN & OZBAL (1976), examined the mercury content in mussels in the Sea of Marmara. In this study it is reported that the mercury concentration in mussels at Cinarlidere (Izmit) was 3.96 mg/Kg, in Gölcük 0.30 mg/Kg and in Gemlik 0.34 mg/kg. The study of CARDEN & OZBAL (1976) indicates clearly that the extent of pollution in the Sea of Marmara has reached dangerous levels in some areas.

3.3 The pollution of Gemlik Bay

Studies conducted in Gemlik bay in 1976 showed that this bay is close to becoming a heavily polluted body of water (CURY & YONGACOGLU 1977). The results obtained related to the heavy metal concentration are summarised in Table 3.

As can be seen in the above table, the concentrations of heavy metals in this area are above the values normally encountered in sea waters (see Table 1). The main sources of these pollutants are the industries located in the area which are discharging their wastes without any pretreatment into the bay.

Table 3
Heavy metal concentration in Gemlik say (ug/l)

Metal	Range	Mean value
Zn	37-76	59.0
Cd	0.24-0.38	0.33
Mn	1.7 -6.7	2.8
Cu	12-31	19.0
Ni	0.0 -1.5	1.0
Pb	1.0 -5.0	2.3

3.4 Studies for the determination of the coliform die-off rate in the Sea of Marmara

Different studies have been conducted by Bogaziçi University for the determination of T_{90} for coliforms in the Sea of Marmara. The values obtained ranged from 1.2 to 1.7 hrs., depending on the season of the year and the meteorological conditions (5,6).

4. Discussions and conclusion

The results obtained from the studies conducted by Bogaziçi University indicate that whereas the Black Sea is not yet facing any important problem of pollution, the situation of the Sea of Marmara is becoming more critical day by day. The main reasons for this regrettable situation can be listed as :

a. the rapide increase in population of the cities around the Marmara Sea, discharging their wastes without any treatment,

b. the increase in the number of industries discharging their wastes, again without treatment,

c. the increase in the pollution of the Mediterranean waters entering through the Canakkale Strait into the Sea of Marmara.

It is believed that if the required precautions are taken this situation may be reversed.

References

[1] CURI, K., *et al.* — "Ordu-Unye-Fatsa Deniz Desarjlari Arastirma ve Tatbikat Projeleri," Bogaziçi Üniversitesi Teknoloji ve Sistem Arastirmalari Enstitüsü, Istanbul 1977.

[2] *Ordu-Fatsa-Ünye Deniz Desarjlari Osinografik Calismalar Data Raporu,* MASU, Istanbul, 1978.

[3] ARTÜZ, M. I. & KORKMAZ, K. — "Marmara Denizinde 1978 Subat Döneminde Yapilan Hidrografik Calismalar Ön Raporu". *Hidrobiyoloji Arastirma Enstitüsü, Istanbul 1974.*

[4] CARDEN, J. & ÖZBAL, H. – "Marmara Denizi Besin Zincirindeki Civanin Cografi Dagilimi ve Istanbul Pazarlarindan Temin Edilen Baliklarin Içerdigi Civa Miktari Üzerinde Ön Rapor," Bogaziçi Üniversitesi, Arastirma Merkesi Yayin No. 902, Istanbul, 1976.

[5] CURI, K., *et al.* — "Kadiköy Projesi, Tuzla Deniz Desarji T_{90} ve Akinti Karti Calismalari," Rapor I ve II, Istanbul 1977.

[6] CURI, K., *et al.* — *Gemlik Deniz Desarji Arastirma ve Tarbikat Projesi,"* Istanbul, 1977.

Preliminary observations on the chemistry of Maliakos Gulf (October, 1976)

by

N. FRILIGOS

Institute of Oceanographic and Fisheries Research, Athens (Greece)

Abstract

Increased values of copper due to the effluents of the Cable Industry were observed in sea water, sediments and some marine organisms at three stations in Maliakos Gulf, an area of special fishing interest. Also nutrients and chlorophyll-a presented high values in the area under study due to the influence of Sperchios River.

*
* *

Introduction

Maliakos Gulf is a shallow area with the greatest depth of 27 m in the middle. It is situated in the north Euvoikos Gulf and is connected to the Aegean sea (fig. 1) through the Oreos and Trikeri Channels. Sperchios river flows into Maliakos Gulf with a mean October flow rate of 43 m^3/sec. (THERIANOS, 1974). A small number of industries discharge their effluents into the Gulf. One of them which pollutes it to a great degree, is the cable industry, the effluents of which contain mainly copper from the copper recovery electrolytic plant. In particular the area of Stylis (inner Maliakos Gulf) is an area of fishing importance. In October 1976 sampling took place near the cable industry in order to study the influence of the industrial effluents on the Maliakos Gulf ecosysten. We collected surface water at three stations (fig. 2) for the determination of salinity, nutrients, chlorophyll-a and copper. Moreover, benthic organisms were collected at the same stations and marine organisms were fished in the same area. Also we determined copper in marine organisms. In this paper we examine the chemistry of Maliakos Gulf.

Methods

Salinity was determined with an Autolab MKIII 601 salinometer. Nutrient samples were collected on board to which a few drops of 0.04 M $Hgcl_2$ were added and frozen. The determination of nutrients was carried out in the lab using a Technicon CSM_6 autoanalyser. All nutrients were determined by the method of HAGER *et al* (1968) except ammonia which was determined by the method of SLAWYK & MAC ISAAK (1972). Chlorophyll-a was determined with the method of HOLM-HANSEN *et al* (1965). The treatment and the determination of copper in sea water sediments and marine organisms was carried out according to the FAO manual (1970).

Results and Discussion

A summary of the results of the analysis of seawater and sediments from the area under study is shown in Table 1.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 227-230, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table 1.

Summary of seawater analyses and sediments

Stations		1	2	3
NH_4^+-N	(μg-at/l)	5.98	6.36	4.99
NO_2^--N	(μg-at/l)	0.52	1.38	0.65
NO_3^--N	(μg-at/l)	6.69	12.60	6.30
ΣNi	(μg-at/l)	13.19	20.34	11.94
PO_4^{3-}-P	(μg-at/l)	0.55	0.95	0.68
ΣNi:P		24.00	21.40	17.60
SiO_4^{4-}-Si	(μg-at/l)	19.50	34.79	27.14
Chl-a	(μg/l)	1.71	0.90	0.40
Cu	(μg/l)	80.00	72.00	68.00
Cu in sediments (ppm dry weight)		46.00	45.00	37.00

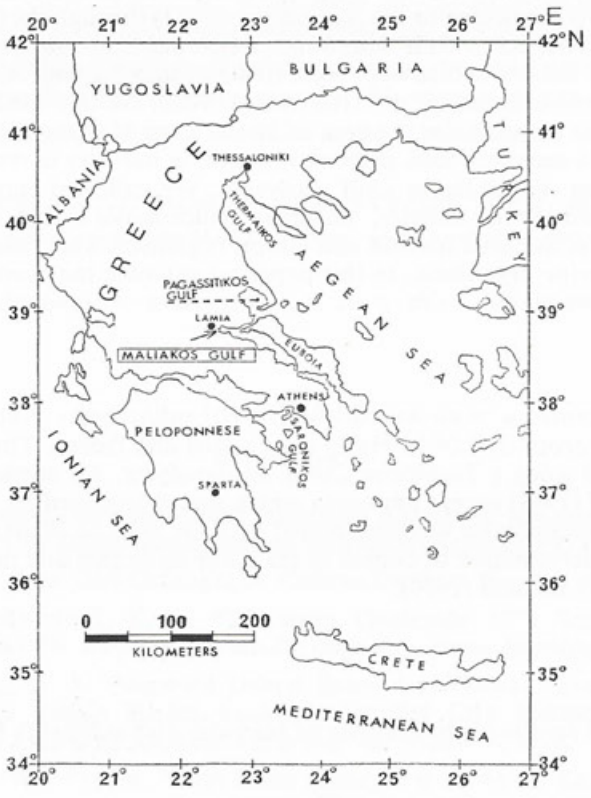


Fig. 1 Index map of Greece

From a comparison of nutrients and chlorophyll-a no great differences were evident between stations. However, slightly higher values of nutrients were observed at station 2 in comparison with station 1. Generally Maliakos Gulf with salinity $37^0/_{00}$ has higher values of nutrients and chlorohyll-a than Saronikos Gulf (FRILIGOS, 1974), Thermaikos Gulf (FRILIGOS, 1977) and Pagassitikos Gulf (GABRIELIEDES, 1977). In general the values of nitrogen-phosphorus ratios are higher than the constant ratio 15:1 found in the Ocean. It follow that possible phosphorus is a factor that restricts productivity in this area. We note, that in the above-mentioned Gulfs nitrogen or phosphorus may restrict productivity.

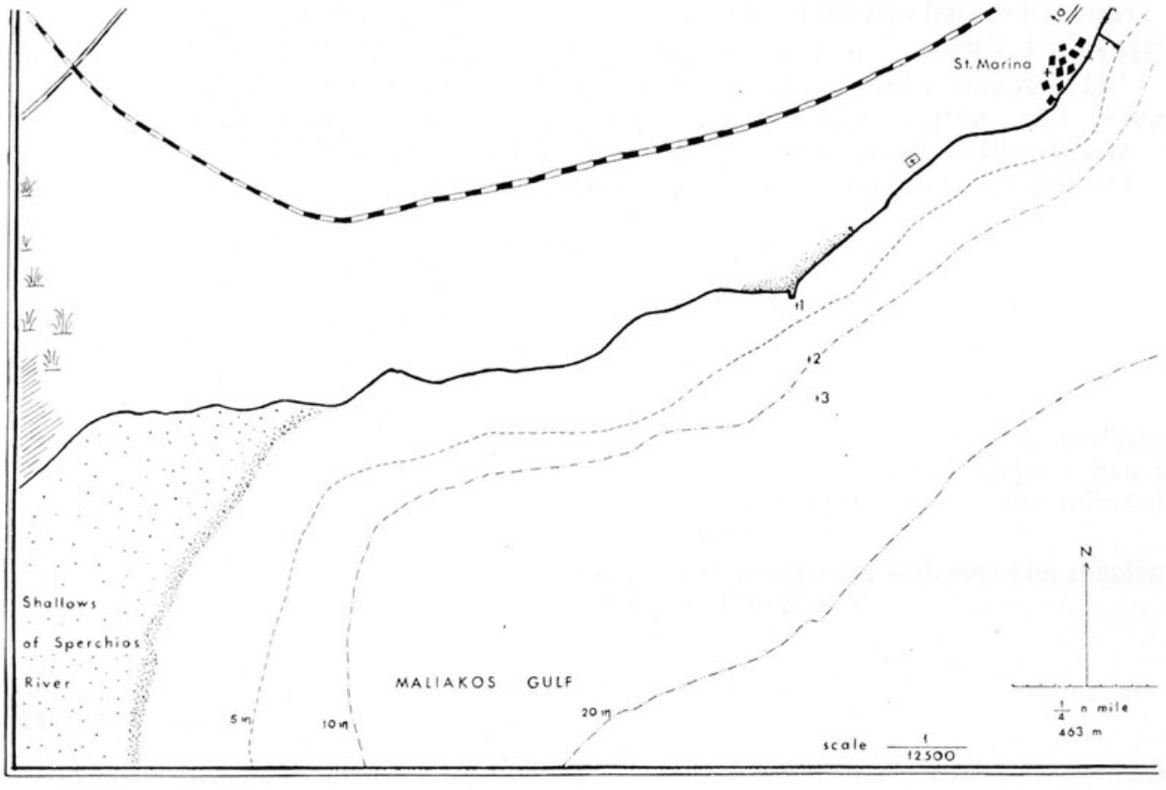


Fig. 2 Location of the stations

The amount of copper in the effluents (580 μg) from the cable industry is diluted to about 1/10 in sea water. Generally the observed values of copper on sea water and sediments are higher than other Mediterranean coastal areas (FAO, 1977). BOGDANOS *(personal communication)* examining the benthos in Maliakos Gulf did not observe any differences from unpolluted areas. From the analysis of copper in marine organisms expressed as ppm dry weight, it can be seen that in the soft body of *Mytilus galloprovincialis* and *Penaeus kerathurus* the values are 28 and 21 respectively and for the whole body of *Solea vulgaris* they are 1.2. From the above concentrations in marine organisms we can observe slightly higher values mainly in *Mytilus galloprovincialis* as compared to other Mediterranean areas (FAO, 1977).

References

FAO, (1970). — *Report on FAO seminar on methods of detection, measurement and monitoring of pollutants in the marine environment,* Rome, 4-10 December 1970, pp. 43-54.

FAO, (1977). — *Heavy metals and chlorinated hydrocarbons in the Mediterranean consultaion on the joint FAO (GFCM)/UNEP coordinated project on pollution in the Mediterranean,* Dubrovnik, 2-13 May.

FRILIGOS, N. (1974). — Seasonal variation of nutrients in the Saronikos Gulf. Presented at the XXIV Congrès-Assemblée Plenière de Monaco, (CIESM), 6-14 December, 1974.

FRILIGOS, N. (1977). — Seasonal variations of nutrients salts (N,P,Si), dissolved oxygen and chlorophyll-a in Thermaikos Gulf. Presented at the II International Symposium on marine pollution research in Dubrovnik, 10-13 October, 1977,

GABRIELIDES, G. (1977). — Seasonal distribution of nutrients, dissolved oxygen and chlorophyll-a (August 1975-December 1976). *Technical Report,* IOKAE, Greece.

HOLM-HANSEN, O., LORENZEN, S. HOLMES, R. & STRICKLAND, J. (1965). — Fluorometric determination of chlorophyll. *Cons. Perm. Intet. Explor. Mer.,* **30** (1), 3-15.

SLAWYK. G. & MAC ISAAK, J. (1972). — Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep Sea Res.,* **19**, 209-232.

THERIANOS A. (1974). – Η ὁίαιτα καί ἡ γεωγραφική κατανομή τῶν 'απορροῶν, τοῦ 'Ελληνικοῦ χώρου. *Bulletin of the Geological Society of Greece,* **11** (1), 28-57 (in greek).

TZIAVOS, Ch. (1977). — *Sedimentology, ecology, and paleogeography of the Sperchios valley and Maliakos Gulf, Greece.* A thesis submitted to the Faculty of the University of Delaware in partial Fulfillment of the requirements for the degree of Master Science in Geology.

Trace elements in Pelagic organisms and a Pelagic foodchain of the Aegean Sea

by

C. PAPADOPOULOU*, D. ZAFIROPOULOS*, I. HADJISTELIOS*, M. VASSILAKI-GRIMANI* and C. YANNOPOULOS**

** Radioanalytical Laboratory. Department of Chemistry, Nuclear Research Center "Demokritos", Athens (Greece)*
*** Zoological laboratory, University of Athens (Greece)*

"Within the frame work of IAEA/UNEP Med Pol VIII Project 1998/EP", the pelagic foodchain : plankton collected with nets of different mesh size, *Euphasia kronii* and the pelagic fish species *Trachurus mediterraneus* and *Scomber japonicus colias* were sampled and determination of As, V, Se, Co, Cs, Zn and Rb was performed.

Scomber japonicus colias specimens were collected from the area South of Andros island on August, 30, 1977. Specimens of *Trachurus mediterraneus* were collected South of Karystos, Evia island, on August 22, 1977 and Skiathos island on Sept. 28, 1977. Plankton samples were also collected from Skiathos island simultaneously with the *Trachurus m.* specimens.

All three areas are typically oligotrophic areas of the Aegean sea with salinities ranging from about 37.4 $^{0}/_{00}$ to 39.2 $^{0}/_{00}$ and temperatures from about 14.2° C to 25.6° C.

Materials and methods

Neutron Activation Analysis was used for the determination of all trace elements studied. All samples were lyophylized prior to analysis. For the determination of Arsenic, samples were heat-sealed in polyethylene tubes and irradiated along with appropriate standards, for 45 min. at the "Demokritos" swimming pool Reactor (thermal neutron flux 2.2×10^{13}n. cm^{-2}. sec^{-1}). After irradiation and a cooling time of 2 to 3 days As was measured on a 7.5 cm x 7.5 cm NaI (TI) crystal connected with a multi-channel analyser following a fast radiochemical separation method based on solvent extraction.

For the determination of Zn, Co, Se, Cs and Rb Instrumental Neutron Activation analysis was used. Samples were heat sealed in quartz tubes and irradiated for 40 hrs, along with aliquots of mixed standards. After a cooling time of 20 to 30 days samples were counted on a 37 cm^3 Ge(Li) detector. Data were processed using a routine activation analysis computer program of our laboratory.

For the determination of Vanadium a fast radiochemical technique, as has been modified by us and reported in a previous paper, was applied on wet ashed samples.

Results and discussion

Arsenics values in the flesh of *Trachurus m.* ranged from 3.9 to 9.2 µg/g (Dry Weight) whereas a composite liver sample was found to have 14.1 µg/g (D.W.). There is a considerable variation (standard

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 231-232, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

deviation 30 %) of As concentrations due to individual differences between specimens. Arsenic concentrations are higher in fish collected from Skiathos island (7 μg/g. D.W.) than in fish collected from Karystos (3.5 μg/g, D.W.). Vanadium concentrations in the flesh of *Trachurus m.* ranged from 0.071 to 0.15 μg/g (D.W.) Individual variation is also considerable (28 % S.D.). Mean As values are 8 and 15 μg/g (D.W.) in the flesh and liver of *Scomber j.c.* respectively. Individual variation is somewhat lower (25 % S.D.). Vanadium mean values are 0.014 and 0.024 μg/g (D.W.) in the flesh and liver of *Scomber j.c.* respectively. Individual variation is quite high (47 % S.D.).

Concentrations of Zinc, Co, Se, Cs and Rb in the flesh of *Trachurus m.* sampled from Skiathos island are : Zn 19 μg/g, Co 0.030 μg/g, Se 2.9 μg/g, Cs 0.067 μg/g and Rb 0.32 μg/g (D.W.). For Karystos specimens mean values are : Zn 29 μg/g, Co 0.027 μg/g, Se 2.1 μg/g, Cs 0.027 μg/g and Rb 0.024 μg/g (D.W.).

Zn and Co concentrations show quite a high individual variation (50 % S.D.) whereas Se, Cs and Rb show somewhat lower individual variation (25 %, 20 % and 16 % respectively).
Specimens caught from Karystos have similar concentrations of Co and Se, slightly higher concentrations of Zn and lower concentrations of Cs and Rb. Mean values of Zn, Co, Se, Cs and Rb in the flesh of *Scomber j.c.* are : Zn 24 μg/g, Co 0.027 μg/g, Se 3.0 μg/g, Cs 0.041 μg/g and Rb 0.23 μg/g (D.W.). Individual variation for Zn and Co is 25 % S.D., for Se 27 %, Cs 12 % and Rb 35 % S.D.

Concentrations of As, Zn, Co, Se, and Rb in the flesh of *Scomber j.c.* compare very well with those in *Trachurus m.* whereas V values for *Trachurus m.* are one order of magnitude higher than those of *Scomber j.c.* Se and Cs concentrations in the liver of *Scomber j.c.* are comparable to those found in the liver of *Trachurus m.* whereas Zn and Co values are 2 times higher in *Trachurus m.*

Rb values are higher for the liver of *Trachurus m.* than for the liver of *Scomber j.c.* (mean of 3 specimens 0.19 μg/g, D.W.).
As, Zn, Co and Se accumulates preferably in the liver of both fish species. Cs and Rb concentrations are about the same in flesh and liver. Assuming that the plankton samples of different size, *Euphasia kronii* and *Trachurus m.* represent 5 different levels of a pelagic foodchain, no trend of "foodchain magnification" can be observed.

As, Zn, Cs and V concentrations decrease in higher food level, whereas Se concentrations are constant and Co shows no trend at all.

Arsenic concentrations found in *Scomber j.c.* and *Trachurus m.* are in relatively good agreement with those reported in *Pagellus erythrinus, Gobius niger* and *Sargus annularis* from both polluted and non-polluted waters of the Aegean Sea.

Zn, Co, Se and Cs concentrations in the flesh and liver of the two fish studied are also in good agreement. Comparing values found in this study with values obtained from previous work of our Laboratory for *Pagellus erythrinus, Sargus annularis, Gobius niger* and *Mullus barbatus,* and taking into consideration the differences in ecology and feeding habits we can observe that differences in concentrations are relatively small.

Single specimen analysis is indispensable in trace element analysis of fish for a statistical treatment of results. Variations between specimens of the same species from the same station were found to range from 8 up to 50 % (standard deviation of the mean).

The absence of evidence of "food-chain magnification" is not surprising. In fact Zn shows a decrease of one order of magnitude and V a decrease of two orders of magnitude with increasing food level. The hypothesis of food chain magnification is based on the theory of the food chain. More species should be investigated in order to extend our knowledge of the transfer of trace elements through the food chain. It is clear that defining a pelagic food chain is very complex and difficult. Stomach analysis of the *Trachurus m.* specimens caught from Skiathos island showed that food consisted of gastropod, decapod and ostracod larvae and copepods. The presence of fish scales also indicated that *Trachurus m.* were also feeding on small clupeids.

To the best of our knowledge data concerning V concentrations in fish from the Aegian sea were non-existent up to now. There is a need for a more extensive study of V levels in various fish species, and from different sea areas.

Pollution Monitoring of Eleven Trace Elements in three Marine Organisms from Saronikos Gulf, Greece

by

A.P. GRIMANIS*, C. PAPADOPOULOU*, D. ZAFIROPOULOS*, M. VASSILAKI-GRIMANI* and N. TSIMENIDIS*

* *Radioanalytical Laboratory, Department of Chemistry, Nuclear Research Center "Demokritos", Athens (Greece)*

** *Institute of Oceanographic and Fishing Research, Athens (Greece)*

Abstract

Within the framework of FAO/GFCM/UNEP, MED POLL. II Project, eleven trace elements (Ag, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hg, Rb, Sb, Se and Zn) have been determined by Neutron Activation Analysis (NAA) in the muscle of *Mullus barbatus* and *Parapenaeus longirostris* as well as in the whole body of *Mytilus Galloprovincialis* from Saronicos Gulf, Greece, during a two-year period (1975-1977).

*
* *

Introduction

The purpose of this study was to investigate possible seasonal or geographical variations of trace element concentrations, which may be influenced by pollutant inputs from domestic and industrial wastes discharged through the Athens sewage outfall in this Gulf.

Materials and method

Specimens of *Mullus b.* and *Parapenaeus l.* were collected by bottom trawlers from four sampling stations, AA, A, B and C, which are defined on the attached map by three points each. All stations, except station AA, are away from the immediate effects of the main Athens sewage outfall at Keratsini Bay, whereas station C is in Aegean sea waters. Specimens of *Mytilus g.* were collected from a mussel farm at point Kl of station A.

Sample identification and preparation were made according to FAO, Fisheries Technical paper No. 158. "Manual of Methods in Aquatic Environment Research" Part 3, "Sampling and Analyses of Biological Material". Samples were stored in deep-freeze for four to ten weeks and lyophilized prior to analysis.

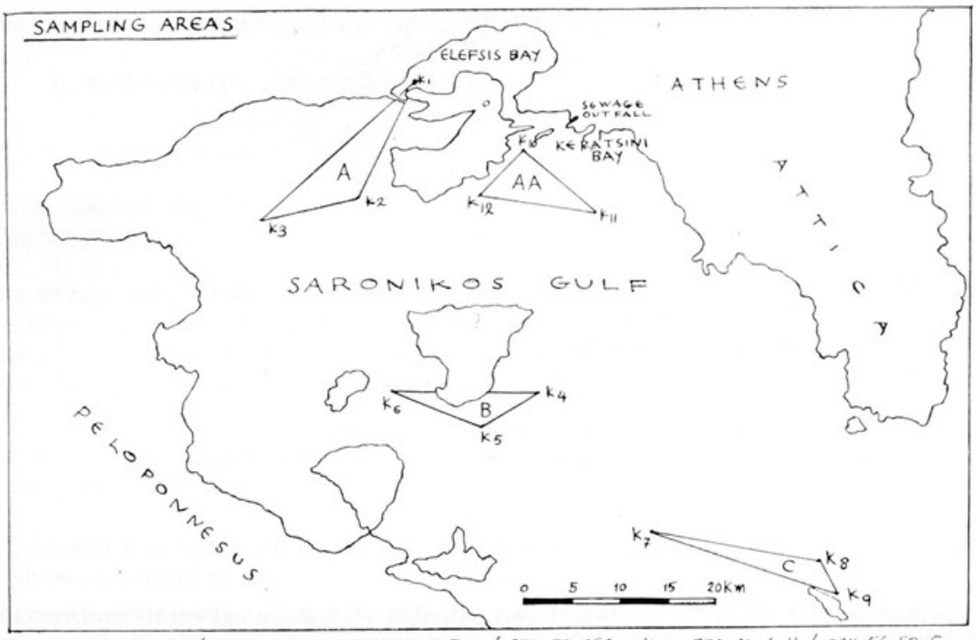
For the determination of Ag, Co, Cr, Cs, Fe, Rb, Sb, and Se, Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) was applied. For the determination of Cd, Hg and Zn fast radiochemical separations based on solvent extraction, or ion exchange techniques combined with NAA methods, were used.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 233-234, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Results and discussion

Only one Hg value (570 µg/kg wet weight) was found to be slightly higher than the WHO maximum permissible level.

No significant seasonal or geographical variations were observed except for *Parapenaeus l.* specimens collected during summer 1976 from station AA, which had concentrations of most trace elements at least two times higher than those collected in winter. However, this was not verified in 1977 due to the lack of samples from station AA.



K_1 37° 59.5 N / 23° 25.6 E K_5 37° 39.5 N / 23° 30.15E K_9 37° 23.1 N / 23° 56.50 E
K_2 37° 53.2 N / 23° 22.0 E K_6 37° 41.5 N / 23° 23.9 E K_{10} 37° 55.45N / 23° 33.85 E
K_3 37° 51.5 N / 23° 14.8 E K_7 37° 33.2 N / 23° 28.5 E K_{11} 37° 51.80N / 23° 38.50 E
K_4 37° 41.7 N / 23° 34.5 E K_8 37° 31.1 N / 23° 50.0 E K_{12} 37° 52.85N / 23° 30.20 E

Chromium, as in the case of *Mullus b.* showed increased values in autumn samples in 1977.

Ranges and averages for 11 trace elements in the whole body of *Mytilus g.* expressed in microgram per kilogram varied as follows : Ag 9.3-14.6 and 12 ; Cd 63-84 and 80 ; Co 49-108 and 92 ; Cr 110-530 and 390 ; Cs 3.3-5.0 and 4.2 ; Fe 17400-32000 and 24600 ; Hg 63-214 and 150 ; Rb 260-920 and 580 ; Sb 5.9-28 and 16 ; Se 310-550 and 405 ; and Zn 11900-62500 and 13700.

Although Saronikos Gulf is highly influenced by the increased industrial and domestic wastes of the greater Athens area and increased concentrations of trace elements have been found in sediments, the marine organisms monitored in this project do not show any such effect.

As concluded from previous work carried out at our laboratory, fish do not necessarily reflect increased trace element inputs. Nevertheless, it cannot be concluded that increased concentrations will not occur in other marine organisms.

Continuous monitoring should be carried out in sensitive regions, and ecological as well as biochemical factors should be taken into account.

Trace Elements in Mesopelagic and some Coastal Fish from the Adriatic

by

P. STEGNAR*, L. KOSTA**, V. RAVNIK*, J. STIRN***, A.R. BYRNE*, and M. DERMELJ**

** Joseph Stefan Institute, University of Ljubljana, (Yugoslavia)*
***Faculty of Natural Sciences and Technology and J. Stefan Institute, University of Ljubljana (Yugoslavia)*
**** Marine Biological Station Portoroz, Institute of Biology, University of Ljubljana, (Yugoslavia)*

In our work, 7 trace elements (As, Cu, Hg, Mn, Sb, Se, Zn) were determined in 6 species of mesopelagic fish *(Argyropelecus hemigymnus, Diaphus rafinesqui, Gonichtys coccoi, Maurolicus pennanti, Notoscopelus elongatus, Scopelus benoiti)* and 2 selected coastal fish samples *(Boops boops, Pagellus erythrinus)* from different sampling stations from the Adriatic. All samples were collected during the cruise of the Yugoslav Navy research vessel *Andrija Mohorovicic* in 1977 and 1978.

Trace element concentrations were determined by descructive neutron activation analysis using our Triga Mark II reactor for irradiation.

Trace element contents of mesopelagic fish are given in Table 1. In general, the values were low for the majority of the 10 specimens analysed, with the exception of As and Zn contents in one specimen of *Scopelus benoiti* from the South Adriatic.

The concentration[1] range for each particular element was as follows :

As - from 2.3. to 14.9 µg/g.	Cu - from 0.4 to 4.2 µg/g.	Hg - from 0.02 to 0.10 µg/g
Mn - from 0.4 to 2.2 µg/g.	Sb - from 2.5 to 16.1 ng/g.	Se - from 0.7 to 2.3 µg/g.
Zn - from 7.3 to 60.8 µg/g.		

From these values, as compared to the trace element contents found in coastal fish (Table 2), it is evident that only Hg concentrations were higher in coastal fish, while the opposite situation was found for Zn. The concentration level for the other elements was nearly the same in mesopelagic and coastal fish specimens.

The trace element content of *Pagellus erythrinus,* in spite of a wide variation of the concentrations, was in the same range as in samples deriving from other areas of the Mediterranean (RENZONI *et al.,* 1973, CIUSA *et al.,* 1973, ESTABLIER, 1973) and in the case of Hg, comparable to values from some other regions of the Adriatic (STROHAL & DZAJO, 1975).

From a comparison of the trace element levels of the mesopelagic fish *Ceratoscopelus warmingi* (GIBS *et al.,* 1974) to similar species found in the Adriatic (Table 1), it can be concluded that the values are similar and probably inside the limits of background concentrations.

---

[1] all values expressed on a fresh weight basis.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 235-236, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table 1 : Trace elements in mesopelagic fish from Adriatic (in μg/g fresh weight, Sb in ng/g)

Sample	As	Cu	Hg	Mn	Sb	Se	Zn
Argyropelecus hemigymnus[+]	4.0	0.6	0.017	0.9	11.7	1.46	19.1
A. hemigymnus[O]	2.3	0.4	0.059	1.7	2.5	1.56	18.3
A. hemigymnus[O]	2.9	0.5	0.055	0.7	3.4	2.19	27.9
Diaphus rafinesqui[O]	2.5	1.0	0.081	—	7.8	2.29	18.8
Gonichthys coccoi[O]	3.5	4.2	0.066	—	4.1	0.91	27.0
Maurolicus pennanti[+]	5.3	1.7	0.098	—	6.4	0.78	15.2
Notoscopelus elongatus[O]	2.4	1.1	0.066	—	2.8	1.04	13.7
Scopelus benoiti[O]	14.9	3.3	0.017	2.2	16.1	1.41	60.8
S. benoiti[O]	3.9	1.1	0.032	0.6	7.7	0.72	14.7
S. benoiti[O]	4.7	0.6	0.031	0.4	4.9	0.80	7.3

[+] Middle Adriatic (Jabuka), [O] South Adriatic

Ceratoscopelus warmingi (Atlantic) (by GIBS *et al.*)	Cu	Hg	(in μg/g dry weight)	Zn
	1.9-2.4	0.21-0.26		34.0-35.0

Table 2 : Trace elements in some coastal fish from Adriatic (in μg/g fresh weight, Sb in ng/g)

Sample	As	Cu	Hg	Mn	Sb	Se	Zn
Boops boops	4.0	0.2	0.12	0.1	7.5	0.48	4.4
B. boops	3.8	0.2	0.22	0.2	0.8	0.67	3.6
B. boops, 2 fry	3.0	0.5	0.06	0.1	1.7	0.46	4.9
B. boops	—	—	0.77	—	—	0.73	—
Pagellus erythrinus	6.3	0.3	0.86	0.1	12.1	0.64	2.7
P. erythrinus	5.6	0.2	0.47	0.1	0.9	0.48	3.4

All samples from the Middle Adriatic

References

CIUSA W., M. GIACCIO, F. DI DONATO, L. LUCIANETTI. – *Quad. di Merceol.*, **12**, 33-48, 1973.

ESTABLIER, R. — *Invest. Pesq., Barc.*, **37** : 107-114, 1973.

GIBS, R.H., E. JAROSEWICH and H.L. WINDOM. — *Science ;* **184** : 475-477, 1974.

RENZONI, A., E. BACCI, L. FALCIANI. – *Rev. Int. Oceanogr. Medic.* **36/37** : 17-45, 1973.

STROHAL, P., M. DZAJO. — *Thalassia Jugosl.*, 1975.

Levels of metal pollutants in sediments and biota of the Gulf of Trieste : a long term survey (*)

by

L. MAJORI, G. NEDOCLAN, G.B. MODONUTTI and F. DARIS
Institute of Hygiene, University of Trieste (Italy)

Abstract

We here give a summary of observations made over several years regarding the content of trace elements (As, Cd, etc.) in the components of the marine environment (e.g. sea water, sediments, and various species of fish). Our studies of contamination levels show that *Mytilus galloprovincialis* LmK is a practical and simple research tool for monitoring marine metal pollution. It is suggested that these "biological samplers" be used on a large scale, so as to make it possible to draw a map of metal pollution.

*
* *

Introduction

A knowledge of marine pollution phenomena requires a description of the mechanisms of transport and transformation of the pollutants and of their biological effects, as well as a quantification of pollution levels. The mechanisms explain how the pollution is produced and develops ; the quantification shows whether it has reached toxic levels.

But when can the marine environment be considered polluted ? The reply to this question is certainly very complex and requires precise ecological, toxicological, and hygienic-sanitary evaluations regarding the various polluting substances.

A preliminary contribution to the understanding of these problems comes from observation of the degree of pollution, defined by the levels of concentration of polluting substances which may be present, and by comparing them with what are normally defined as "natural levels" in the environment. But marine pollution does not only mean pollution of sea-water, but also the possible contamination of all its various components, both biotic and abiotic (sediments, flora, fauna) each of which plays a particular rôle in this system. These various components may all be contaminated, especially in the case of chemically stable, not very degradable, substances such as metals, which may for a long time remain unaltered by the various bio-geochemical cycles that regulate the exchanges of matter in the marine environment.

Given the importance of these problems, and considering the increasing interest that has grown up around metal pollution monitoring programmes, we have set out, in this paper, to both summarize the great amount of information we have collected over several years of observation on the concentration levels of some metals, such as As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, and Zn, in the components of the marine environment, and to verify whether the results regarding "biological samplers" such as the *Mytilus galloprovincialis* can help us to better identify and define pollution phenomena.

(*) This study was carried out in connection with the oriented program "Environment" of C.N.R., Italy.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 237-243, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The area chosen for our study, the Gulf of Trieste (situated in the Northern Adriatic) is a particularly appropiate one for carrying out our observations, as it is representative of various environmental and geographical situations (sometines considerably influenced by human intervention). Thus we have been able to collect data in port areas, in urban and industrial waste disposal areas, at the mouths of rivers, in lagoons, and in the open sea.

Results and Discussion.

The study of the characteristic levels of metals in the various components of the marine environment allows us to quantify the pollution phenomena. The purpose of this paper is to give an overall evaluation of the great amount of data we have collected in many years of observation, and to present and evaluate the characteristic levels of metals in the components of the marine environment of the Gulf of Trieste. The results are therefore given in the form of average values for a suitable number of data related both to different stations located within the area under study (we therefore define average values for geographical areas) and to different samplings taken over long intervals (we thus define average values in time). The standard deviation is reported to quantify the variability of the results within the group of values considered.

The study of metals in seawater has not been much developed because of the methodological difficulties encountered in dealing with the low concentrations found in the sea, especially as regards the elements of greatest hygienic-sanitary interest, such as lead, mercury, and cadmium. Nevertheless, we have obtained interesting results for mercury by fortnightly monitoring from May 1974 to October 1977 in four stations situated in the Gulf of Trieste. This survey enabled us, by means of a delicate concentration technique which we elabored (MAJORI L., *et al.*, 1976 *a*) to estimate the mercury levels in seawater (tab. 1). As the table shows, there is a higher mercury content in the water of Primero (0.168 µg/l) than in the other stations considered.

Table 1
Average concentrations of total Hg (µg/g) observed in the seawater at four stations of the Gulf of Trieste. The observations were made fortnightly from May 1974 to October 1977.

Parameters	Lazzaretto	Molo VII	Lanterna	Primero
n	78	143	146	78
$\bar{x}$	0,099	0,073	0,088	0,168
S.D.	0,085	0,083	0,120	0,153

n = number of observations $\bar{x}$ = mean metal concentration
S.D. = Standard Deviation

The results obtained from sediments are presented in the form of average values for geographical areas (tab. 2). The levels vary over a long interval, especially in sediments taken near urban and industrial effluents in the sea of the Bay of Muggia. Thus the heterogeneity of the polluting sources is confirmed.

It is in this area that we found the peak values and the highest average values for Pb (max. 3110 µg/g ; $\bar{x}$ 186 µg/g) and Zn (max 1830 µg/g ; $\bar{x}$ 299 µg/g) ; this indicates a contamination phenomenon linked to particular discharges. The presence of a cinnabar mine along the Isonzo river at over 100 km. from its mouth explains the high average concentration of Hg in the river sediments. Moreover, the Isonzo carries this pollutants into the marine area between the Bay of Panzano and Lazzaretto causing Hg contamination in the sediments ($\bar{x}$ = 14.8 µg/g), with levels that reach a maximum of 47.0 µg/g near the mouth.

The average concentration of mercury is also high in the lagoons of Grado ($\bar{x}$ 5,6 µg/g) and Marano ($\bar{x}$ 2.5 µg/g), probably because of the contamination coming from the Isonzo. For the Lagoon of Marano industrial effluents coming from a Soda-Chloro plant further upstream could also be partly responsible.

The study of sediments has proved to be of great usefulness, as it not only defined the characteristic overall levels presented here but also helped to identify the main sources of pollution, by means of a detailled study of the distribution of metals in the bodies of water under consideration (MAJORI L. *et al.*, 1976 *b*).

Table 2
Average metal concentrations (µg/g on the dry weight) observed in the superficial sediments of some geographical areas in the Gulf of Trieste.

Areas of Sampling	Parameters	Cd µg/g	Co µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	Fe mg/g	Hg µg/g	Mn µg/g	Ni µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g
Bay of Muggia Near wastes	n	18	18	18	18	18		18	18	18	18
	$\bar{x}$	5.3	14.0	67	139	21.9		593	68	472	654
	S.D.	3.0	6.5	32	91	4.7		841	22	687	534
Bay of Muggia	n	18	18	18	18	18	7	18	18	18	18
	$\bar{x}$	2.1	18.6	75	59	24.5	1.4	511	97	186	289
	S.D.	1.7	4.3	19	23	2.6	1.7	64	11	113	135
Area between Panzano and Lazzaretto	n	11	11		11	11	11	11	11	11	11
	$\bar{x}$	0.8	7.4		20.4	19.7	14.8	437	34	36	91
	S.D.	0.3	3.5		14.7	7.5	20.6	76	18	16	42
River Sediments	n	11	11		11	11	11	11	11	11	11
	$\bar{x}$	1.9	8.6		25.5	15.9	19.4	331	32	28	137
	S.D.	1.3	4.8		15.1	4.7	23.9	149	17	17	42
Area Grado Lagoon	n	11	11		11	11	11	11	11	11	11
	$\bar{x}$	<0.3	3.7		9.2	11.2	5.6	354	11	19	33
	S.D.		3.5		8.9	7.4	4.7	43	11	3	35
Area Marano Lagoon	n	11	11		11	11	11	11	11	11	11
	$\bar{x}$	<0.3	4.7		8.8	14.1	2.5	304	8	18	27
	S.D.		2.5		7.7	8.8	2.1	75	6	5	16

n = number of sampling points $\bar{x}$ = mean metal concentration S.D. = Standard Deviation

But the evaluation of pollution by the study of sediments can lead to some uncertainty in the interpretation of the results. In fact, a superficial sediment may retain for a very long time the traces of contamination which occured long ago. Therefore, the study of the biotic components of the marine environment lends itself more readily to reliable quantification of the present pollution levels.

To this end, we conducted surveys on some marine species in two distinct areas of the Gulf of Trieste. The data, in the form of average metal concentration values, are summarized in Table 3. We have seen, for example, that the fish around Punta Sdobba have considerably higher average concentration values of Hg in their tissues than those around Lazzaretto. This demonstrates that pollution found in one specific area is appreciably transmitted to the fauna present in the same area, raising the concentration levels of that element in their tissues (MAJORI L., *et al.*, 1978). In practice the great number of

species of fish makes it impossible to study all the biota ; hence, if every research goes off in a different direction, a homogeneous evaluation of the pollution phenomenon is rendered impossible. Our experience suggests that particular widely diffused aquatic organisms be adopted, and that particular attention in national and international monitoring programmes be devoted to them. In this way the results of many research efforts in various parts of the world may be united to offer a sufficiently homogeneous picture for the assessment of metal pollution levels. Therefore it has seemed to us more useful to collect much detailed information about one widely diffused "pilot" species than to gather data about many different species of fish. For this reason we examined with particular interest the metal content in *Mytilus galloprovincialis,* a species which we deem particularly indicative because of its characteristics as an easily obtainable sessile filter feeder.

But even for the same species there are numerous variables that can influence the concentration of metals. Therefore, we have devoted part of our researches to a study of the main factors that determine the variability of the metal concentration levels in the mussel (geographical position, sampling period, size of the organism), so as to contribute to a more precise evaluation and interpretation of the results.

For our survey we collected the local mussels once a year from 1972 to 1976 in 80 sampling stations distributed from Lazzaretto to Punta Tagliamento. The results are given in table 4 as average metal concentration values for geographical areas. As can be seen, in the Bay of Muggia there are the greatest average values and variations for Pb ($\overline{x}$ 2.48 μg/g) and Zn ($\overline{x}$ 22.9 μg/g), while the highest average values and variations for mercury are to be found in the Lagoons of Grado ($\overline{x}$ 0.217 μg/g) and Marano ($\overline{x}$ 0.195 μg/g) and in the Bay of Panzano ($\overline{x}$ 0.113 μg/g).

In order to make an accurate evaluation of the influence of the variable "time" on the concentration of metals in mussels, we took samples of these every fortnight in four localities of the Gulf of Trieste from May 1974 to May 1976. The relevant data are given in table 5. The highest average concentrations of Pb are found at the station of Molo VII ; of Zn at Lanterna ; and of Hg at Primero. High average values are associated with wide variations of concentration.

Since size is considered a determining parametter in evaluating the characteristic metal concentration levels in some species of fish, we wished to check whether the same was true also for the *Mytilus.* To this end mussels whose maximum lenght varied from 36 to 70 mm. were collected in four stations of the Gulf of Trieste. This interval was then subdivided into homogeneous classes of length of 4 mm. For each of these classes we analysed the heavy metals in the mussels. The results of the statistical analysis of the data are reported in table 6, where it may be observed that in 50% of the cases the concentration of the metal cannot be correlated with the size of the mussels. In two cases (Pb and Zn in the mussels of Molo VII) there is a significant increase in concentration with increasing size. In the other cases the concentration of metals decreases significantly as the size of the animals increases.

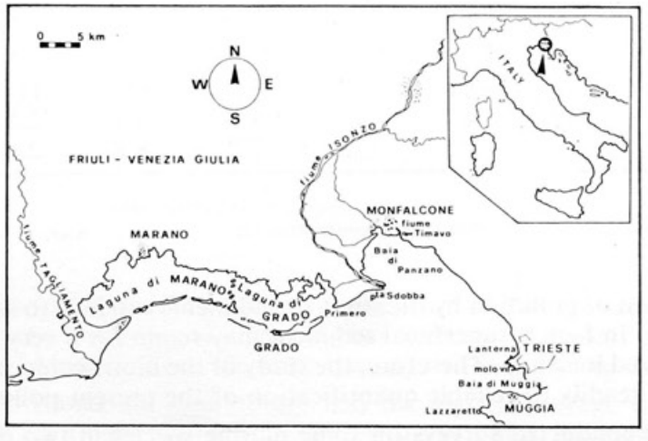


Fig. 1 - Examined area.

Inasmuch as a detailed analysis of the results of the individual sampling points reveals extremely variable values within areas exposed to particular polluting emissions, the definition of the "characteristic level" of pollution for a given area requires that the results of a sufficient number of representative stations be averaged.

Tab. 3

Average metal concentration (μg/g on wet weight) observed in the edible tissues of some species of fish taken from two distinct localities of the Gulf of Trieste - Lazzaretto (a) and Punta Sdobba (b) - between March 1975 and February 1976

Species		Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Alosa fallax nilotica	a	0.22	0.66	5.1	0.319	0.36	1.42	6.3
	b	0.24	0.85	8.6	0.140	0.26	1.26	5.6
Belone acus	a	0.17	0.94	16.7	0.078	1.51	1.00	48.5
	b	0.21	0.73	18.9	0.197	1.83	1.45	24.8
Engraulis encrasicolus	a	0.34	1.15	25.4	0.159	1.00	1.40	20.6
	b	0.39	1.18	49.4	0.304	1.18	1.44	17.6
Gobius niger	a	0.19	0.14	2.3	0.099	0.38	0.65	6.3
	b	0.16	0.33	2.7	0.309	0.66	0.65	7.2
Mytilus galloprovinciallis	a	0.21	1.26	29.9	0.032	1.21	0.84	16.5
	b	0.22	1.33	24.4	0.155	1.39	0.75	15.6
Mugil cephalus	a	0.17	0.88	8.7	0.027	0.59	0.67	9.7
	b	0.16	0.78	6.8	0.107	0.36	0.68	8.5
Mullus barbatus	a	0.14	0.76	8.2	0.040	0.30	0.58	8.5
	b	0.17	0.65	4.1	0.223	0.23	0.68	6.1
Platichtys flesus	a	0.14	0.49	3.8	0.242	0.32	0.81	22.1
	b	0.13	0.32	2.9	0.444	0.39	0.72	21.1
Sepia officinalis	a	0.15	6.0	3.4	0.130	0.31	0.67	12.9
	b	0.27	10.9	12.1	0.335	0.46	0.46	19.8
Solea vulgaris	a	0.13	0.25	2.8	0.188	0.86	0.81	8.1
	b	0.11	0.29	4.0	0.174	1.01	0.62	8.1
Squilla mantis	a	0.49	16.8	15.5	0.128	0.68	0.38	16.5
	b	0.57	26.0	12.3	0.501	0.65	0.54	22.5

Tab. 4

Average metal concentrations (μg/g on wet weight) present in the soft tissues of local mussels taken annually from 1972 to 1976, from 81 sampling station distributed along the coast between the Bay of Muggia and Trieste Harbour, the Bay of Panzano, the Lagoon of Grado and the Lagoon of Marano.

Areas	Parameters	As	Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Muggia and Trieste Harbour	n	25	27	27	27	27	27	27	27
	$\bar{x}$	2.6	0.26	1.63	28.4	0.046	1.07	2.48	22.9
	S.D.	0.3	0.05	0.45	10.4	0.020	0.29	2.56	4.7
Panzano Bay	n	9	11	11	11	11	11	11	11
	$\bar{x}$	2.4	0.24	1.18	30.6	0.113	1.36	1.15	15.7
	S.D.	0.4	0.09	0.28	12.3	0.053	0.46	0.38	4.7
Grado Lagoon	n	17	17	17	17	17	17	17	17
	$\bar{x}$	2.6	0.28	1.23	36.5	0.217	1.33	0.64	15.0
	S.D.	0.4	0.06	0.21	9.1	0.051	0.32	0.16	2.6
Marano Lagoon	n	17	26	26	26	26	26	26	26
	$\bar{x}$	2.2	0.24	1.03	27.9	0.195	0.97	0.81	14.5
	S.D.	0.3	0.06	0.32	6.1	0.056	0.22	0.38	2.6

n = number of sampling points $\bar{x}$ = mean metal concentration S.D. = Standard Deviation

Tab. 5

Average metal concentrations (μg/g on wet weight) present in the soft tissues of the mussels collected every two weeks from localities of the Gulf of Trieste between May 1974 and May 1976.

Localities	Parameters	As	Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
	n	28	54	54	54	54	54	54	54
Lazzaretto	$\overline{x}$	2.8	0.21	1.26	29.9	0.032	1.21	0.84	16.5
	S.D.	0.6	0.05	0.43	16.1	0.008	0.43	0.25	5.1
	n	29	56	56	56	56	56	56	56
Molo VII	$\overline{x}$	2.6	0.29	1.41	28.1	0.033	1.14	3.29	27.4
	S.D.	0.4	0.06	0.52	11.9	0.007	0.25	1.03	7.1
	n	28	56	56	56	56	56	56	56
Lanterna	$\overline{x}$	2.7	0.29	1.48	22.6	0.059	0.96	1.85	25.4
	S.D.	0.4	0.06	0.41	10.4	0.009	0.23	0.57	5.8
	n	28	53	53	53	53	53	53	53
Primero	$\overline{x}$	2.3	0.23	1.41	48.3	0.227	1.89	0.64	14.6
	S.D.	0.6	0.04	0.35	14.9	0.069	0.50	0.28	

n = number of observations $\overline{x}$ = mean metal concentration S.D. = Standard Deviation

Tab. 6

Paramaters of correlation (r) and linear regression (y = a + bx) between the mussel sizes (x = mm of maximum lenght) and the metal concentrations (y = μg/g on wet weight) in the mussels taken from four localities of the Gulf of Trieste. The values reported regard thoses cases in which the coefficient of correlation is significant at a probability level ≥95%.

Localities		Cd	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
	r					- 0.537		
Lazzaretto	b					- 0.005		
	a					0.875		
	r		- 0.648		0.516	- 0.723	0.474	
Molo VII	b		- 0.017		0.0002	- 0.015	0.032	
	a		2.001		0.015	1.754	1.520	
	r			- 0.836			- 0.491	- 0.472
Lanterna	b			- 0.239			- 0.023	- 0.291
	a			26.199			3.117	42.779
	r		- 0.650	- 0.559	- 0.726	- 0.728		
Primero	b		- 0.036	- 0.424	- 0.002	- 0.031		
	a		3.522	60.860	0.345	3.542		

r = Correlation coefficient b = slope a = intercept

The sampling period can be an important factor in determining the characteristic levels in marine organisms. We have observed that there are variations of concentration which are more or less regular over time depending on the metals considered. It is therefore advisable to repeat the observations on marine species at different times so as to cover at least one annual cycle. For the *Mytilus*, in most cases, the size does not seem to have any very marked influence on the concentration levels. Nonetheless, to achieve greater homogeneity in the results, it is advisable to select the mussels, so far as possible, according to uniform criteria even as regards their size.

Conclusion

In this paper we have shown that marine metal pollution phenomena can be quantified by searching out the pollutants in water and sediments. But because of the methodological difficulties connected with the analysis of trace elements in water, and because of the uncertainties inherent in estimating pollution by studying sediments (which may not necessarily indicate recent contamination), the study of metal pollution is considerably facilitated by "biological samplers", and in particular by the *Mytilus galloprovincialis*.

Our research has demonstrated that these organisms are valid tools for monitoring metals in the marine environment. Given the need to unify efforts to reach a homogeneous assessment of pollution levels in different geographical areas we suggest that observations be concentrated on a few chosen marine species, and in particular on the *Mytilus*. This will make possible both an interchange and comparison of results and the drawing of a global pollution map.

Nonetheless, as our research has indicated, proper assessment criteria must be adopted ; they must take into account not only pollution levels, but also the main factors that cause its variability.

The usefulness of the study of pollution levels lies in laying down a basic knowledge of the marine areas examined ; from this basic further studies can start, to evaluate the many aspects of pollution, the understanding of which is fundamental for establishing a plan of future interventions.

Bibliography

MAJORI L., NEDOCLAN G. & MODONUTTI G.B. 1976, *a.* — Inquinamento da Mercurio nell'Alto Adriatico. *Acqua & Aria,* **3**, 164-172.

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B. & CAMPELLO C., 1976, *b.* — Pollution par métaux dans la Mer Adriatique du Nord. Note I : Etude sur les sédiments superficiels du Golfe de Trieste. *IIIe Journées Etudes Pollutions, Split, C.I.E.S.M.*, 99-101.

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B. & DARIS F., 1978. — Metal content in some species of fish in the Northern Adriatic Sea. Comparison of two sample areas. *Rev. Int. Oceanogr. Med.,* **WLIX**, 41-43.

Mercury contamination in sediments of Venice's Gulf
Preliminary Results*

by

Romano DONAZZOLO, Oplinia HIEKE MERLIN, Laura MENEGAZZO VITTURI, Angelo A. ORIO
Guido PERIN and Giuliano SEMENZATO

Facoltà di Chimica Industriale, Università di Venezia, Venice (Italy)

Résumé

On a examiné 101 échantillons de sédiments marins de l'Adriatique Nord dans la zone devant la Lagune de Venise. On a étudié la granulométrie, la composition minéralogique et la teneur en mercure, et on a trouvé qu'il y a une faible contamination diffuse. Ce n'est que devant l'entrée du port de Malamocco que l'on observe une contamination plus accentuée, due probablement à des déchets industriels.

*
* *

The well-known importance of the environmental aspects of heavy metals (Hg, Pb, Cd, Cr, etc.) and their compounds, and the lack of data relative to the area concerned prompted us to study the abundance and distribution of these elements in the surface sediments of the Gulf of Venice. Sediments as sinks for pollutants are widely recognized as a potential source of pollution (1) since bentic organisme (2), filter feeders (3), diagenesis and biochemical reactions within the sediments can mobilize pollutants causing a threat to wide biological communities (4).

In this preliminary communication we report on the textural character, the mineralogical composition and the Hg content of marine sediments in front of the port entrances to the Venice Lagoon (Fig. 1). Contaminants from industrial and domestic discharges and from land drainage channels entering the Lagoon are partially transported by tide currents to the Adriatic Sea. This research has been undertaken to make an evaluation of : (1) the extent of the sea bottom area affected by waste waters discharged inside the Lagoon ; (2) the distribution of some heavy metals in the sediments and therefore the extent of contamination, and (3) the dispersal paths of contaminants.

Bottom samples from the one hundred and one stations shown in Fig. 1 were collected using a large Petersen grab. The uper 5-10 cm of sediment were subsampled, dried at room temperature and analysed for textural character (5), mineralogical composition (6) and total Hg content (7) following previously reported methods.

The data reported in Table I indicate that sand or sandy-silt prevails in the examined area. The Sheppard's diagram of Fig. 2 confirms this observation. Sand is present from the coast to a depth of 10 m ; sandy-silt is found from this depth seaward. Only in few stations ($^{H}F^{4}$, $^{H}F^{3}$, $^{H}D^{4}$, $^{H}E^{5}$, $^{H}C^{4}$) in the southern part of the Chioggia's port entrance area was clayey-silt observed. The most abundant minerals are calcite and dolomite (Table II) and their total amount falls in the 40-76 % range. While the content of calcite is fairly constant, 20 ± 10 %, the amount of dolomite is generally higher, ~ 40 %, and falls in a wider range, 15-60 %. The total amount of carbonate increases with the grain size of the sediments.

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 245-249, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

To estimate the extent of Hg contamination we have attempted to determine the natural background of this element in the area of Fig. 1. This has been done in Fig. 3 where the average of the higher number of samples with the lowest Hg content (8) is shown to be 0.15 ppm. Such a value is in fairly good agreement with that of 0.13 ppm previously reported by SELLI *et al* (9) for the Southern Adriatic Sea. However, this is in contrast with the mercury content found in the Cavallino's seaboard area (stations $_{E}A_{3}$, $_{E}C_{3}$ and $_{E}E_{3}$) which, because of the counterclockwise currents prevailing in this region, was considered as a blank area. Box cores and samples from other stations in nearby areas will be collected during our next cruise to clarify this aspect.

Table I. Texture character and Hg content

Sample	Sand%	Silt%	Clay%	Hg ppm
Cavallino sea-board				
E_A 1	96.08	3.19	0.73	0.15
E_A 2	73.37	21.52	5.10	0.20
E_A 3	13.62	70.53	15.85	0.30
E_C 1	95.40	3.75	0.85	<0.10
E_C 2	35.86	52.15	11.98	0.12
E_C 3	15.10	70.90	14.00	0.78
E_E 1	94.71	4.28	1.01	<0.10
E_E 2	65.45	32.01	2.54	0.45
E_E 3	27.75	64.73	7.52	0.74
Port entrance of Lido				
F_A 1	88.90	9.90	1.20	0.16
F_A 2	69.47	29.07	1.45	0.24
F_A 3	30.19	62.13	7.67	0.62
F_A 4	19.11	68.93	11.96	0.64
F_B 1	84.28	13.84	1.88	<0.10
F_B 2	86.74	4.05	9.20	0.10
F_B 3	82.16	16.20	1.64	0.14
F_B 4	37.27	57.05	5.67	0.35
F_B 5	36.98	56.48	6.54	0.36
F_C 1	93.13	5.26	1.61	<0.10
F_C 2	97.03	1.56	1.41	<0.10
F_C 3	64.74	32.38	2.89	0.53
F_C 4	32.11	60.66	7.23	3.00
F_C 5	25.01	68.01	6.99	1.10
F_D 1	98.91	0.82	0.27	0.48
F_D 2	83.33	15.25	1.41	0.11
F_D 3	64.25	33.47	2.28	0.44
F_D 4	28.95	65.03	6.02	0.82
F_D 5	27.85	59.73	12.42	0.91
F_E 1	88.77	9.76	1.47	0.10
F_E 2	98.86	0.59	0.54	0.50
F_E 3	93.92	5.54	0.53	0.56
F_E 4	78.12	20.89	0.98	0.18
F_E 5	38.50	58.67	2.83	0.82
F_F 1	98.20	1.23	0.49	0.64
F_F 2	95.80	3.77	0.41	0.40
F_F 3	87.51	11.87	0.61	0.49
F_G 1	96.87	2.88	0.25	1.88
F_G 2	94.90	4.68	0.42	1.29
F_H 1	93.56	5.79	0.65	<0.10
Port entrance of Malamocco				
G_B 1	97.30	2.10	0.60	<0.10
G_B 2	60.29	38.09	1.62	0.46
G_B 3	37.28	59.60	2.76	0.38
G_B 4	25.09	66.35	8.55	0.77
G_B 5	21.41	66.51	12.07	1.20
G_B 6	58.25	29.34	12.42	0.62
G_C 1	98.88	0.86	0.26	<0.10
G_C 2	97.35	2.30	0.34	0.10
G_C 3	47.79	44.57	7.64	0.36
G_C 4	40.64	50.58	8.77	0.62
G_C 5	28.32	60.73	10.94	0.32
G_C 6	55.28	33.99	10.73	0.51
G_D 1	97.57	1.96	0.49	0.13
G_D 2	93.56	5.44	0.99	0.12
G_D 3	77.31	21.04	1.64	0.42
G_D 4	47.88	46.78	5.33	0.59
G_D 5	40.10	53.72	6.17	1.21
G_D 6	23.91	60.55	15.54	1.94
G_D 7	33.89	55.84	10.27	1.00
G_E 1	97.67	1.91	0.41	0.12
G_E 2	97.04	2.42	0.55	0.23
G_E 3	71.82	21.94	6.26	0.23
G_E 4	24.94	55.34	19.72	1.41
G_E 5	24.52	64.62	10.86	2.50
G_E 6	11.95	60.68	27.37	1.55
G_E 7	31.44	53.78	14.78	1.59
G_F 1	98.77	0.94	0.29	<0.10
G_F 2	93.71	5.76	0.52	<0.10
G_F 3	81.03	15.46	3.51	0.22
G_F 4	65.49	30.97	3.54	0.37
G_F 5	9.11	65.08	25.80	2.80
G_F 6	28.55	64.83	66.20	1.63
G_F 7	31.03	62.22	6.74	2.44
G_G 1	95.81	3.19	1.00	0.26
G_G 2	79.79	18.93	1.27	<0.10
G_G 3	33.15	64.66	2.19	0.47
G_G 4	18.46	69.19	12.36	0.70
G_G 5	32.17	55.77	12.06	0.43
G_G 6	28.69	66.16	5.15	0.75
G_G 7	29.02	61.53	9.45	1.00
Port entrance of Chioggia				
H_B 1	99.15	0.62	0.22	<0.10
H_B 2	59.35	36.61	4.04	0.10
H_B 3	23.88	68.69	7.43	0.29
H_B 4	18.53	72.51	8.97	0.39
H_B 5	32.19	57.96	9.84	0.28
H_C 1	83.45	15.07	1.48	<0.10
H_C 2	99.13	0.53	0.34	<0.10
H_C 3	97.18	2.29	0.52	<0.10
H_C 4	29.95	57.83	12.22	0.26
H_C 5	24.21	64.84	10.96	0.43
H_D 1	95.95	3.67	0.38	<0.10
H_D 2	79.90	18.20	1.90	<0.10
H_D 3	30.95	58.78	10.27	0.32
H_D 4	14.07	62.92	17.01	0.46
H_E 1	85.48	13.87	0.64	<0.10
H_E 2	69.83	19.55	10.61	0.10
H_E 3	52.05	42.52	5.42	0.10
H_E 4	23.27	67.10	9.63	0.24
H_E 5	13.32	74.10	12.57	0.60
H_F 1	79.22	20.32	0.46	<0.10
H_F 2	29.46	59.86	10.68	0.24
H_F 3	9.98	69.03	20.99	<0.10
H_F 4	5.65	76.14	18.21	0.45

Table II. Mineralogical composition

Sample	Calcite %	Dolomite %	Total Carbonate %
Cavallino Sea-board			
E_A 1	15.82	53.35	69.17
E_A 2	15.98	48.73	64.71
E_A 3	20.78	53.86	74.64
E_C 1	14.65	54.15	68.80
E_C 2	20.04	37.94	57.98
E_C 3	24.34	32.63	56.97
E_E 1	6.75	62.50	69.25
E_E 2	35.84	29.96	65.80
E_E 3	20.02	38.11	58.13
Port entrance of Lido			
F_A 1	14.93	49.29	64.22
F_A 2	14.38	49.80	64.18
F_A 3	24.13	35.64	59.77
F_A 4	21.40	34.18	55.58
F_B 1	25.33	38.15	63.48
F_B 2	27.32	33.07	60.39
F_B 3	12.99	50.70	63.69
F_B 4	11.89	58.70	70.59
F_B 5	17.98	39.58	57.56
F_C 1	18.47	45.22	63.69
F_C 2	17.32	47.38	64.70
F_C 3	19.93	39.50	57.43
F_C 4	18.53	31.75	50.28
F_C 5	20.56	28.88	49.44
F_D 1	26.10	42.00	68.10
F_D 2	17.37	42.17	59.54
F_D 3	19.36	37.09	56.45
F_D 4	19.05	35.86	54.91
F_D 5	16.63	38.97	55.60
F_E 1	19.13	48.00	67.13
F_E 2	25.99	43.85	69.84
F_E 3	16.67	42.34	59.01
F_E 4	15.58	46.26	61.84
F_E 5	13.61	41.16	54.77
F_F 1	19.85	47.88	67.73
F_F 2	16.36	49.90	66.24
F_F 3	14.16	40.65	54.81
F_G 1	21.48	47.06	68.54
F_G 2	15.75	55.16	70.91
F_H 1	23.00	44.71	67.71
Port entrance of Malamocco			
G_B 1	15.75	47.06	62.81
G_B 2	17.37	44.21	61.58
G_B 3	17.66	36.27	53.93
G_B 4	20.02	38.11	58.13
G_B 5	19.34	32.84	52.18
G_B 6	27.13	25.98	53.11
G_C 1	18.47	35.06	53.53
G_C 2	24.12	19.31	43.43
G_C 3	17.97	34.86	52.83
G_C 4	15.43	36.91	52.34
G_C 5	20.50	37.26	53.26
G_C 6	20.53	34.95	55.48
G_D 1	16.34	48.31	64.65
G_D 2	23.61	29.04	52.65
G_D 3	23.06	30.75	53.81
G_D 4	13.50	33.54	47.04
G_D 5	17.09	31.50	48.59
G_D 6	20.11	27.50	47.61
G_D 7	28.56	21.33	49.89
G_E 1	16.77	50.30	67.07
G_E 2	26.58	36.96	63.54
G_E 3	23.70	30.38	54.08
G_E 4	17.98	30.24	48.22
G_E 5	20.30	28.91	49.21
G_E 6	30.82	16.87	47.69
G_E 7	27.28	22.50	49.78
G_F 1	15.85	54.41	70.26
G_F 2	17.59	45.22	62.81
G_F 3	19.76	44.79	64.55
G_F 4	17.74	32.48	50.22
G_F 5	28.74	16.05	44.79
G_F 6	15.40	29.71	45.16
G_F 7	17.77	25.98	43.75
G_G 1	20.44	40.53	60.97
G_G 2	13.70	45.00	58.70
G_G 3	15.76	37.90	53.66
G_G 4	16.49	31.25	47.74
G_G 5	20.61	26.21	46.82
G_G 6	21.19	28.50	49.69
G_G 7	18.12	25.10	43.22
Port entrance of Chioggia			
H_B 1	9.04	44.57	53.61
H_B 2	18.70	28.00	46.70
H_B 3	16.77	34.36	51.13
H_B 4	19.52	31.25	50.77
H_B 5	25.53	23.53	49.06
H_C 1	11.00	28.05	39.05
H_C 2	14.50	12.95	27.45
H_C 3	15.73	26.79	42.52
H_C 4	19.37	26.39	45.76
H_C 5	18.48	29.00	47.48
H_D 1	21.61	33.20	54.81
H_D 2	14.48	36.29	50.77
H_D 3	16.99	31.93	48.92
H_D 4	20.47	28.77	49.24
H_E 1	13.20	30.88	44.08
H_E 2	14.76	39.19	53.95
H_E 3	17.37	29.30	46.67
H_E 4	16.23	28.88	45.11
H_E 5	18.20	29.23	47.43
H_F 1	12.83	29.00	41.83
H_F 2	17.10	24.90	42.00
H_F 3	23.72	18.14	41.86
H_F 4	22.31	22.32	44.63

From the data reported in Table I one can observe that the mercury content generally increases from the coast towards the open sea, i.e., with the increase of the percentage of fine-grained particles in the sediment. However, a straightforward linear relationship between the amount of clay or silt and the mercury content has not been found. Low amounts of mercury are observed for stations up to a distance of about half a mile from the coastal line. Beyond this point the values are within the 0.3-3.0 ppm range, indicating a diffused contamination in the whole area examined. No diffusion plumes have been observed probably because the sampling stations are fairly distant (8-11 miles) from the contaminant sources located on the western board of the lagoon. One can see that the areas in front of the port entrance of Lido and of Malamocco are more contaminated than the area in front of the port entrance of Chioggia.

This is probably related to the shorter distance of the first two entrances from the industrial zone, and to the larger amounts of water leaving the lagoon through these two channels (averages : 654 cu m s^{-1}, 880 cu m s^{-1}) than through the third (419 cu m s^{-1}) during the low tide periods. A well-defined zone inside the port entrance area of Malamocco (between the stations $^{G}D_5$, $^{G}D_7$, $^{G}F_5$, and $^{G}F_7$) shows the highest mercury content averaging 1.86 ppm. The direct discharge in the past of industrial wastes into this zone may

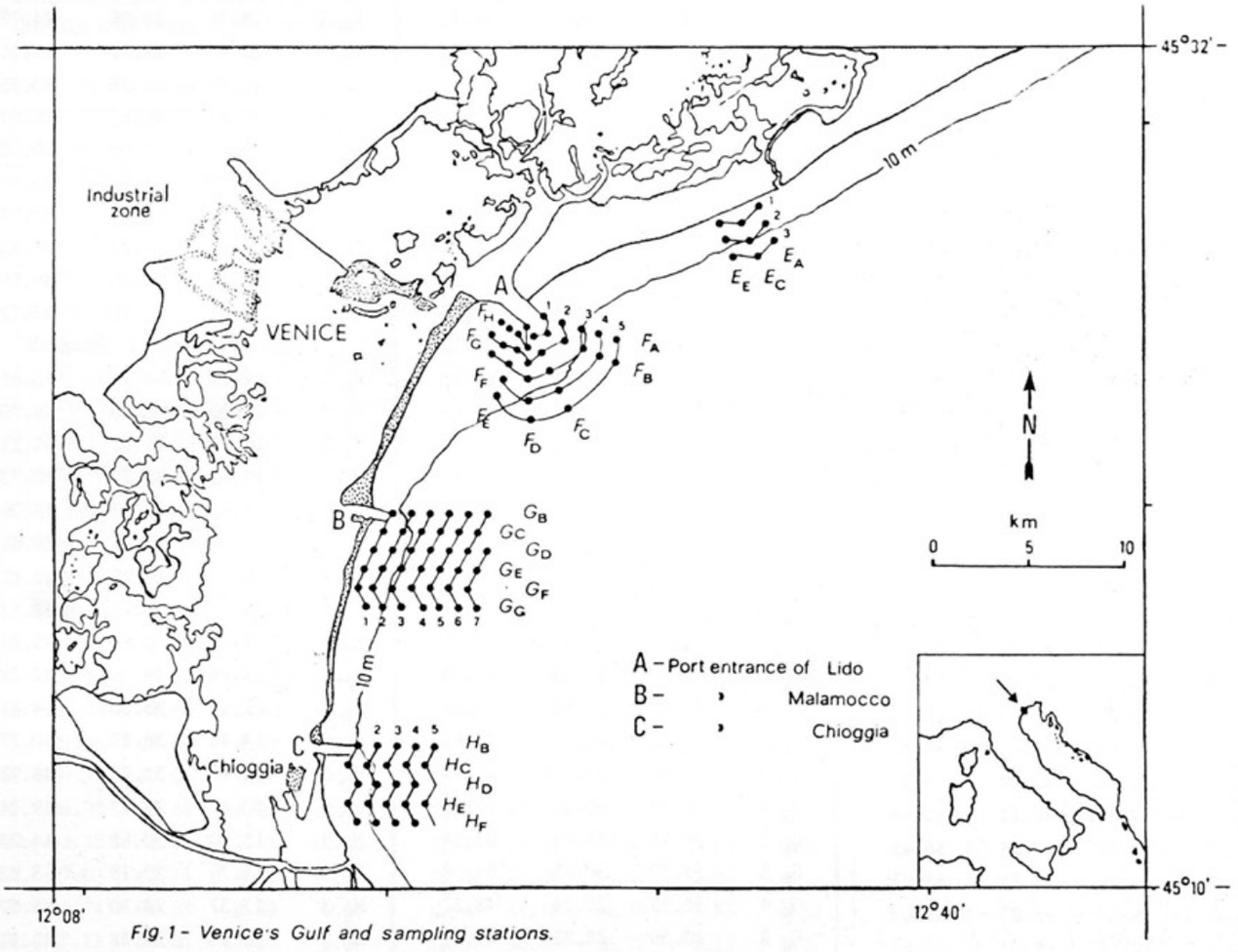


Fig. 1 - Venice's Gulf and sampling stations.

be responsable for these higher values. However, more precise informations will soon be obtained from the determination of the content of other substances related to industrial activities.

The determination of the silicatic component in the sediments or of their content of other heavy metals will allow a better knowledge and explanation of the contamination of this area.

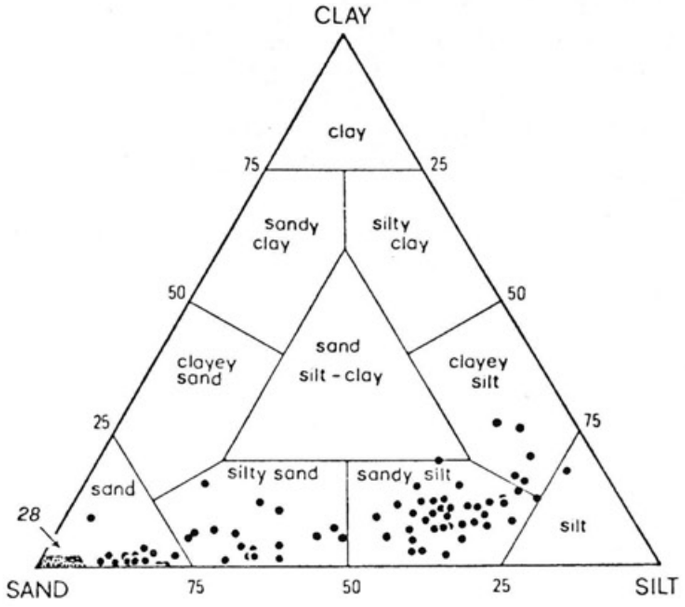


Fig 2 - Sediments classification after SHEPARD.

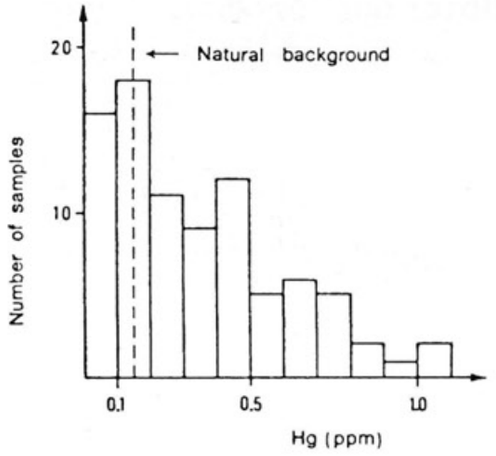


Fig 3 - Distribution of samples.

Literature Cited

a. F.E. BRINCKMAN & W.P. IVERSON — ACS Symp. Ser. No. 18, *Marine Chemistry in the Coastal Environment,* pp. 319, **b.** C.E. DELISLE, B. HUMMEL & K.G. WHELLAN. Inter. Conf. on Heavy Metals In the Environ., Toronto, Ontario, Canada C-262-264 (1975), **c.** H. ELDERFIELD & A. HEPWORTH, *Mar. Polut. Bull.* **6,** 85 (1976).

G.W. BRYAN & L.G. HUMMERSTONE. *J. Mar. Biol. Ass., U.K.,* **53,** 859 (1973)

G.M. AYLING, *Water Res.,* **8** 729 (1974)

D.C. GILLESPIE, D.P. SCOTT, *J. Fish. Res. Bd. Can.,* **29** 1807 (1971), A. JERNELÖR, Vatten, **4,** 360 (1968).

P. JOBSTRAIBIZER & P. MELESANI. *Men. Soc. Geol. It.,* **12,** 411 (1973).

P. JOBSTRAIBIZER. *Bol. Soc. Geol. It.,* **89** 401 (1970)

H. AGEMIAN & A.S.Y. CHAU. *Analyst,* **101,** 91 (1976)

J.P. VERNET, F. RAPIN, P.Y. FAVARGET & F. TERNEX, *Rev. Int. Océanogr. Méd.,* **47** 91 (1977).

R. SELLI, M. FRIGNANI, C.M. ROSSI & R. VIVIANI. *Journ. Etud. Pollutions,* C.I.E.S.M., 39-40, Athènes 1972.

Mercury concentrations in pelagic fishes (anchovy, mackerel and sardine) from the Italian coast and Strait of Gibraltar

by

F. BALDI, A. RENZONI and M. BERNHARD

Laboratorio di Idrobiologia, Università di Siena and Divisione Protezione Ambiente, Comitato Nazionale Energia Nucleare, Fiascherino (Italia)

Abstract

Mercury body burden in *Engraulis encrasicolus, Scomber scomber, S. japonicus* and *Sardina pilchardus* caught in Italian coastal waters were compared with the body burden of specimens from the same species obtained from varied locations in the Strait of Gibraltar. The Hg/weight ratio was significantly smaller in the fishes from Strait of Gibraltar than in the fishes from the Italian coast. Because of their pelagic habitat the specimens from the Italian coast cannot be contaminated from anthropogenic sources. Their higher Hg body burden must be due to the higher natural Hg concentration in the marine and terrestrial environment near geochemical Hg anomalies. In Mediterranean fishes the Hg body burden was about twice that of the specimens of the same size from the Atlantic. Similar higher body burden was found in Mediterranean tuna which prey on these pelagic fishes (RENZONI *et al., this Committee).*

*
* *

Introduction

Analysing *Thunnus thynnus* from the Italian coast RENZONI *et al.* (1978) found two distinct populations of *T. thynnus.* In one, Hg body burden increases markedly with weight and in another, comprising only tunas of weights greater than 100 Kg, the Hg body burden increases only slightly with weight, but is was much lower (1/4 to 1/3) than the body burden of the first population (RENZONI *et al.* 1978). Following a theory advanced by fisheries biologists (e.g. SARA 1973) which suggests that larger tunas enter the Mediterranean from the Atlantic only for spawning, RENZONI *et al.* (1978) suggest that the Atlantic tuna has a lower Hg body burden because it feeds on the pelagic fishes with a lower Hg body burden than the pelagic fishes from the Mediterranean. In order to examine this explanation, pelagic fishes from the Strait of Gibraltar were compared with specimens of the same species from the Italian coast.

Materials and methods

Engraulis encrasicolus, Sardina pilchardus and *Scomber scomber* were collected along the central-northern coastline of Italy, both in the Adriatic and Tyrrhenian/Ligurian Seas. In addition samples were obtained from Monaco and the Strait of Gibraltar (*S. japonicus*) in 1977 and 1978. Specimens were placed in plastic bags, deep-frozen and prepared for analysis as described by BERNHARD (1976). Flameless atomic absorption spectrophotometry after acid pretreatment was used for analysis (RENZONI *et al.* 1973).

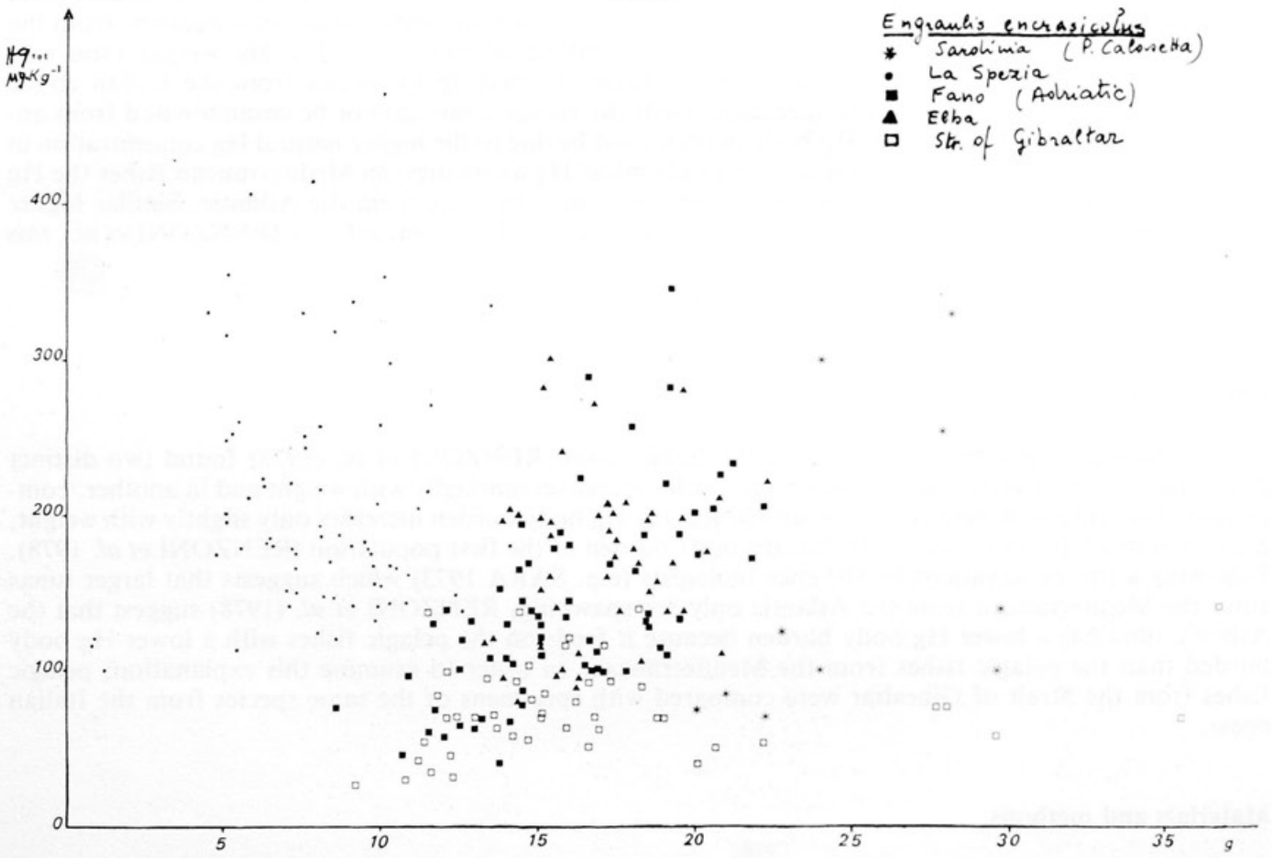
IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 251-254, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Results and Discussion

Plots of Hg body burden versus body weight show an increase of Hg body burden with weight as has been observed for many other fishes (Fig. 1). Comparing anchovy from the Mediterranean with anchovy from the Strait of Gibraltar shows that the anchovy from the Strait of Gibraltar have significantly lower body burden in specimens of the same weight. But anchovy caught in different locations in the Mediterranean also have different Hg body burden (Fig. 2). The highest body burden for small-size specimens were found in the samples from off the coast of La Spezia. Similar body burdens were found in specimens from the island of Elba, Sardinia and the Adriatic, but these specimens had about twice the body weight of the specimens from La Spezia.

A similar comparison with specimens of sardine resulted in a very similar distribution pattern of Hg body burden versus body weight for the same areas (Fig. 3). Again the specimens from the Strait of Gibraltar had a much lower body burden than specimens of the same length from the Mediterranean. Sardines from different areas of the Italian coastal waters also had different body burdens in specimens of similar weight.

Fig. 1.



Scomber scomber does not occur in the strait of Gibraltar so *S. scomber* is compared with *S. japonicus* (Fig. 4). Although the data are not very numerous, the body burden of *S. japonicus* is significantly smaller than that of the specimens from La Spezia and the island of Elba. There seems, therefore, no doubt that Atlantic specimens of anchovy, sardine and madkerel have lower body burdens than specimens caught in the coastal waters of Italy. However the reasons for these differences are not clear. The Hg concentrations in sea-water from the Mediterranean are not higher than sea-water samples from the Atlantic.

Fig. II.

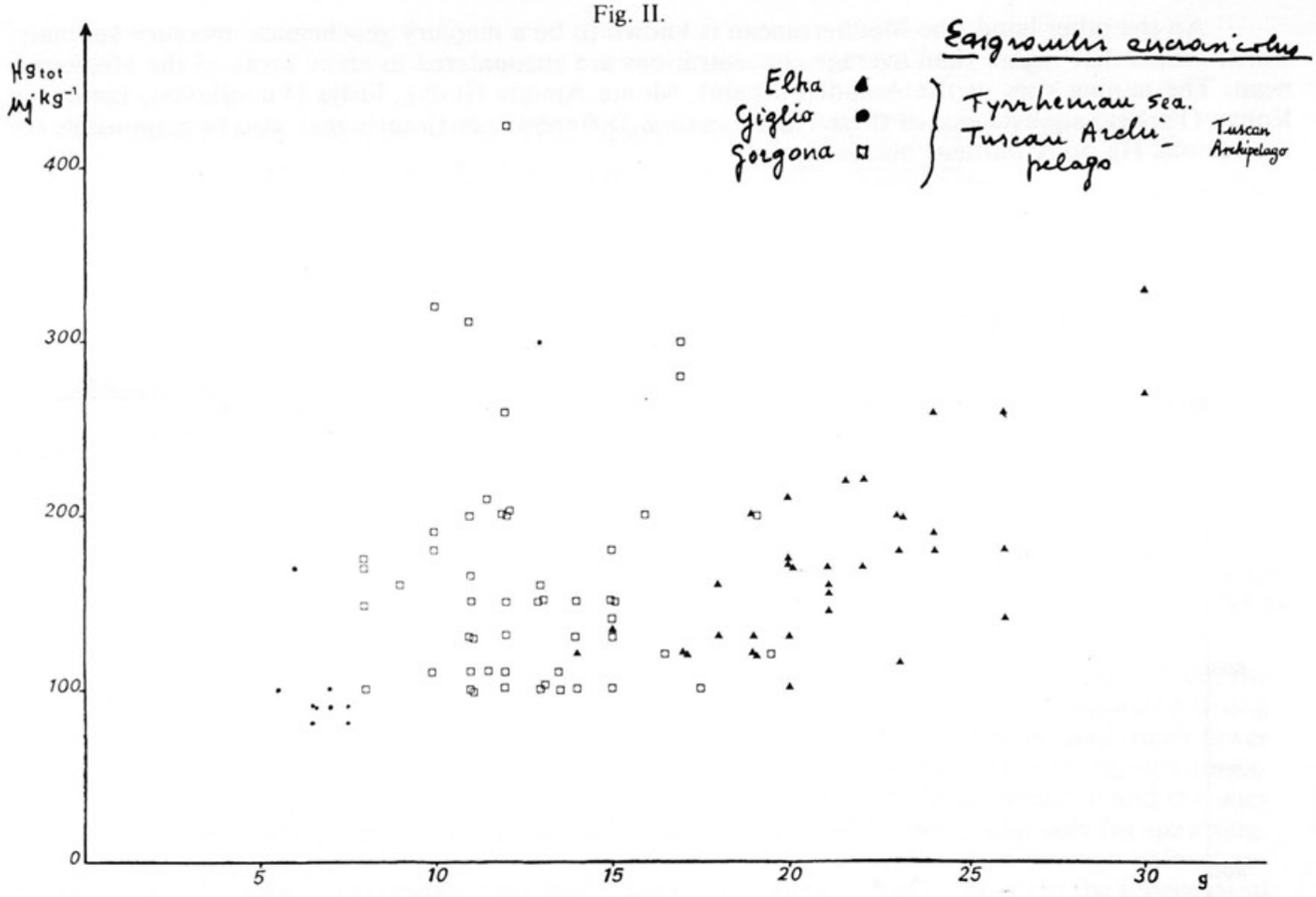
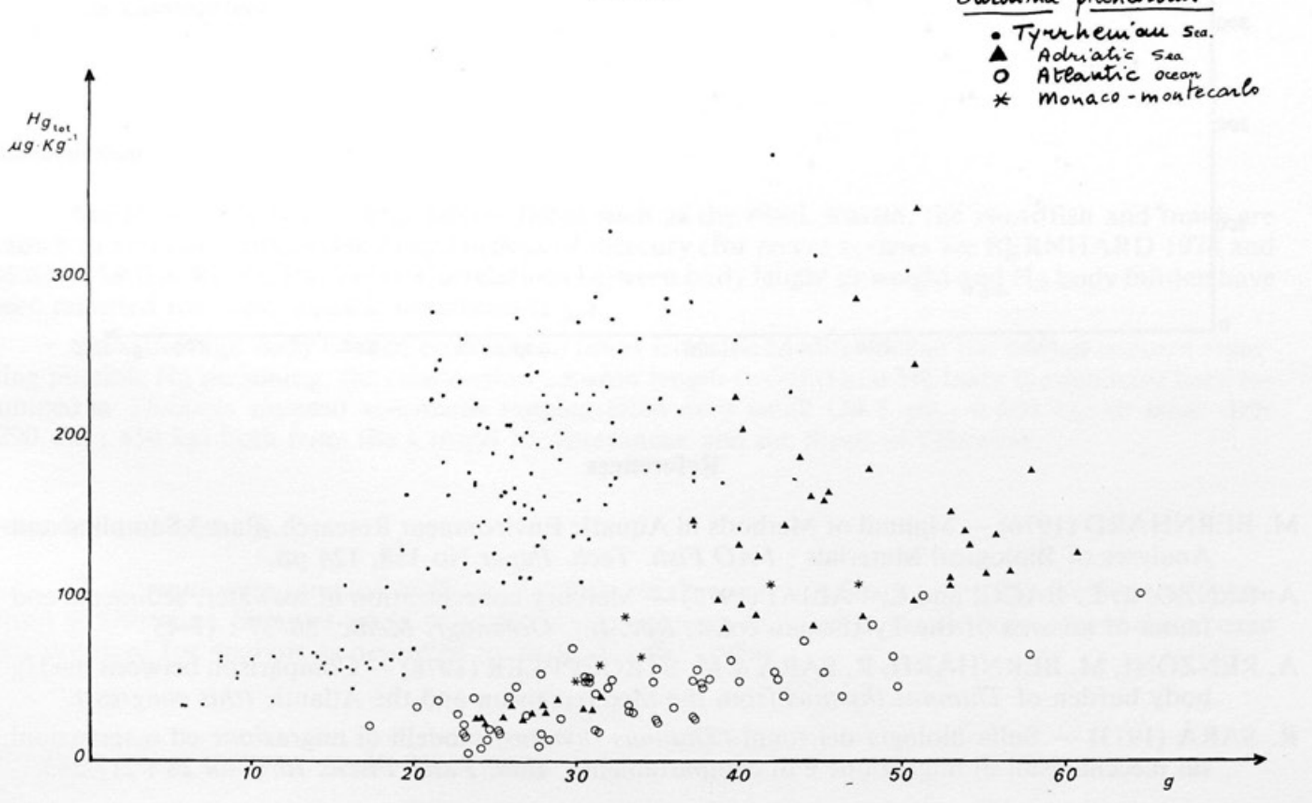
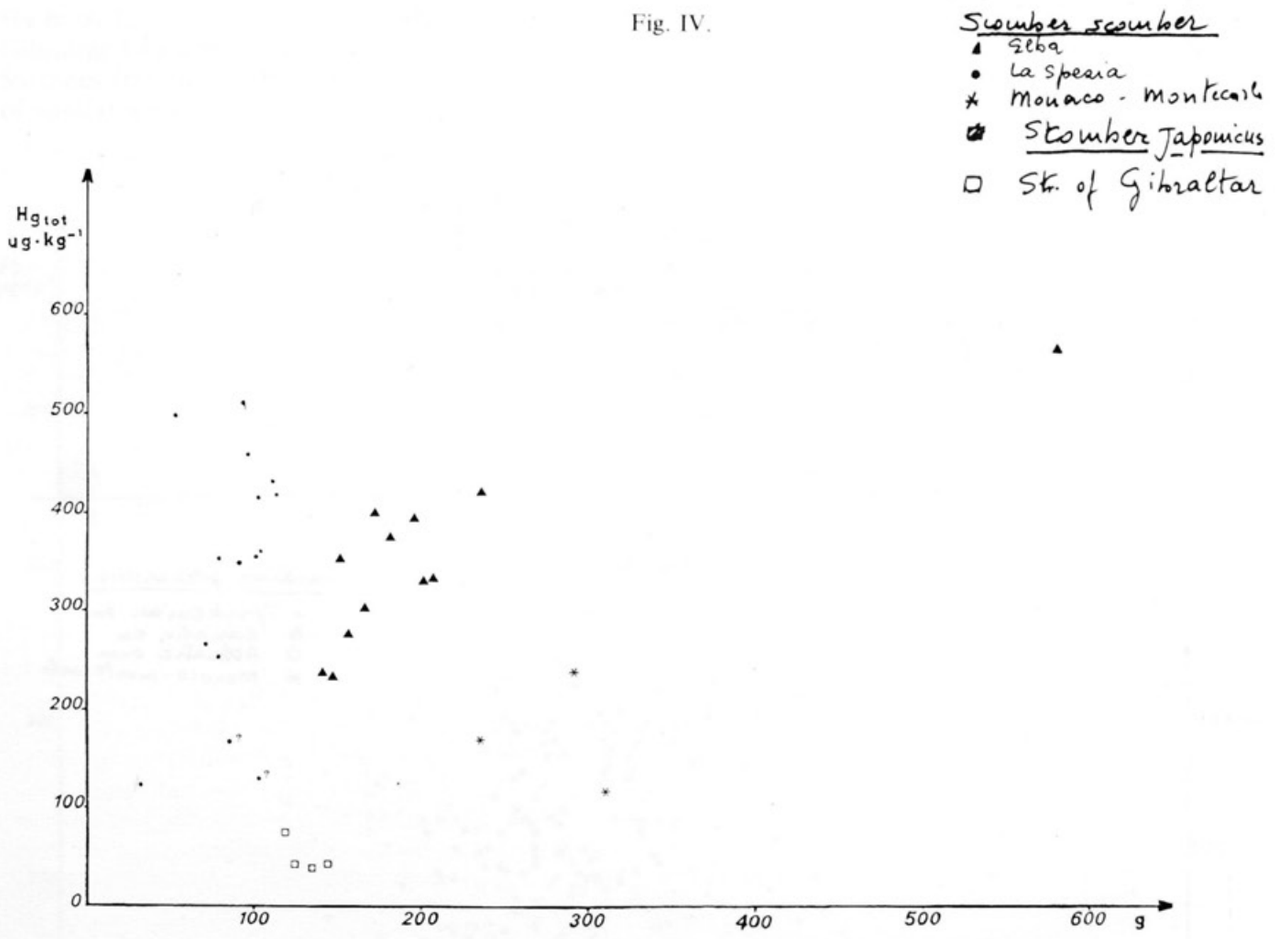


Fig. III.



An the other hand, the Mediterranean is known to be a mercury geochemical mercury anomaly, which means that higher than average concentrations are encountered in many areas of the Mediterranean. The mining sites of the Amaden (Spain), Monte Amiata (Italy), Idrija (Yugoslavia), Izmir and Konya (Turkey) are evidence of these Hg anomalies. Different growth rates may also be responsible for the various Hg body burdens observed.

Fig. IV.



References

M. BERNHARD (1976) — Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Part 3 Sampling and Analyses of Biological Materials ; *FAO Fish. Tech. Paper* No **158,** 124 pp.

A. RENZONI, E. BACCI and L. FALIAI (1973) — Mercury concentration in seawater, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast. *Rev. Int. Océanogr. Médic.* **36/37 :** 17-45

A. RENZONI, M. BERNHARD, R. SARÀ & M. STROEPPLER (1978) — Comparison between the Hg body burden of *Thunnus thynnus* from the Mediterranean and the Atlantic *(this congress).*

R. SARÀ (1973) — Sulla biologia dei tonni *(Thunnus thynnus)* modelli di migrazione ed osservazioni sui mecchanismi di migrazione e di compartamento. *Boll. Pesca Piscic. Idrobiol* **28 :** 217-243.

Comparison between the Hg body burden of *Thynnus thynnus* from the Mediterranean and the Atlantic

by

A. RENZONI*, M. BERNHARD**, R. SARA*** and M. STOEPPLER****

* *Laboratorio di Idrobiologia, Università di Siena (Italy)*
** *Divisione Protezione Ambiente, Comitato Nazionale Energia Nucleare, Fiascherino (Italy)*
*** *Ente di Promozione Industriale della Regione di Sicilia, Palermo (Italy)*
**** *Institut für Physikalische Chemie, Kernforschungsanlage, Juelich (Germany)*

Abstract

Mercury body burden was determined in *Thunnus thynnus* specimens if different sizes from the Italian coast and the Strait of Gibraltar. Specimens from about 20 cm lenght to 250 cm showed a strong and significant increase of Hg concentration with length. Tunas greater than 250 cm had much lower (1/4) body burdens. Their Hg/length correlations is weak. The differences in the Hg body burden are explained by assuming that the tunas with higher body burdens are from the Mediterranean and the ones with lower body burdens from the Atlantic. The latter migrate into the Mediterranean only for spawning. The higher Hg body burden in the Mediterranean tuna is due to the higher than average natural environmental level in the Mediterranean. This higher environmental level has its origin in the geochemical Hg anomaly of the Mediterranean basin. Similar results were obtained in other pelagic fishes (RENZONI *et al., this Committee).*

* *
*

Introduction

Marine mammals and large teleost fishes such as the black marlin, the swordfish and tunas are known to contain considerable body burdens of mercury (for recent reviews see BERNHARD 1978 and BERNHARD & RENZONI 1979). Correlations between body lenght or weight and Hg body burden have been reported for many aquatic organisms (e.g.).

Since the high body burden especially in tunas from the Mediterranean has caused concern regarding possible Hg poisoning, the relationship between length (weight) and Hg body burden have been examined in *Thunnus thynnus* specimens ranging from very small (24.5 cm ; 0.230 kg) to large sizes (290 cm ; 450 kg) both from the Central Mediterranean and the Strait of Gibraltar.

Materials and methods

T. thynnus were sampled in Sicily, Sardinia, in the central Adriatic, the Ligurian Sea and in the Strait of Gibraltar. Samples taken from the specimens were enclosed in plastic bags, stored deepfrozen and prepared for analysis as described by BERNHARD (1976).

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 255-260, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The Hydrobiological Laboratory, Siena (HLS) and the Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Jülich (ICH) analysed the samples. Both used flameless atomic absorption spectrophotometry (AAS) after an acid pretreatment. The HLS method is described in RENZONI *et al.* (1973) and the ICH method by STOEPPLER *et al.* (1978).

The two laboratories intercalibrated with each other and participated in the UNEP/IAEA intercalibration exercise (Nos 68 and 69, FUKAI 1977). In most instances it was not possible to obtain both weight and length measurements of the specimens sampled. If only weigthts were available the length was estimated from the curve of Figure 1. The curve shown in Figure 1 was obtained from weight length relationships determined by one of us (MS) previously on specimens examined in Sicily.

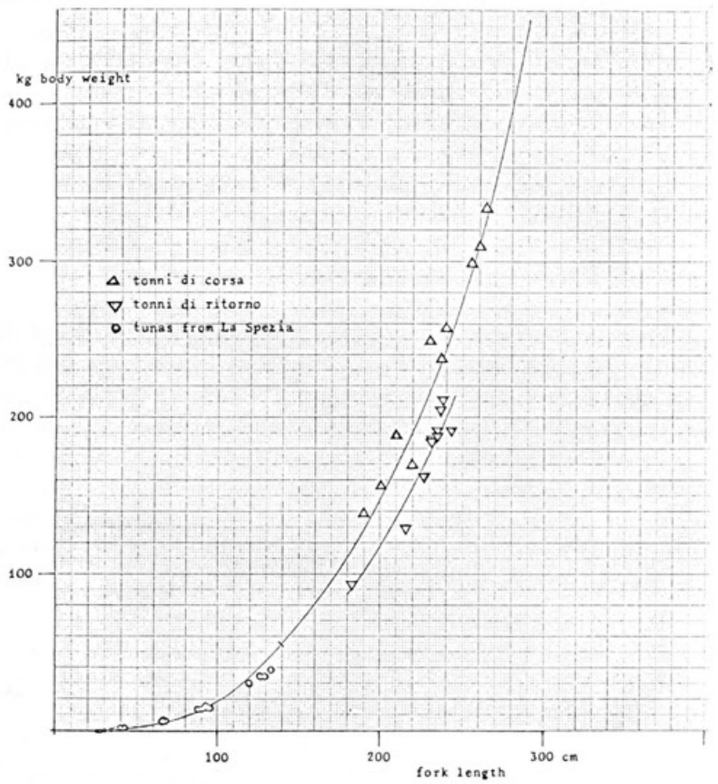


Fig. 1 Weight/length relation of T. thynnus

The weigtht-length data obtained during this study are reported by points in the graph. In 1976 only the length of the head or the fork length without the head length could be determined because the head had been cut off before the specimens could be sampled. The fork length was then estimated from the curves in Figure 2 and 3 based on data from MS on Sicilian specimens. Data on fork length, head length and "body length" were obtained in 1977 and 1978 as well as from specimens of other areas and are shown as points in the graph.

Results and Discussion

Length/weight relationships : During the study it was possible to determine the weight/length relationships of several tuna entering and leaving the Mediterranean.

The weight/length points of entering tunas (tonni di corsa) fit the curve of Figure 1 well. This means that no significant difference in the weight/length relationships of the specimens caught in Sicily and Sardinia and the ones entering the Mediterranean exist. The tunas leaving the Mediterranean (tonni di ritorno), however, have a significantly smaller body weight (- 10 %) than the "tonni di corsa" of the same length. The "tonni di corsa" still have full gonads while the gonads of the "tonni di ritorno" are empty.

Mercury body burden : in Figure 4 the Hg body burden versus length relationship is shown. The data obtained by the two laboratories engaged in the chemical analysis show that the data are divided according to two populations. In one population the Hg body burden is strangly correlated with body weight (and length). Tunas of length greater than about 100 Kg form a second population with body burdens 1/4 to 1/3 of tunas of equal weight from the other population. This second population has only a weak body burden weight correlation ($0.5< p. <0.1$). Data from ESTABLIER 1972, who analysed "tonni di corsa" and "tonni di ritorno" and those of BALLESTER *et al.* (1978) who examined tunas caught in March 1976 near Barcelona fit the general distribution pattern very well. The data from BALLESTER *et al.* belong to the first population with a strong body burden/body weight correlation. The data of ESTABLIER fit the "low-mercury tuna" population. Similar results (but not so clear-cut) were obtained by PACCAGNELLA *et al.* (1973) (Table 1). Here also, two populations appear when tunas heavier than 100 kg weight are examined. The high Hg-tuna population shows a strong body burden increase with weight reaching 3000 µg Hg/Kg FW at 140 to 160 kg weight. The "low Hg population" extends all the way from 80 kg weight to more than 200 kg. Note the frequency maximum at 500 to 750 µg Hg/kg FW.

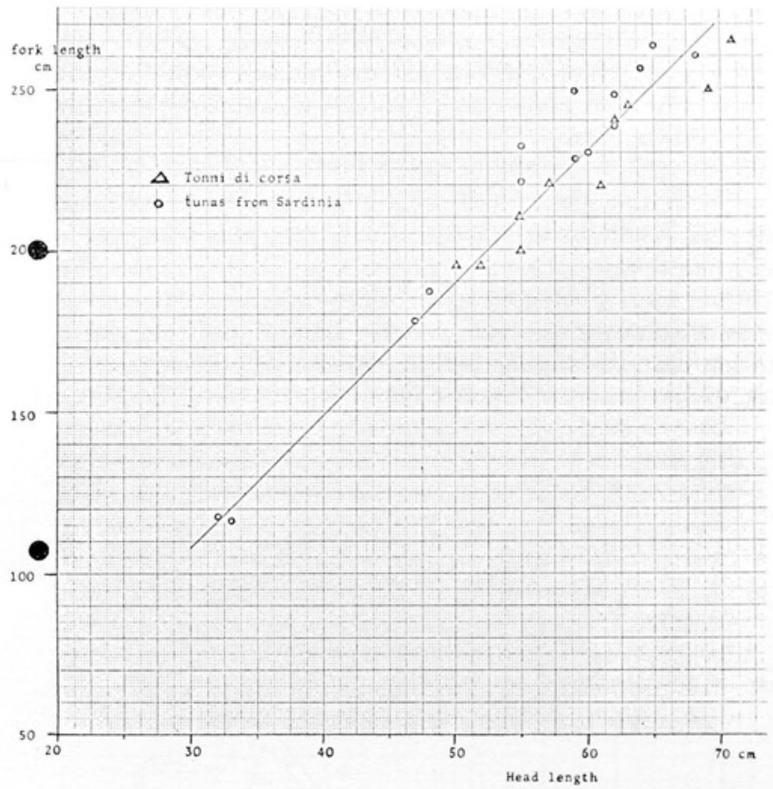


Figure 2 Head length versus fork length

An explanation for these two tuna populations with different Hg body burden can be sought in the migration of tunas in the Mediterranean. Fishery biologists studying the migration of tunas in the Mediterranean have maintained for a long time that Atlantic tunas enter the Mediterranean for spawning and than leave again through the Strait of Gibraltar (e.g. SARÁ 1973). The data in which tunas are caugtht in the "tonnare" (trap nets) serve as a basis : Tunas entering the Strait of Gibraltar (tonni di corsa) are caught from April to the beginning of May (Fig. 5). The "tonnare" of Sicily and Sardinia catch tunas from May to June and the tunas leaving the Mediterranean (tonni di ritorno) are caught in the Strait of Gibraltar from July to August. However tunas are also caught in the Mediterranean outside the period of May/August showing that not all tunas leave the Mediterranean.

In another paper of our group (BALDI *et al. this Congress*) it is shown that pelagic fishes such as sardine, anchovy and mackerel possess higher Hg-body burden in Mediterranean specimens than in

Table 1

Frequency distribution of Hg body burden in tunas from Sardinia (PACCAGNELLA *et al.* 1973).

ppm/kg	⩽80	81-100	101-120	121-140	141-160	161-180	181-200	201-220	>220	Totale
0,01-0,25		2	2				1	1		6
0,26-0,50		3	4	5	5	3	1			21
0,51-0,75		3	5	5	9	3	1	2		28
0,76-1,00		1	2	4	4	3	5	1	1	21
1,01-1,25	1	4	3	5	3					16
1,26-1,50		5	5	5	1		1			17
1,51-1,75	2	5	11	4	2	2				26
1,76-2,00		2	10	7						19
2,01-2,25		3	8	2						13
2,26-2,50		1		5						6
2,51-2,75										4
2,76-3,00				2	1		1			2
3,01-3,25					1					1
Totale	3	29	52	44	26	11	10	4	1	180

specimens caught in the Atlantic (Strait of Gibraltar). Similar differences between pelagic fishes from the Mediterranean and the Atlantic have also been reported by other authors (for recent reviews see BERNHARD 1978, and BERNHARD & RENZONI 1979). On the basis of this evidence, we suggest that the tunas which remain in the Mediterranean have a higher body burden because they feed on pelagic fishes with a higher body burden than the similar pelagic fishes from the Atlantic. The large tunas with low body burden feed most of the year on Atlantic fishes with a lower body burden than Mediterranean species.

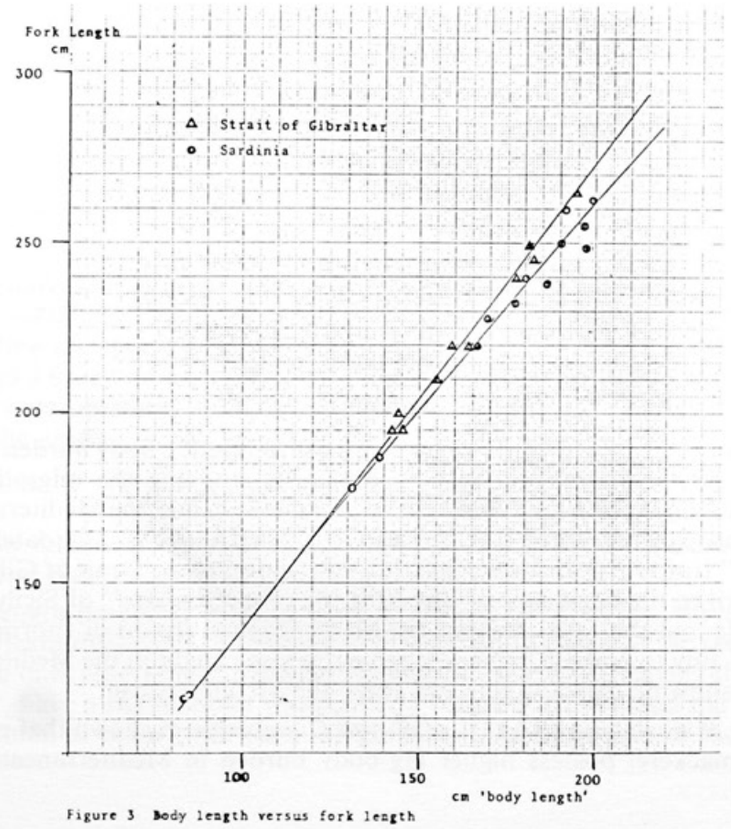


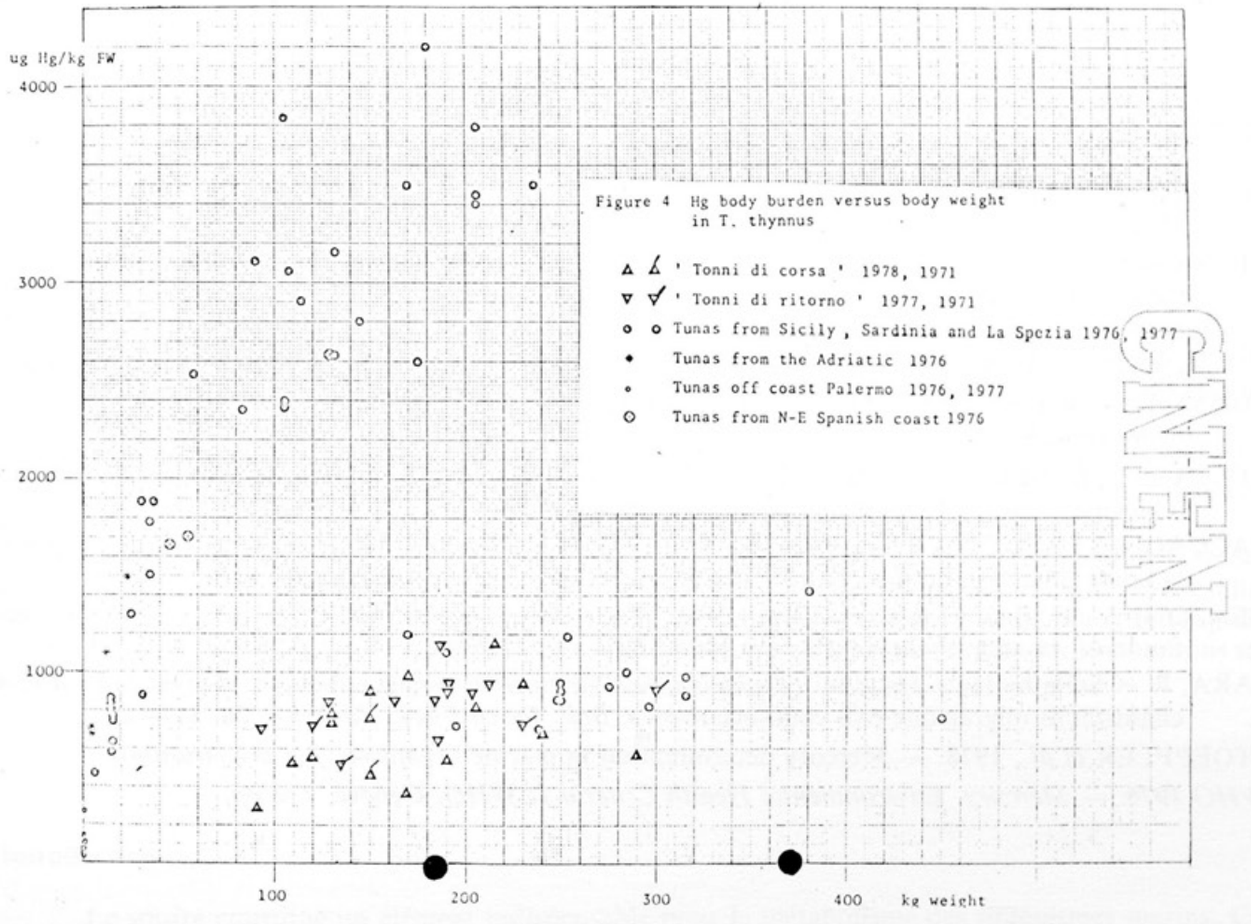
Figure 3 Body length versus fork length

The fact that between the two populations no specimens exist with intermediate body burdens speaks for a different migration pattern of the Mediterranean and the Atlantic specimens of *T. thynnus*. Apparently they join only for spawning on common areas.

BERNHARD (1978) and BERNHARD & RENZONI (1979) have suggested that the origin of the higher Hg body burdens in pelagic fishes from the Mediterranean are due to the higher than average mercury concentration in the environment of the Mediterranean basin, and are certainly not caused by anthropogenic sources. Some idea of the extension of the Hg geochemical anomaly of the Mediterranean basin can be obtained from a comparision of the world Hg resources with the Mediterranean resources. The Mediterranean basin occupies only about 1 % of the earth surface but 65 % of the world Hg resources are localised here (BRINCK & VAN WAMBEKE 1974, *Mining journal* 1974). Active mining sites in Spain, Algeria, Italy, Yugoslavia and Turkey supply about 50 % of the world production.

Possible health risk from the consumption of tuna.

BERNHARD & RENZONI (1979) have recently reviewed this question. The average per capita consumption of fish in Mediterranean countries is low, ranging from 10 g per week and caput (Egypt) to 280 g (Spain). Not all fish consumed is of Mediterranean origin (10 to 100 %).



Only a fraction of this amount is consumed as tuna. However, critical groups (fishermen etc.) consume higher amounts. PACCAGNELLA *et al.* (1973) studied the consumption and Hg levels in the population of Carloforte (Sardinia) which has a higher than average fish consumption and access to fresh tuna during the summer (May-June) when the "tonnare" located near Carloforte supply tuna in considerable amounts to the local populations. Hg analysis of randomly selected tuna resulted in the following values : 1230 (50 - 2800) µg Hg/kg FW. High consumers of tuna such as the fishermen employed in the "tonnare" may consume as much as two meals per day which will amount to about 300 g of tuna per

day or 2 100 g per week. This would result in about 2 500 µg Hg/person and week WHO (1976) has recommended that the maximum tolerable weekly intake should not exceed 300 µg Hg/week per 70-kg-man. In fact, PACCAGNELLO *et al.* (1973) found higher Hg concentrations in blood and hair in the population from Carloforte, but no symtoms indicating mercury poisonning.

These observations concur with lack of symptoms in tuna fishermen etc. from Korea and Japan. BERNHARD & RENZONI in their recent review (1979) suggest that the high selenium body burden obseved in tuna and other marine organism will act as a natural protection mechanism. The findings of KOSTA *et al.* (1975), that miners from the Yugoslavian Hg mine of Idrija "coaccumulate" selenium together with Hg when exposed to high Hg levels, also point to this protection mechanism. Similar results were observed by CIGNA-ROSSI *et al.* (1976) in persons from the Italian mining area (Monte Amiata).

In concluding, one can assume that Hg present in pelagic fishes such as tuna, swordfish etc. is nos harmful even to fish eaters and that, therefore, the legal limits now set at 0.5 to 1 ppm, according to different countries, should be revised for these pelagic fishes.

References

A. BALDI, A. RENZONI & M. BERNHARD, 1978 — Mercury concentrations in pelagic fishes (anchovy, mackerrel and sardine) from the Italian coast and the Strait of Gibraltar (*this congress*)

A. BALLESTER, L. CROS & T. RAS — Contenido en mercurio de algunos organismos marinos des Mediterraneo Catalan *(preprint)* 27 pp.

M. BERNHARD 1976 — Manual of methods in aquatic environment research. Part 3 Sampling and analyses of biological material. *FAO Fish. Tech. Pap.* **158,** 124 pp.

M. BERNHARD & A. RENZONI 1979 — Mercury concentrations in marine organisms from the Mediterranean : anthropogenic or natural. *Thalassia Jugosl (in press).*

CIGNA-ROSSI, L., G.E. CLEMENTE & G. SANTAROSSI, 1976. — Mercury and selenium in a defined area and in its population *Arch. Environ. Health,* **31**: 160-165.

ESTABLIER, R. 1972. — Concentration de mercurio en los tejidos de algunos peces, moluscos y crostaceos del golfo di Cadiz y caladores del nordoeste africano. *Invest. Pesq. Barc.* **36:**355-364.

FUKAI, R. — Report of the intercalibration excercice. Internat. Lab. Marine Radioactivity, Monaco. *Mimeograph.*

KOSTA L., A.R. BYRNE & V. ZELENKO, 1975. – Correlation between selenium and mercury in man following exposure to inorganic mercury. *Nature (London)* **254** : 238-239.

PACCAGNELLA, B., L. PRATI & 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.

RENZONI A., E. BACCI & L. FALIAI, 1973. — Mercury concentration in the water, sediments and fauna of an area of the Tyrrhenian coast. *Rev. Int. Océanogr. Med.* **36/37:** 17-45.

SARA, R. – Sulla biologia dei tonni *(Thunnus thynnus),* modelli di migrazione ed osservazioni sui mecchanismi di migrazione e di comportamento. *Boll. Pesca Piscic. Idrobiol.* **28:** 217-43

STOEPPLER *et al.,* 1978. — Mercury determination in marine organisms. *(in preparation).*

WHO 1976. — Mercury. Environmental Health Criteria 1. WHO, Geneve, 132 pp.

Influence des rejets côtiers sur la concentration du dimethyl sulfure en Méditerranée

par

Ba Cuong NGUYEN, André GAUDRY, Bernard BONSANG, Philippe NADAUD, et Gérard LAMBERT

Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS-CEA
Gif-sur-Yvette (France)

Abstract

Dimethyl sulfide (DMS) is one of the rare aliphatic organic sulfides produced by biological activity in seawater and released in the atmosphere from the ocean. A great variability of its concentrations is observed in the Mediterranean. Our preliminary results suggest that the lowest concentration may be observed close to shore under the influence of domestic or industrial dejections. It seems that DMS could be produced by some microorganism sensitive to anthropogenic effluents.

Résumé

Le diméthyl sulfure (DMS) est un des rares composés sulfurés aliphatiques pouvant être produit par l'activité biologique dans l'eau de mer et être dégagé vers l'atmosphère. Il joue de ce fait un rôle important dans les échanges océan/atmosphère.

A la suite de nombreuses campagnes, nous constatons une très grande variabilité de sa concentration en Méditerranée de 10 à 580 ng/litre, alors que sa concentration, dans d'autres zones océaniques, telles que l'océan Atlantique, varie peu de 10 à 30 ng/litre.

Des mesures dans des eaux fortement polluées par la "marée noire" après l'accident de l'*Amoco-Cadiz* permettent d'exclure une contamination directe en DMS par les hydrocarbures. Nos résultats préliminaires suggèrent que des concentrations plus faibles peuvent être observées en milieu côtier pollué par les effluents domestiques. Il est probable que le DMS est produit par certains organismes marins sensibles à la présence de rejets anthropogéniques côtiers.

*
* *

Introduction

Le soufre constitue un élément indispensable pour le métabolisme des organismes marins. Certains composés sulfurés aliphatiques, et en particulier le sulfure de diméthyle (DMS) peuvent être émis dans l'atmosphère par l'activité biologique à la surface des océans, à raison de 55 10^6 Tonnes par an (1). Ces composés peuvent conduire à la formation de dioxyde de soufre et d'aérosols de sulfate par oxydation dans l'atmosphère et jouer de ce fait un grand rôle dans la formation des aérosols marins.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 261-266, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Au cours de campagnes effectuées dans différentes zones océaniques (Atlantique Nord et Océan Indien), nous avons observé des concentrations moyennes en DMS de l'ordre de 10 à 30 ng/litre d'eau (10^{-9}/l) (1). Par contre en Méditerranée, à la suite de deux campagnes en juin 1977 et avril 1978, le DMS a été observé à des niveaux de concentration extrêmement variables de 11 à 580 ng/litre (1).

Les variations de la concentration en DMS pourraient être dues :

- à une pollution directe par les hydrocarbures qui contiennent toujours des composés sulfurés.

- à une influence indirecte des rejets issus de l'activité humaine. En perturbant le développement de la flore et de la faune planctonique, les rejets pourraient modifier les concentrations des espèces responsables de l'émission du DMS.

Pour tenter de résoudre ces problèmes, nous avons entrepris une campagne en juin 1978 le long de la côte méditerranéenne. Les résultats dont nous disposons à l'heure actuelle sont relatifs à deux sites, l'un très perturbé par l'activité humaine : l'embouchure du Grand Rhône, le golfe de Fos-sur-Mer et Marseille, l'autre peu pollué situé à 75 km au large de Villefranche-sur-Mer.

Nous avons mesuré en même temps que le DMS, la chlorophylle totale dont les variations de concentration peuvent indiquer des modifications de certaines populations phytoplanctoniques. Parallèlement, ont été mesurées, les concentrations en sels nutritifs (nitrates et phosphates), elles-mêmes pouvant être influencées par la pollution. En effet, les effluents domestiques déversés en milieu côtier contiennent toujours une quantité importante de matière organique qui peut entraîner dans les eaux littorales un accroissement d'un facteur 5 à 25 de la teneur en nitrates et de 29 de la teneur en phosphates (2).

Méthodes de mesures

Mesure du DMS

Le DMS de l'eau de mer est extrait par du tétrachlorure de carbone puis réextrait par une solution aqueuse de chlorure mercurique à 5 %. L'échantillon peut être conservé jusqu'à son traitement en laboratoire. L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec une détection des composés soufrés par photométrie de flamme.

Mesure des sels nutritifs et de la chlorophylle.

Les nitrates sont réduits en nitrites sur une colonne cadmium-cuivre ; on effectue ensuite une diazotation par la sulfanilamide et on forme un complexe coloré azoïque avec le N-naphtyléthylènediamine.

Pour les phosphates, la colorimétrie est effectuée sur le complexe phosphomolybdique. Les sels nutritifs sont mesurés à l'aide d'une chaîne automatique "Tehnicon Autoanalyser".

La chlorophylle totale a été mesurée directement sur le navire par fluorescence au moyen d'un fluorimètre "Turner".

Résultats

Le phénomène d'eutrophisation connu aux abords de l'estuaire des grands fleuves, (2) (3), et près des émissaires des villes côtières a été signalé, en particulier pour l'embouchure du Grand Rhône. On observe effectivement (Figure 1b et 1c), des concentrations élevées en phosphate et nitrate au large de l'estuaire du Grand Rhône (points de prélèvements J, I et H). En particulier, la concentration de nitrate décroît très rapidement de l'embouchure vers la mer. La population phytoplanctonique (Figure 1d, chlorophylle totale) présente une variabilité d'un facteur 5 dans cette même zone, où les concentrations les plus élevées (jusqu'à 992 $\mu g/m^3$) sont rencontrées.

Le DMS (Figure 1a) présente des variations très différentes, les concentrations les plus faibles sont observées dans la région de Fos et Marseille (points K, I, L) près de la côte, et augmentent à mesure que l'on s'éloigne de ces zones. De fait, les concentrations élevées en DMS sont rencontrées dans les zones où les concentrations en phosphate et nitrate correspondent à une moindre influence des rejets côtiers.

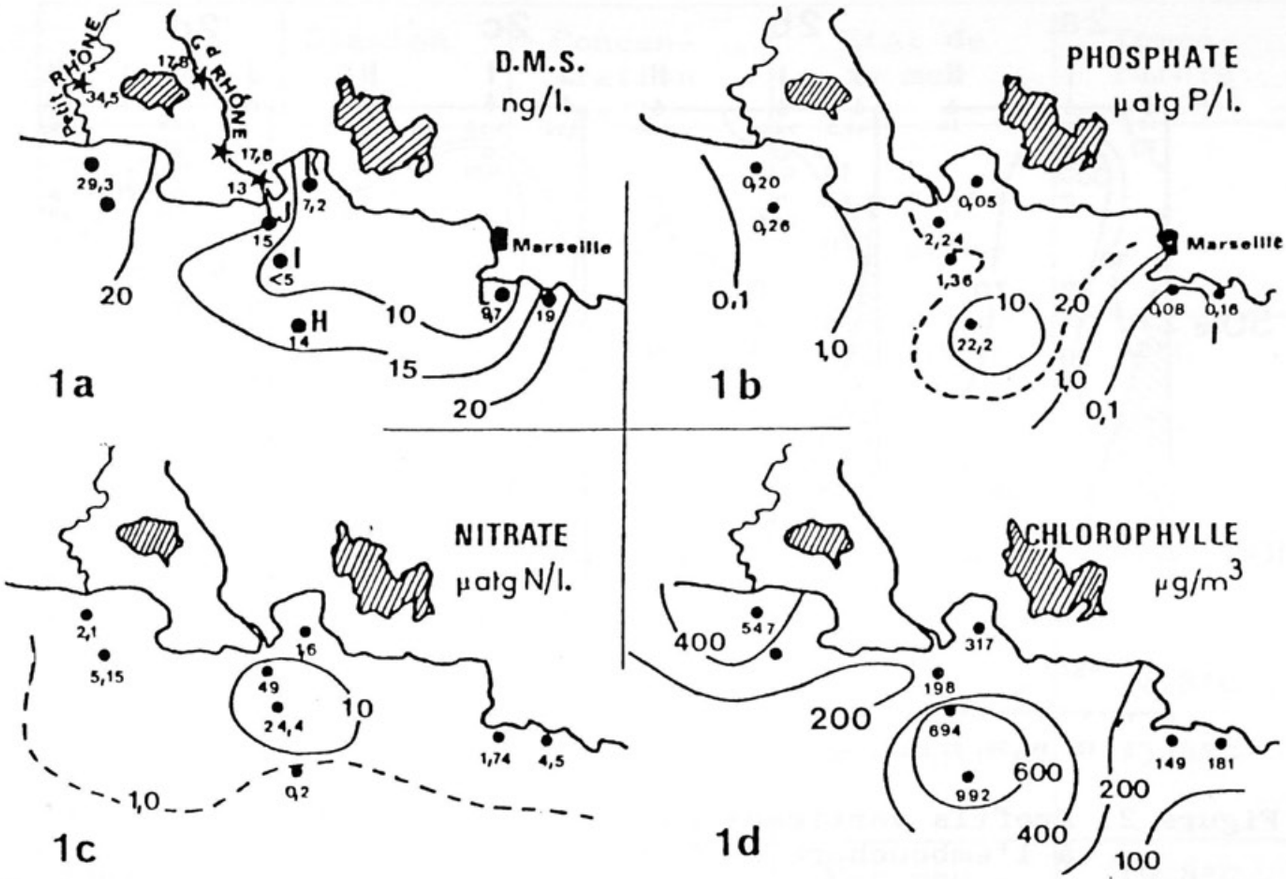


Fig.1. Concentrations en DMS, chlorophylle, sels nutritifs de l'eau de surface.

Une étude plus détaillée de la variabilité des concentrations en DMS et en sels nutritifs en profondeur, suivant l'axe du Grand Rhône vers la mer, permettrait de déterminer l'influence de ce fleuve sur le milieu marin. On observe en effet sur la figure 2 un front de dilution des nitrates et phosphates avec un gradient vertical très fort au point I (11 km de l'embouchure) se traduisant par des concentrations environ 20 à 30 fois plus élevées en surface qu'à 10 m de profondeur. A cette profondeur de 10 m, les concentrations en nitrate et phosphate sont identiques à celles obtenues en surface dans la plupart des zones les moins polluées.

Le profil de chlorophylle semble suivre ceux des nitrates et phosphates. Par contre le DMS présente un fort gradient de concentration mais de signe inverse. A cette distance le DMS reste très dilué en surface et augmente nettement d'une valeur inférieure à 5 ng/litre jusqu'à 32 ng/litre ; à une profondeur d'une dizaine de mètres. Dans les eaux plus profondes, la concentration du DMS reste élevée pouvant atteindre 34 ng/litre à 100 m de profondeur, au point H.

Discussion

En milieu côtier pollué, la concentration de DMS semble décroître avec la présence de fortes teneurs en sels nutritifs apportés par les fleuves et les effluents domestiques des villes côtières, et ne peut être corrélée avec la concentration en chlorophylle totale. On peut donc penser qu'une plus forte pollution des eaux se traduit par une diminution du DMS qui serait alors produit par certaines espèces planctoniques très sensibles à la pollution occasionnée par les rejets anthropogéniques. Ceci est valable en milieu côtier mais en plein océan, on ne peut pas exclure que la production de DMS soit corrélée avec la richesse en plancton où le rapport de population des différentes espèces n'est pas altéré par la pollution.

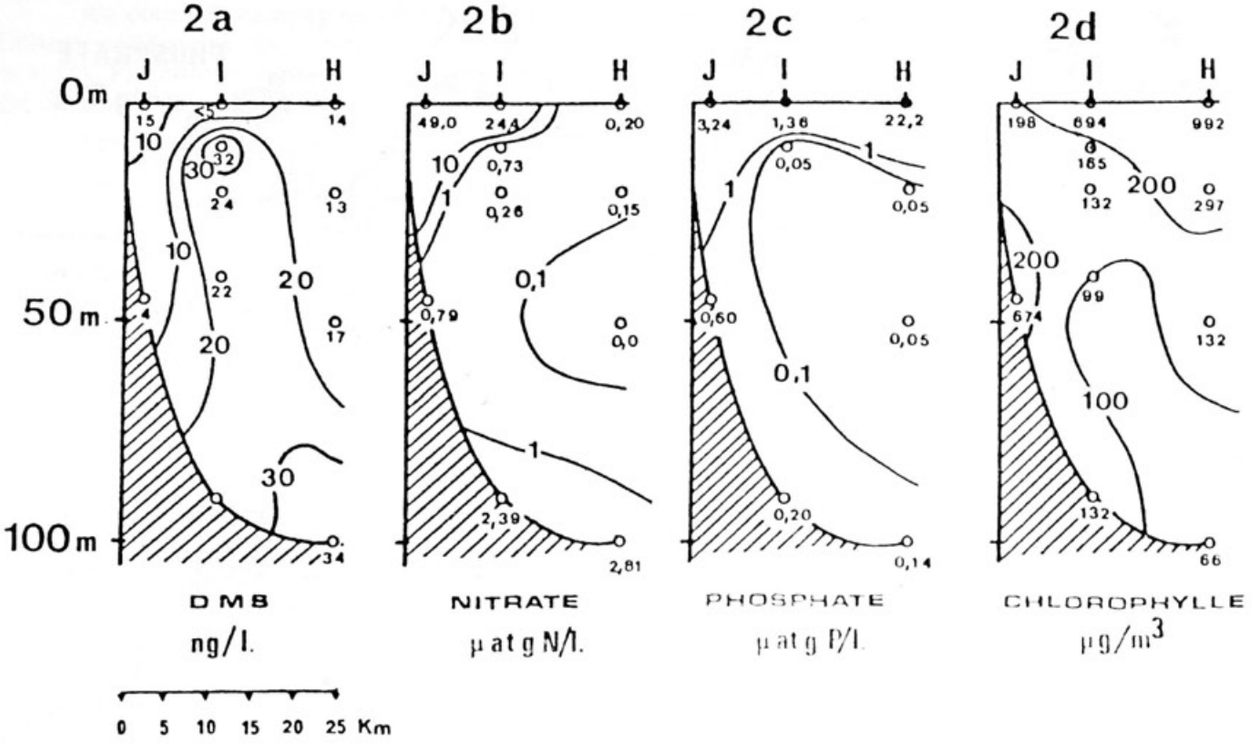


Figure 2. Profils verticaux en DMS, chlorophylle, sels nutritifs à l'embouchure du Grand Rhône.

Il semble d'autre part que la pollution directe par les hydrocarbures n'influe pas sur la teneur en DMS ; une campagne organisée sur la côte Nord de la Bretagne (à Portsall) après l'échouage de l'*Amoco Cadiz* n'a fait apparaître qu'une faible augmentation de la teneur en DMS, jusqu'à 19 ng/litre alors que la teneur dans les zones non atteintes par la nappe d'hydrocarbures était de 12 ng/litre.

La teneur en hydrocarbures totale était, dans la zone contaminée, de 10 ng/litre. Par ailleurs dans le golfe de Fos, malgré la présence d'un nombre important de gros navires, nous n'avons observé qu'une concentration de 7,2 ng/litre de DMS (point K) bien inférieure à la concentration moyenne observée plus au large pendant cette campagne. La pollution directe de l'eau en DMS par les pétroles est donc faible, probablement à cause de la grande volatilité des sulfures aliphatiques, immédiatement dégagés vers l'atmosphère.

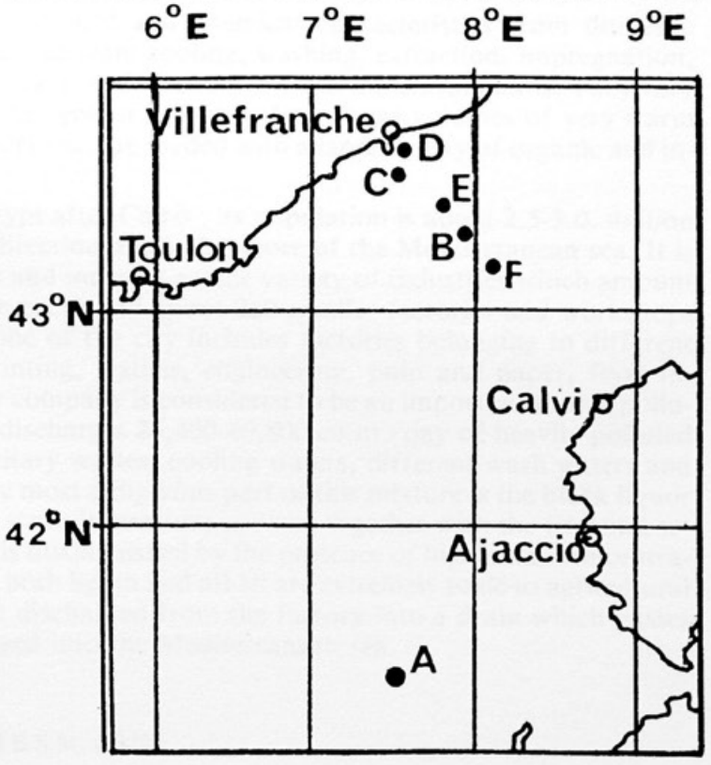
Dans une zone faiblement polluée, au large de Villefranche-sur-Mer, nous avons pu observer une grande variabilité saisonnière (tableau 1) de la concentration en DMS. En effet, les concentrations qui atteignent 50 à 60 ng/litre au début du mois d'avril 1978, ne sont que de 11 à 17 ng/litre à la fin de ce même mois ; et 15 ng/l au mois de juin 1978, des valeurs beaucoup plus élevées encore, jusqu'à 580 ng/litre ont été par ailleurs observées à 100 km au sud-ouest d'Ajaccio, au mois de juin 1977, à une période de climat exceptionnellement chaud.

Conclusion

Il semble donc que la grande variabilité de 5 à 580 ng/litre observée jusqu'à maintenant pour le DMS en mer Méditerranée n'est pas liée à une pollution directe par les hydrocarbures ou les rejets urbains. Il est vraisemblable d'admettre que ce composé est produit au cours de la vie de certains organismes marins, susceptibles d'être sensibles à l'effet d'une pollution par divers produits anthropogéniques transportés par les fleuves, ou les émissaires des villes côtières. Ceci n'exclut pas qu'en dehors des zones polluées, le DMS puisse être lié à l'activité biologique qui peut présenter des variations saisonnières.

Date	Station	Concentration ng/l	Etat de la mer	Température
28/6/1977 17 h	A	580	Mer calme	
29/6/1977 15 h	A	150	Mer calme	
5/4/1978 15 h	B	60	Mer calme	13°C
6/4/1978 10 h	C	60	Mer agitée	13°C
7/4/1978 10 h	D.	51	Mer agitée	13°C
26/4/1978 15 h	E	17	Mer agitée	14,7°C
27/4/1978 10 h	C	15	Mer agitée	14,8°C
28/4/1978 13 h	B	11	Mer agitée	13,8°C
21/6/1978 19 h	F	15	Mer peu agitée	19,3°C

Tableau 1
Concentration en Diméthyl sulfure (DMS) de l'eau de surface en Méditerranée.



Il est connu que ce composé peut être émis par certaines variétés d'algues benthiques *(Polysiphonia lanosa* ou *laminaria)* (4), mais aussi par des algues unicellulaires (5). Nous avons observé effectivement une concentration de 38 ng/litre dans une zone côtière riche en algues de la côte nord de la Bretagne, soit un facteur 3 fois supérieur à la valeur moyenne sur cette côte (1).

La concentration du DMS peut dépendre en outre de nombreux facteurs hydrologiques (température, salinité...) et dynamiques (stabilité des masses d'eau, modes de transport de la matière organique responsable de la production du DMS.).

Dans tous les cas, l'origine de ce composé et ses mécanismes de formation restent encore à déterminer. Ce gaz est un précurseur de composés soufrés gazeux et particulaires émis vers l'atmosphère par l'activité biologique dans l'eau de mer, et il joue un rôle important dans les échanges océan/atmosphère et le cycle naturel des composés du soufre.

Remerciements

Nous remercions Messieurs BOUGIS, COLIN, PAULHIAC et tous les chercheurs et techniciens de la Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer ainsi que l'équipage du *Korotneff,* pour leur assistance.

Références

(1) B.C. NGUYEN, A. GAUDRY, B. BONSANG & G. LAMBERT — Reevaluation of the role of dimethyl sulphide in the sulfur budget *Nature,* october 1978 *(à paraître).*

(2) J.M. PERES & M. FONTAINE — *La pollution des eaux marines. Géobiologie-Ecologie-Aménagement.* Gauthier Villars ed.

(3) F. BLANC, M. LEVEAU & M.C. BONIN 1976 — Situation hydrobiologique du Golfe de Fos en 1969. *Rev. Intern. Océanogr. Méd.* Tomes **61-62,** pp. 41-75.

(4) J. E. LOVELOCK, R.J. MAGGS & R.A. RASMUSSEN 1972 —Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulfur cycle. *Nature* **237,** pp. 452-453.

(5) R.A. RASMUSSEN 1974 — Emission of biogenic hydrogen sulfide. *Tellus,* **26** pp. 254-260.

Pollution of the environment by wastes of the pulp and paper industry and treatment for recovery of valuable chemicals

by

M.S.E. SALEH, M.A. EL-TARABOULSI, S.M.,MAKAR, M.S. GEMEI and H.A. FARAG

Chemical Engeenering Department, Alexandria University, Alexandria (Egypt)

Abstract

The Rakta Paper Mill Co., the biggest pulp and paper mill in Egypt, is considered to be one of the most dangerous and serious sources of pollution in Alexandria since it discharges 1800 tons of black liquor (B.L.) daily. Typical and detailed analyses of paper mill wastes are given. This B.L. was found to contain 9% dry solid matter consisting of ash, sodium salts, lignin and carbohydrates. The soda B.L. could be freed to a large extent from silica by storage for one week followed by lime treatment whereby more than 90% of the silica could be precipitated. Lignin was separated in a purified form (*ca.* 85% purity) from the B.L. by acid treatment followed by settling. The purified lignin obtained was converted to a variety of useful chemicals, i.e. nitro - and aminolignin which were tested as synthetic tanning agents.

*
* *

Introduction

Industrial wastes differ greatly in their physical and chemical characteristics from domestic municipal sewage. Most industrial wastes are derived from cooling, washing, extraction, impregnation, chemical processes and similar operations occurring in and discharged from industrial plants. They vary in constitution and concentration according to the type of industry, from large volumes of very warm waters used for cooling to very concentrated liquors that are loaded with a large variety of organic and inorganic contaminants.

Alexandria is the second largest city in Egypt after Cairo : its population is about 2.5-3.0. million and it extends geographically in a longitudinal direction along the shore of the Mediterranean sea. It is one of Egypt's most important industrial centers and includes a wide variety of industries which amount to 100 large factories (more than 200 workers in each) and about 260 smaller factories and workshops (less than 200 workers in each). The earstern zone of the city includes factories belonging to different branches of industry, e.g. chemical, textile, printing, leather, engineering, pulp and paper, food industries...etc. Of these, the Rakta pulp and paper company is considered to be an important source pollution of due to its industrial wastes. The factory discharges 26,400-40,800 cu.m./day of heavily polluted wastes. These wastes consist of a mixture of sanitary wastes, cooling waters, different wash waters and waste water from various chemical processes. The most dangerous part of this mixture is the black liquor (B.L.) resulting from the alkali treatment of rice straw in pressure cookers together with the first and second wash waters of the resulting pulp. This B.L is distinguished by the presence of high alkali concentrations and lignin. Lignin is not biodegradable and both lignin and alkali are extremely toxic to agricultural land and marine life. The mixed fluid wastes are discharged from the factory into a drain which passes through agricultural lands and is finally discharged into the Mediterranean sea.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 267-272, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Materials and methods

Rice straw and collection of B.L.

Egyptian rice straw in used for producing pulp which is mixed with imported pulps for paper making. Egyptian rice straw contains high percentages of ash and silica as the analysis in table 1 shows.

TABLE I.
Analysis of Egyptian Rice Straw (1)

Ash	18.3% (90% of which is silica)
Lignin	11.8% (corrected for ash)
αCellulose	38.3%
Pentisans	31.6%

The rice straw is usually pulped at Rakta Co. under the following conditions :

Cooking temperature, °C	180
Cooking time, hrs.	2.5
Alkali (%NaOH)	10
Liquor : product ratio	4.5 : 1

About 200 tons of solid NaOH are used daily for straw pulping. The pulp is washed and the spent alkaline soda liquors (B.L.) are screened, then discharged as described before. A sample of this B.L. was found to contain about 9% dry matter consisting of : ash 32% (18% of which is silica), sodium salts 14%, lignin 18%, and carbohydrates 40-50%. (2) The B.L. used in this investigation was squeezed directly out from the pulp, clarified by centrifugation at 4800 rpm for 15 minutes and analysed. It was then left to stand for one week to reduce its silica content by sedimentation.

Collection of samples from paper mill wastes (3)

The suitable time for collection of the samples was chosen as the maximum production hours when all units of the factory are working to full capacity. Three separate samples were collected into previously cleaned and dried 2-litre plastic bottles. The temperature of the waste was recorded at the plant and the samples were carefully mixed together to form one sample and immediately analysed for BOD, COD, sulphides, total, suspended and dissolved solids and the pH value. The rest of the sample was kept in a refrigerator for the next day where analysis was camed out for alkalinity, chlorides, sulphates, sulphites and the different forms of nitrogen.

The average BOD of a standard domestic sewage is about 0.17 Lbs per capita per day. For simplicity of calculations and variations in standards of living this average was considered to be 70 grams per capita per day.

Therefore, the population equivalent = Q BOD/70, where Q represents the volume of wastes discharged in cu.m./day, BOD of waste in ppm.

All analyses, except where mentioned, were carried out according to the American Standards for analysis of water, sewage and industrial wastes (4).

Treatment of B .L. with lime

Different batches of B.L. were saturated with lime and allowed to stand for different periods of time to study the effect of lime on silica separation (5).

Isolation of lignin from alkaline B.L.

The amounts of B.L. obtained from different batches from Rakta Co. were mixed and allowed to stand for one week for sedimentation. An amount of this B.L. was treated with portions of 5 % conc. H_2SO_4 until a final PH value of 4 was obtained. The amount of H_2SO_4 needed for the precipitation of lignin-carbohydrate complex was found to be about 56 % of the weight of dry lignin present in the B.L.

The precipitated lignin-carbohydrate complex was centrifuged, washed and subjected to mild acid treatment (6) by standing 30 hours at room temperature at pH 4.0, then being heated for one hour at 80° C with 5 % $H_2 SO_4$. The purified lignin obtained was filtered, washed, dried and analysed.

Preparation of lignin derivatives.

NITROLIGNIN.

A dispersion of 2 grams of purified lignin and 50 ml of CCl_4 was cooled to 5° C, then an emulsion of 12.5 ml HNO_3 (d. 1.513) in 50 ml CCl_4, corresponding to 27 Moles of HNO_3/one phenyl propane radical, was added to the suspension by drops with continuous stirring. The mixture was next warmed to 20° C for one hour after which a dark cherry solution was obtained, which was poured into 200 ml ether to precipitate nitrolignin. It was filtered, washed with ether, water, then dried over $P_2 O_5$. The yield of nitrolignin obtained was *ca.* 88 %.

AMINOLIGNIN

Obtained by reduction of nitrolignin with sodium bisulphite solution. Two grams of nitrolignin were dispersed in the minimum amount of water and 0.5 ml of 36 % sodium bisulphite solution was added. The pH value of the solution was adjusted to 7 ± 0.2 by using 10 % NaOH solution. The solution was heated to 90 ± 5°C for 6 hours, after which the product was filtered. The clear filtrate contained aminolignin with a yield of *ca.* 85 %.

Determination of the tannin content in aminolignin :

This was determined using standard chromed hide powder (standard batch - Darmstadt Institute of Tanning Technology - West Germany) and using the filter-bell method (7). The aminolignin contained 86 % tannin.

Absorption of the prepared lignin derivatives on polyamide as collagen model substance :

The binding ability of the lignin derivatives on polamide - Ultramide 6A of BASF - was estimated. The degree of swelling of Ultramide in water was determined before its treatment with the lignin derivatives under test. The Ultramide powder was treated with known weights of the lignin derivatives and the reduction in the degree of swelling was next estimated.

Tanning experiments

The prepared lignin derivatives were tested for their tanning ability as sole tanning agents using completely delimed buffalo calf pelt pieces. A standard method of tanning (8) was adopted applying 40 % pure tannin content based on pelt weight. After tannings was complete, the shrinkage temperature Ts of the tanned pelts was determined (9).

Results and discussion

The daily wastes discharged from Rakta Co. are enormous and their analysis is shown in table 2.

The figures shown for the BOD and COD indicate highly polluted waste which is directly discharged into the sea. The large amounts discharged daily have already affected badly all marine life and fishing as well as all the swimming beaches. This is markedly demonstrated in the Mediterranean sea around Abu-Kier Gulf.

TABLE 2

Characteristics of wastes discharged from Rakta paper mill.

Analyses	Result
Total solids, mgm/l :	
Total	6077
Fixed	2373.6
Volatile	3703.4
Suspended solids, mgm/l :	
Total	1781.6
Fixed	777.6
Volatile	1004.0
Dissolved solids, mgm/l :	
Total	4295.4
Fixed	1596.4
Volatile	2699.0
5-day BOD, ppm	740
COD, ppm	1680
Total alkalinity as $CaCO_3$, ppm	850
Nitrite as NO_2^-, mgm/l	0.0328
Nitrate as NO_3^-, mgm/l	1.5
Sulphides as Na_2S, ppm	58.6
Population equivalent	280,000-432,000
pH of conc. B.L.	12.5-13.0

The B.L. squeezed directly from the straw pulp shows the following composition indicated in table 3 below.

TABLE 3

Chemical analysis of rice straw B.L. solids

Ash	12.6% (corrected for silica content)
Silica	19.5%
Carbohydrates	49.5%
Lihnin	18.4%

The usual methods of biological treatment of the organis matter in the B.L. cannot be applied successfully for the following reasons :

1. High alkalinity of the waste.
2. Dark colour (no penetration of sun rays).
3. High toxicity of lignin and other organic matter.

So the B.L. was treated differently, i.e. elimination of most of the inorganic contents, e.g. NaOH and reduction of its silica content, followed by elimination of its lignin content. Storage was found aid in desilicating the B.L., a phenomenon which permits the inexpensive removal of a large portion of the silica. This would help to overcome the difficulty arising during the evaporation, combustion and causticising operations in conventional B.L. recovery units. Table 4 indicates the effect of storage on the desilication of the B.L.

Treatment of the B.L. with lime reduced its silica content to about 0.9-1.0 gm/l, i.e. a low silica content permitting the utilization of conventional purification methods. The inorganic sludges obtained (composed of different silicates, Na_2CO_3 and $CaCO_3$) could be mixed with raw materials used in cement and glass producing industries located in Alexandria.

TABLE 4
Effect of storage on solids content of B.L. [10]

Analysis	Solids of clear [a] B.L. (7 days storage)	Settled residue [b]
Ash	26.9	9.5
Silica	2.0	67.5
Carbohydrates	44.7	7.2
Lignin	26.4	15.8

(a) Percentage based on oven dry weight of total solids of centrifuged clear B.L. after indicated storage time.
(b) Obtained after one week's storage of B.L. This residue constitutes *ca.* 14% of the total solids of the initial B.L.
(c) Corrected for silica content.

Lignin and its derivatives

The lignin obtained by precipitation was found to contain 7.2% ash, its purity ranged between 86-87%. Its methoxyl content was found to range between 14.5-15.1% a value near the reported values for wheat straw lignin which are 15.1-16.1%; while the methoxyl content of spruce wood is about 15%. This is the first time the methoxyl content of rice straw lignin has been recorded.

The reaction between the peptide groups in collagen and the prepared lignin derivatives was measured by the swelling of polyamide powder (Nylon) as well as increasing the shrinkage temperature Ts of tanned pelts. Tables 5 & 6 show the results of these reactions.

TABLE 5
Percentage reduction in volume of Nylon powder

Syntan	Solvent	Wt. of Nylon powder	Wt. of syntan used	Vol. of swollen Nylon	Vol. of Nylon after reduction	Percent reduction in volume
Nitrolignin	Acetone	0.4006	0.1996	6.7	6.2	29.41
Aminolignin	Water	0.4000	0.1169	6.3	5.8	38.46

TABLE 6
Shrinkage temperature of the tanned leather

Tannage	Shrinkage temperature, °C
Untanned collagen	60
Aminolignin	86
Nitrolignin	80

The decrease in the degree of Nylon swelling indicates that the lignin derivatives act as tanning molecules which bind themselves to the C = O group of the polyamide. The decrease in the degree swelling of the Nylon powder indicates stabilization of the structure, i.e. tanning effects, whereas any increase in the original degree of swelling means denaturation of the molecule, i.e. breaking of its bonds resulting in swelling.

Both experiments indicate that aminolignin shows more tanning power than nitrolignin, i.e. higher skrinkage temperature as well as higher value for the reduction in the degree of swelling of

polyamide powder. Aminolignin seems to react with a higher number of collagen groups resulting in the formation of intermolecular bonds. i.e. more stabilization of the collagen structure.

Work is still in progress to recover the useful NaOH for recycling in the factory as well as fermentation of the carbohydrates for ethyl alcohol and yeast production from fodder. More advanced methods are also under investigation for the more refined removal of all B.L. constituents.

Conclusions

1. The Rakta paper mill discharges daily large volumes of highly polluted wastes.

2. Usual methods of biological treatment of the organic matter can not be used for the alkaline B.L. discharged among these wastes.

3. Storage followed by liming could be successfully used to reduce the silica content of the B.L.

4. High-purity lignin coulb de isolated from the B.L. by acid treatment.

5. High yields of nitro-and aminolignin could be obtained from the lignin separated from the B.L.

6. Aminolignin showed more tanning power than nitrolignin, as indicated by a higher shrinkage temperature and a higher value for the reduction in the degree of swelling of polamide powder.

References

1. LANCER K., & GHONEIM A.F.M. — *Wochbl. Papierfabrik* **80** (7), 211, 1952.

2. SALEH M.S.E., MAKAR S.M. & EL-TARABOULSI, M.A. — *Unpublished data.*

3. MAKAR S.M. & RIZK M.R. — The problem of industrial wastes disposal in Alexandria city. *Bulletin of the Faculty of Engineering, Alexandria University,* Vol. **8**, 235-260, 1970.

4. *Standard methods for the examination of water and waste water ;* American Public Health Association Inc., New York, Eleventh Edition, 1960.

5. ABANISH PANDA — *papier* **18** (4), 170, 1964; C.A. 61, 5896f (1964).

6. M. GEMEI & M.M. NASSAR — M. Sc. Theses, Chem. Eng. Dept., Alexandria University 1970 and 1974.

7. Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden - Leder, Merck, Darmstadt, 1958

8. MAHMOUD M. M. Sc — Thesis, Faculty of Science, Alexandria University, 1965.

9. NAYUDAMA Y. — The chemistry and technology of leather, Reinhold Publishing Co., Vol. **2**, 28, 1958.

10. M.A. EL-TARABOULSI & M.M. NASSAR — Lignin from desilicated straw soda black liquor, *in press.*

Biotransformation of Benzo (a) Pyrene by Little Skate Hepatic Microsomes-Stimulation and Reconstitution of Benzo (a) Pyrene Hydroxylase Activity.

by

Emel ARINÇ *, R. J. POHL **, J.R. BEND **, and R.M. PHILPOT **,
* *Middle East Tech. Univ,. Dept. of Life Sciences, Ankara, (Turkey)*
** *National Institute of Environment Hlth. Sci., NIH, Research Triangle Park, NC 27709 (U.S.A.)*

Abstract

Upon pretreatment of skates with 3-methylcholanthrene (3 MC) and 2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), skate hepatic benzo(a)pyrene hydroxylase activity increased about 8 to 18 fold, respectively. The hepatic microsomal benzo (a)pyrene hydroxylase activity of skates was solubilized and separated into its component parts. Cytochrome P-450, NADPH-cytochrome c reductase, and lipid fractions were required in order to reconstitute microsomal benzo(a) pyrene hydroxylase activity.

*
* *

Introduction

There has been growing concern in our community that fish, like other organisms, are being exposed to increasing quantities of man-made pollutants in the sea ans freshwater rivers and lakes. The obvious sources of pollution include dumping of industrial and urban wastes, atmospheric fallout of airborne substances, runoff from agricultural areas treated with herbicides, insecticides or fungicides, and oil spills. These xenobiotics (foreign compounds) may be transformed *in vivo* by the hepatic mixed-function oxidase (MFO) system of fish into metabolites which may be either more or less toxic than the parent compound.

Polycyclic hydrocarbons which are found in a polluted urban atmosphere, in waste materials of industry and in oil spills are known to be carcinogenic to animals and man. Many researchers (1, 2) have shown that metabolically activated epoxides can be formed as intermediate metabolites from many polycyclic hydrocarbons such as benzopyrene (Fig. 1). Binding of several epoxides to DNA, RNA, or proteins has been implicated in the process of chemical carcinogenesis and mutagenesis (1, 2).

The enzyme system which metabolizes polycyclic hydrocarbons was given the name aryl hydrocarbon hydroxylase. When benzo(a)pyrene is used as a substrate the enzyme system is called benzo(a)pyrene hydroxylase.

As seen in Fig. 1 the carcinogenicity of polycylic hydrocarbons in experimental animal's is affected by the animal's metabolism. The ability of fish and other marine species to biotransform and excrete foreign compounds is of considerable interest, particularly in those species that serve as direct or indirect sources of human food.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 273-276, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

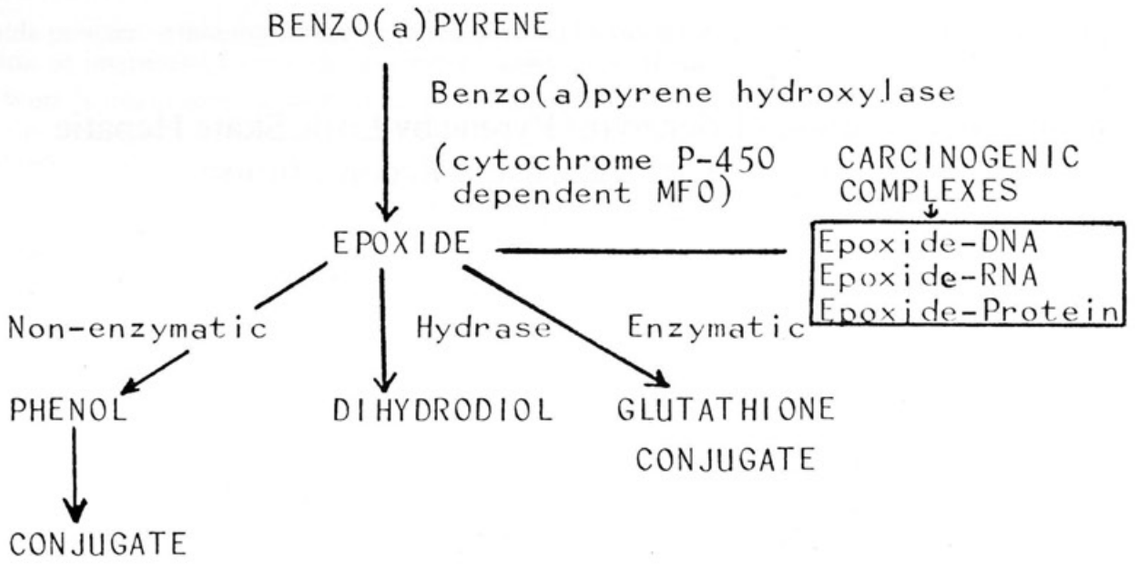


Fig.1 Scheme of metabolism of benzo(a)pyrene

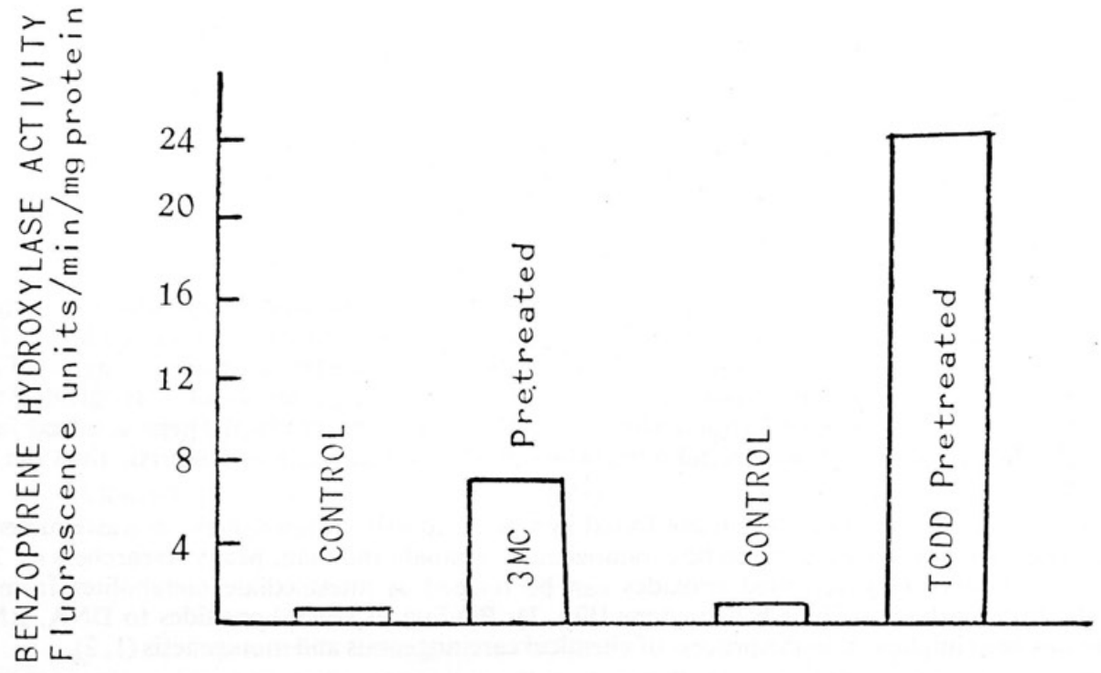


Figure 2. Effects of 3-MC and TCDD administrations on benzopyrene hydroxylase activities of skate hepatic microsomes.

In the early 1960s it was demonstrated that microsomal mixed-function oxidases might be absent in both freshwater and marine fish species (3), but subsequent studies have demonstrated the presence of MFO activity in some species of fish (4-10).

POHL and associates (7) have demonstrated that the skate liver microsomal MFO system metabolized aniline, 7-ethoxycoumarin, benzphetamine and benzpyrene. We (9) had previously solubilized, partially purified and resolved skate hepatic microsomal 7-ethoxycoumarin activity into three compounds.

This paper describes stimulation and reconstitution of benzopyrene hydroxylase activity of skate liver microsomes.

Methods

Microsomes were prepared as described previously (7). The procedures used for determination of enzymatic activities were described elsewhere in detail (7). All spectra were recorded with an Aminco DW2 spectrophotometer.

Cytochrome P-450 (P-450) was solubilized by sodium cholate digestion of thawed microsomes, and was partially purified by DEAE-cellulose and hydroxylapatite chromatography of solubilized fractions.

NADPH-cytochrome c reductase fraction was solubilized from the thawed microsomes by digestion with sodium deoxycholate. The clear supernatant fraction of the centrifuged digest was applied to a DEAE-cellulose column. Reductase activity was eluted with a lineal gradient of 0-0,6 M KCl in 0,1 M phosphate buffer.

The microsomal lipid fraction was obtained from the NADPH cytochrome c reductase procedure. The lipid fractions were eluted with 0,6 M KCl solution in buffer from the DEAE-cellulose column. The final preparation contained about 500 units reductase/mg protein compared to 60 units reductase/mg protein hepatic microsomes.

Results

Figure 2 shows thay benzopyrene hydroxylase activities of skate liver microsomes were increased about 8-fold on day 11 following the pretreatment of skates with two seperate doses of 3MC (50mg/kg). As shown in Figure 2 hydroxylase activities of skate microsomes were increased upto 18-fold on day 12 following the administration of two seperate doses of TCDD (4.5 µg/kg). However, no concomitant increase in P-450 content or apparent formation of P-450 was observed.

The carbon monoxide difference spectrum of the dithionite reduced P-450 (3 nmoles/mg protein, 10-fold purified with respect to liver microsomes) had its absorption maximum at 450 nm. Absolute spectra of the same preparation were found to be similar to the published spectra of partially purified mammalian P-450.

Benzopyrene hydroxylase activities of solubilized and partially purified fractions of liver microsomal P-450, reductase, and lipid, alone or in combination are given in the Table. Individually, none of the fractions supported the hydroxylation of benzopyrene : when P-450 was added to the reductase fraction benzopyrene hydroxylase activity was observed. The rate of benzopyrene hydroxylase activity in the same increased 2.5 times in the presence of lipid fraction. These fractions are the same as the ones required for maximal MFO activity in reconstituted mammalian species.

Table Reconstitution of Benzopyrene Hydroxylase Activity in Fractions prepared from Skate Liver Microsomes.

Fractions	Benzopyrene Hydroxylase activity (nmo les/min/ml)
Cytochrome P-450	0
Reductase **	0
Lipid +	0
Cytochrome P-450 + Reductase	0.048
Cytochrome P-450 + Reductase + Lipid	0.120

Amount of fractions used : *0.1nmol/ml, **130units/ml, +0.08mg/ml.

Discussion

The results of studies reported here have emphasized the similarities of MFO systems in fish to those of mammals.

It is also demonstrated that little skate has genetic information for benzopyrene hydroxylase which is inducible by exposure to low levels of polycylic hydrocarbons such as 3-MC and TCDD (4,5 ug/kg). The current interest in TCDD stems from its occurrence as a contaminant (1 ppm to 30 ppm) in the herbicide 2, 4, 5-T and its teratogenic effects reported for certain animals. TCDD has been detected in fats and oils, in corn oil, in commercial chlorophenols and in selected pesticides derived from chlorophenols. TCDD was determined in fish and crustacean samples collected in southern Vietnam in 1970 near areas heavily exposed to the herbicide 2, 4, 5-T.

Hepatic benzopyrene hydroxylase activity was induced about 4-fold by administration of 3-MC (5). In a field study PAYNE (8) demonstrated that fish from areas polluted by petroleum has higher benzopyrene hydroxylase activity in liver and gill than similar fish from unpolluted areas. KURELEC *et al* (10) demonstrated the induction of benzopyrene hydroxylase activity in *Blennius pavo* (up to 8-fold) but not in *Microcosmos sulcatus*, in response to exposure to a Diesel 2 oil.

We believe that measurement of benzopyrene hydroxylase levels of little skate can be used as a reliable bio-assay technique for the determination of polycylic hydrocarbon pollution as well as oil pollution (8,10) in the sea.

References

[1] GELBOIN, H.V., N. KINOSHITA & F.J. WIEBEL. — Microsomal hydroxylases : induction and role in polycylic hydrocarbon carcinogenesis and toxicity. Fedn. Proc., *Fedn. Am. Soc. exp. Biol.* **31,** 1298-1309 (1972).

[2] HEIDELBERGER, C. — Current trends in chemical carcinogenesis. Fedn. Proc., *Fedn. Am. Socs. exp. Biol.* **32,** 2154-2161 (1973).

[3] BRODIE, B.B. & R.P. MAICKEL. — in *" Proceedings of the First International Pharmacology Meeting. "*. vol. **6,** (B.B. Bradie and E. G. Erdos, eds.) p. 299. Macmillan, New York, 1962.

[4] T.M. CHAN, J.W. GILLETT, & L.C. TERRIERE. — Interaction between microsomal electron systems of trout and male rat in cyclodiene epoxidation. *Comp. Biochem. Physio.*, **20,** 731-742 (1967).

[5] PEDERSEN, M.G. & W.K. HERSHBERGER. — Metabolism of 3,4-benzpyrene in rainbow trout. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **12,** 481-486 (1974).

[6] AHOKAS, J.T., O. PELKONEN & N.T. KÄRKI. — Metabolism of polycylic hydrocarbons by a highly active aryl hydrocarbon system in the liver of trout species.

[7] POHL, R.J., J.R. BEND, A.M. GUARINO, & J.R. FOUTS. — Hepatic microsomal mixed-function oxidase activity of several marine species from coastal Maine. *Drug Metab. Dispos.* **2,** 545-555 (1974).

[8] PAYNE, J.F. — Field evaluation of benzopyrene hydroxylase induction as a monitor for marine petroleum pollution science, N.Y. **191,** 945-946 (1976).

[9] BEND, J.R., J.POHL, E. ARINC, & R.M. PHILPOT. — Hepatic microsomal and solubilized mixed function oxidase systems from the little skate, *Raja erinacea,* a Marine Elasmobranch.The third international symposium on " Microsomes and Drug Oxidations " July 21-24, 1976, Berlin, Germany.

[10] KURELEC, B., BRITVIC, M. RIJAVEC, W.E.G. MÜLLER, & R.K. ZAHN. — Benzo(a)pyrene Monooxygenase Induction in Marine Fish. Molecular Response to Oil Pollution. *Mar. Biol.* **44,** 211-216 (1977).

* Bioaccumulation from water and elimination of vanadium in selected marine invertebrates

by

P. MIRAMAND, J.C. GUARY and S.W FOWLER

International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Musée Océanographique Principality of Monaco.

Abstract

Radiotracer experiments using ^{48}V were designed to follow the bioaccumulation from sea water and elimination of vanadium in four invertebrates common to the Mediterranean. Uptake appeared to be essentially a physical sorption phenomenon which was little affected by temperature. Loss, on the other hand, was enhanced at elevated temperatures. Vanadium accumulation was inversely proportional to salinity over a range from 38 ‰ to 19 ‰. Radioisotope loss from shrimp was unaffected by salinity ; in the case of mussels, there was a slight tendency for increased loss at low salinities. Patterns of loss as well as biological half-times varied with species. Molting was found to be particularly effective in removing incorporated vanadium from crustaceans. The casting of molts is considered to be an important link in the marine biogeochemical cycle of vanadium.

*
* *

Introduction

Vanadium enters the ocean principally through the soluabilization of airborne particulates which originate from both natural weathering processes and the combustion of fossil fuels [1, 2]. Another source, although less important, is the release of industrial and urban wastes. Despite the fact that an important enrichment of vanadium in marine waters has been well documented, very few studies have addressed the flux of this potential pollutant through marine organisms. The only data reported to date deal with the bioaccumulation of vanadium in tunicates, a group known to contain high levels of this element [3]. We report here the results of a series of radiotracer experiments undertaken to elucidate the behaviour and fate of vanadium in four marine invertebrates typically found in Mediterranean waters.

Materials and methods

The species used in the vanadium biokinetic studies were mussels *(Mytilus galloprovincialis),* worms *(Nereis diversicolor),* shrimp *(Lysmata seticaudata)* and crabs (*Carcinus maenas*). Bioaccumula-

* To be published *in extenso* elsewhere.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 277-279, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

tion experiments were performed by exposing animals to sea water contamined with trace amounts of ^{48}V ($T_{1/2}$ = 16 days) as vanadate for three weeks under different conditions. Temperature was carefully controlled and the radiotracer concentration maintained constant by frequently changing the exposure media. During the time that the labelled sea water was changed, crabs, shrimp and mussels received appropriate food to ensure good health. Periodically individuals were removed from the sea water, monitored live for their radiotracer content and replaced in the contaminated sea water. Uptake was expressed as concentration factors which are defined as cpm ^{48}V/g animal divided by cpm ^{48}V/ml sea water.

Following the uptake phase, animals were transformed to clean flowing sea water to measure the elimination of ^{48}V. The results are expressed as a percentage of the total amount of radioisotope incorporated in the animal.

In a separate series of experiments the effect of three environmental variables - temperature, salinity and vanadium concentration in sea water - on the uptake and loss of vanadium was examined in mussels and shrimp. The experimental temperatures and salinities ranged from 13° to 24° and 19 ‰ to 38 ‰ respectively. Sufficient stable vanadium as sodium metavanadate was added to sea water to give a concentration range between roughly 2 and 100 µg V/l.

Animal maintenance, experimental design and radiotracer counting techniques were similar to those which have been used in other heavy metal studies [4].

Results.

Following three weeks of ^{48}V accumulation from water of constant temperature and salinity (13° C, 38 ‰) mussels reached the highest whole body concentration factors (≃ 40) with slightly lower levels noted in the worms (CF ≃ 35) and the two crustaceans (CF ≃ 10). Vanadium, like certain other transition metals, is readily sorbed to the organisms' surface. Tissue dissection studies showed that 95 % of the ^{48}V was associated with the mussel's shell. The exoskeleton of crabs and shrimp contained roughly 90 % and 60 % of the incorporated vanadium, respectively. The degree of metal accumulation by shrimp was strongly influenced by molting. Depending upon temperature and shrimp size,these animals molted every 12 to 26 days and during the uptake experiment cast molts held from 60 to 80 % of the shrimp's ^{48}V content. Mussel byssus was also found to have a strong affinity for vanadium ; concentration factors as high as 1900 were measured in byssus after three weeks exposure to this metal.

Elevating the temperature from 13°C to either 17° or 24° C did not significantly affect the rate of ^{48}V accumulation in mussels and non-molting shrimp. Shrimp molted more frequently at the higher temperatures ; hence the net uptake vanadium in a population of these individuals was less than in the corresponding group held at lower temperatures. Redaction of salinity to 28 or 19 ‰ resulted in an increase in vanadium accumulation in both species. In general, uptake of vanadium by mussels and shrimp varied directly with the stable vanadium concentration up to 25 µg V/l ; however, from 50 to 100 µg/l a slight reduction in concentration factors was noted.

Following uptake contaminated individuals maintained in clean running sea water eliminated ^{48}V to varying degrees. The rate of ^{48}V loss in worms was best described by a single exponential function with a characteristic biological half-time of 10 days. On the other hand, crabs and mussels lost ^{48}V from at least three distinct pools. Shrimp typically displayed two well-defined loss compartments. In the case of mussels, vanadium in the slowly exchanging compartment which represented 40 % of the incorporated vanadium turned over with a half-time of 103 days. Vanadium-48 depuration was much more rapid in shrimp since frequent molting accelerated the loss of the metal.

Elimination of ^{48}V from labelled mussels and shrimp was significantly enhanced at higher temperatures. In mussels there was a tendency for increased loss at low salinities, this effect was not observed in shrimp. In addition, radiotracer experiments indicated that animals loaded with excess stable vanadium excreted the metal at rates similar to those individuals which had not been contamined with stable vanadium.

Discussion and conclusions

The results of this study indicate that vanadium entering the sea from either natural or anthropogenic sources can accumulate in a variety of marine species. In some species vanadium uptake from water

appears to be related to surface sorption processes. The lack of any observed temperature effect on the degree of metal uptake supports this contention. Reduced relative uptake at higher external vanadium concentrations suggests that either the animals are able to partially regulate their intake of this metal or that site saturation processes are involved.

Increased vanadium uptake at lower salinities might be due to a concomitant uptake of vanadium with certain major ions that flow into tissues at low salinities when the organism is under osmotic stress.

Vanadium excretion dynamics vary according to the species. Multiple compartment loss such as that displayed by crabs and mussels most likely represents vanadium turnover from distinct tissue pools of the metal within the animal. Our experimental design has not allowed assessing whether excretion of incorporated vanadium is metabolically mediated or merely a result of physical desorption processes. However, the fact that mussel and shrimp shell generally contained 60 to 95 % of the accumulated ^{48}V suggests that physical desorption processes dominate. Nevertheless, metabolic mediation in vanadium excretion can not be totally excluded since elevated temperature was observed to enhance ^{48}V elimination from mussels. Elucidation of the processes controlling vanadium loss clearly merits further study.

Clearly crustacean molting holds important implications for understanding the marine biogeochemistry of vanadium. Many crustacean such as small shrimp molt frequently throughout their lifespan. Continued release of molts with relatively high vanadium content offers a mechanism for cycling vanadium back to the water column or sediments via exoskeletal detritus and could be a rich source of vanadium to organisms which feed on biogenic detritus.

References

[1] BERTINE K.K. & E.D. GOLDBERG, 1971. — Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* **173,** 233-235.

[2] ZOLLER W.W., GORDON G.E., GLADNEY E.S. & A.G. JONES, 1973. — The source and distribution of vanadium in the atmosphere. Trace elements in the environment, *Advances in chemistry series* N° **123,** p. 31-47: American Chemical Society, Washington, D.C.

[3] RUMMEL W., BIELIG H.J., FORTH W., PFLEGER K., RÜDIGER W. & E. SEIFEN; 1966. — Absorption and accumulation of vanadium by tunicates. *Protides Biol. Fluids, Proc. Colloq,* **14,** 205-210.

[4] FOWLER S.W. & G. BENAYOUN, 1976. — Influence of environmental factors on selenium flux in two marine invertebrates. *Mar. Biol.* **37,** 59-68.

Sediments, water and food chains as sources of chlorinated hydrocarbons for benthic organisms in the Mediterranean Sea *

by

G.G. POLIKARPOV, D.L. ELDER, S.W. FOWLER, G. BENAYOUN, P. PARSI and J. P. VILLENEUVE

International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Musée Océanographique Principality of Monaco.

Abstract

The sediment dwelling polychaete worm, *Nereis diversicolor,* is able to accumulate polychlorinated biphenyls (PCB) from both sediments and sea water. Despite of significantly higher concentration factor for PCBs from water (800) that from sediment (3.5), it is concluded that sediments are the major source fo PCBs for worms under the existing concentrations of PCBs in Mediterranean water and sediments. Depuration of PCBs from worms living in an uncontaminated environment follows an exponential function. Experiments with *Mytilus galloprovincialis* showed that PCBs accumulated over a period of 97 days are readily lost when the mussels are transferred to clean sea water. The loss of PCBs from the soft tissues of these molluscs amounted to 50 % after one day, 91.3 % after one month and 99.6 % after three months. The benthic shrimp, *Lysmata seticaudata,* rapidly accumulated PCBs from both food and water. The experimental results clearly indicate that PCBs in the marine environment are readily cycled through the benthic biota.

*
* *

Introduction

Polychlorinated biphenyls in the marine environment, rapidly become associated with sediments (GOLDBERG, 1976). PCBs concentrations in water and sediments vary widely : in the Mediterranean Sea near Monaco, for example, they average 1.5. ng/1 and 0.1. ppm dry weight, respectively (ELDER *et al* , 1976). However, sediments from areas where large scale contamination has occured may contain PCBs as high as several parts per million (YOUNG *et al*, 1977).

In the present study we have examined : the long-term accumulation and loss of PCBs by the polychaetes *Nereis diversicolor* exposed to three different concentrations of the pollutant in sediments ; the degree of uptake of PCBs from water ; and the rates of PCB loss by the worms in non-spiked sediments. Experiments were also designed to measure the rates of PCB depuration by mussels *Mytilus galloprovincialis* under natural and laboratory conditions, and to define the relative importance of water and food in the accumulation of PCBs by the benthic shrimp, *Lysmata seticaudata.*

Materials and methods

Spiked and natural unspiked sediments were poured into large plastic basins which were placed in a trough of running sea water. Following a two-day equilibration period approximately 750 polychaete

* To be published *in extenso* elsewhere

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 281-284, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Materials and methods

Spiked and natural unspiked sediments were poured into large plastic basins which were placed in a trough of running sea water. Following a two-day equilibration period approximately 750 polychaete worms were added to each basin. Periodically, throughout the uptake phase, 18 worms were carefully removed from the sediments with small probes and prepared for the analyses of tissue-accumulated PCBs. After the last group of worms was sampled during the uptake phase, the remaining individuals (approximately half the original number) were rinsed and transferred to an aliquot of the fresh unspiked sediment to study the rate of loss of PCBs in worms. To measure PCB uptake from water, approximately 300 worms were acclimated in running sea water for a period of 24 hours and then transferred to contaminated sea water (PCB = 0.57 ppb). To separate worms and avoid excess mucus secretion and « knotting », during uptake, the worms were maintained in a large crystalizing dish containing a layer of fine-glass beads.

Mussels were contaminated with PCBs in a similar system. After 97 days of accumulation the mussels were divided into two equal groups ; one was maintained in the laboratory running sea water system and the other was transferred to an offshore buoy to compare PCB loss-rates under laboratory and natural conditions. In the final experiment one group of shrimp were fed mussels which had accumulated PCBs from spiked sea water. To serve as a control a second group of shrimp were fed unspiked mussels. Twenty-five shrimp were held individually in 600 ml beakers covered with a piece of zooplankton net and immersed in running sea water. Every day each shrimp received one half of a spiked mussel. At prescribed intervals, three shrimp were sampled and held without food for 12 hours in order to void their gut contents. Following this procedure they were dissected into exoskeleton, muscles and visceral mass. Molts were periodically removed for analyses whenever they were found. To follow the direct uptake from water another 25 shrimp accumulated PCBs from spiked running sea water (as in experiments with worms and mussels). Each day the tubes containing individual shrimp were rinsed and transferred to a plastic basin of clean sea water in which the shrimp were fed one half a mussel during a three hour period. The methods were identical to those given above for the feeding experiments. Animal tissue and water samples were analyzed by procedures which have been reported previously (ELDER, *et al.* 1976 ; ELDER *et al.*, 1979).

Results and discussion

Worms

After a period of approximately two months the uptake of PCBs by worms appeared to have reached a steady state. Concentration factors (ppm PCB wet weight in worms divided by ppm PCB wet weight of sediments) were computed and similar values (CF = 3 to 4) were found for each treatment. After 90 days all worms in the sediment containing 80 ppm PCB had been depleted, as a result of the toxic action of these substances *, hence depuration was followed only in individuals which had been exposed to the two lower levels (0.65 and 9.3 ppm PCB). Following uptake, worms lost PCBs during the first two months at a rate which closely approximated a single exponential.

PCB accumulation from water appeared to be a much more rapid process that uptake from sediments. An apparent steady state was reached after two weeks at which time concentration factors in the worms were roughly 800. PCB concentration factors in mucus secreted by the worms were of the same order of magnitude as values computed for the animals themselves.

The results indicate that both sediment and water can serve as a source of PCBs to benthic infauna such as worms. The unspiked Monaco coastal sediments contain approximately 0.05 ppm PCB (wet weight basis). Using our experimentally determined concentration factors, worms would accumulate about 0.175 ppm PCB directly from the sediments. PCB levels in Monaco waters overlying these sediments are typically about 1.5 ng/l (ELDER *et al*, 1976). Analogously 0.0012 ppm PCB would be expected to be accumulated by worms in contact with these waters. Considering only these two sources of

* Toxic effects of different PCBs concentrations in sediments upon worms are under our special investigation.

PCBs, roughly 99 % of the total uptake would derive from the sediments. Sediments as the major vector does not appear to be the case for certain heavy metals and radionuclides in aquatic worms and other infauna (MARCIULIONENE & POLIKARPOV, 1969 ; BEASLEY & FOWLER, 1976) ; water has been shown to be the predominant uptake route for these pollutants. This comparison suggests a relatively high bioavailability for sediment-bound organic pollutants such as PCBs vis-a-vis certain heavy metals and radionuclides. On the basis of the PCB distribution coefficient (2×10^{-5}) between suspended sediments and sea water (HARVEY & STEINHAUER, 1976), by similar reasoning one can deduce a concentration of 0.0004 ppm PCB (wet weight) accumulated by worms in contact with interstitial waters. This is only 0.2 % of the total 0.21 ppm wet weight PCB measured in the worms at equilibrium with PCBs in these sediments ; hence, the PCB contribution from pore waters is probably minimal.

We conclude that where only sediments and water are concerned, uptake from contaminated sediments appears to be the principal route by which PCBs accumulate in benthic worms and perhaps in other infaunal species.

Mussels

Using the typical filter-feeding mussel *Mytilus galloprovincialis*, the influence of natural off-shore or laboratory (running sea water system) conditions on the PCBs loss from their tissues was studied. Before beginning the depuration phase, mussels had reached 160 ± 67 ppm PCB following a long-term accumulation from running sea water. During depuration the ratio of PCB in laboratory mussels to those maintained *in situ* increased from 1.0 at the start to 10 at 71 days, indicating a much more rapid loss of PCBs from mussels maintained under natural conditions. However the significance of this difference in rate is questionable since the PCB concentrations in off-shore and laboratory sea water varied by one order of magnitude. Additional experiments have been initiated in order to discern if the difference is due to varying-PCB concentration in the water or is a result of enhanced metabolism in the group living under optimal conditions.

Shrimp

Experiments with a benthic shrimp, *Lysmata seticaudata*, were designed to examine the question of the relative availability of PCBs from food and from water. Preliminary results show that the shrimp were able to accumulate PCBs from both food and water. When the sole source of PCB was water, PCB concentration was higher in the exoskeleton than in muscles, suggesting a sorption phenomenon. With both sources of uptake, PCB concentrations in viscera were higher than in either muscle or exoskeleton. It appeared that during the water uptake experiments, shrimp ingested some small organisms or organic particles which had accumulated PCBs from surrounding spiked water. Our current experiments are aimed at eliminating the vector of ingested particulates during exposure to PCBs in sea water.

In summary, we conclude that benthic organisms can remobilize the PCBs associated with sediments and participate in further cycling these compounds through lower trophic levels in the marine benthic community.

References

GOLBERG, E.D. — Halogenated hydrocarbons. 1976. — In : *The Health of the Oceans,* Chapt. 3, pp. 47-77. Paris : UNESCO press.

ELDER, D.L., J.P. VILLENEUVE, P. PARSI & G.R. HARVEY, 1976. — Polychlorinated biphenyls in sea water, sediment and over ocean air of the Mediterranean. In : *Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, 1976 Report,* pp. 136-151, VIENNA, IAEA.

YOUNG, D.R., D. Mc DERMOTT-EHRLICH & T.C. HEESEN, 1977. — Sediments as sources of DDT and PCB. *Mar. Pollut. Bull.,* **8,** 254-257.

ELDER, D.L., S.W. FOWLER & G.G. POLIKARPOV (1979). — Remobilization of sediment-associated PCBs by the worm *Nereis diversicolor. Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **21,** (4) (in press).

MARCIULIONIENE, D.P. & G.G. POLIKARPOV, 1969. — Uptake pathways of radionuclides into fresh water molluscs and insect larvae. *Radiobiologiya,* **9,** 286-289.

BEASLEY, T.M. & S.W. FOWLER, 1976. — Plutonium and americium : uptake from contaminated sediments by the polychaete *Nereis diversicolor*. *Mar. Biol.* **38**, 95-100.

HARVEY, G.R. & W.G. STEINHAUER, 1976. — Biogeochemistry of PCB and DDT in the North Atlantic. In : *Environmental Biogeochemistry,* Vol. **1**, Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur and Selenium Cycles, pp. 203-221. Ed. by J.O. Nriagu, Ann Arbor, Mich. Ann Arbor Sciences.

* Arsenic flux through mussels and shrimp

by

M.Y. ÜNLÜ ** and S.W. FOWLER
International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Musée Océanographique Principality of Monaco.

Abstract

Arsenic-74 was used to study various aspects of bioaccumulation and loss of arsenic in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) and benthic shrimp (*Lysmata seticaudata)*. Over a concentration range from 2 to 100µ g As/1 uptake increased as the arsenic concentration in water increased, however, the response was not proportional. Arsenic uptake was inversely related to salinity in both species. Animal size and temperature also affected the arsenic accumulation pattern to some degree. In the case of mussels most of the arsenic accumulated was located in the soft parts. The fraction of total arsenic accumulated in shrimp exoskeleton and muscle was roughly the same (~30-50 %).

Introduction

Despite low ambient concentrations of arsenic in sea water (< 1 to 3 ppb) [1, 2], marine organisms accumulate this metaloid to high levels, sometimes exceeding 100 ppb dry weight as in the case of decapod crustaceans [3, 4]. Although ample information now exists describing ambient arsenic levels in a variety of aquatic species, little is known about the rates of arsenic accumulation and loss in these organisms or the parameters that affect these processes.

Radiotracer experiments using ^{74}As were designed to assess the action of temperature, salinity, arsenic concentration and animal size on arsenic bioaccumulation and excretion kinetics in Mediterranean mussels and shrimp.

Materials and methods

Mussels and shrimp were collected along the Monaco coast. Arsenic-74 (half life 17.7 days) as sodium arsenate was used as a tracer in all experiments.

All bioaccumulation experiments involved exposing the animals to sea water tagged with ^{74}As and maintained under the desired conditions for periods of time ranging from 6 to 20 days. Both low (12-13 °C) and high (20-21 °C) temperatures were employed. The action of salinity was examined over a range between 16 and 38 °/₀₀. In other cases from 2 to 100µ g As/1 were added to the basins to test the effect of stable arsenic concentration of the uptake response. Different-sized individuals (shrimp, 0.3 to 2.5 g wet ; mussels, 1.8. to 7.3 g wet) were also exposed to ^{74}As to study what effect size and/or age might have on the animal's ability to accumulate arsenic.

---

* To be published *in extenso* elsewhere.

** Cekmece Nuclear Research Center, P.O. Box 1, Airport, Istanbul, Turkey.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 285-287, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Following many of the bioaccumulation experiments the subsequent loss of arsenic was measured. Arsenic efflux experiments were performed in both the laboratory and *in situ*. In some experiments with shrimp, loss was measured following the ingestion of food contaminated with ^{74}As. In the laboratory the effect of temperature and salinity on loss was examined by transferring radio-labelled animals to clean sea water at the appropriate temperature or salinity. Depuration from individuals displaying different whole body levels of stable arsenic was followed to see if arsenic loading under natural conditions could alter arsenic flux rates. Concurrent depuration experiments with labelled mussels maintained in buoyed cages located offshore allowed assessing the reliability of laboratory experiments designed to simulate natural conditions.

Animals were monitored for ^{74}As by whole body gamma counting techniques. The general experimental procedures, i.e. design, radio-analytical techniques and data presentation were similar to those which have been employed in previous heavy metal biokinetic studies. [5, 6].

Results

In general, more arsenic is taken up as the concentration in the water increases but the response is not proportional. At higher external concentrations, there is a reduction in the amount of arsenic accumulated by mussels and shrimp possibly due to some site-saturation process. On the other hand, mussels exposed to increased arsenic concentrations in both phytoplankton and water showed a proportional response in arsenic uptake over the entire range or arsenic concentrations tested.

There was a tendency for smaller mussels to reach higher concentration factors (CF = 14 in soft parts) than larger individuals (CF = 8 in soft parts). This trend was more evident in shell than in soft parts. Conversely, more arsenic was accumumated in some tissues of larger shrimp than in similar tissues of smaller animals. This trend was particularly evident in muscle.

Arsenic uptake by mussels maintained in 38 and 31 ‰ sea water was approximately the same ; however, at 31, 25 and 19 ‰ higher uptake was noted at the lower salinities. In the case of shrimp, the variation in ^{74}As levels in individuals at any one salinity was large because of random molting. Nevertheless, shrimp maintained at 16 ‰ accumulated significantly more ^{74}As than those individuals exposed in 38 ‰ water. The rate of arsenic accumulation from water in mussels clearly increased with temperature. After 20 days, mussels at 21 ° C accumulated approximately 38 % more ^{74}As (CF = 12.1) than those at 12 ° C (CF = 8.8). Shrimp lost on average 61 ± 10 % of their incorporated ^{74}As at each molt and shrimp molted twice as often at 20 ° C as at 13 °C.

Stable arsenic levels in the mussel affected, to some extent, the total amount of arsenic lost from the organism. Arsenic-74 lost from two groups of mussels previously contaminated in media containing 50 and 100 µg/As/l was not significantly different, however, loss from both these contaminated groups was significantly different from that of mussels previously maintained in untreated sea water. Nevertheless, the difference in total amount lost after 15 days was only 7 %. Arsenic-74 loss from both shrimp and mussels was not significantly affected by salinity. Temperature clearly enhanced arsenic elimination rates in mussels during the first three weeks. After this time loss at both temperatures (13 ° and 20 ° C) slowed considerably and continued at similar rates. Radio-arsenic was eliminated from shrimp relatively rapidly with greater loss evident at 20 ° C. At this temperature the fraction of total ^{74}As lost with the first molt ranged from 28 to 53 %. On the other hand, when shrimp accumulated arsenic through the food chain, very little ^{74}As was eliminated over a comparable period of time.

Arsenic efflux in mussels and shrimp maintained in situ was treated as the sum of two exponential processes. The major pool of arsenic turned over relatively rapidly with a biological half-time of about 3 days. The biological half-times for loss from the slow compartment in mussel and shrimp were 32 and 26 days, respectively. The group of mussels maintained *in situ* eliminated ^{74}As at a faster rate than a comparable group held in the laboratory.

Mussels from several experiments were subsequently dissected into shell and soft parts to determine the fraction of arsenic incorporated in these tissues. In both bioaccumulation and elimination experiments, the ^{74}As tissue distribution remained relatively constant. Soft parts contained roughly 80 % of the body burden, with the remainder divided equally between shell and the pallial fluid. Tissue distribution was also measured in the major tissues of the shrimp (exoskeleton, muscle, viscera and haemolymph). Roughly 30-51 % was found in both muscle and exoskeleton, whether the isotope was accumulated from water or from food.

In food chain experiments shrimp displayed an assimilation coefficient of roughly 88 % for arsenic ingested with food. Arsenic was eliminated from this pool in predominantly a soluble form ($T_{b1/2}$ = 14 days) since fecal excretion never accounted for more than 4 % of the total amount lost following a single ingestion of labelled food.

Discussion and conclusions

Bioaccumulation of arsenic (as arsenate) from water by mussels and shrimp is a relatively slow process. Arsenic concentration factors in whole mussel and shrimp are much lower than those computed on the basis of stable arsenic concentration data. This suggests that food probably plays a major role in arsenic uptake in these organisms in the natural environment. The data indicate that over a concentration range of 2-100 µg As/1, arsenic uptake is not proportional to the metal concentration in the sea water. The reduction in uptake at higher external arsenic levels suggests either the ability of mussels and shrimp to regulate arsenic intake or the occurence of some physicochemical site-saturation process. The finding of higher arsenic uptake in the soft parts of smaller mussels may be the result of metabolic control, or could simply be due to increased surface area for adsorption in the tissues of smaller individuals. Enhanced arsenic uptake in the muscle of larger shrimp clearly bears further study using both a wider range of animal size and different routes of arsenic incorporation. Increased arsenic uptake by mussels at higher temperatures is similar to that which has been reported for selenium and mercury [5, 6]. Greater arsenic uptake at lower salinities in both species possibly is the result of ionic regulatory mechanisms wherein arsenic flows into tissues along with major ions which are important in physiological regulation processes.

Arsenic loss patterns in mussels and shrimp suggested the presence of two different pools. After depletion of the first pool in which arsenic flux was dependent upon temperature, loss from the second pool proceeded independently of temperature. This may be explained by a conversion of inorganic arsenic to another chemical form, the turnover of which is temperature independent. A slight increase in arsenic retention at lower salinities by the mussel may be linked to the tissue retention of major ions in response to osmotic stress caused by a lowering of salinity. The rapid loss of arsenic from mussels in the field is most likely due to increased metabolism and continual byssal thread secretion in actively growing individuals living under optimal conditions.

References

[1] JOHNSON, D.L. & M.E.O. PILSON , 1972. — Arsenate in the western North Atlantic and adjacent regions. *J. Mar. Res.* **30,** 140-149.

[2] ROMANOV, A.S., A.I. RYABININ, E.A. LAZAREVA & L.B. ZHIDKOVA, 1977. — Copper, arsenic and mercury in Aegean sea waters (1974-1975). — *Oceanol,* **17,** 160-162.

[3] BOHN, A. 1975. — Arsenic in marine organisms from west Greenland. *J. mar. biol. Ass. U.K.,* **57,** 675-714.

[4] KENNEDY, V.S. 1966. — Arsenic concentration in some coexisting marine organisms from Newfoundland and Labrador. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **33,** 1388-1393.

[5] FOWLER, S.W. & G. BENAYOUN, 1976. — Influence of environmental factors on selenium flux in two marine invertebrates. *Mar. Biol.* **37,** 59-68.

[6] FOWLER, S.W., M. HEYRAUD & J. LA ROSA 1978. — Factors affecting methyl and inorganic mercury dynamics in mussels and shrimp. *Mar. Biol.* **46,** 267-276.

The role of zooplankton fecal pellets in transporting PCBs from the upper mixed layer to the benthos

by

S.W. FOWLER, L.F. SMALL, D.L. ELDER, Y. ÜNLÜ and J. LA ROSA

International Laboratory of Marine Radioactivity, Musée Océanographique
Principality of Monaco

Abstract

Field and laboratory studies are under way to assess zooplankton fecal pellet production as a mechanism for the vertical transport of surface-introduced polychlorinated biphenyls. Natural fecal pellets produced by freshly collected copepods were found to have PCB concentrations of 1300 ppb dry weight. Particle collectors moored at 100 m depths were used to trap particulates which contained a large percentage of fecal matter. This material has also been analyzed for PCBs and found to contain relatively high levels, ranging rate from 200 to 710 ppb dry weight. Mass flux estimates for PCBs and sinking rate measurements of copepod fecal pellets support the contention that zooplankton fecal pellets play a major role in the downward vertical transport and biogeochemical cycling of PCBs in the Mediterranean Sea.

Introduction

Information is now accruing on input as well as existing levels of contaminants such as heavy metals and chlorinated hydrocarbons in the Mediterranean Sea. Data such as these are instrumental in constructing dynamic models that will help explain pollutant cycling in marine waters. However, to complete the biogeochemical cycle, information is required on the flux of these substances via vertical transport of contaminated particulates from the upper layers to the deep seabed. Particulate products of pelagic biota have long been implicated in effecting the transport of pollutants and recent evidence suggests that large, fast sinking particles such as zooplankton fecal pellets may be the most important single vector in transporting organics and associated pollutants from the surface layers to depth (McCAVE, 1976 ; BISHOP *et al.*, 1977 ; ELDER & FOWLER, 1977 ; KNAUER *et al.*, *in press*). We have begun to examine the importance of biogenic particulates in the overall transport of pollutants in th Ligurian Sea.

Freshly produced, natural copepod fecal pellets are collected and analyzed for polychlorinated biphenyls. Sinking rates and disintegration times are also determined on an array of pellets from different copepod species. *In situ* particulate flux rates are measured by means of particle collectors moored at depth offshore of Monaco. Material trapped in these collectors is also analyzed for PCBs and these values are compared with levels in freshly produced pellets to assess rates of PCB remineralization from sinking biogenic debris.

Materials and Methods

Copepods are collected by making short, horizontal net hauls at selected depths off Monaco. The

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 289-291, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

plankton are carefully poured into basins of clean sea water and selectively sieved to eliminate both large and small debris. By selecting the proper mesh size sieve, a collection of nearly pure copepods can be obtained from the gross plankton sample. The cleaned copepods are then resuspended in filtered sea water contained in a large fecal pellet collection apparatus which is a modified version of that described by LA ROSA (1976). In brief, the apparatus consists of two contiguous chambers, each separated by a fine mesh nylon netting. The copepods which are placed in the upper chamber defecate and the fecal pellets pass through the netting and collect in a trap in the bottom of the lower chamber. The net mesh is of a size that does not allow passage of the copepods ; thus, a clean separation of copepods and their fecal pellets can be achieved after several hours. The fecal pellet sample is removed from the funnel tip of the lower chamber, examined under the microscope for nonfecal debris and prepared for sinking rate measurements or chemical analyses.

Sinking particulates are collected *in situ* with particle collectors moored approximately 2 km offshore in the same area where the copepods are sampled. The collectors consist of a large fibre-glass cone (27 cm dia.) connected at the apex to a 1.5 meter tube. At the end of the tube is a valve assembly into which is fitted a glass bottle. The valve allows closing off the sedimented sample when water is drained during retrieval operations.

The collector is routinely set at 100 m depth in a water column approximately 200-250 meters deep. The mooring consists of a small anchor, a series of subsurface buoys fixed to a 10 mm nylon cord, and a surface marker buoy. The collector is maintained in a vertical position, independent of the nylon cord, by a collar buoy attached around the cone and two 1 kg weights fastened to the bottom of the tube. The mooring line is checked by divers to ensure that it is vertical. Dye studies indicate generally that currents are negligible in the vicinity where the collectors are deployed.

Collectors were set in June, July, August and October 1978 for periods of time ranging from 8 to 20 days. Following recovery, the bottles containing trapped particles were kept at 0° C and immediately returned to the laboratory. The total sample was weighed and a qualitative assessment of the particle composition was made by examination under a light microscope. In some samples, fecal material was removed for sinking rate experiments.

Aliquots of both copepod fecal pellets and particle collector samples are freeze-dried and subsequently analyzed for PCB residues by gas chromatography (ELDER & FOWLER, 1977).

Sinking rate experiments were performed in a large glass cylinder (14 cm diameter, 75 cm in height) housed in a controlled temperature room ($\simeq$ 14° C). Filtered sea water at the same temperature was slowly poured into the cylinder and allowed to stabilize for at least 1 hour. Fecal pellets were isolated with a Pasteur pipette, measured (lenght and width) with an ocular micrometer in a binocular microscope and then gently released just below the water line.The descent was timed with an electronic clock for each 5 cm depth increment marked on the cylinder. Besides measuring the descent of fresh fecal pellets, some pellets were aged for varying lengths of time before their sinking rates were determined.

Results and Discussion

Particle collector samples were composed almost entirely of intact fecal pellets and grey-green, amorphous organic matter which closely resembled the contents of fecal pellets. The latter material was categorized as fecal material. In some collections, principally in June, intact copepod molts were also present.

Two distinct types of fecal pellets were evident : small ovoid and cylindrical copepod pellets and longer, more fragile, cylindrical pellets presumably from larger zooplankton such as euphausiids or salps. Intact fecal pellets, sorted from a known volume of the sample, were found to comprise approximately 10 % of the total dry particulates trapped. Dry weight of the total particulate sample averaged about 30 % of the wet weight.

Total mass flux estimates at 100 m, computed for the settings during June, July, August and October were 0.77, 0.64, 0.40 and 0.77 g dry $m^{-2}d^{-1}$, respectively. The decrease in particulate flux during the summer months correlates well with the decrease in phytoplankton biomass and organic aggregates that is known to occur in this region (KANE, 1967). PCB concentrations of 650, 300, 710 and 200 ppb dry (DP-5) were measured in the June, July, August and October samples, respectively. Using these concentrations and the mass flux values above it is possible to calculate that PCB deposition rates range from 56 to

183 μg PCB m^{-2} yr^{-1}. Independent estimates of PCB deposition rates calculated from PCB levels measured in Ligurian Sea sediments range from 80 to 125 μg m^{-2} yr^{-1}. (ELDER & HARVEY, *in prep*). Those estimates agree very closely with ours which we obtained by measurements of PCB in sedimenting particulates.

The laboratory fecal pellet separation system collected up to 15 mg of dry copepod pellets within 3 to 4 hours. Freshly released copepod fecal pellets typically contained about 1300 μg PCB Kg^{-1} dry. These levels were a factor of 10 higher than PCB concentrations (180 ppb dry) in the copepods that produced the pellets. The general similarity between PCB concentration in copepod pellets and the trapped material was not unexpected in that fecal pellets and fecal material comprised the bulk of the particulates collected at depth. It is noteworthy that in all cases particulates collected at 100 m contained somewhat less PCBs than is present in fecal pellets released from surface-dwelling copepods. This suggests a partial release of PCBs from fecal matter as it sinks.

Laboratory experiments showed that the sinking rate of copepod pellets increased with pellet volume. The sinking rate was not a function of pellet age (up to 33 days), however, the degree of pellet compaction and quality of the material contained in the pellet were two factors which significantly affected its rate of descent. Natural pellets from small copepods such as *Clausocalanus arcuicornis* and *Acartia clausi* sank at rates between roughly 20 and 120 m d^{-1}, whereas rates for pellets from a larger species, *Anomalocera patersoni,* were somewhat faster, viz. 40-260 m d^{-1}. In general copepod pellet sinking rates were much lower than those reported for euphausiids (150-850 m d^{-1}) collected from the same area (FOWLER & SMALL, 1972).

Conclusions

The presence of relatively high levels of PCBs in both freshly produced copepod fecal pellets and sinking fecal matter collected *in situ* indicate that zooplankton defecation contributes significantly to the downward vertical transport of these compounds.Measured fecal pellet sinking rates suggest that copepod pellets have the potential to reach the bottom in areas of shallow depth such as most coastal regions. However, in deep waters it is probable that only the rapidly sinking, large pellets from bigger forms (*e.g.* large copepods and euphausiids) will prove to be the principal particulate conveyor of pollutants to depth. In this case smaller pellets would play an important role in the cycling of these compounds in the upper water layers. The fact that fecal pellets collected in traps at 2000 m (WIEBE *et al.*, 1976) correspond in size to those of the large copepod. *A. patersoni,* used in our study lends support to this contention. Further analyses of particle trap samples from several depths in the Mediterranean will be instrumental in testing this hypothesis.

References

BISHOP, J.K., EDMOND, J.M., KETTEN, D.R., BACON, M.P. & W.B. SILKER, 1977. — The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **24,** 511-548.

ELDER, D.L. & S.W. FOWLER, 1977. — Polychlorinated biphenyls : Penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. *Science,* **197,** 459-461.

FOWLER, S.W. & L.F. SMALL, 1972. — Sinking rates of euphausiid fecal pellets. *Limmol. Oceanogr.,* **17,** 293-296.

KANE, J.E. 1967. — Organic aggregates in surface waters of the Ligurian Sea. *Limnol. Oceanogr.,* **12,** 287-294.

KNAUER, G.A., MARTIN, J.H. & K.W. BRULAND. — Fluxes and rates of change of particulate carbon, nitrogen and phosphorus between 0 and 1000 m in the northeast Pacific. *Deep-Sea Res. (in press).*

LA ROSA, J. 1976. — A simple system for recovering zooplanktonic faecal pellets in quantity. *Deep-Sea Res.* **23,** 995-997.

Mc CAVE, I.N. 1975. — Vertical flux of particles in the ocean. *Deep-Sea Res.* **22,** 491-502.

WIEBE, P.H., BOYD, S.H. & C. WINGET, 1976. — Particulate matter sinking to the deep sea floor at 2000 m in the Tongue of the Ocean, Bahamas, with a description of a new sedimentation trap. *J. Mar. Res.* **34,** 341-354.

Absorption du cadmium par un Dinoflagellé marin libre : *Prorocentrum micans* E.*

par

Paul PRÉVOT

Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer (France)

Le cadmium, élément toxique connu et entre autre identifié comme le responsable de la maladie dite « Itai-Itai » découverte au Japon, se trouve répandu sous forme soluble en milieu marin. Sa concentration y varie de quelques dixièmes de µg/l à plus de 10 µg/l suivant les lieux et les dates de prélèvement.

Dans l'eau de mer le cadmium en solution forme un équilibre entre les formes $CdCl_3$, $CdCl_2$, $CdCl^+$ et Cd^{++} (HAHNE et KROONJE, 1973).

Nous avons étudié son absorption par un Dinoflagellé marin libre : *Prorocentrum micans* E. qui s'est avéré particulièrement sensible au cadmium.

On observe en effet une baisse de la courbe de croissance des populations en culture dès la concentration de 5 µg/l (PREVOT, 1978, PREVOT & SOYER, 1978).

Ce Dinoflagellé est entouré d'une thèque, de nature pecto-cellulosique, épaisse qui peut jouer un rôle dans l'absorption du cadmium.

Matériel et méthodes

Les cellules de *Prorocentrum micans* sont cultivées de façon axénique et stérile dans un milieu Erdschreiber en chambre thermostatée à 18 °C et sous un éclairage constant de 1200 lux. Les cultures se font dans les Erlenmeyers de 1 litre en verre pyrex contenant 500 ml de milieu. Pour éviter toute contamination, la verrerie est préalablement lavée à l'acide nitrique et à l'eau bidistillée. L'infestation par le cadmium a été faite lorsque les cultures avaient atteint le niveau maximum de la phase exponentielle.

Le cadmium stable a été ajouté sous forme de chlorure ($CdCl_2,H_2O$). Pour les mesures en scintillation liquide nous avons utilisé un mélange de l'isotope radioactif ^{109}Cd et de l'isotope stable ^{112}Cd de façon à obtenir une concentration de 20 µg/l de cadmium et une radioactivité de 10 µCi/l.

Nous avons comparé l'absorption, par les cellules, d'une solution contenant du cadmium libre avec celle d'une solution contenant du cadmium à même concentration et chélaté par un agent complexant de faible poids moléculaire : l'éthylène - diamine - tetra - acétique - acide (EDTA) en solution 10 mM.

La filtration des cultures pour séparer les cellules du milieu a été faite sur des filtres nuclépores de 3µ. Un essai préalable sur filtres en fibres de verre nous a montré que ceux-ci relarguent du cadmium sous l'action de l'acide nitrique à chaud et devaient être évités pour les dosages du cadmium.

---

* Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat CNEXO 77/1743.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 293-296, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

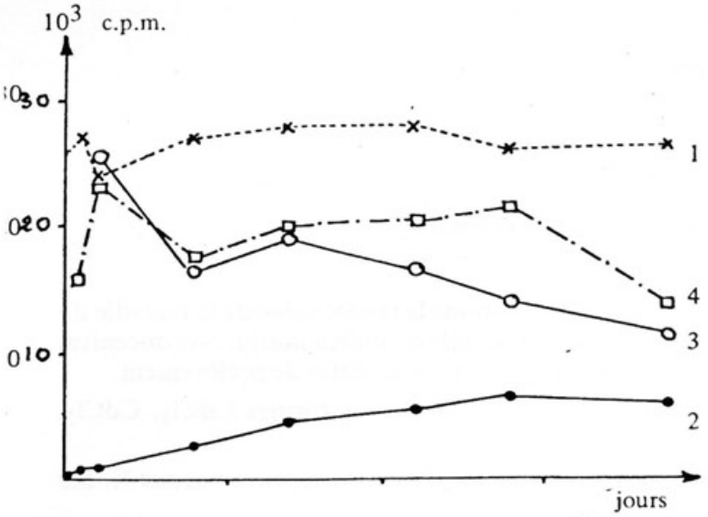


Fig. 1 – Courbes indiquant la teneur en cadmium en fonction du temps (c.p.m. proportionnels à la quantité de cadmium). 1 - Dans les filtrats d'une solution témoin à 20 µg/l de Cd et 10 µCi/l ne contenant pas de cellules. 2 - Dans les cellules retenues par un filtre nuclépore de 3 u (culture avec cadmium : 20 µg/l, 10 µCi/l). 3 - Dans le filtrat obtenu à partir de la même culture. 4 - Dans les cellules retenues par filtre nuclépore de 3 µ (culture avec cadmium 20 µg/l, 10 µCi/l + EDTA).

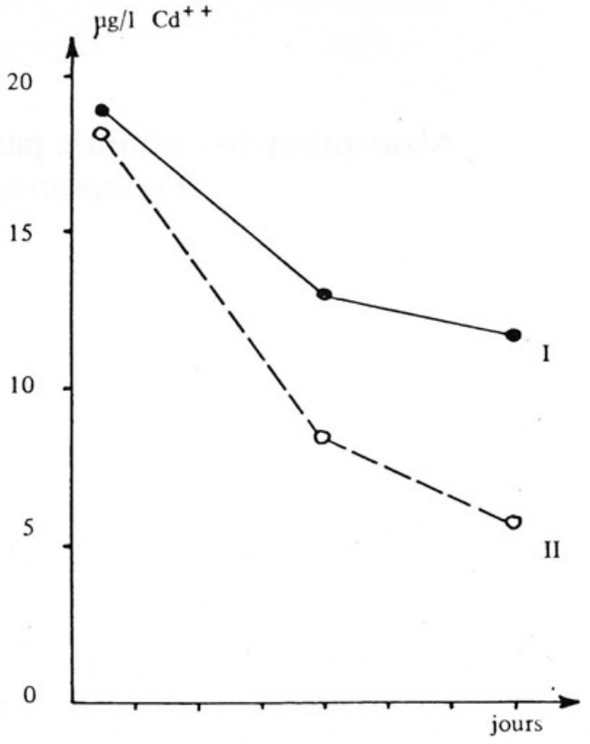


Fig. 2 – Variation de la teneur en cadmium (mesures en polarographie) dans les filtrats d'une culture à 20 µg/l de cadmium (I) et d'une culture à 20 µg/l + EDTA (II).

	Cadmium en µg/l restant dans la solution filtrée		Cadmium en µg/l remis en solution par la cysteine	
	I 20 µg/l Cd	II 20 µg/l Cd + EDTA	I	II
t_0 avant infestation	< 1	< 1		
$t_1 = t_0 + 6$ h	18,9	18		
$t_2 = t_0 + 4$ j	13	8,5	4	2,8
$t_3 = t_0 + 7$ j	11,7	5,8	1,9	< 1

Fig. 3

Les cellules retenues par les filtres ont été remises en suspension dans une solution d'eau de mer - cystéine de concentration 2.10^{-3} M, puis refiltrées. Le filtrat a ensuite été dosé pour préciser la quantité de cadmium absorbé par la surface des cellules et remis en suspension sous l'action de la cystéine.

Les dosages du cadmium radioactif (^{109}Cd, émission γ) ont été effectués en scintillation liquide sur un compteur Packard au laboratoire de Physiologie Végétale de l'Université de Perpignan.

Les dosages du cadmium stable (^{112}Cd) ont été effectués par polarographie impulsionnelle à redissolution anodique sur un ensemble PRG5 Tacussel au Laboratoire de Géologie de l'Université de Perpignan.

Résultats

Les figures 2 et 3 nous montrent les résultats obtenus à l'aide des dosages par polarographie. Sur le tableau de la figure 3, nous voyons que la quantité de cadmium absorbée par les cellules augmente au cours du temps et qu'elle est beaucoup plus importante dans le cas du cadmium complexé par l'EDTA.

Le rinçage des cellules avec une solution de cystéine montre une remise en solution du cadmium qui diminue avec le temps. La quantité de cadmium absorbée remise en solution peut être plus importante que celle réellement absorbée par les cellule (4 μg/l sur les 7 μg/l retenus par les cellules pour la culture I au temps t_2).

Les dosages en scintillation liquide du ^{109}Cd montrent aussi une accumulation du cadmium par les cellules de *Prorocentrum micans* (voir figure 1). La teneur en cadmium du témoin milieu de culture sans cellules, reste constante (courbe 1). On observe une augmentation de la teneur en cadmium des cellules (courbe 2) jointe à une diminution de celle du substrat (courbe 3). Avec l'EDTA (courbe 4), la teneur en cadmium des cellules est plus forte et l'absorption plus rapide.

Discussion et conclusion

Les dosages effectués en polarographie comme en scintillation liquide montrent une accumulation intracellulaire du cadmium. Le facteur de concentration (rapporté au poids sec des cellules et déterminé à partir des dosages en scintillation) est de 3 500 après 15 jours de culture pour le cadmium en solution ionique et de 13 000 après un jour pour le cadmium chélaté par de l'EDTA. Les mesures en polarographie confirment une absorption du cadmium plus forte et plus rapide quand il est chélaté.

C'est ce qui avait été observé par GEORGE & COOMBS (1977) sur *Mytilus edulis*. Ces auteurs avaient proposé un schéma de l'absorption du cadmium supposant un passage plus rapide à travers la membrane cellulaire pour le cadmium complexé par l'EDTA. Nous pouvons également le retenir pour *Prorocentrum micans*, ce qui irait à l'encontre des observations de COSSA (1976) sur *Phaeodactylum tricornutum* ; celui-ci avait noté une accumulation extrêmement faible par les cellules de cadmium chélaté par l'EDTA.

Nous avons cherché à localiser le cadmium dans les cellules. Les études faites en microanalyse par dispersion d'énergie et par dispersion de longueur d'onde ne nous ont apporté aucun résultat positif à ce jour. Le cadmium ayant pénétré dans la cellule ne doit donc probablement pas se trouver localisé mais plutôt dispersé et fixé à des protéines de faible poids moléculaire (SHAIKH & LUCIS, 1971 ; OUSTRIN, 1975 ; MITRA *et coll.* 1975).

Références bibliographiques

D. COSSA. — Sorption du cadmium par une population de la diatomée *Phaeodactylum tricornutum* en culture. *Marine Biology,* **34,** 1976, p. 163-167.

S.G. GEORGE & T.L. COOMBS. — The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by *Mytilus edulis. Marine Biology,* **39,** 1977, p. 261-268.

H.C.H. HAHNE & W. KROONJE. — Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal polluants : mercury (II), cadmium (II), zinc (II) and lead (II), *Journal of environmental quality,* **2,** 1973, p. 444-450.

R.S. MITRA, R.H. GRAY, B. CHIN & I.A. BERNSTEIN. — Molecular mechanisms of accomodation in *Escherichia coli* to toxic levels of Cd^{++}. *Journal of Bacteriology,* **121,** (3), 1975, p. 1180-1188.

J. OUSTRIN. — Impact du cadmium au niveau des phospholipides des macrophages. *Recherche scientifique et technique sur l'environnement : contamination des chaines biologiques.* Toulouse, 16-19 septembre 1975, p. 125.

P. PREVOT. — Sensibilité au cadmium d'un Dinoflagellé marin libre : *Prorocentrum micans* E. XXVIe Congrès de la C.I.E.S.M., 1978.

P. PREVOT & M.O. SOYER. — Action du cadmium sur un Dinoflagellé marin libre : *Prorocentrum micans* E. : croissance, absorption du cadmium et modifications cellulaires. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* Paris, 1978, *sous presse.*

Z.A. SHAIKH & O.J. LUCIS. — Isolation of cadmium binding proteins. *Experentia,* **27,** 1971, p. 1024-1025.

Accumulation of Manganese in *Donax trunculus* L. (Bivalvia)

by

Enzo ORLANDO and Marina MAURI

Istituto di Zoologia, Università di Modena (Italia)

Summary

The levels of manganese in *Donax* collected in two localities of Tuscany, polluted at different degrees, have been determined. Manganese is present for the most part in kidneys. Particulate manganese rather than soluble metal seems to have a higher importance so far as the accumulation of manganese in *Donax* is concerned.

Riassunto

Vengono studiate le differenze tra le concentrazioni di manganese in *Donax* prelevate in due località della Toscana a diverso grado di inquinamento. Nelle *Donax* della zona inquinata le concentrazioni sono notevolmente più elevate e presentano una dispersione molto alta. Il metallo é concentrato in massima parte nei due reni pari. Il manganese presente nelle acque sotto forma particellata sembra avere una importanza maggiore del solubile sull'accumulo del metallo delle *Donax*.

*
* *

It has been known for a long time that some species of bivalves are able to concentrate manganese to a high level. This metal is found mainly in the paired nephridial organs where concretions have been always observed (KRUKENBERG 1879, BRYAN 1973, etc...). In *Pinna nobilis* the nephrolith bodies analyzed by chemical and X-ray fluorescence spectrographic methods show a high content of manganese and other metals (GHIRETTI *et al.*, 1972).

A preliminary study on the metals present in the tissues of *Donax* has been carried out by MAURI & ORLANDO (1978). In this last study the distribution of manganese was compared with that of other metals.

Material and methods

Clams have been collected in two different localities of the Tuscan coast, Calambrone and Feniglia. Calambrone is located on the northern coast of Leghorn, Feneglia near Orbetello. Calambrone is a

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 297-299, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

polluted locality as it is placed in an urban and industrial area. Furthermore this area is influenced by the highly polluted waters of the Arno river. On the contrary, Feneglia is far from an industrial area and therefore is in unpolluted conditions.

The analysis of manganese in the tissues of *Donax* was carried out by atomic spectrophotometric methods after digestion of the soft parts in nitric percloric acid. Sea-water analysis was carried out after filtration on Millipore 0,45 μ. Soluble and particulate manganese was successively determined by atomic absorption spectrophotometry : soluble manganese on filtrate, after chelation with Na methylisobutyl ketone and particulate manganese on the acid digest of the filter.

Results and discussion

The frequency-histograms for manganese in *Donax* are shown respectively in fig. 1 (Calambrone) and in fig. 2 (Feniglia). All the data concern specimens of large size (length of the shell ranging from 26 to 33 mm). The interval of class in the histogram n° 1 is ten times larger than that of fig. 2 (0,5 p.p.m.). From figs. 1,2 it appears that clams of Calambrone give values of manganese remarkably higher than clams of Feniglia. The mean values of manganese are in fact 34,2 p.p.m. for Calambrone and 1.3. p.p.m. for Feniglia. Furthermore, the concentrations in Calambrone also show a very high dispersion (values to 160 p.p.m. have been found).

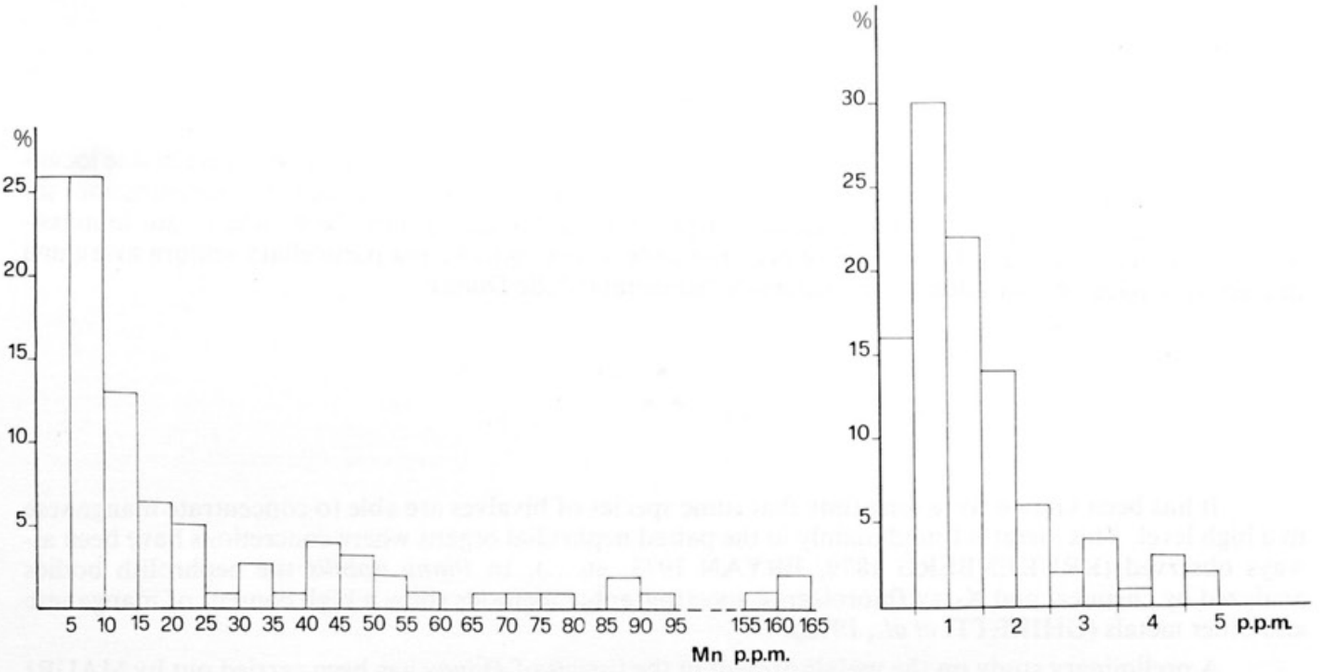


Fig. 1.— Frequency-histogram for the concentrations of manganese in Calambrone (μg.g^{-1} wet weight).

Fig. 2. — Frequency-histogram for the concentration of manganese in Feniglia (μg.g^{-1} wet weight).

For a further analysis of these differences clams have been subdivided into 5 classes according the weight of the soft parts. For each class the mean value of manganese and the standard error have been found. The results of the experiment are shown in fig. 3. From the figure it appears that the samples of Calambrone show a high dispersion (high value of the standard error) from the second class onwards. Statistical analysis does not show significant differences between the mean values of the classes II-V in Calambrone. From fig. 3 it also appears that the samples of Feniglia, contrary to those in Calambrone show a very low dispersion throughout all the groups.

In a further experiment, manganese content was determined in the various organs of *Donax*. The analysis shows that manganese in kidneys ranges from 85 to 99 % of the total manganese present in a whole animal. Some clams of Calambrone show kidneys full of brown concretions. The analysis of these brown organs of *Donax* shows a very high manganese content.

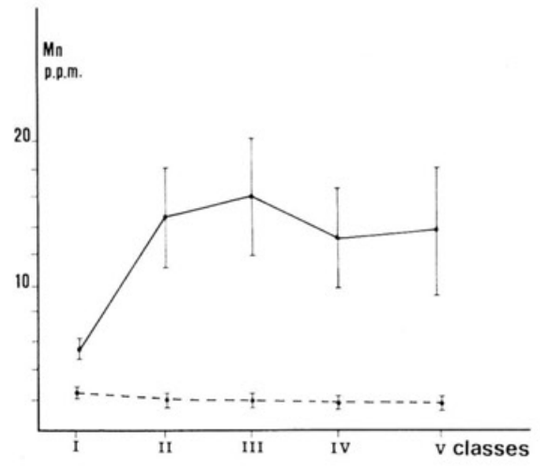


Fig. 3. — Mean content of manganese in clams of different size. The size is expressed as wet weight of the soft parts. I class : 0,1-0,3 g ; II class : 0,3-0,6 g ; III class : 0,6-0,9 g ; IV class : 0,9-1,2 g ; V class : 1,2-1,5 g. (•) mean value ; (•——•) Calambrone ; (•·····•) Feniglia ; the vertical bars represent the standard error.

The analysis of sea water shows very similar values for soluble manganese in both the localities. Particulate manganese (table n° 1) is higher in Calambrone than in Feniglia with significant differences between the two means ($P < 0,01$).

Table 1. Values of soluble and particulate Mn in sea water (γ /1)

	Number of samples	Soluble Mn min.	max	mean	Particulate Mn min.	max	mean°
Calambrone	22	5,0	84,1	25,7	2,8	16,5	7,0
Feniglia	18	6,0	94,0	28,4	1,2	5,4	2,8

° significan differences ($P < 0,01$).

The last figures could indicate a higher importance of particulate manganese rather than soluble so far as the accumulation of this metal in *Donax* is concerned. In order to further study this point an experiment regarding the uptake of manganese being carried out by rearing *Donax* in the laboratory.

Bibliography

BRYAN G.W., 1973. — '' The occurrence and seasonal variation of trace metals in the scallops *Pecten maximus* (L.) and *Chlamys opercularis* (L.) ''. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* **53,** 145-160.

GHIRETTI F., SALVATO B., CARLUCCI S. & DE PIERI., 1972. — '' Manganese in *Pinna nobilis* ''. *Experientia* **28,** 232-233.

KRUKENBERG C.F.W., 1879. — '' Mangan ohne nachweisbare Mengen von Eisen in den Concretionen aus dem Bojanausschen Organe von *Pinna squamosa* ''. *Untersuchungen des Physiologischen Institut in Heidelberg* **2,** 287-289.

MAURI M. & ORLANDO E., 1978. — '' Occurrence of trace metals Fe, Mn, Zn, Cu in *Donax trunculus* L. (Bivalvia) '' *Boll. Zool., in press.*

New Data on the Distribution of pollutants and their effect on some hyponeuston constituents in the S.E. Mediterranean.

by

M. Lotfi EL-HEHYAWI

Institute of Oceanography and Fisheries, Kayed Bey, Alexandria (Egypt.)

Abstract

The distribution of tar balls was found to be dense in the western regions and decreased towards the east. Zooplankton samples and sludge from the bottom of the sea adjacent to the pulp-mill wastes outlet were analysed and their heavy metals content was determined.

Résumé

Des boules de goudron ont été trouvées très nombreuses dans les régions ouest et en nombre décroissant vers l'est.

Près de la sortie des égouts de l'usine de papier on a analysé des échantillons de zooplancton et de sédiments du fond marin et on a déterminé leur contenu en métaux lourds.

*
* *

Introduction

The hyponeuston included tar balls, aggregates of different species of zooplankton, fish eggs and much other organic and inorganic matter. Many constituents of the hyponeuston varied according to the characteristics water masses. A knowledge of the relative magnitude of these constituents may help in the future to identify the required limits of discharge of pollutants in the investigated regions.

Materials and methods

The samples were collected by means of a standard surface -towed neustonic net of the Russian type P.N.S. (ZAITSEV, 1968) during the expedition of the R/V *Ichthyolog* 1970-1971 (AL-KHOLY & EL-WAKEEL, 1975). Other hyponeuston, sea-water and sludge samples were collected from 5 polluted and unpolluted positions in shallow waters of Alexandria and Abu-Qir Bay, during the years 1974-1978. (Fig.1)

The weight of the tar balls in each sample was determined gravimetrically. The precise weight of dried zooplankton was digested with nitric acid and its heavy metals content was determined by using Atomic Absorption Spectrophotometer (Varian Tectron Model 1250). Other chemical analyses of sea-weater were performed according to STRICKLAND & PARSONS (1968).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 301-305, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

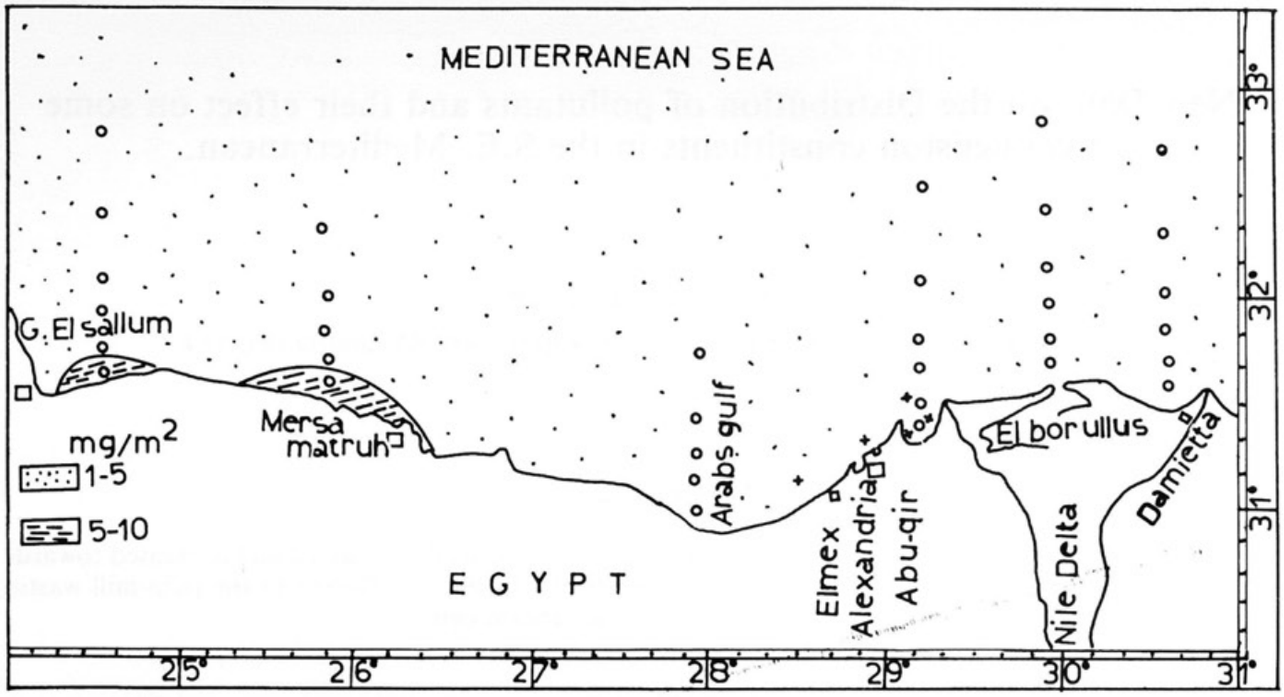


Fig. 1 : The location of sampling stations (0:1971, + :1974-78) and concentrations of tar balls (mg/m²) during summer along the S.E Mediterranean coasts.

The distribution of tar balls

During the summer season, the distribution of tar balls along the coast between El-Sallum and Damietta was nearly homogeneous in the northern waters. The average concentration was found to be about 5.0 mg/m² (Fig. 1). But in the winter season, the tar balls in the offshore waters were less concentrated than in the nearshore waters especially in the western regions (Table 1). Relatively high concentrations exceeding 20 mg/m² were found in El-Sallum Bay. They decreased gradually east wards, to Alexandria. (Fig. 2)

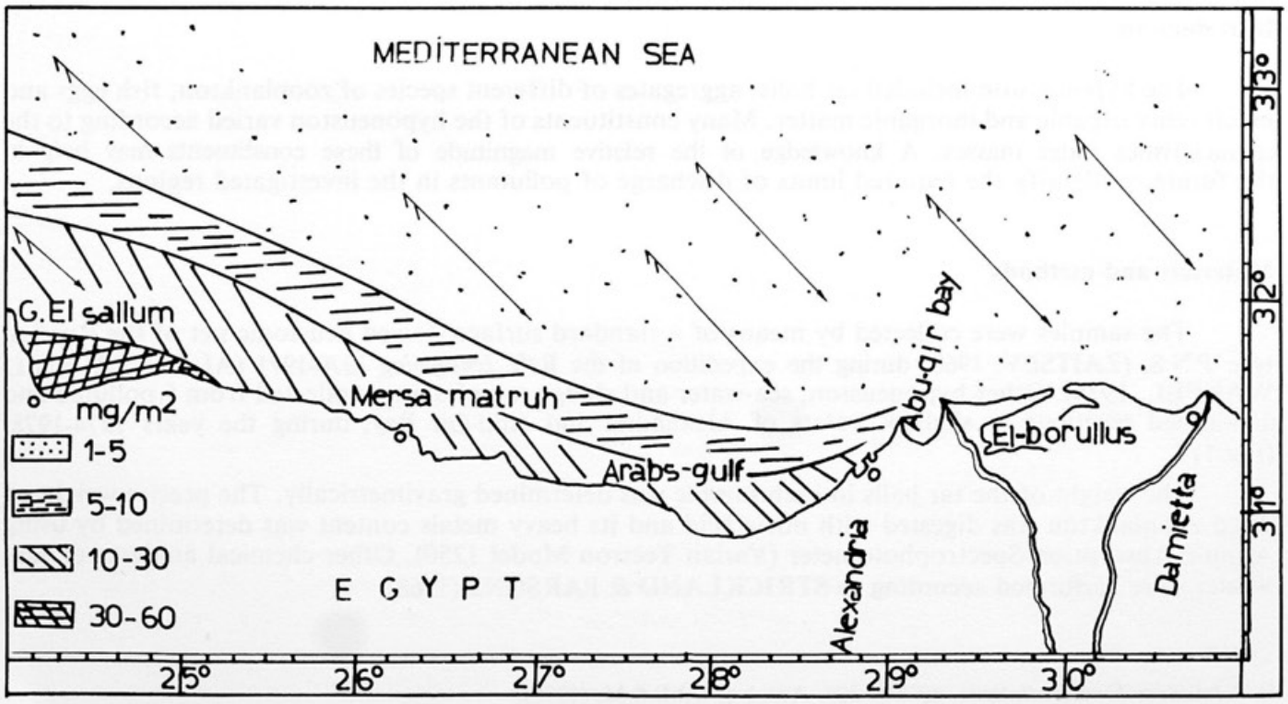


Fig. 2 : The main wind direction and concentrations of tar balls (mg/m²) during February along the S.E. Mediterranean coasts.

Table (1) - The relation between the weight of tar balls (mg/m^2) found on the water surface during February (numerator) and August (denominator) 1971 at various distances off El-Sallum - Arab's Gulf regions.

Region	Miles		
	5	30	50
El-Sallum	58.3 / 5.4	18.6 / 0.0	0.0 / 0.0
Mersa-Mtruh	11.0 / 7.2	7.7 / 0.0	1.2 / 0.0
Arab's Gulf	37.0 / 2.9	8.0 / 1.4	0.0 / 0.0

The drifting lumps are transported by the east-wardly flowing current from the western regions of the north African coasts to the Egyptian territories where the north-westerly winds help to accumulate them in the shallow waters of El-Sallum-Arab's Gulf. The weight of tar balls in the investigated area during February 1971 was estimated as 5.2×10^3 tons (Table 2).

Table (2) - The magnitude of petroleum lumps on the surface waters in three regions of average categories during February 1971

Location	Average concentration (mg/m^2)	Area (miles sq.)	Total weight (tons)
El-Sallum-Alexandria	7.5	5460.0	1406.441
El-Sallum-Alexandria	20.0	4532.4	3113.337
El-Sallum-Marsa Matruh	45.0	435.0	672.310

Each embayment along the coastline was found to increase the accumulation of the tar balls on the sea surface where they reached a maximum of 405.0 mg/m^2.

The extracted hydrocarbons revealed concentrations about 0.30 mg/L in the nearshore waters of Alexandria and 3.0-18.0 mg/L in the heavily polluted zones of the harbours.

Table (3) - The weight of hydrocarbons as estimated in the sand at the land-water interface along the shoreline from El-Sallum to Alexandria.

Location of beaches	Distance (miles)	Average contamination (%)	Weight (tons)
Adjacent to El-Sallum	66.0	0.16	35.0229
Adjacent to Mersa Matruh	86.4	0.18	51.5792
East of Mersa Matruh	240.0	0.08	63.6780

The average contamination of El-Sallum and Mersa Matruh beaches sand was found to be about 0.18 %. Other high values, e.g. 0.5 % and 0.4 %, could be found in the sand of harbours and adjacent to petroleum refineries. The estimated weight of hydrocarbons reached about 150.28 tons (Table 3) in the layer of sand which has a depth of 10 cm, a width of 100 cm and which extends about 600 kilometres along the shore from El-Sallum to Alexandria. Naturally, this weight was several times less than the actual total weight in the sand of the beaches.

Heavy Metals and other Pollutants

The analysis of hyponeuston samples from El-Max and the eastern Harbour of Alexandria, as well as the sludge from south of Abu Qir Bay is shown in Table (4).

Table (4) - The heavy metals content (μg/gm) in freeze-dried zooplankton samples and sludge.

Date	Locality	Sample	Zn	Cd	Hg	Pb
23 May 1977	El-Max	Zooplankton	0.28	0.03	0.53	0.44
20 May 1974	East-Harbour	"	0.19	0.38	5.58	1.81
20 March 77	Abu Qir Bay	Sludge	1.18	0.43	1.95	0.66

The concentrations of mercury and lead are higher in the zooplankton taken from the Eastern Harbour than those from El-Max waters. These differences could be associated with the differences in the structure of the zooplankton samples.

In the waters adjacent to the El-Tabia pump station on the southern coast line of Abu Qir Bay, the animal communities are affected by about 3×10^6 m^3 year of pulp-mill discharge which causes anoxic conditions. The oxygen saturation in the sea-water drops to less than 15%, the inorganic phosphate phosphorous content exceeds 1.20 μg-at/L.

Zooplankton Variations

During May 1977, the catch from the polluted shallow waters 5 kilometres of El-Max was made up of 99.2% Copepoda and 0.8.% mixture of Medusae, Gastropoda, Appendicularia, Chaetognatha, fish eggs and Noctiluca. The abundance of the Copepoda was 523.0 count/m^2. The copepods composed about 95.6 % Calanoids with a dominance of *Pleuromamma abdominalis* and *Paracalanus parvus* (Rose, 1933). The Harpacticoids were 1.9 % with a predominance of *Oncea* sp. and the Cyclopoida was 1.7 % with the *Oithona* spp. dominant. It was noted that the meroplanktonic forms were almost absent. For comparison, the zooplankton in the eastern harbour of Alexandria was made up of about 66 % Copepoda, 31% Copepod nauplii, 1.2% Nauplii of Barnacles, and a 2.1% mixture of Polychaete larvae, Gastropoda, Zoea larvae of crabs and Chaetognatha. The copepods contained about 61% Calanoida with *Acartia Clausi* predominant. The Harpacticoida formed about 24 % and were identified as *Euterpina acutifrons.*

In Abu-Qir Bay the zooplankton abundance varied from 2.0 to 40.0 count/m^2 with one exception : the samples from the waters in an area of about 5–10 square kilometres surrounding the petroleum wells indicated zooplankton abundance at less than count/m^2.

Fish Eggs

The distribution of fish eggs in the coastal waters from El-Sallum to the Nile Delta revealed that these regions are spawning grounds for fishes from the families *Clupeidae, Serranidae, Carangidae, Mullidae, Triglidae, Engraulidae* and others. The total abundance of fish eggs found in the hyponeuston water layer ranged from 0.25 to 11.00 counts/m^2. There were seasonal and local variations in abundance and species composition. The mixture of sea water and drainage water with high concentrations of industrial wastes and hydrocarbons in Abu-Qir Bay was found also to cause a sharp decline in the abundance of fish eggs.

Conclusion

Pollution in the shallow waters of the S.E. Mediterranean were found to have a detectable influence in some restricted localities. But in the open sea waters it had little effect upon the hyponeustonic

organisms. The main problem coming from oil pollution is the accumulation of the hydrocarbons and tar balls on some beaches under the influence of the north-westerly winds. In addition, the very poor zooplankton abundance in the oil drilling area in Abu-Qir Bay may reveal that measures for protection against effective hydrocarbons are inadequate.

The mercury content of the meroplankton organisms and the species *Euterpina,* was detected in relatively high concentration levels in the Eastern Harbour.

The zooplankton abundance and the fish eggs in the hyponeuston layer varied within a wide range (2.0 - 500.0 counts/m^3) according to the environmental conditions. It was difficult to differentiate between the effect of the pollutants and other factors except in south-western part of Abu-Qir Bay.

Acknowledgement

I would like to express my gratitude to Mag. Alenka MALEJ, Rado PLANINC and the members of the Marine Biological Station in Portoroz, Yougoslavia for their help in the zooplankton analysis.

References

AL-KHOLY, A.A. & S.K. EL-WAKEEL, 1975. – Fisheries of the South-Eastern Mediterranean Sea along the Egyptian coast. *Bull. Inst. Ocean. Fish.,* **5** : 1-279.

ROSE, M., 1933. – Copepodes pelagiques. *Faune de France,* **26** : 1-374.

STRICKLAND, J.D.H. & T.K. PARSONS, 1968. – A practical handbook of sea water analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada,* No. **167.**

ZAITSEV, YU, P., 1968. – La Neustonologie marine : objet, méthodes, réalisations principales et problème. *Pelagos,* **8** ; 1-47.

Noxious effects of Diesel Oil D-2 and the Synergistic effect of Polychlorinated Biphenyls (Aroclor 1242) on zooplankton species *Eurydice truncata*

by

F. KRSINIC*, D. VILICIC*, M. PICER** and N. PICER**

* *Biological Institute, Dubrovnik (Yugoslavia),*
** *Center for Marine Research, Zabreg-Rovinj (Yugoslavia)*

Abstract

Preliminary researches have been performed on the influence of Diesel oil D-2 and the synergistic effect of Aroclor 1242 on the isopod *Eurydice truncata*. The organisms were maintained in glass cylinders (volume 31) at constant temperature and in the light-dark cycle. They were fed with a mixture of phytoplankton cultures (*Skeletonema costatum* and *Cryptomonas sp.).*

Polluting substances were added to the system in the form of emulsion after being shaken for 30 minutes in natural sea water. Diesel oil D-2 was added in the following concentrations : 0.01 ppm, 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm and 10 ppm. Aroclor 1242 was always in a concentration of 0.2 ppb. The control of polluting substances in the system was performed by means of the E.C. gas chromatography and spectrofluorometry.

In a concentration of 10 ppm Diesel oil in the course of 48 hours the mortality was rather high in all tested organisms, while in concentration less than 1 ppm no mortality effects were registered even after the addition of Aroclor 1242.

*
* *

Introduction

Mineral oils that get into the sea have varied destinies. After the initial formation of the oil film, there follows the dissolution or evaporation of certain components and the insoluble parts, in the form of hard particles, become absorbed by the organisms. The other part becomes emulsion that is affected by physical processes in the sea, especially by waves. The emulsified oil remains in the sea in particles of different size, the majority of which are about 1 mm so that zooplankton organisms and fish larvae ingest them together with their food (CONOVER, 1971).

Soluble and dispersed oils in the sea have a direct influence on organisms of the surface film community. In this work preliminary researches on the influence of diesel oil D-2 and of the mixture of this oil with Aroclor 1242 on neustonic zooplankton organisms are presented.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 307-312, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Methodology

In the experiments, adult individuals of the isopod *Eurydice truncata* (Norman) were used. They were collected near the coast of Dubrovnik with a neuston net (500 microns mehs aperture). In the laboratory the organisms were isolated in 31 glasses. Each glass was inoculated with 10 organisms. A polluting substance was added and a mixture of phytoplankton cultures was used as food *(Skeletonema costatum, Cryptomonas* sp). with an initial density of $1x10^2$ cells/1. When polluting substances diesel oil D-2 and Aroclor 1242 were used, they were dispersed in sea water by shaking before being put into the cultures. The experiments were performed at 3 constant temperatures and in the light-dark cycle. They were controlled every 24 hours and the mixture of phytoplankton was added. The experiments were performed with different concentrations of polluting substances and lasted 4 and 21 days respectively. Every third day the organisms were moved into a fresh medium and contaminated with the same concentration of diesel oil.

In the course of the experiments the real concentration of diesel oil and Aroclor 1242 were measured. The total volume was extracted by means of 2x50 ml of n-hexane (''Uvasol''). The extract was dried through a Na2SO4 column and Mirex was added as an internal standard. The dried extract was evaporated on a rotary evaporator to the volume of 5 ml and the fluorescence of the sample was measured by means of spectroflorometry. The concentration of diesel oil was determined by comparing the fluorescence intensity with the standard oil solution. The measured extract was evaporated to a small volume and purified through a column of deactivated aluminium oxide. Separation was performed by means of n-hexane. Eluates were evaporated to the volume of 1 ml and analysed by means of E.C. gas chromatography.

Results

Experiment 1 was performed at a temperature of 16°C and an initial concentration of 1 ppm of oil D-2. The examined concentrations were set in duplicate. In cultures with concentrations of 10 ppm of D-2 percent of the organisms died in the course of 24 hours and the rest by the end of the third day. In cultures with 1 ppm organisms died too, but after 4 days 40 percent of the organisms still survived. In the control culture no mortality was registered. (Figure 1a).

Experiment 2 was performed at a temperature of 14°C with initial concentrations of 1 ppm, 0,1 ppm and 0,01 ppm of oil D-2. Parallel cultures with the same concentrations of D-2 oil were set, and 0,2 ppb of Aroclor 1242 was added to each of them. In the course of the experiment no mortality was registered either in the control or in the cultures with concentrations of 0,1 and 0,01 ppm of D—2 oil, and not even in parallel cultures containing Aroclor 1242. In concentrations of 1 ppm of D-2 and 0,2 ppb of Aroclor 1242 a slight mortality was registered. (Figure 1b).

Experiment 3. Two series were prepared at a temperature of 14°C and 23°C. Diesel oil D-2, in initial concentrations of 0.1 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 5 ppm and 10 ppm was used. In parallel cultures, besides diesel oil, 0.2 ppb Aroclor 1242 was added. In both series where the concentrations were less than 5 ppm of D-2 and Aroclor 1242, no mortality was registered. In the first series where the concentration of D-2 was 5 ppm in both temperatures the mortality was 10 per cent and where the concentrations was 10 ppm the mortality was even higher. In concentration of 10 ppm and at a temperature of 23°C the highest mortality was registered between the first and second day and at a temperature of 14°C the highest mortality was registered between the second and the third day. Aroclor 1242 did not raise the mortality effect of the diesel oil. (Figure 1c).

A significant mortality was registered in a concentration of 10 ppm only. At a temperature of 23° C, on the second day died 60 percent of the organisms, and the rest survived to the end of the experiment. At lower temperatures the mortality was gradual and on the fourth day it reached 50 percent. Unfortunately, the organisms were not of the same population in both series, therefore it can be assumed that they have different sensitivity.

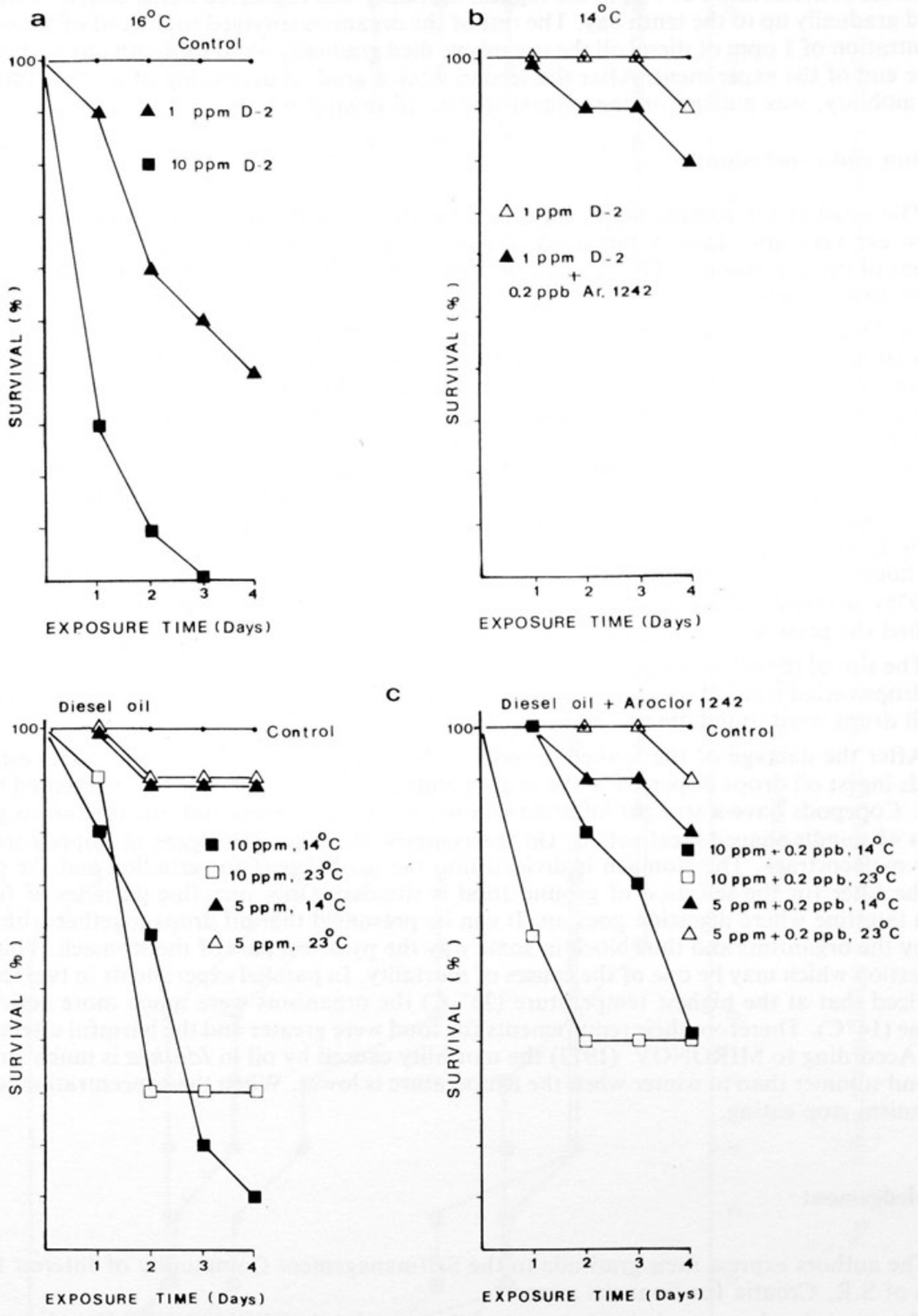


Fig. 1 (a, b, c,). – Effects of diesel oil D-2, Aroclor 1242 and temperature on the survival ot the isopod *Eurydice truncata*.

Experiment 4 was performed at a temperature of 23°C. Three parallel cultures were set for each experiment using initial concentrations of 1 ppm and 5 ppm of D-2 oil. The experiment lasted 21 days and every third day the organisms were transferred into a fresh medium with the same concentration of diesel oil. (Figure 2).

In the concentration of 5 ppm the highest mortality was registered in the course of 48 hours and it followed gradually up to the tenth day. The rest of the organism survived to the end of the experiment. In a concentration of 1 ppm of diesel oil the organisms died gradually up to the tenth day and the rest survived to the end of the experiment. After the second week a gradual depositing of detritus causing a reduction of mobility, was noticed on the ventral side of all organisms.

Discussion and conclusions

The neuston life community is important for the life in the sea, particularly nocturnal life, when plankton are very abondant. Mineral oils make a film on the sea surface and influence directly the organisms of this community. The isopod *Eurydice truncata* is a characteristic and wide-spread nocturnal representative of neuston.

In the course of a series of four-day experiments, the concentrations under 1 ppm Diesel oil D-2 mixed with Aroclor 1242 did not show any mortality. In concentrations of 10 ppm D-2 more than 50 percent of the organisms died in the course of 48 hours; when Aroclor 1242 was added mortality did not increase. In spite of the high concentration of pollutants certain organisms survived to the end of the experiment. In the three-week experiment involving concentrations of 5 ppm and 1 ppm of D-2 the organisms died up to the tenth day and the resistant ones survived to the end. According to MIRONOV (1972) the survival of the isopod *Idothea baltica* decreases at a concentration of 1 ppm of oil during the first ten days at a concentration of 0.1ppm the survival rate decreases between the 10th and the 20th days and especially between the 20th and 30th days. LEE (1975) points out that some zooplankton species died after 24 hours if maintained at a concentration of 500 µg/l of fuel oil N.2 BARNETT & KONTOGIANNES (1975) investigated effects of various fractions of crude oil on the harpacticoid copepods and they established the presence of a high mortality at a concentration of 87 mg/1 of diesel oil.

The size of the oil drops in the system was measured after the innoculation and after 24 hours. The size of drops varied from 15-150 microns. The gastric contents of the dead organisms were examined, and diesel oil drops were found among undigested food.

After the damage of the tanker *Arrow* in Chedabucto Bay, CONOVER (1971) established that copepods ingest oil drops dispersed in the water column and a portion of oil is sedimented to the bottom as feces. Copepods have a straight intestine and when it is completely full, the organisms push it out in the form of spindle-shaped fecal pellets. On the contrary, the digestive organs in isopods are the same as in other malacostracs. The stomach is divided into the cardial part for grinding and the pylorical part where the filter for the selection of ground food is situated. Only very fine particles of food enter the medium intestine where digestion goes on. It can be presumed that oil drops together with algae are ingested by the organisms and thus block in some way the pylorical part of the stomach. This hinders further digestion which may be one of the causes of mortality. In parallel experiments in two temperatures it was noticed that at the highest temperature (23° C) the organisms were much more active than at the lower one (14°C). Therefore their requirements for food were greater and the harmful effects were shown earlier. According to MIRONOV (1972) the mortality caused by oil in *Idothea* is much stronger during spring and summer than in winter when the temperature is lower. When the concentration is 1 ppm of oil the organism stop eating.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Selfmanagement Community of Interest for Scientific research of S.R. Croatia for financial support.

This work has been carried out as part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

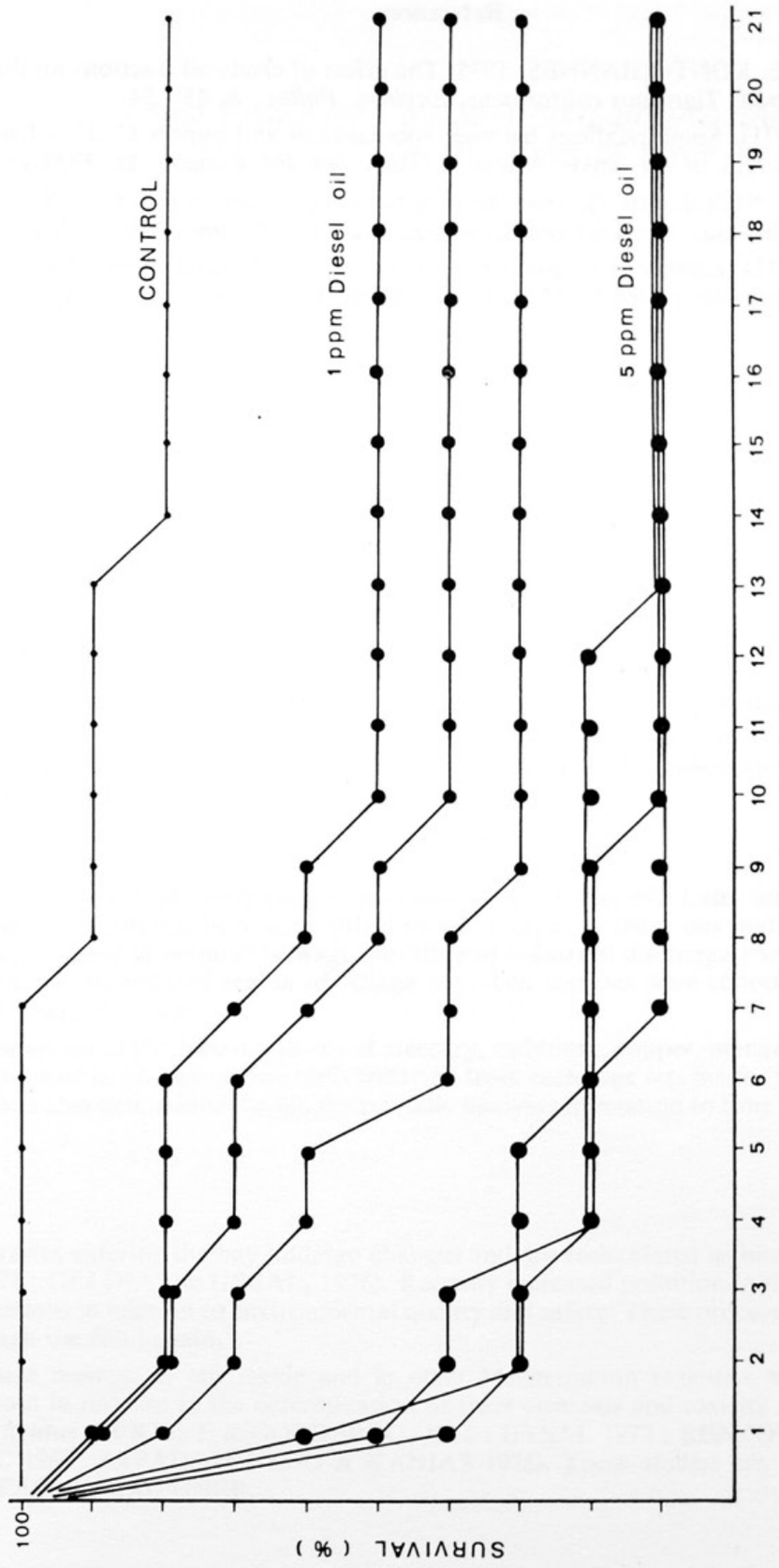


Fig. 2. – Effects of diesel oil D-2 at a temperature of 23° C on the survival of the isopod *Eurydice truncata* during three weeks experiment.

References

BARNETT, C.J. & J.E. KONTOGIANNES, 1975. The effect of crude oil fractions on the survival of a tidepood copepod, *Tigriopus californicus. Environ. Pollut.,* **8,** 45 - 54.

CONOVER, R. J. (1971). Some relations between zooplankton and buncer C oil in Chedabucto Bay following the wreck of the tanker Arrow. *J. Fish. Res. Bd. Canada,* **28,** 1327-1330.

LEE, W. Y. & J. A. C. NICOL, (1977). The effects of the water soluble fractions of N° 2 fuel oil on the survival and behaviour of coastal and oceanic zooplankton. *Environ. Pollut.,* **12,** 179-292.

MIRONOV, O.G. (1972). *Effects of oil pollution on the flora and fauna of the Black Sea.* In marine pollution and sea life, edited by M. Ruivo. London, Fishing News. 222-224.

The Effects of Some Pollutants on *Mytilus galloprovincialis* Lam. and *Paracentrotus lividus* Lam. in the Bays of Izmir and Aliaga

by

Hüseyin UYSAL

Department of Biological Oceanography and
Institute of Hydrobiology, Science
Faculty, University of Ege
Bornova-Izmir Turkey

Résumé

L'accumulation des métaux lourds chez *Mytilus galloprovincialis* Lam. and *Paracentrotus lividus* Lam. provenant de l'environnement a été déterminée en utilisant des cages spéciales dans la baie d'Izmir et la baie d'Aliaga. Les stations aux cages se sont situées aux endroits pollués de la baie d'Izmir et la région de la baie d'Aliaga qui est polluée par le pétrole. 10 prélèvements ont été recueillis pour chaque cage et analysés à intervalle de 15 jours.

Une comparaison de concentrations de mercure, cadmium, cuivre, manganèse, fer, plomb, cobalt, chrome et zinc, chez *M. galloprovincialis* collectées de chaque cage a été faite. La mortalité des animaux dans les cages a été déterminée au cours des analyses périodiques en fonction du temps et du changement des conditions du milieu.

Summary

The accumulation of heavy metals in *Mytilus galloprovincialis* Lam. and *Paracentrotus lividus* Lam. in the environment has been determined by using cages in Izmir bay and in Aliaga bay. Stations with cages were located in polluted (sewage outfalls and industrial discharges) and non-polluted areas of Izmir bay and the oil-polluted region of Aliaga bay. Ten samples were collected from each cage and analysed at 15 days intervals.

A comparison of the concentrations of mercury, cadmium, copper, manganese, iron, lead, cobalt, chromium, and zinc in *M. galloprovincialis* collected from each cage was made. The mortality of animals in the cages was also determined during the periodic analyses in relation to time and changes in environment.

Introduction

City wastes entering the bay undergo changes and are recirculated as biota, water and sediments (UYSAL, 1973 ; GELDIAY & UYSAL, 1976). Recently increased pollution in the bay has created some alarming situations in relation to environmental quality and safety. These processes can affects the health of man through the food-chain.

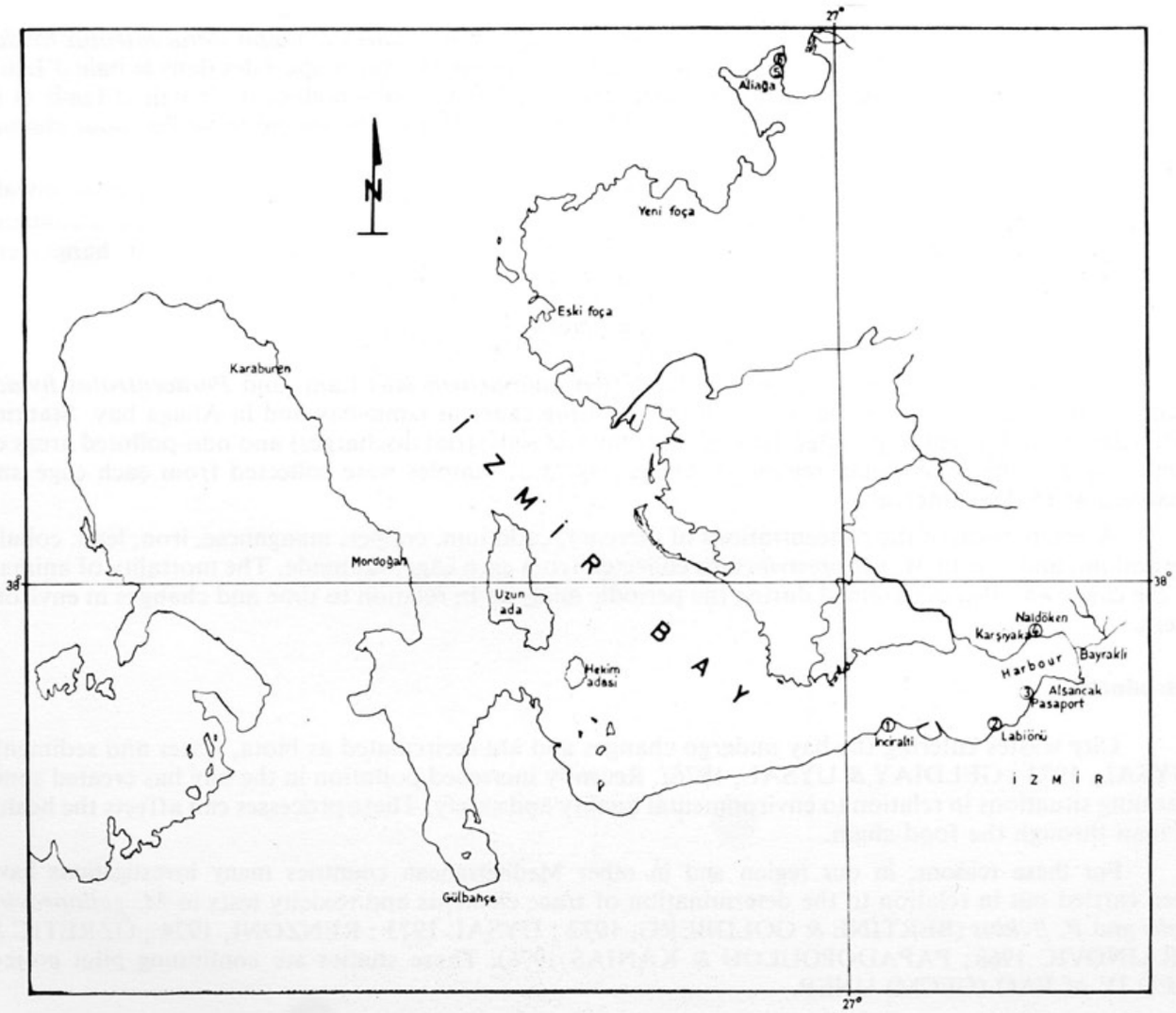
For these reasons, in our region and in other Mediterranean countries many investigations have been carried out in relation to the determination of trace elements and toxicity tests in *M. galloprovincialis* and *P. lividus* (BERTINE & GOLDBERG, 1972 ; UYSAL 1973 ; RENZONI, 1974 ; ÖZRETIC & KRAJNOVIC 1968 ; PAPADOPOULOU & KANIAS 1976). These studies are continuing pilot project MED IV of FAO (GFCM) UNEP.

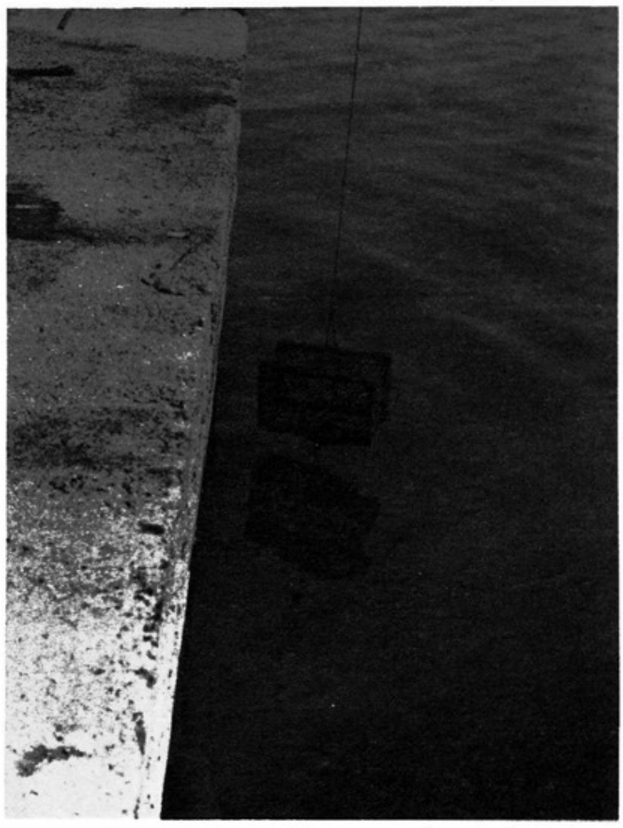
IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 313-317, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

This work deals with the accumulation and toxicity test of trace metals from the environment in *M. galloprovincialis* and *P. lividus* in Izmir bay and Aliaga bay.

Materials and method

M. galloprovincialis were collected for the experimental studies from non-polluted waters of Izmir bay. Ten control animals from this stock were dissected and analysed for their trace metals. Then 100 animals of about 50-60 mm in size, were put in each cage located in polluted (sewage outfalls and industrial discharges) and non-polluted areas (Fig. 1 and Plate 1), of Izmir bay and the oil -polluted region of Aliaga bay. Ten samples were taken out from each cage and analysed at 15 daily intervals using AAS. Decomposition vessels were used in these sample preparations. They consist of a closed teflon crucible in a steel block and a hot plate with thermostatic control for wet digestion of samples. Wet-digestion samples diluted with distilled water and assayed using a Varian Techtron Model 1250 Atomic Absorption Flame Spectrophotometer. The determination of total mercury (Hg_T) in biological samples using the AAS have been followed by Flameless Hg determination in open system (PARKER 1972). Cold Vapour Technique and Varian Techtron Model 64 As/Se/Hg analysis kit were also used.





Results and discussion

Recently, due to increasing urbanization and industrialization around Izmir Bay and Aliaga Bay, an alarming has avisen situation, especially in the summer months. The inner part of Izmir Bay is heavily polluted the fauna and flora are being seriously effected (KOCATAS 1978).



Table I. – Results of field cage experiments with *M. galloprovincialis* Lam. (µg/g wet -weight basis).

Locality	Sampling Date	Dry %	Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Co	Cr	Cd	Hg
R.Paşa Fishery (Control stock)	22.5.78	27.4	7.3	8.3	29.8	26.9	13.4	7.2	4.4	1.3	0.120
Inciralta	9.6.78	26.4	10.6	8.1	69.1	26.8	4.1	8.9	6.5	3.4	0.243
(1)	28.6.78	28.5	15.7	7.9	28.8	19.6	7.3	8.9	4.2	2.2	0.104
	13.7.78	Cage lost									
Mektupçu	9.6.78	28.1	7.6	10.9	40.3	20.6	8.7	12.0	2.4	4.0	0.272
(2)	28.6.78	25.3	8.1	7.2	48.6	16.3	9.9	4.0	6.4	2.0	0.111
	13.7.78	All Died									
Pasaport	9.6178	27.3	6.9	4.7	49.8	23.2	9.4	9.4	11.2	3.4	0.154
(3)	28.6.78	25.9	7.1	7.8	47.0	13.6	8.6	4.0	4.0	1.1	0.113
	13.7.78	All Died									
Naldöken	9.6.78	26.8	8.5	3.5	42.6	22.1	10.8	13.2	6.2	3.9	0.186
(4.)	29.6.78	26.9	7.4	7.4	39.7	20.4	9.6	2.8	16.4	1.7	0.124
	13.7.78	27.8	4.5	2.8	49.1	19.1	10.0	2.5	8.5	1.1	0.100
Aliağa	9.6.78	19.8	8.8	5.4	43.0	35.2	7.8	4.9	7.8	2.1	0.175
(5)	28.6.78	18.5	6.5	7.3	53.1	39.6	10.2	8.0	16.0	1.5	0.109
	13.7.78	17.2	8.5	6.7	48.7	33.1	6.6	4.9	4.9	1.1	0.100
Aliağa											
(6)	9.6.78	24.2	10.0	13.6	59.8	37.2	12.7	7.3	15.4	1.9	0.163
	28.6.78	25.4	7.1	3.4	52.8	19.4	9.4	3.8	10.4	1.7	0.136
	13.7.78	22.7	3.3	5.2	44.1	17.8	9.5.	2.4	6.2	1.0	0.071

Table 2. – Number of cases of natural mortality of *M. galloprovincialis* during field cage experiments.

Date of Sampling	Sea Water Temperature	Stations 1	2	3	4	5	6
22.5.1978	21.0°C	0	0	0	0	0	0
8.6.1978	25.0°C	2	2	2	4	2	2
26.6.1978	26.0°C	10	45	50	30	4	4
13.7.1978	27.0°C	CL	33	28	36	-	10

Experimental stations were chosen according to their different degree of pollution and the most effective season of the year. During field experiments the environmental conditions of the stations were as follows : In Izmir Bay : temperature 21°C - 27°C ; salinity 36.3 - 39.4‰ ; oxygen 0.70 - 6.8 mg/l; pH 7.3-8.3, and transparency 0.37 m - 4.05 m ; in Aliaga Bay : temperature 21°C - 27°C ; salinity 38 - 40‰ ; oxygen 5.0 - 6.9 mg/l ; pH 8.0 - 8.3. There are big seasonal changes especially in temperature and amount of oxygen with the exception of Aliaga Bay.

The results of the cage experiments with *Mytilus galloprovincialis* are shown in table 1. As can be seen from the table, the concentration of trace elements (copper, manganese, zinc, iron, lead, cobalt, chromium, cadmium and mercury), changed according to environmental conditions in each locality.

During the field experiments number of the natural mortality number of *M. galloprovincialis* in the cages are shown in table 2. As can be seen from the table the decreasing amount of oxygen, and increased temperature are related with the increasing mortality of the cage animals. In general, all cage animals died over the temperature 26°C in the experimental stations of Izmir Bay ; but they lived in Aliaga bay, where there is a well water circulation. Aliaga Bay usually has very clean water but there are heavy oil pollutions from time to time. Izmir Bay usually has polluted water but Inciralti waters (1) are not polluted at all.

Paracentrotus lividus Lam. and *Arbacia lixula* L. generally lives together in non-polluted water on the rocky shore of the Aegean coast. According to our observations, during field experiments, they are also living the heavy oil polluted water in Aliaga Bay (Plate 1,2).

References

BERTINE K. K., & E. D. GOLDBERG, 1972. — Trace elements in Clams, Mussels and Shrimp. *Limnology and Oceanography,* Vol. **17,** N° 6., pp. 877-884.

FAO., 1976. — Manual of Methods in aquatic environment research, Part 3-Sampling and analyses of biological material, FAO, Fisheries technical paper No 158, FIRI/T158.

IZDAR E., S. BASOGLU, H. BENLI, E, GENGER, M. EFTELIOGLU & I. KÖKEN, 1977. — Aliaga kombine çevrim santrali sogutma suyu arastirmalari. E.U. Mühendislik Bilimleri Fakültesi, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü, Rapor 2x30 MW, Proje Kod No. 184/Kç/1801.

KOCATAS, A. 1978. — Distribution et évaluation des peuplements benthiques du golfe d'Izmir (Partie intérieure) soumis à de multiples pollutions (MED V. Coordinated pilot project).

ÖZRETIC B., & M. KRAJNOVIC, 1968. — The turnover of Zn ^{65} during the early embryonal development of the Sea Urchin *Paracentrotus lividus* Lam. *Rev. Intern. Oceanogr. Med.* **11.**

PAPADOPOULOU, C. & G. D. KANIAS, 1976. — Trace element distribution in seven Mollusc species from Saronikos Gulf. *Acta Adriatica,* Vol. **18.** No 1-23., Split.

RENZONI, A., 1974. — Influence of toxicants on marine Invertebrate Larvae. *Thalassia Jugoslavica,* **10 (1/2)** 197-211.

UYSAL, H., 1973 — The distribution of some trace elements in *M. galloprovincialis* (Lamarck) in different localities. *Scientific Reports of the Faculty of Science, Ege University* No **165.**

Lethal and Sublethal effects of Mercury Salts on *Monodonta articulata*

by

L.J. SALIBA, V. SCHEMBRI and M.G. VELLA

Department of Biology, University of Malta, Msida, (Malta)

Abstract

The comparative toxicity of mercuric acetate, chloride and sulphate to *Monodonta articulata* Lamarck is described. Effects of sublethal concentrations of the three salts on immersion/emersion behaviour, interface activity, and aquatic oxygen consumption are investigated. Emersion periods generally increase, and immersion and activity periods decrease with rises in mercury concentration. All three salts reduce aquatic oxygen consumption at levels of 0.01 ppm Hg^{++}, consumption decreasing further with rises in concentration. Mercuric sulphate exhibits the greatest overall effect.

*
* *

Introduction and scope

The general biological effects of mercury on marine organisms have been summarized by KECKES & MIETTINEN (1972). Several acute toxicity studies on molluscs have been performed by various workers, all of whom describe the phylum's members as susceptible to mercury compounds. Effects of sublethal levels of metals have been sparsely studied, work on molluscs being performed by HARRY & ALDRICH (1963), HARGRAVE & NEWCOMBE (1973) and McINNES & THURBERG (1973). SALIBA & VELLA (1977) studied the effects of mercuric sulphate on *Monodonta articulata* Lamarck at lethal and sublethal levels, including alterations in immersion/emersion behaviour, interface activity, and aquatic oxygen consumption. The scope of the present study has been to observe the comparative effects of three mercuric salts on the same species, and to extend the experiment to lower concentrations.

Materials and methods

Monodonta articulata Lamarck adults were collected from various unpolluted areas of the littoral fringe in Malta. Seawater (salinity $37.5^0/_{00}$) was similarly collected, and sterilized at 70°C for 12h prior to use. Experimental media were prepared by dissolving mercuric acetate, chloride and sulphate in seawater to give the required concentrations in terms of ppm (mg/l) of mercury ion.

In acute toxicity tests, snails were placed in groups of 5 each in 500 ml glass beakers containing 250 ml solution. Concentrations used for each salt were 0.1, 0.3, 1.0, 3.0 and 10.0 ppm Hg^{++}. 8 replicates of each, and of seawater controls, were used. All solutions were aerated for 5 m every 24 h. Snails were observed at 24 h intervals for 6 days, dead ones being removed.

* This work has been carried out as part of the Joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 319-323, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

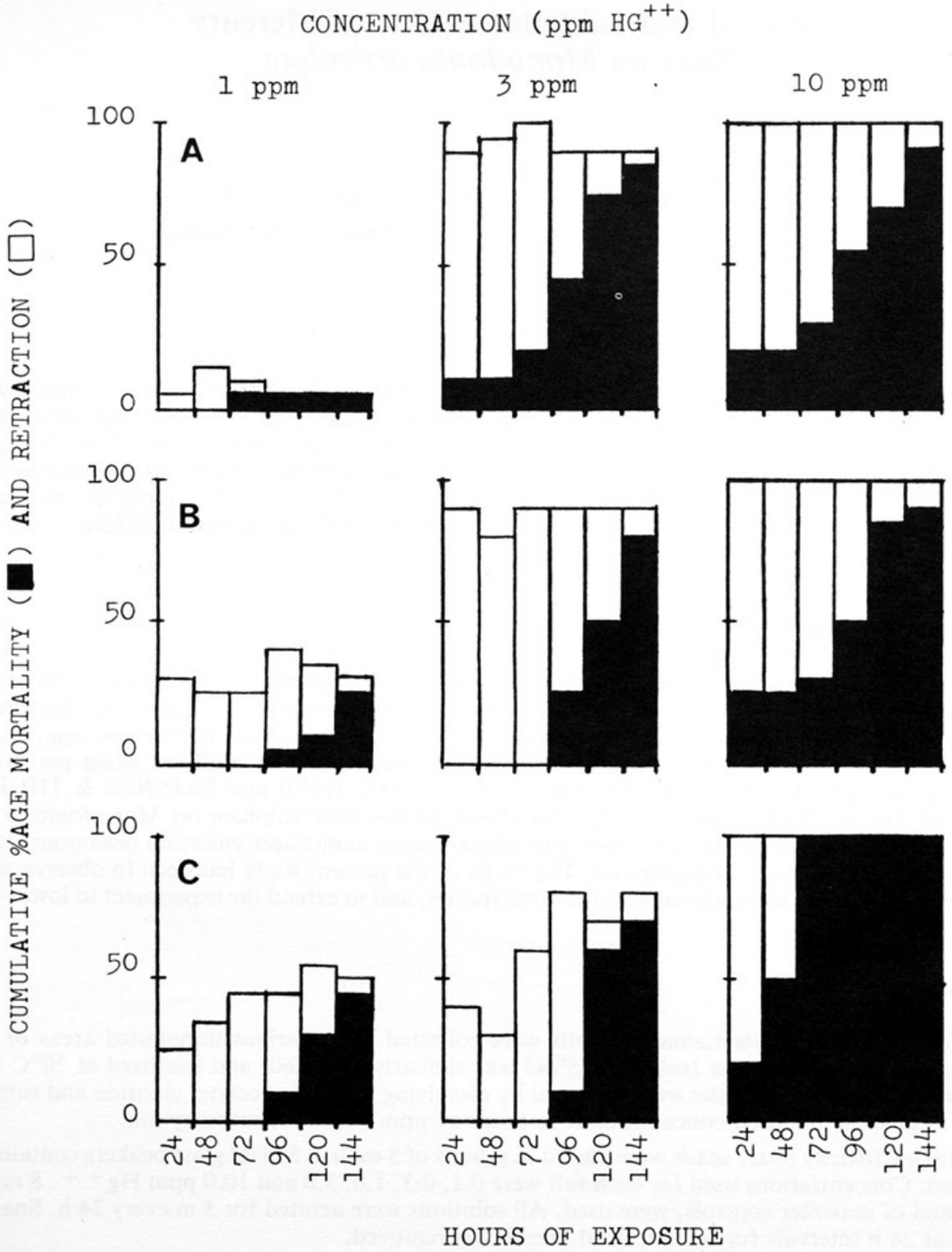


FIG. 1. Toxicity of (A) Cupric Acetate, (B) Cupric Chloride and (C) Cupric Sulphate to Monodonta articulata.

Immersion/emersion behaviour and interface activity were studied by means of an aktograph as described by SALIBA & VELLA (1977), snails being exposed individually to all three salts at concentrations of 0.01, 0.03, 0.1, 0.3 and 1.0 ppm Hg^{++} and to seawater controls. 20 replicates were performed for each test, each snail being used only once. Tests were conducted in a constant temperature room at 21°-22°C with a 12 h photoperiod. Snails were kept in an aquarium in the same room for at least 24 h prior to testing.

Aquatic oxygen consumption was measured in the same manner as described by SALIBA & VELLA (1977). The same concentrations as for the aktograph tests were used, each being replicated 8 times. Results were converted to $\mu l\ O_2 g^{-1} h^{-1}$.

Results

Mortality and Retraction : No effects were observed in the 2 lower concentrations (o.l. and 0.3 ppm Hg^{++}). Results for 1,3 and 10ppm Hg^{++} are given in Fig. 1. The first symptom was retraction of the animal into its shell. Death normally followed, through some recovery was observed. A snail was considered dead when it no longer responded to mechanical stimulation. Mercuric sulphate was the most toxic from the overall viewpoint. Very little difference in toxicity between acetate and chloride was noticeable.

Table 1 : Effects of mercury salts on immersion/emersion behaviour and interface activity in *Monodonta articulata*

Concentration in ppm Hg^{++}	% age time (mean of 20 expts ± S.E.) over 24 h		
	Emersed	Immersed	Interface
A. *Sea Water*	13.70 ± 3.55	71.92 ± 4.88	13.88 ± 2.71
B. *Mercuric Sulphate*			
0.01	13.67 ± 2.78	57.17 ± 5.28	29.16 ± 3.75
0.03	20.00 ± 7.05	68.48 ± 7.94	11.52 ± 2.48
0.1	18.54 ± 3.25	68.60 ± 5.22	12.86 ± 3.16
0.3	38.89 ± 6.19	48.82 ± 5.33	12.29 ± 2.76
1.0	35.93 ± 9.15	62.03 ± 9.06	2.03 ± 0.71
C. *Mercuric Acetate*			
0.01	16.50 ± 4.01	52.29 ± 8.01	31.21 ± 7.49
0.03	22.52 ± 3.63	58.51 ± 5.29	18.97 ± 4.48
0.1	28.04 ± 7.99	51.21 ± 7.90	20.75 ± 4.48
0.3	44.24 ± 8.78	39.42 ± 7.18	16.34 ± 3.79
1.0	29.31 ± 6.45	63.86 ± 6.47	6.83 ± 2.80
D. *Mercuric Chloride*			
0.01	16.16 ± 4.65	61.63 ± 3.63	22.21 ± 4.72
0.03	27.15 ± 7.03	55.54 ± 7.11	17.31 ± 4.40
0.1	30.19 ± 7.85	47.69 ± 8.17	22.12 ± 5.35
0.3	51.40 ± 5.97	33.35 ± 5.37	15.25 ± 2.98
1.0	65.24 ± 8.34	30.67 ± 7.20	4.09 ± 2.14

Behaviour and Activity : Results are given in Table 1. At 0.01 ppm Hg^{++}, activity increased in all 3 salts, but then dropped with rises in concentration, until it was well below normal at 1 ppm Hg^{++}.

There was a general increase in emersion periods and a decrease in immersion periods as concentrations rose, but effects varied somewhat between the 3 salts.

Oxygen Consumption : Results are given in Table 2. Consumption decreased progressively with each rise in concentration in all 3 salts. Sulphate exerted the greatest effect, followed by chloride and acetate in decreasing order. Except for those between controls and the lowest concentration (0.01 ppm Hg^{++}), differences between the concentrations of each individual salt, and those relative to the controls, were statistically significant at levels of 1% ($P = 0.01$) and 0.1% ($P = 0.001$). Differences between the salts could not be statistically analyzed.

Table 2 : Effects of mercury salts on oxygen consumption in *Monodonta articulata*

Concentration in ppm Hg^{++}	O_2consumption in $\mu l\ g^{-1}h^{-1}$ (mean of 8 expts ± S.E.)		
	Mercuric Sulphate	Mercuric Acetate	Mercuric Chloride
Sea Water	299.69 ± 25.27	265.05 ± 24.05	224.98 ± 16.36
0.01	242.38 ± 18.90	255.60 ± 16.32	192.91 ± 22.56
0.03	199.61 ± 14.62	224.87 ± 29.24	153.99 ± 15.02
0.1	120.36 ± 5.25	126.30 ± 13.24	89.84 ± 3.22
0.3	101.00 ± 18.38	80.10 ± 10.43	55.26 ± 3.96
1.0	21.71 ± 3.68	58.01 ± 11.36	23.89 ± 2.80

Discussion and conclusions

Monodonta articulata spends more time immersed than emersed, and a comparison of present results with previous ones both in normal sea water and on exposure to mercuric sulphate (SALIBA & VELLA, 1977) indicates that this behaviour is subject to seasonal fluctuations. Immersion is more pronounced in winter, while interface activity and respiration rate are, as expected , higher in summer. Although all experiments were held under the same conditions, the 24h period of pre-test acclimation was probably too short to influence the normal seasonal cycle.

Results obtained in the toxicity tests support the hypothesis that effects depend, at least to some extent, not only on the metal itself, but also on the particular salt. An appreciable difference in acute toxicity between the 3 mercury salts was in fact recorded. Differences in effects on immersion/emersion behaviour and interface activity were less marked. Statistical analyses of these results showed various levels of significance between most levels of the same salt, and as compared to the sea water controls. These however, as well as differences between different salts at the same concentration, could only be interpreted as general trends, as there was an obvious interplay between immersion, emersion, and activity periods, and some of sulphate and acetate were probably due to the animals being unable to move out of the water through fatigue caused by pollutant absoption.

Differences in O_2 consumption were clearly marked, and the only explanation that can be postulated for the variation in the sea water controls is that the sea temperature was continually getting colder. This, of course, is offset by the fact that all tests were held at the same temperature, though a longer acclimation period may be indicated as necessary. Although differences between O_2 consumption in sea water and at 0.01 ppm Hg^{++} were not statistically significant, the tests for each salt were held over a period of time, and results for each individual batch showed a remarkable consistency. It would be possible, therefore, to detect such levels in sea water, given a large number of (replicates) at the same time.

It is considered that the effects observed can provide an indication of low-level mercury contamination in sea water, although simultaneous comparisons with unpolluted controls would have to be performed because of seasonal behavioural variations.

References

HARGRAVE, B.T. & V.P. NEWCOMBE, 1973 — Crawling and respiration as of sublethal effects of oil and dispersant on an intertidal snail, *Littorina littorea*. *J. Fish. Res. Bd. Can.* **30 :** 17899-92.

HARRY, H.W. & D.V. ALDRICH, 1963 — The distress syndrome in *Taphius glabratus* (Say) as a reaction to toxic concentrations of inorganic ions. *Malacologia* **1 :** 283-9.

KECKES, S. & J. K. MIETTINEN, 1972 — Mercury as a marine pollutant. In Ruivo, M. (Ed.) : *Marine Pollution and sea life,* pp 276-89. London, Fishing News (Books) Ltd.

M.C. INNES, J.R. & F.P. THURBERG, 1973 — Effects of metals on the behaviour and oxygen consumption of the mud snail. *Mar. Pollut. Bull.* **4 :** 185-7.

SALIBA, L.J. & M.G. VELLA, 1977 — Effects of mercury on the behaviour and oxygen consumption of *Monodonta articulata*. *Mar. Biol.* **43 :** 277-82.

Détermination des stades caractéristiques du cycle biologique de *Mullus barbatus* Linné. Dosages radioimmunologiques des hormones thyroïdiennes.

par

Marc LAFAURIE*, Jean-Louis FORMENTO** et Bernard-Pierre KREBS**

* *Laboratoire d'Histologie, U.E.R. de Médecine, Nice (France)*
** *Centre Antoine Lacassagne, Nice (France)*

Summary

The radioimmunology assay of thyroid hormones plasma values in *Mullus barbatus* Linné, during annual cycle, show changes in relation with gonosomatic and hepatosomatic index and permit to define critical periods of the biological cycle.

Zusammenfassung

Der Gehalt der Schildrüsenhormone im Plasma beim *Mullus barbatus* Linné, der mittels einer radioimmunologischen Methode ermittelt wurde, zeigt während einem einjährigen Zyklus Veränderungen benzüglich des gonosomatisch - hepatosomatischen Verhältnis und erlaubt es die charakteristichen Stadien des biologischen Zyklus dieser Gattung zu ermitteln.

*
* *

Dans le cadre du programme commun coordonné sur la pollution en Méditerrannée FAO (CGPM)/PNUE, *Mullus barbatus* Linné est l'une des quatre espèces choisies par le projet pilote "Recherches sur les effets polluants sur les organismes marins et leurs populations". Cette espèce, très fréquente en Méditerranée et d'une grande importance économique, a déjà fait l'objet de nombreuses études (bibliographie dans FAGE, 1909 ; BOUGIS, 1952). Les relations hypophyse - gonades, au cours du cycle annuel, ont été étudiées sur le plan histologique (LAFAURIE, 1965 ; LAFAURIE & PAULI, 1972 ; FEBVRE, MICHELE & LAFAURIE, 1975).

Les hormones thyroïdiennes jouent un rôle primordial dans le métabolisme général et sont aussi impliquées dans la reproduction et, éventuellement, dans les migrations.

Cette note présente les variation annuelles des valeurs plasmatiques des hormones thyroïdiennes T3 et T4 obtenues par une méthode de dosage radioimmunologique. La comparaison de ces valeurs avec le cycle annuel des gonades et du foie donne un aperçu du métabolisme de cette espèce et permet de déterminer les phases caractéristiques du cycle.

Chez *Mullus barbatus,* comme dans la majorité des téléostéens, la thyroïde ne présente pas une unité anatomique. Les follicules sont dispersés dans un conjonctif lâche, au niveau de l'aorte ventrale. Bien que de nombreux travaux (DRURY & EALES, 1968) associent la hauteur des cellules épithéliales

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 325-329, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

des follicules à une augmentation d'activité de la glande, il est très difficile d'apprécier une thyroïde "histologiquement active». Fréquemment, les aspects diffèrent d'un follicule à l'autre, et des changements fonctionnels peuvent intervenir sans pour cela s'accompagner de changements visibles au microscope. Aussi, sur le plan physiologique, il est intéressant de connaître les taux d'hormones thyroïdiennes circulantes, leurs variations pouvant être associées à des activités différentes de la thyroïde.

Matériel et méthodes

Tous les mois, ou tous les 15 jours en période de reproduction, les poissons sont capturés au chalut dans la baie de Monaco. La durée des traits est limitée à 10 minutes et la remontée du filet se fait lentement. Les poissons sont prélevés à l'aide d'une épuisette et placés dans des bacs avant d'être transférés dans un vivier à l'arrivée au port.

Tous les prélèvements se font entre 11.00 et 13.00 pour minimiser les variations dues à d'éventuelles fluctuations journalières des taux d'hormones thyroïdiennes (WHITE & HENDERSON, 1977).

Les animaux sont anesthésiés au MS222. Le sang est prélevé avec une seringue héparinée, dans les vaisseaux de l'arc hémal, au niveau du pédoncule caudal; centrifugé à 3500 tours/minute pendant dix minutes, il est conservé au congélateur à $-20°C$. Le poisson est mesuré, pesé et disséqué. Les gonades sont pesées et fixées, pour déterminer le rapport gonosomatique et connaître, soit l'activité du testicule, soit le diamètre des ovocytes. De même, le poids du foie permet de connaître le rapport hépatosomatique.

La méthode de dosage radioimmunologique utilisée est une modification d'un kit de la société CORNING (FORMENTO, 1978). Les échantillons gardés dans les mêmes conditions, sont dosés, individuellement, avec les mêmes réactifs.

De Janvier 1977 à Avril 1978, les prélèvements ont été effectués sur :

- 92 mâles
- 110 femelles d'une taille supérieure ou égale à 17 cm
- 113 femelles d'une taille inférieure à 17 cm.

Tous les poissons échantillonnés ont atteint au moins une période de maturité sexuelle (taille supérieure à 12 cm).

Résultats

1° - Variations des rapports gonosomatique (fig. 1, a) et hépatosomatique (fig. 1, b).

Les résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux de BOUGIS (1949). Seul le rapport gonosomatique maximum des femelles diffère (8,0 au lieu de 5,1)

2° - *Variations des taux plasmatiques de T3 (fig. 1, c)*

Les résultats obtenus ont permis la constitution de trois groupes homogènes. Une distinction entre les deux sexes est apparue et, pour le groupe des femelles, une différence a pu être établie entre les femelles d'une taille inférieure à 17 cm et celles d'une taille supérieure ou égale à 17 cm.

- ***Groupe mâle :*** pendant la période de reproduction, les valeurs de T3 plasmatiques sont très basses (0,40 ng/ml en Juin). En dehors de cette période, surtout pendant l'automne, les taux sont plus importants et atteignent 1,92 ng/ml en Août et 1,28 ng/ml en Octobre.

- ***Groupe femelle :***

* taille supérieure ou égale à 17 cm : la période de reproduction est marquée par des taux élevés de T3 (3,35 ng/ml début Mai) pendant la période de croissance rapide de l'ovaire (RGS = 3). Puis, au moment de la pleine maturité et pendant la ponte, ces valeurs s'effondrent brutalement (0,95 ng/ml en Juin). En dehors de la période de reproduction, des taux de T3 plasmatiques, souvent supérieurs à 3 ng/ml, caractérisent l'automne.

* taille inférieure à 17 cm : dans ce groupe, les variations sont identiques à celles observées dans le groupe précédent, mais les taux sont toujours moins élevés (maximum = 1,99 ng/ml ; minimum = 0,17 ng/ml).

3° - ***Variations des taux plasmatiques de T4 (fig. 1, d)***

Les valeurs plasmatiques de T4 sont du même ordre que les valeurs de T3.

- ***Groupe mâle :*** les valeurs dépassent rarement 1,0 ng/ml pendant l'année. Seul un maximum est noté en Juillet à 2,0 ng/ml.

- ***Groupe femelle :*** chez les individus de grande taille, la période de reproduction est marquée par des taux élevés de T4 (7,6 ng/ml début Mai).

Pendant la période de repos, les valeurs de T4 restent très basses (0,7 ng/ml en Octobre. Chez les femelles de petite taille, les mêmes variations sont observées, mais à des taux plus faibles.

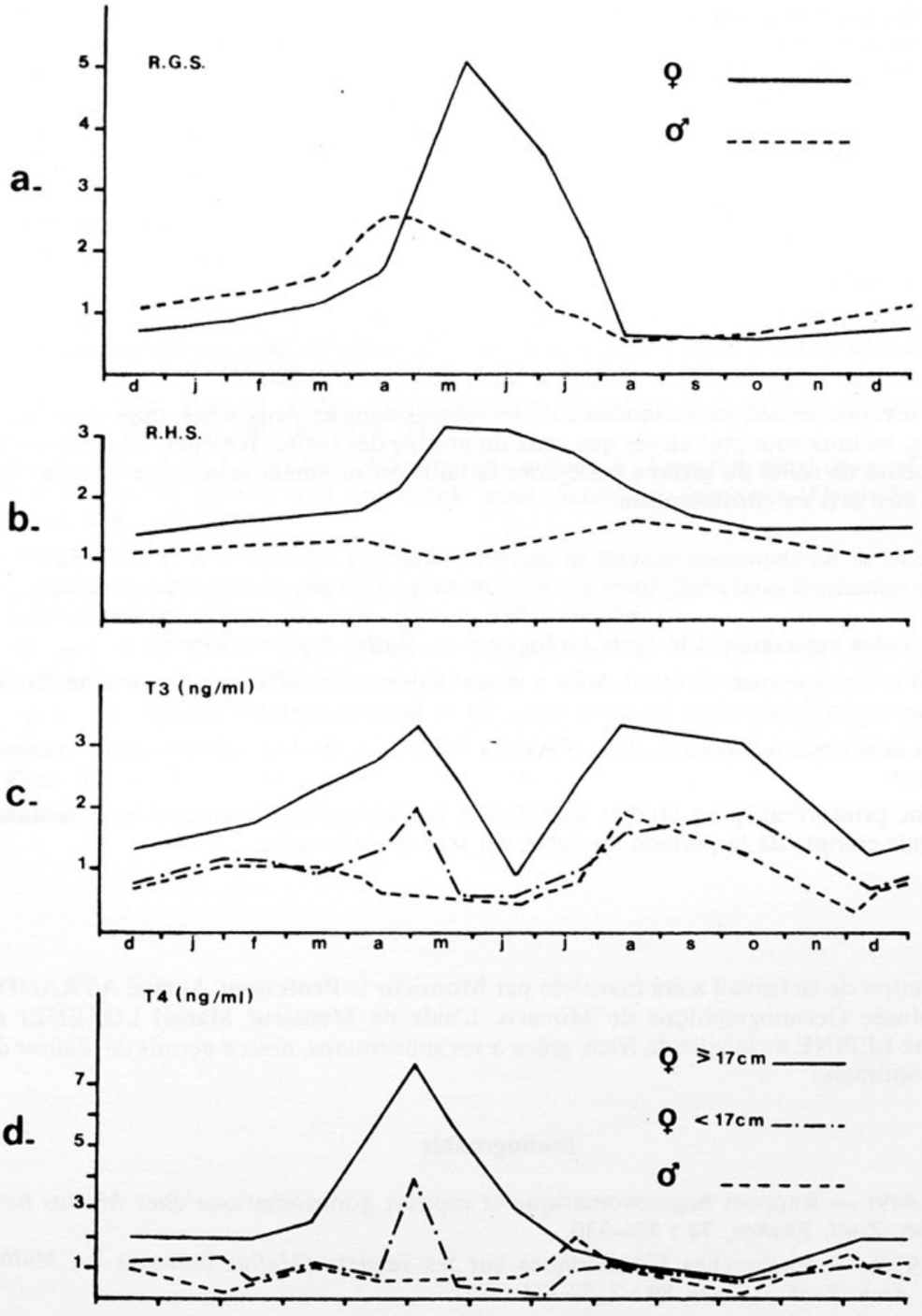


fig.1

Discussion

Les résultats obtenus dans cette étude, chez *Mullus barbatus,* mettent en évidence un cycle annuel des taux d'hormones thyroïdiennes circulantes, directement lié à la physiologie sexuelle mâle ou femelle.

A l'époque de la reproduction, chez *Mullus barbatus* mâle, les valeurs plasmatiques de T3 et T4 diminuent et ces résultats concordent avec ceux de WHITE & HENDERSON (1977). Cette activité thyroïdienne réduite semble liée au rapport hépatosomatique qui, chez le mâle, présente les valeurs les plus basses au moment du frai. Les faibles taux d'hormones thyroïdiennes sont peut-être dûs au jeûne qui caractérise la reproduction.

Chez la femelle de *Mullus barbatus,* au moment de la maturation l'ovaire présente un développement considérable. Les hautes valeurs de T3 et T4 observées pendant cette phase de croissance soulignent l'importance de la stimulation thyroïdienne sur le métabolisme général et ovarien. Comme chez les mammifères, les hormones thyroïdiennes, chez les téléostéens, exercent une régulation sur les métabolismes des lipides, glucides et protéines. Elles peuvent servir à augmenter la disponibilité des différents métabolites et précurseurs vitellins nécessaires au développement de l'ovaire et des ovocytes. Le rôle du foie est primordial et l'examen des rapports hépatosomatiques, chez *Mullus barbatus* femelle, montre une élévation très nette au moment de la reproduction.

En dehors de la période de reproduction, nos résultats concordent avec ceux de WHITE & HENDERSON (1977) qui trouvent chez *Salvelinus fontinalis* les valeurs les plus hautes pour T3 et T4 pendant le repos sexuel, au printemps.

Chez *Mullus barbatus,* cette période se situe entre Septembre et Novembre et l'augmentation des taux observés pendant cette phase de nutrition et de croissance met en évidence l'intervention des hormones thyroïdiennes dans le métabolisme général et aussi dans la croissance.

Pendant le repos sexuel, les variations sont les mêmes dans les deux sexes, mais dans le groupe des grandes femelles, les taux sont plus élevés que ceux du groupe des petites femelles. Ches ces dernières, les valeurs sont proches de celles du groupe mâle dont la taille est rarement supérieure à 17 cm. Le facteur taille doit donc être pris en considération.

Conclusion

Deux périodes caractérisent le cycle biologique de *Mullus barbatus* Linné.

- pendant le repos sexuel, de la mi-Août à la mi-Octobre, les différents paramètres étudiés (RGS, RHS, T3, T4) sont semblables dans les deux sexes. Seule la taille doit être considérée.

- pendant la période de reproduction, d'Avril à Juillet, les résultats obtenus sont totalement différents selon le sexe.

Il est donc primordial, pour étudier les effets et le métabolisme (transport et accumulation) des polluants, de tenir compte de la période du cycle, du sexe et de la taille.

Remerciements

La réalisation de ce travail a été favorisée par Monsieur le Professeur Agrégé AYRAUD et par la Direction du Musée Océanographique de Monaco. L'aide de Monsieur Marcel LORENZI a été précieuse. Le comité LEPINE de la ville de Nice, grâce à ses subventions, nous a permis de réaliser des conditions d'élevage optimales.

Bibliographie

BOUGIS, P. (1949) — Rapport hépatosomatique et rapport gonosomatique chez *Mullus barbatus* L. *Bull. Soc. Zool. France,* **74** : 326-330.

BOUGIS, P. (1952). – Recherches biométriques sur les rougets *(Mullus barbatus* L., *Mullus surmuletus* L.). *Arch. Zool. exp. gén.* **89** : 2, 57-174.

BROMAGE, N.R. & M. SAGE (1968). – The activity of the thyroïd gland of *Poecilia* during the gestation cycle. *J. Endocrinol.* **41** : 303-311.

CRIM, L.W., E.G. WATTS & D.M. EVANS (1975). – The plasma gonadotropin profile during sexual maturation in a variety of salmonid fishes. *Gen. Comp. Endocrinol.* **27** : 62-70.

DRURY, D.E. & J.G. EALES (1968. — The infuence of temperature on histological and radiochemical measurements of thyroid activity in the eastern brook trout, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill). *Can. J. Zool.* **46:** 1-9.

FAGE, L. (1909). – Étude de la variation chez le rouget *(Mullus barbatus L., M. surmuletus L.) Arch. Zool. exp. gén.* **5** : 1, 389-445.

FEBVRE, M., M. MICHELE & M. LAFAURIE (1975) — Comparaison de la séquence ovogénétique chez les Téléostéens ovipares gonochoriques et hermaphrodites. *(Mullus, Serranus, Boops) Publ. Staz. Zool. Napoli,* **39** suppl., 140-152.

FORMENTO, L.-L. (1978) — Détermination des taux plasmatiques des hormones thyroïdiennes chez quelques téléostéens marins *(Mullus, Serranus, Scorpaena, Thunnus)* par la technique de dosage radioimmunologique. *Thèse de 3e cycle, en cours.*

HIGGS, D.A. & J.G. EALES (1977). – Influence of Food Deprivation on Radioiodothyronine and Radioiodide Kinetics in Yearling Brook Trout, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill), with a Consideration of the Extent of L-Thyroxine Conversion to 3,5,3'-Triiodo L-Thyronine. *Gen. Comp. Endocrinal.* **32** : 29-40.

HURLBURT, M.E. (1977). – Role of the thyroid gland in ovarian maturation of the Goldfish, *Carassius auratus* L. *Can. J. Zool.* **55** : 1906-1913.

LAFAURIE, M. (1965) — Histologie de l'adénohypophyse au cours du cycle sexuel chez *Mullus barbatus* Linné. D.E.S. Faculté des Sciences, Univ. de Lyon, France.

LAFAURIE, M. & R. PAULI (1972). – Histologie de l'hypophyse de quelques Téléoséens. *Bull. Inst. océanogr. Monaco,* **70** : n° 1414, 31p.

NARAYANSINGH, T. & J. EALES (1975a). – The influence of physiological doses of thyroxine on the lipid reserves of starved and fed brook trout, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill). *Comp. Biochem. Physiol.* **52B** : 407-412.

NARAYANSINGH, T. & J. EALES (1975b). – Effects of thyroid hormones on *in vivo* 1-14C L-leucine incorporation into plasma and tissue protein of brook trout *(Salvelinus fontinalis)* and rainbow trout *(Salmo gairdneri). Comp. Biochem. Physiol.* **52B** : 399-405.

SAGE, M. and N.R. BROMAGE (1970). – Interactions of the TSH and thyroid cells with the gonadotropic cells and gonads in poecilid fishes. *Gen. Comp. Endocrinol.* **14** : 137-140.

WHITE, B.A. & N.E. HENDERSON (1977) — Annual variations in the circulating levels of thyroid hormones in the brook trout, *Salvelinus fontinalis,* as measured by radioimmunoassay. *Can. J. Zool.* **55** : n° 3, 475-481.

Contamination du Dauphin bleu et blanc de Méditerranée *Stenella coeruleoalba* par les composés organochlorés.

par

Claude ALZIEU* et Raymond DUGUY**

** Institut Scientifique et Technique des Pêches Maritimes - Nantes (France)*
*** Centre d'Étude des Mammifères Marins - La Rochelle (France)*

Abstract

The contamination levels by PCB, DDT and metabolites were analysed in tissue of 22 dolphins. *Stenella coeruleoalba* stranded on the Mediterranean coast of France. The organochlorine content were more high in the blubber and liver than in the other organs. The immature animals, and particularly a new born, are more contaminated than the adults. Certains observations suggest that the health of the dolphin may be endangered if PCB level in the liver exceeds 20 mg/kg of dry freezing tissue.

Résumé

Des déterminations des teneurs en PCB, DDT, DDE et DDD ont été effectuées dans le lard et les organes de 22 dauphins bleus et blancs échoués sur les côtes françaises de la Méditerranée de février 1973 a octobre 1977. La contamination est très différente d'un organe à l'autre et pour un même organe d'un individu à l'autre. Des teneurs très élevées en PCB ont été décelées au niveau du foie et du lard. Les animaux immatures étant nettement plus pollués que les adultes. Certaines indications permettent de penser que l'accumulation des PCB, par passage transplacentaire au moment de la gestation puis par l'intermédiaire du lait maternel au moment de l'allaitement, pourrait être responsable de la mortalité de jeunes individus immatures.

*
* *

L'inventaire systématique des échouages de Cétacés montre que *Stenella coeruleolba* est l'espèce la plus fréquemment rencontrée sur les côtes françaises de la Méditerranée surtout dans la partie est ; sur 77 échouages répertoriés au total, 62 ont été observés entre Monaco et Marseille, 10 entre Marseille et Banyuls et 5 sur le littoral Corse. Les échouages sont plus fréquents en hiver, de novembre à janvier, que pendant les mois d'été. Il n'existe pas de différence marquée selon le sexe, les adultes âgés sont proportionnellement plus nombreux que les jeunes : toutefois l'échouage de nouveau-nés est très important (50%) pendant la période des naissances c'est-à-dire aux mois de septembre et octobre.

La contamination du milieu marin par les composés organochlorés et plus particulièrement par les PCB semble être à l'origine d'une baisse de fécondité observée chez les phoques marbrés *Pusa hispida*

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 331-334, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

vivant en Baltique. HELLE et Coll. 1976, ont remarqué que chez ces Pinnipèdes l'occlusion pathologique des voies utérines était en étroite corrélation avec des teneurs en PCB très élevées dans le lard. Il nous a donc paru intéressant de rechercher les PCB, le DDT et ses métabolites dans divers échantillons de dauphins bleus et blancs en vue d'étudier leur répartition suivant les organes et d'évaluer leur responsabilité dans la morbidité des nouveau-nés.

Méthodes

L'echantillonnage, qui a été assuré par le réseau de collecte mis en place par le Centre d'Étude des Mammifères Marins, a porté sur 15 individus adultes et 7 immatures échoués entre le 14 février 1973 et le 6 octobre 1977 en très grande majorité sur la côte varoise. Les analyses ont été effectuées sur 21 prélèvements de foie et de rein, 17 d'estomac, 15 de rate, 11 de sang, 6 de lard, 4 de muscle et de poumon, 2 de cœur, 1 de cerveau et 1 contenu stomacal.

Les PCB et les composés organochlorés ont été extraits des tissus lyophilisés par du n-hexane qualité «pestipur» dans un appareil de type soxhlet. Après purification de l'extrait hexanique par addition d'acide sulfurique concentré, les PCB sont séparés du DDT par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice éluée par du n-hexane qualité «pestipur». L'identification et la quantification des résidus dans les fractions éluantes sont obtenues par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons (ALZIEU & DUGUY, 1978).

Résultats et interprétation

Tous les échantillons renferment des diphénylpolychlorés (tabl. 1) et leur concentration dans les tissus est généralement supérieure à celle de l'ensemble DDT + DDE + DDD. Ceci montre que chez les mammifères marins comme chez leurs homologues terrestres, le DDT est essentiellement métabolisé et accumulé sous forme de DDE.

Répartition dans l'organisme

Les quantités de résidus organochlorés bioaccumulées par les dauphins bleus et blancs atteignent exceptionnellement des teneurs très élevées telles que :

- 833,3 mg de PCB par kg de lipides dans le lard d'un jeune mâle (1,70m), échoué au Grau-du-Roi (Bouches du Rhône),
- 489 mg de PCB par kg de chair lyophilisée dans les poumons d'un nouveau-né (10 kg - 0,93 m) échoué à Hyères (Var),
- 657,9 mg de DDE par kg de chair lyophilisée dans le foie d'une jeune femelle (1,53 m) échouée à Port-Cros (Var).

La contamination des animaux que nous avons analysés est très hétérogène. Chez un même individu elle est plus élevée dans le lard et le foie que dans les autres organes. De façon générale il ne semble pas exister de relation étroite entre les teneurs dans le lard et celles observées dans le foie, les reins ou la rate.

D'un individu à l'autre et pour un même organe, les écarts entre teneurs maximales et minimales sont souvent très importants surtout pour les composés du groupe du DDT (tabl.2) La dispersion des teneurs est supérieure dans le foie à celle observée pour les autres organes ; les écarts les plus faibles étant rencontrés dans le lard.

L'ensemble de ces observations montre bien qu'une partie seulement des composés organochlorés est stockée dans les lipides. Les mesures effectuées dans les tissus graisseux, lard et bosse frontale, rendent donc compte de l'ancienneté de la contamination tandis que celles pratiquées dans les organes et plus particulièrement dans le foie représentent la fraction mise en jeu dans les processus d'accumulation - élimination et sont donc significatives de la contamination générale des organismes à un moment donné.

Influence de l'âge

L'âge des dauphins bleus et blancs échoués est difficile à déterminer avec précision mais les observations pratiquées depuis de nombreuses années laissent penser que leur taille, qui à la naissance est voi-

sine de 100 cm, atteint 190 cm à la maturité sexuelle et ne dépasse guère 210 cm chez les plus grands spécimens adultes. Parmi notre échantillonnage figurent sept individus immatures dont un nouveau-né pesant 10 kg et mesurant 93 cm de long, et quatre plus âgés, dont la taille dépassait 150 cm.

ORGANE	PCB	DDT	DDE	DDD	ΣDDT
FOIE (15)					
mini.	6,6	< 0,008	2,4	1,1	3,6
maxi.	448,8	43,6	376,9	91,5	472,6
moyenne	88,0	4,0	61,8	14,9	80,7
REIN (15)					
mini.	4,1	0,08	1,7	0,7	2,5
maxi.	102,9	7,3	74,8	14,2	89,8
moyenne	32,9	2,2	20,4	4,5	27.1
RATE (12)					
mini.	3,7	0,04	1,2	0,6	1,8
maxi.	51,7	3,8	42,4	10,5	49,1
moyenne	19,8	0,9	13,2	3,2	17,3
ESTOMAC (14)					
mini.	0,96	0,01	0,3	0,2	0,5
maxi.	25,7	2,7	8,9	2,8	12,5
moyenne	7,8	0,6	4,3	1,2	6,1
SANG (9)					
mini.	0,6	0,01	0,4	0,1	0,5
maxi.	5,7	0,3	2,5	1,1	3,7
moyenne	1,6	0,1	0,9	0,3	1,4
FOIE (6)					
mini.	44,0	0,09	26,1	6,5	33,7
maxi.	451,8	43,3	657,9	89,4	666,1
moyenne	199,9	14,5	203,6	30,0	248,1
REIN (6)					
mini.	18,5	0,38	8,5	1,8	11,6
maxi.	139,0	13,6	93,6	20,4	116,8
moyenne	69,0	4,6	35,4	9,8	49,8
LARD (4)					
mini.	86,2	9,8	39,5	7,5	56,8
maxi.	833,3	146,6	625,0	45,1	706,2
moyenne	367,3	62,2	263,9	23,1	349,2

TABLEAU I. – Teneurs minimales, maximales et moyennes en PCB (DP6), DDT, DDE, DDD et DDT total dans les organes (mg/kg de chair lyophilisée) et le lard (mg/kg de lipides) de dauphins bleu et blanc *(S. coeruleoalba)* échoués sur les côtes françaises de Méditerranée.

La contamination moyenne des organes est plus importante chez les animaux immatures que chez les adultes (tabl. 1). Elle est particulièrement élevée dans les organes du nouveau-né pour lequel les teneurs en PCB et DDT total exprimées en mg/kg de tissu lyophilisé sont respectivement, dans le foie de 451,8 et 406,3, dans les reins de 139 et 116,6, dans la rate de 90,3 et 73,3 et dans les poumons de 489 et 422,7 (dont 271,8 en DDE). Contrairement à ce qui a été observé pour le mercure (THIBAUD & DUGUY, 1973), la contamination des mammifères marins n'augmente pas avec l'âge mais semble être maximale dès la naissance.

Ceci montre qu'une importante partie des composés organochlorés accumulée par la mère est transmise à son foetus pendant la période de gestation, puis au nourrisson au moment de l'allaitement. Des analyses effectuées sur un dauphin commun et un marsouin en gestation ont précisé l'importance du passage transplacentaire en montrant que les teneurs en PCB et DDE dans les organes foetaux peuvent être aussi élevées que celles des organes maternels (ALZIEU & DUGUY, 1978).

	PCB	DDT	DDE	DDD	Σ DDT
Foie	68	5450	274	83	185
Rein	34	170	55	29	47
Rate	14	95	35	17	27
Estomac	27	270	30	14	4
Sang	9	570	6	6	7
Lard	10	15	16	6	12

TABLEAU 2. – Rapports entre teneurs maximales et minimales en composés organochlorés de différents organes de dauphins bleus et blancs.

Conclusions

La surveillance de la contamination des dauphins bleus et blancs de Méditerranée montre que les quantités de composés organochlorés accumulées varient dans un grand intervalle suivant les individus, leur âge et les organes considérés. Certains dauphins, et plus particulièrement les immatures, peuvent accumuler des quantités très importantes de PCB et DDE. Il n'est pas exclu que dans certains cas l'empoisonnement général de l'organisme soit à l'origine de la mort des animaux trouvés échoués ou de la mise bas prématurée de nouveau-nés de taille inférieure à la normale.

Références

ALZIEU (C.) & DUGUY (R.) – Teneurs en composés organochlorés chez les Cétacés et Pinnipèdes fréquentant les côtes françaises. *A paraître, in Oceanol. Acta,* 1980, **2,** 1.

HELLE (E.), OLSSON (M.) & JENSEN (S.), 1976 – PCB levels correlated with pathological changes in seal uteri. - *Ambio,* **5,** 5 - 6, p. 261-263.

THIBAUD (Y.) & DUGUY (R.), 1973 — Teneur en mercure chez les Cétacés des côtes de France. CIEM, CM 1973/N : 2.

Etude de la dynamique des peuplements benthiques de la Baie d'Alger – Résultats préliminaires –

par

Ali BAKALEM & Jean-Claude ROMANO

Centre de Recherches Océanographiques et des Pêches, Alger, (Algérie)

Résumé

La dynamique des peuplements benthiques de la Baie d'Alger a été étudiée au niveau de 11 stations suivies chaque mois.

Les premiers résultats montrent que les peuplements benthiques de la Baie ne sont pas profondément altérés par la pollution, mais l'influence de celle-ci se fait sentir dans l'ensemble de la Baie.

Abstract

The dynamic of benthic population in the bay of Algiers has been studied in 11 stations, each month.

The first results are showing that these benthic populations are not very altered by pollution, but its influence is sensible in all the bay.

*
* *

Introduction

Dans le cadre du programme de lutte contre la pollution en Méditerranée de la F.A.O., le C.R.O.P. a entrepris une étude des écosystèmes benthiques de la Baie d'Alger.

Cette Baie, largement ouverte à l'influence du large reçoit, essentiellement dans sa partie Ouest les eaux usées de l'agglomération algéroise. La cartographie des peuplements benthiques a d'abord été réalisée (BAKALEM, HILY & ROMANO, *en préparation).* L'étude de la dynamique des peuplements a été entreprise au niveau de 11 stations.

1. Techniques d'étude

1.1. Techniques de prélèvement.

Selon la nature du sédiment deux techniques de prélèvement sont utilisées.

Dans les fonds de sable (4 stations), les prélèvements sont effectués grâce à une drague RALLIER. 50 litres de sédiment sont collectés chaque mois, pour chaque station.

Dans les fonds de vase ou de vase sableuse (7 stations) les prélèvements sont effectués grâce à une benne Orange Peel. Six opérations de la benne sont effectuées chaque mois pour chaque station, ce qui

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 335-341, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

correspond à un volume de sédiment de 27 litres et à une surface de 1/2 mètre carré.

Dans les deux cas le sédiment est passé sur un tamis de 1,5 mm de maille. Tous les organismes benthiques sont triés, déterminés, comptés.

Plusieurs avaries survenues au navire du C.R.O.P. ont entrainé des interruptions dans les prélèvements.

1.2. Techniques de traitement des données.

Les tableaux faunistiques sont établis d'après la méthode de PICARD (1965), pour chaque espèce sont indiquées son abondance et sa dominance. L'indice de diversité de SHANNON est calculé pour chaque prélèvement ainsi que l'indice biologique (SANDERS 1960) pour chaque espèce.

2. Présentation des stations.

4 stations sont situées dans les fonds de sable (10 mètres de fond); une station est située dans un fond de sable vaseux, à une profondeur de 16 mètres.

Pour chacune des profondeurs de 25, 50 et 100 mètres, deux stations sont suivies, une dans la partie Ouest de la Baie (là où s'effectue la majeure partie des rejets d'eaux usées) ; l'autre dans la partie Est (où il n'y a pas de rejet important).

2. 1. *Les stations de sable fin.*

2. 1. 1. Station **H** (Hussein-Dey) - (Tableau 1).

Cette station est soumise à l'influence des rejets localisés dans cette zone. Elle est également soumise à l'influence de l'oued Harrach par vent d'Est dominant. Ceci se traduit au niveau du sédiment par un taux de pélites élevé (12%).

Venus gallina, espèce caractéristique des sables fins, est une espèce constante de premier ordre au niveau de cette station. Il est à noter la présence d'espèces exigeant une fraction fine dans le sédiment *(Lumbrinereis gracilis* et *L. impatiens, Tharyx marioni).*

Les faibles valeurs de l'indice de diversité sont dues aux fortes dominances des deux espèces *Owenia fusiformis* et *Venus gallina.* Nous avons noté l'apparition d'une espèce indicatrice de pollution *Capitella capitata* (A = 45, D = 3,98) en Juin 1978.

Tableau 1 : Station H ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		2/78		3/78		6/78				
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	Ib	P	F
Owenia fusiformis	1148	41,91	1158	40,30	1520	53,88	580	56,76	879	67,61	370	31,40	60	6	100
Venus gallina	621	23,58	501	17,43	50	1,77	36	3,52	33	2,53	205	17,40	43	6	100
Nassa mutabilis	107	4,01	148	5,15	84	2,97	92	9,00	43	3,30	12	1,01	37	5	100
Glycera convoluta	16	0,59	122	4,24	117	4,14	28	2,73	37	2,84	15	1,27	26	4	100
Lumbrinereis gracilis	6	0,22	15	0,52	83	2,94	29	2,83	47	3,61	43	3,65	25	4	100
Lumbrinereis impatiens	-	-	63	2,19	42	1,48	38	3,71	29	2,23	16	1,35	19	3	83
Pandora inequivalvis	138	5,17	117	4,07	17	0,60	20	2,73	1	0,07	1	0,08	16	3	100
Donax semistriatus	334	12,52	190	6,61	15	0,53	6	0,58	-	-	2	0,16	16	2	83
Hylinoecia bilineata	-	-	3	0,10	55	1,94	23	2,25	31	2,38	15	1,27	13	3	83
Tharyx marioni	11	0,41	60	2,08	276	0,78	2	0,19	3	0,23	5	0,42	11	2	100
Effectif total	2667		2873		2821		1022		1300		1178				
Nombre d'espèces	50		70		72		45		45		60				
Indice de diversité	2,72		3,36		3,09		2,86		2,37		3,91				

2. 1. 2. Station **O** (Oued Harrach) - (Tableau 2).

Elle est située face à l'embouchure de l'oued Harrach, donc soumise directement à l'influence de cet oued. La composition du sédiment subit d'importantes variations selon le débit de l'oued (crues) et l'état de la mer.

Owenia fusiformis a des dominances relativement faibles excepté en juin 1978. *Glycera convoluta,* caractéristique des fonds de sable, est une espèce constante de premier ordre, elle est suivie de près par *Venus gallina.* Les faibles valeurs du nombre d'espèces et d'individus relevées en décembre 1977 et février - mars 1978 coïncident avec une période de fortes tempêtes et de crues de l'oued Harrach. L'indice de diversité est assez élevé et varie peu de novembre 1977 à mars 1978. En juin 1978 la forte dominance *d'Owenia fusiformis* (58,49) fait chuter la valeur de cet indice.

Tableau 2 : Station O ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		2/78		3/78		6/78				
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	Ib	P	F
Owenia fusiformis	20	1,27	16	4,18	236	15,74	35	5,60	47	12,66	544	58,49	36	5	100
Glycera convoluta	14	0,89	27	7,06	165	11,00	104	16,66	76	20,48	4	0,43	36	4	100
Venus gallina	315	20,02	108	28,27	21	1,40	35	3,60	39	10,51	5	0,43	34	4	100
Diogenes pugilator	163	10,36	47	12,30	72	4,80	25	4,00	18	4,85	2	0,21	30	5	100
Nassa mutabilis	153	9,72	21	5,49	109	7,27	10	1,60	25	6,73	9	0,96	26	5	100
Onuphis emerita	81	5,14	21	5,49	40	2,66	58	9,29	14	3,77	12	1,29	19	5	83
Natica guillemini	43	2,73	2	0,52	158	10,54	5	0,80	16	4,31	36	3,87	19	4	100
Donax semistriatus	277	17,50	23	6,02	-	3,20	8	1,28	8	2,15	2	0,21	16	2	100
Lumbrinereis gracilis	-	-	1	0,26	116	7,73	16	2,56	18	4,85	3	0.32	14	3	100
Spisula subtruncata	113	7,18	-	-	3	0,20	-	-	-	-	90	9,67	14	2	50
Effectif total	1573		382		1499		624		371		930				
Nombre d'espèces	47		35		65		47		33		44				
Indice de diversité	3,65		3,85		4,34		3,87		3,99		2,89				

2. 1. 3. Station **F** (Foire) - (Tableau 3).

Cette station est située loin des rejets d'égouts, soumise uniquement à l'influence de l'oued Harrach par vent d'Ouest, ou lors des crues.

L'espèce caractéristique constante de premier ordre pour cette station est *Lonax semistriatus.* Le nombre d'espèces et le nombre total d'individus peu élevés en février et mars 1978 coïncident avec des crues de l'oued. L'indice de diversité élevé en novembre 1977 est assez faible en décembre 1977 et janvier 1978 à cause des fortes dominances *d'Owenia fusiformis* (61, 66 et 65,35). Cet indice augmente en février et mars 1978 puis décroit à nouveau en juin 1978 lors du recrutement des jeunes *Spitula subtruncata* dont la forte dominance s'ajoute à celle *d'Owenia fusiformis.*

2. 1. 4. Station **B** (Bordj el Kiffan) - (Tableau 4).

C'est la station des sables située la plus à l'Est, donc la plus éloignée des sources de pollution.

Owenia fusiformis y est très abondante, sa dominance est toujours supérieure à 62% sauf en novembre 1977 où elle est de 40,08%. De même que la station F l'espèce caractéristique constante de premier ordre est *Donax semistriatus.* Elle est suivie de *Natica guillemini et Ophiura texturata.* Les valeurs de l'indice de diversité sont faibles, comprises entre 1,71 et 2,60 sauf pour le mois de novembre où elle est de 3,47. Ces faibles valeurs s'expliquent par les fortes dominances *d'Owenia fusiformis.*

Tableau 3 : Station F ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		2/78		3/78		6/78				
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	I	P	F
Owenia fusiformis	88	6,02	1266	61,66	1390	65,35	50	13,62	50	10,70	456	34,88	52	6	100
Donax semistratus	247	16,90	163	7,93	105	4,93	31	8,44	46	9,85	8	0,61	44	5	100
Glycera convoluta	60	4,10	78	3,79	61	2,85	61	16,62	59	12,63	10	0,76	38	6	100
Ophiura texturata	149	10,19	72	3,50	39	1,83	18	4,90	28	5,99	82	6,27	36	6	100
Diogenes pugilator	122	8,35	8	0,38	25	1,17	24	6,53	41	8,77	23	1,75	26	5	100
Natica guillemini	44	3,01	64	3,11	97	4,56	14	3,81	26	5,56	35	2,67	24	5	100
Lumbrinereis gracilis	5	0,34	32	1,55	55	2,58	30	8,17	36	7,70	6	0,45	21	4	100
Nassa mutabilis	124	8,48	48	2,33	42	1,97	15	4,08	12	2,56	4	0,30	18	4	100
Venus gallina	129	8,82	44	2,14	19	0,89	9	2,45	23	4,92	6	0,45	14	3	100
Spisula subtruncata	67	4,58	7	0,34	-	-	-	-	2	0,42	407	31,14	12	2	67
Effectif total	1461		2053		2127		367		467		1307				
Nombre d'espèces	52		60		58		39		39		47				
Indice de diversité	4,15		2,76		2,51		4,24		4,25		2,84				

Tableau 4 : Station B ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		2/78		3/78		6/78				
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	Ib	P	F
Owenia fusiformis	643	40,08	2145	72,05	1208	62,85	917	73,12	1015	77,65	898	66,61	68	6	100
Donax semistriatus	182	11,34	170	5,71	93	4,83	49	3,90	51	3,90	29	2,15	47	6	100
Natica guillemini	50	3,11	62	2,39	29	2,39	29	2,31	34	2,60	36	2,67	33	6	100
Ophiura texturata	56	3,49	37	1,24	51	2,65	27	2,15	22	1,68	67	4,97	33	6	100
Diogenes pugilator	66	4,11	38	1,27	114	5,93	28	2,23	10	0,76	32	2,37	31	6	100
Venus gallina	76	4,73	80	2,68	24	1,24	29	2,31	41	3,13	5	0,37	31	4	100
Glycera convoluta	42	2,61	58	1,94	50	2,60	19	1,51	19	1,45	13	0,96	23	5	100
Nassa mutabi	58	3,61	30	1,00	33	1,71	20	1,59	12	0,91	6	0,44	18	5	100
Lumbrinereis gracilis	3	0,18	42	1,41	38	1,97	19	1,51	12	0,91	2	0,14	18	5	100
Iphince douniae	-	-	28	0,94	25	1,30	7	0,55	4	0,30	79	5,86	11	2	63
Effectif total	1604		2977		1922		1254		1307		1348				
Nombre d'espèces	48		55		55		45		46		49				
Indice de diversité	3,47		2,08		2,60		2,01		1,71		2,31				

2.2. *Les stations sur fond de vase et de vase sableuse.*

2. 1. 1. Station J.

Cette station est située face au débouché de l'oued Hamiz, dans la partie Est de la Baie. Il n'y a pas

de source importante de pollution à proximité. La profondeur est de 16 mètres, le sédiment est une vase sableuse.

Le peuplement (défini par deux prélèvements mensuels) se caractérise par un nombre d'espèces élevé (68) et une densité de 230 individus au mètre carré. Les cinq espèces les plus abondantes sont *Lumbrinereis impatiens, Hyalinoecia bilineata, Gonadia maculata, Amphira chiajei* et un balanoglosse. La plupart des espèces récoltées sont des espèces L.R.E. (Large Répartition Ecologique) ou des vasicoles. Les indicatrices de pollution sont très rares (1 individu *d'Audouinia tentaculata).*

2. 2. 2. Station **G** - (Tableau 5).

Cette station est située dans l'avant port, donc à proximité immédiate des sources de pollution. La profondeur est de 25 mètres, le sédiment est une vase sableuse, réduite.

Le peuplement se caractérise par un nombre d'espèces important (54), la densité est de 170 individus au mètre carré. Les espèces les mieux représentées sont des espèces L.R.E. Les indicatrices de pollution sont très rares. L'indice de diversité présente des valeurs élevées et ne subit pas de variations importantes durant la période étudiée. L'effectif total et le nombre d'espèces diminuent fortement au printemps.

Tableau 5 : Station G ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		3/78		5/78	
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
Lumbrinereis impatiens	10	19,23	17	18,68	37	22,70	44	41,51	7	23,33
Lumbrinereis latreilli	10	19,23	26	28,57	31	19,02	11	10,38	1	3,33
Notomastus latericeus	5	9,62	8	8,79	9	5,52	5	4,72	5	16,67
Glycera rouxii	5	9,62	6	6,59	8	5,91	7	6,60	2	6,67
Owenia fusiformis	-	-	1	1,10	21	12,88	1	0,94	-	-
Effectif total	52		91		163		106		30	
Nombre d'espèces	16		25		30		22		16	
Indice de diversité	3,50		3,59		3,77		3,26		3,57	

2. 2. 3. Stations **E.**

Elle est située à l'Est de la Baie, il n'y a donc pas de source polluante à proximité. La profondeur est de 25 mètres et le sédiment est une vase sableuse.

Le peuplement se caractérise par un nombre d'espèces assez élevé (41) et une densité de 150 individus au mètre carré. Les principales espèces sont des vasicoles et des L.R.E. : *Lumbrinereis impatiens, Amphiura chiajei, Chaetezone setosa, Hyalinoecia bilineata et Tharyx marioni.*

2. 2. 4. Station **A** - (Tableau 6).

Cette station est située en face d'Hussein-Dey, la profondeur est de 50 mètres, le sédiment est une vase souvent réduite. Les principales espèces sont des vasicoles et des L.R.E. Le nombre d'espèces est assez faible (36) et la densité est de 150 individus par mètre carré en moyenne. L'indice de SHANNON subit dans le temps des variations importantes.

2. 2. 5. Station **D.**

Elle est située à la même profondeur que la précédente, mais dans la partie Est de la Baie. Le sédiment est une vase de couleur claire.

Le nombre d'espèces est faible (17) ainsi que la densité (75 individus/mètre carré). Les principales espèces sont des vasicoles et des L-R.E.; *Apseudes* sp., *Chaetezone setosa, Glycera rouxii, Nucula turgida* et *Lumbrinereis impatiens.*

Tableau 6 : Station A ; Liste des principales espèces

	11/77		12/77		1/78		3/78	
	A	D	A	D	A	D	A	D
Chaetezone setosa	32	52,46	38	52,05	26	28,89	29	38,67
Apseudes sp	4	6,56	7	9,59	6	6,67	9	12,00
Lumbrinereis latreilli	1	1,64	3	4,11	11	12,22	-	-
Némerte indéterminé	2	3,28	3	4,11	3	3,33	3	4,00
Goneplax rhomboïdes	4	6,56	-	-	2	2,22	4	5,33
Effectif total	61		73		90		75	
Nombre d'espèces	17		17		21		20	
Indice de diversité	2,79		2,77		3,72		3,24	

2. 2. 6. Stations **C** - (Tableau 7).

Elle est située en face d'Hussein-Dey, la profondeur est d'une centaine de mètres, le sédiment : une vase claire. Les principales espèces sont des vasicoles, la densité et le nombre d'espèces sont faibles. L'indice de diversité est peu important.

2. 2. 7. Station **I.**

Elle est située à la même profondeur que la précédente, mais dans la partie Est de la Baie. Le sédiment est une vase claire.

22 espèces seulement ont été récoltées, la densité est faible. Les principales espèces sont des vasicoles : *Apseudes* sp., *Sternapsis scutata, Chaetezone setosa, Upogebia* sp. et *Tharyx marioni.*

Tableau 7 : Station C ; Liste des principales espèces

	12/77		3/78	
	A	D	A	D
Chaetezone setosa	20	25,00	19	26,03
Apseudes sp	14	17,50	15	20,55
Sternapsis scutata	21	26,25	6	8,22
Alpheus glaber	4	5,0	1	1,37
Glycera rouxii	1	1,25	4	5,48
Effectif total	80		73	
Nombre d'espèces	18		24	
Indice de diversité	3,12		3,68	

3. Discussion

Les peuplements des fonds de sable sont riches qualitativement et quantitativement. Même à proximité immédiate des rejets d'eaux usées la structure des peuplements n'est pas altérée. L'influence de la pollution sur les peuplements benthiques est peu sensible à ce niveau, malgré l'importance des rejets. L'hydrodynamisme actif (la Baie est soumise aux houles de Nord-Est et de Nord-Ouest) entraîne un

renouvellement des masses d'eau et empêche la décantation des particules polluées à ce niveau. Cependant, *Capitella capitata* espèce indicatrice de pollution apparaît en Juin 1978 aun niveau de la station H. La saison estivale où coïncident l'élévation de la température et des périodes de calme doit correspondre à une altération des peuplements.

Les peuplements des fonds de vase ont pour caractéristique des densités très faibles pour l'ensemble de la Baie. Le nombre d'espèces également n'est jamais très important. Il n'y a pas de différence importante dans la structure des peuplements entre les parties Est et Ouest de la Baie. Les indicatrices de pollution sont toujours rares mais souvent présentes.

4. Conclusion

L'influence de la pollution ne se traduit pas dans la Baie d'Alger par une dégradation des peuplements benthiques dans des zones localisées à proximité des rejets. Cependant cette influence se fait sentir, bien que discrètement, dans l'ensemble de la Baie, surtout en dessous de 20 mètres de profondeur. De plus, elle semble se manifester de façon plus nette durant la saison estivale.

Nous envisageons donc de poursuivre cette étude. Des mesures de paramètres physico-chimiques seront entreprises afin d'établir des corrélations entre les peuplements benthiques et les conditions de milieu.

Bibliographie sommaire

PICARD J., 1965 — Recherches qualitatives sur les biocoenoses marines des substrats meubles dragables dans la région marseillaise. *Rec. Trav. Sta. Mar. Endoume,* **36,** (52) : 1-160.

SANDERS H. L. 1960 — Benthic studies in Buzzards bay. III. The structure of the suft bottom community. *Limnol. Oceanogr.,* **5** (2) : 138-153.

Impact des rejets de l'industrie de transformation du minerai de phosphate sur l'environnement marin (Golfe de Gabès, Tunisie).

par

B. DARMOUL, P. VITIELLO et M. H.A. SALEM

Institut national scientifique et technique d'océanographie et de pêche, Salammbô
Laboratoire de biologie marine, Faculté des Sciences, Tunis

Abstract

The discharge in the sea of phosphate industrial waste has caused several perturbations : increase of sea water turbidity and of silt's deposition, overmuch enrichment of environment in phosphate and fluor, acidification of beach area's water, degradation of *Posidonia meadow,* complete destruction of benthic community on an important area.

*
* *

La fabrication, à partir du minerai de phosphate, d'engrais et d'acide phosphorique s'accompagne, près du complexe industriel de Gabès-Ghannouch, du rejet en mer de divers produits et en particulier d'une bouillie phospho-gypseuse fortement acide et très riche en phosphate et en fluor. Ces effluents provoquent dans le domaine marin de profondes perturbations tant biologiques que physico-chimiques : augmentation de la turbidité de l'eau et de l'envasement, enrichissement excessif du milieu en phosphate et en fluor, acidification de la zone de plage, accélération de la destruction de l'herbier de Posidonies, destruction totale du peuplement benthique sur une importante surface.

Dans la région de Gabès les peuplements benthiques superficiels se présentent, dans les conditions normales, de façon assez homogène. A la plage sableuse en pente douce fait suite une communauté de sables fins peuplés en particulier de *Donax* et qui, jusqu'à une profondeur de 1,50 à 2 mètres, forme une bande assez étroite parallèle au rivage. Les fonds qui lui succèdent sont occupés par un mélange d'herbier de *Posidonia oceanica* et de pelouse à *Caulerpa prolifera* qui abritent une faune riche et diversifiée dont les éléments les plus représentatifs sont la Pintadine, *Pinctada albida,* très abondante, les Echinodermes *Paracentrotus lividus* et *Holothuria tubulosa,* les Gastéropodes *Murex trunculus* et *Gibbula umbilicus,* les Décapodes *Lambrus angulifrons* et *Upogebia littoralis* ; on y trouve également le Gastéropode *Cerithium vulgatum,* les Pélécypodes *Venus verrucosa et Venericardia antiquata,* les Ophiures *Ophiomyxa pentagona, Ophiothrix fragilis* et *Amphiura chiajei,* le Sipuncle *Sipunculus rudus,* les Crabes *Pilumnus hirtellus, Ethusa mascarone et Ilia nucleus* ainsi que l'algue *Codium bursa.*

L'herbier de Posidonies qui occupait autrefois de grandes superficies dans le Golfe de Gabès (LE DANOIS, 1925) est de nos jours en régression par suite d'une tendance des fonds à s'envaser ; en 1965 il était limité à l'isobathe - 15 m (DE GAILLANDE, 1970), la pelouse à Caulerpes lui succédant, sans séparation bien nette entre les deux ensembles, jusqu'à environ - 30 m. Cette dégradation de l'herbier se poursuit actuellement de façon naturelle mais semble localement accentuée par les rejets effectués à Ghannouch. Ceux-ci ont constitué un cône de déjection sous-marin couvrant une superficie de 230 hectares

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 343-345, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

(2,3 km^2) et s'étalant au large jusqu'à une distance de 3 km; toute vie a disparu de ce secteur dont le fond est totalement recouvert d'un dépôt noirâtre très fin. Au large de cette zone azoïque, par suite de l'envasement d'une aire importante, l'herbier de Posidonies a disparu, son extension ancienne étant décelée par la présence de débris morts de rhizomes en place sous un sédiment envasé; par contre les Caulerpes et la faune présentent une vitalité normale (fig. 1).

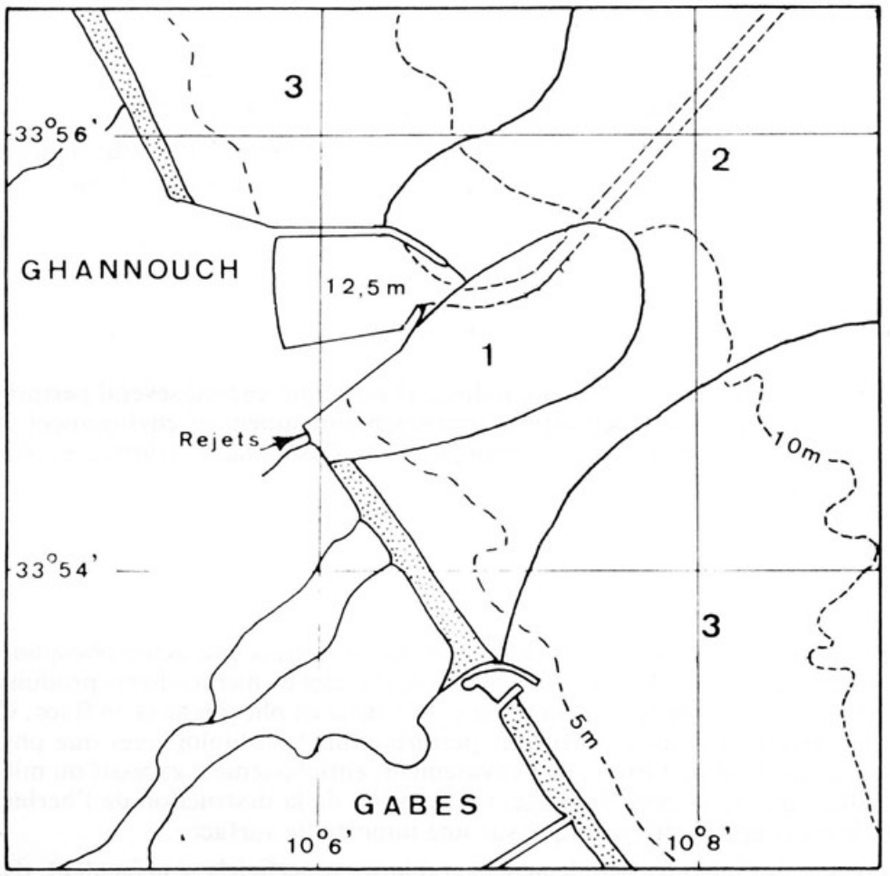


Fig. 1. – Carte des peuplements marins de la région de Ghannouch-Gabès.
1 : zone azoïque. 2 : pelouse à Caulerpes. 3 : herbier de Posidonies.

Au niveau de la frange côtière (estran et infralittoral supérieur), aucun organisme macrobenthique n'est présent jusqu'à une distance de 300 m des effluents ; apparaissent ensuite quelques Polychètes, puis, à partir de 600 m, des Pélécypodes *(Donax)* et Isopodes *(Eurydice)* mais en faible quantité ; leur nombre ne s'accroît qu'à 1500 m du lieu de rejet.

Dans toute cette zone (ainsi que dans l'axe des rejets jusqu'à 2 km vers le large) l'eau est noirâtre et recouverte d'une mousse brune provenant des matières organiques du phospho-gypse et qui se dépose à marée haute dans les niveaux supérieurs de l'estran, sur 600 m de plage.

Cet appauvrissement net de la faune n'est pas en relation directe avec le dépôt lui-même de phospho-gypse puisque le sédiment médiolittoral est un sable fin à moyen, de mode toujours égal à 0,125 mm, très bien classé et dont la teneur en fraction fine n'atteint pas 1%. Il semble dépendre de l'abaissement très net du pH. En effet, alors qu'en mer le pH se régularise rapidement en surface (un peu plus lentement en profondeur : pH de 7,30 à 400 m et de 7,95 à 1,6 km), sur le rivage il est anormalement acide puisqu'inférieur à 4 jusqu'à 700 m et à 5 jusqu'à 900 m ; il demeure ensuite au-dessous de 7,1 sur toute la longueur de la plage (2,5 km) où il doit sa relative augmentation à la présence de trois oueds dont les eaux permettent une certaine neutralisation.

En ce qui concerne les concentrations en phosphate on observe sur cette plage un gradient de 15500 à 950 µg de P. par g. de sédiment (les plages de Ghannouch et Gabès situées respectivement de part et d'autre de la zone contaminée et considérées comme à peu près normales ont des teneurs de 190 et 290 µg.P/g.). L'eau qui baigne la plage présente également des valeurs très élevées avec un gradient de 8350 à 571 µ at.g. Phosphate inorganique/litre.

Au niveau de l'infralittoral, seule la zone située au nord paraît peu atteinte (moins de 0,06 µ at.g./1 en surface et de 0,09 au fond) ; tout le reste de la région prospectée est anormalement enrichi en phosphate inorganique avec des taux supérieurs à 1 µ at.g./1 sur au moins 15 km à partir du site des rejets; selon le degré d'éloignement de la zone considérée les concentrations sont de 10 à 420 fois plus élevées que la normale en surface et de 10 à 590 fois plus fortes au-dessus du fond ; la zone azoïque correspond à des taux de 42,14 µ at.g./1 en surface et de 59 au fond. Dans les sédiments les teneurs peuvent atteindre 6650 µg.P./g dans la zone azoïque puis se répartissent de 810 à 825 µg./g selon des auréoles.

Quant au fluor, dont la teneur moyenne dans l'eau de mer est de l'ordre de 1,3 mg/l, on constate que les teneurs en ions $F\bar{n}$, dont les effluents contiennent plus de 2 g/l, sont très élevées en bordure de plage (gradient de 286 à 30 mg/l); en mer elles atteignent 11,5 mg/l dans la zone azoïque puis décroissent selon des ceintures concentriques mais en restant supérieures à 1,7 mg/l jusqu'à 6 km au large dans l'axe de l'écoulement.

Cette étude met en évidence les modifications édaphiques et physico-chimiques du milieu en démontrant que celles-ci sont surtout accentuées le long de la plage comprise entre les deux ports de Gabès, donc dans un secteur très côtier, et dans l'axe de l'évacuation des rejets. Leur impact le plus spectaculaire est, actuellement, la destruction d'une partie des peuplements benthiques. Il est à craindre, les produits déversés étant nocifs (DARMOUL & VITIELLO, 1979), que l'augmentation des tonnages déversés d'une part, la concentration d'éléments toxiques dans les chaînes alimentaires ou certains tissus biologiques d'autre part, aggravent les perturbations.

Références bibliographiques

DARMOULT B. & VITIELLO P., 1979 – Étude expérimentale de la toxicité des rejets de phospho-gypse de la région de Gabès sur deux Isopodes. *Bulletin Société Sciences naturelles Tunisie*, **14.**

DE GAILLANDE D., 1970 — Peuplements benthiques de l'herbier de *Posidonia oceanica* (Delile), de la pelouse à *Caulerpa prolifera* Lamouroux et du large du Golfe de Gabès. *Téthys*, **2** (2) : 373-383.

LE DANOIS E., 1925 — Recherches sur les fonds chalutables des côtes de Tunisie (Croisière du chalutier "Tanche" en 1924). *Annales Station océanographique Salammbô*, **1** : 1-56.

Sensibilité au Cadmium d'un Dinoflagellé libre : *Prorocentrum micans* E.

par

Paul PRÉVOT

Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer (France)

Le cadmium présent dans de nombreux déchets industriels peut être considéré comme l'un des métaux lourds les plus toxiques. Nous avons essayé dans nos expériences de mettre en évidence son action à des doses sublétales proches de celles qui peuvent se rencontrer dans les eaux polluées (voir tableau n° 1).

Un organisme unicellulaire, appartenant aux Dinoflagellés, peu utilisé dans les travaux antérieurs, a servi de base à notre étude. Cet organisme : *Prorocentrum micans* E., autotrophe, marin, libre, phytoplanctonique biflagellé et participant à la production primaire pélagique, est caractérisé par un noyau volumineux à chromosomes toujours condensés et dont la composition en DNA est proche de celle du nucléoïde bactérien (SOYER 1977, SOYER *et coll.* 1973) (figure n° 2). Son enveloppe extérieure, thèque, de nature pectocellulosique, est ornée de nombreuses ouvertures circulaires d'architecture assez complexe ainsi que d'une suture continue sur le pourtour. Les deux flagellés, dont on aperçoit la base en haut du cliché, ont disparu lors de la fixation.

Matériel et méthodes

Les cellules de *Prorocentrum micans* issues d'une souche provenant de la Botany School de Cambridge sont cultivées en chambre thermostatée à 18°C, avec éclairage constant de 1200 lux, dans un milieu Erdschreiber. Les cultures stériles et axèniques sont obtenues par repiquage à une concentration initiale de 10^3 cellules/ml. Le cadmium, sous forme de chlorure ($CdCl_2,H_20$) facilement soluble dans l'eau de mer, a été ajouté soit en début de culture, soit au début de la phase exponentielle de croissance. Les concentrations en cadmium pur varient de 5 à 150 µg/l de culture. Les comptages de fractions aliquotes fixées au Lugol ont été effectués avec une cellule de Lemaur ou en densité optique à 750 nm. Des coupes semi-fines de 1 et 2 µ obtenues à partir de culots de centrifugation fixés par la méthode de KARNOVSKY-SOYER (1977) et inclus de l'Epon selon LUFT (1961) ont été colorées à l'azur II-bleu de méthylène selon RICHARDSON *et coll.* (1960) puis examinées avec un interférenciel T de LEITZ monté sur un Orthomat-Orthoplan.

Résultats

I. Action du cadmium sur la croissance des populations de Prorocentrum micans

I. 1. RÔLE DU MOMENT DE L'INFESTATION :

La lecture des courbes de croissance montre que le niveau maximum atteint par les cultures infestées est plus faible que pour la culture témoin, aussi bien dans le cas d'une infestation au 10ème jour que pour une infestation dès le repiquage. L'augmentation temporaire de la courbe de croissance observée après

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 347-350, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

TENEURS MAXIMA ET MINIMA EN CADMIUM

D'après l'enquête nationale sur l'état des zones marines côtières, CERBOM-INSERM, 1975.

	. Maximum .	Minimum .
Dunkerque	29,2	0,1
Calais	1,6	0,1
Le Havre	2,2	0,3
Saint-Brieuc	3,3	0,1
Estuaire de la Charente	2,4	0,1
Estuaire de la Gironde	2	0,1
Arcachon	4,6	0,1
Saint-Jean-de-Luz	2,2	0,1

Fig. 1

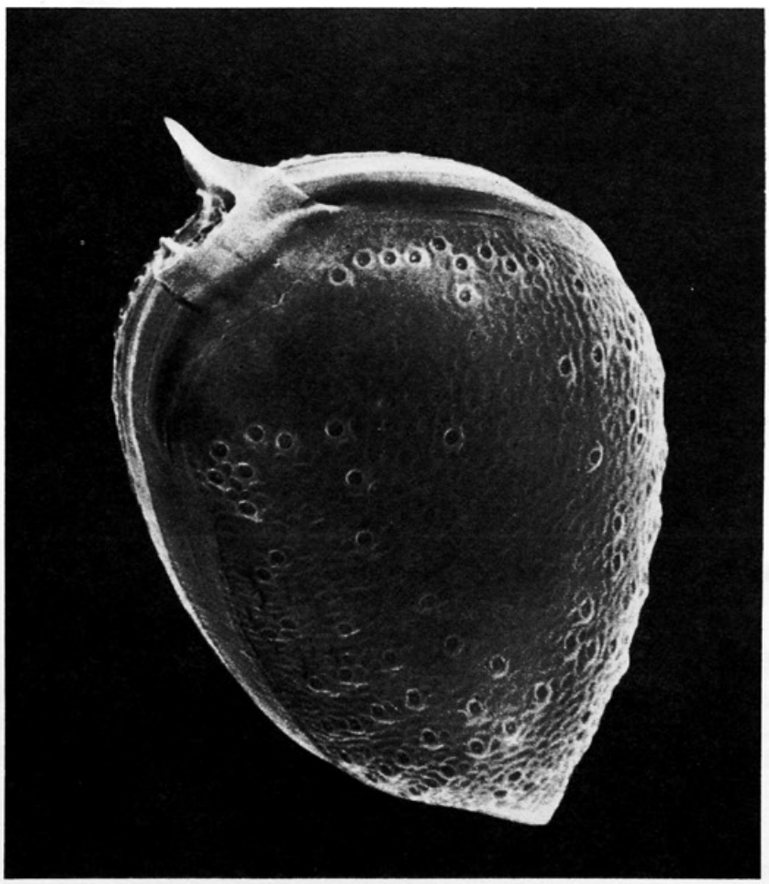


Fig. 2 – *Prorocentrum micans.* Observation au microcope à balayage JEOL JSM35, 20KV. Grossissement original x 1200. Cliché pris au Centre de Microscopie électronique de l'Université de Lausanne.

ajout d'une faible dose de cadmium est une réponse normale à une action perturbatrice qui se retrouve dans de nombreux cas et avait déjà été observée avec le cadmium sur *Skeletonema costatum* par BERLAND *et coll.* (1977).

I. 2. ACTION DES DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE CADMIUM :

Pour toutes les concentrations de cadmium testées (5, 20, 60 et 100 µg/l) on constate un ralentissement de la croissance. L'action du cadmium est sensible dès le début de la phase exponentielle pour une concentration de 100 µg/I. Pour des concentrations plus faibles son action est surtout visible en fin de phase exponentielle de la culture.

II. Modifications cellulaires

Les observations *in vivo* en microscopie à contraste de phase ne nous ont pas permis de noter une différence entre les cellules témoins et celles contenant du cadmium. Cependant un certain nombre de celles-ci fixées au Lugol présentent une rupture de la thèque avec sortie de matériel cellulaire alors que celles provenant du témoin demeurent intactes.(voir figures n°3 et n°4). Dans les coupes semi-fines on retrouve des thèques amincies, fragilisées ou brisées avec sortie de matériel cellulaire dans les cellules contaminées. Les cellules témoins restent intactes. La figure n°5 d'une coupe semi-fine de *Prorocentrum micans* provenant d'une culture témoin montre des cellules à thèque bien visible, on distingue les chromosomes et de petites vacuoles. La figure n° 6 d'une coupe provenant d'une culture contenant 10 ug/l de cadmium montre une cellule éclatée avec sortie de matériel cellulaire, une cellule géante à thèque très fine et des vacuoles de grande taille.

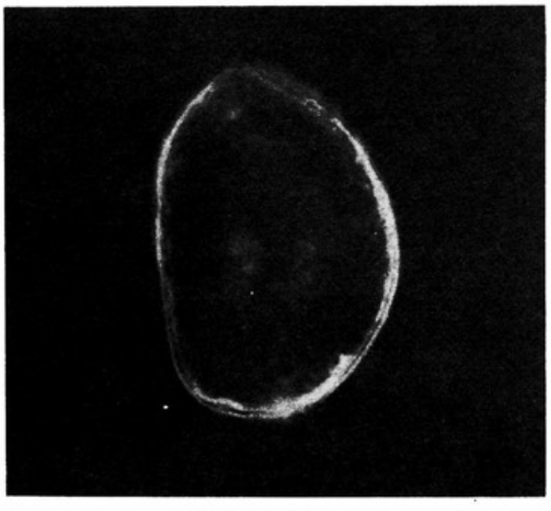


Fig. 3 – Photographie d'une cellule témoin fixée au lugol.

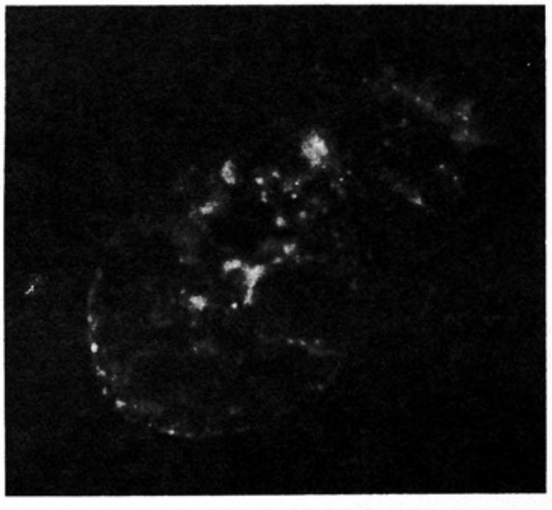


Fig. 4 – Photographie d'une cellule cultivée en présence de 10 µg/l de cadmium, fixée au lugol, et montrant un éclatement de la thèque et une sortie de matériel cellulaire.

Discussion et conclusion

On voit que le cadmium ralentit la croissance des populations de *Prorocentrum micans* en culture qu'il soit ajouté en début de culture ou après 10 jours et dès la concentration de 5 µg/l.

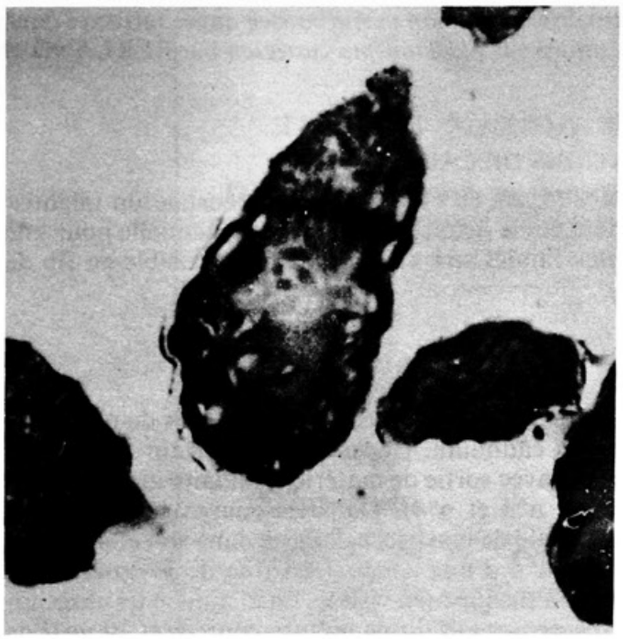


Fig. 5 – Coupe semi-fine de *Prorocentrum micans* provenant d'une culture témoin.

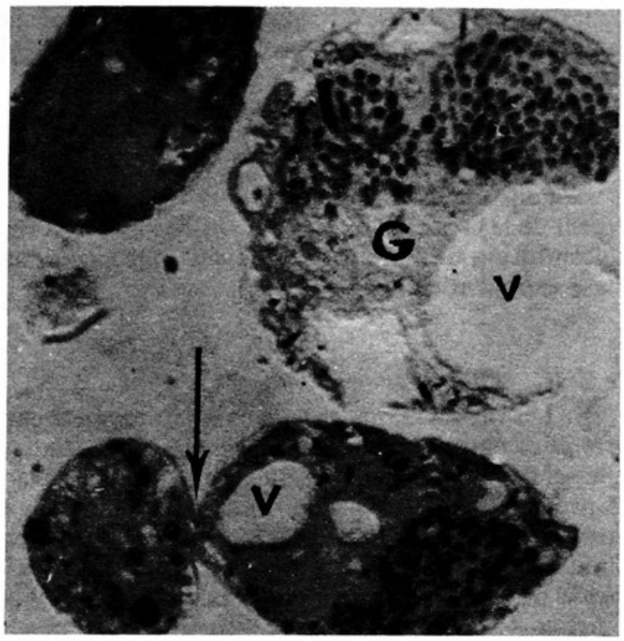


Fig. 6 – Coupe semi-fine de *Prorocentrum micans* contenant 10 µg/l de cadmium (G : cellule géante ; V : vacuole ; flèche : sortie de matériel cellulaire).

Prorocentrum micans semble donc être un des unicellulaires répondant aux doses les plus minimes. Ses structures, et donc son métabolisme, sont nettement perturbés par des doses sublétales. Une étude en microscopie électronique en cours permettra de préciser les modifications intracellulaires.

Ces résultats sur les effets toxiques du cadmium sur des cellules en culture nous permettent de considérer ce Dinoflagellé comme un très bon indicateur pour ce métal toxique et un excellent matériel expérimental pour approfondir les modalités d'action de ce polluant.

Références bibliographiques

B.R. BERLAND, D.J. BONIN, O.J. GUERIN-ANCEY, V.I. KAPKOV & D.P. ARLHAC — Action des métaux lourds à des doses sublétales sur les caractéristiques de la croissance chez la diatomée *Skeletonema costatum, Marine Biology,* **42,** 1977, p. 17-30.

J. H. LUFT — Improvements in epoxy resin embedding methods. *Journal of Biophysical and Biochemical Cytology,* **9,** 1961, p. 409.

K.C. RICHARDSON, L. JARETT && E.H. FINKE — Embedding in epoxy resins for ultrathin sectioning in electron microscopy. *Stain Technology,* **35** (6), 1960, p. 313-323.

M. O. SOYER — Mise en évidence et rôle des microtubules paranucléaires chez *Prorocentrum micans* E. (Dinoflagellé libre). *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,* **285,** 1977, p. 693-696.

M. O. SOYER — Une modification de la technique de Karnovsky pour la préservation optimale des structures nucléaires chez les Dinoflagellés. *Biologie Cellulaire,* **30** (3), 1977, p. 297-300.

M. O. SOYER & O. K. HAAPALA – Structure of Dinoflagellate Chromosomes. *Nature New Biology, (London),* **244,** 1973, p. 195-197.

The temperature and oxygen lethal limits of *Acartia clausi* Giesbrecht in a polluted marine ecosystem

by

Constantin YANNOPOULOS

Department of Zoology, University of Athens, (Greece)

Abstract

The temperature and oxygen lethal limits, *in vivo*, of the copepod *Acartia clausi*, have been estimated in the Elefsis Bay marine ecosystem where environmental conditions seem to be extremely favourable for the growth of this species only.

Temperature Upper Lethal limits may be considered to be between 20.7 to 22.1 °C and Oxygen Low Lethal limits to be about 3.20 ml 0_2/l H_20.

However, because oxygen concentrations are primarily dependent on water temperature, it can be concluded that oxygen must have a synergistic effect, together with temperature, rather than a direct influence on the decline of this species during the warm period of each year.

*
* *

Introduction

The marine ecosystem of the Elefsis Bay, located in the vicinity of the Saronikos Gulf, Aegean Sea, should be considered as a very polluted one, due to urban and industrial discharges : the amount of nutrients usually present is about twenty times higher than in the open Saronikos Gulf (COACHMAN *et al.* 1976.

Considering the biological status of the Bay, as far as the phytoplankton are concerned, species of dinoflagellates constitute 80% of the total phytoplankton population (GUTENBERG, 1976) while Chl-a concentrations are about five to ten times higher than in the Saronikos proper (YANNOPOULOS, 1978); for zooplankton, is has been shown (YANNOPOULOS, 1977) that a single species only, *Acartia clausi*, flourishes during winter and constitutes 99 % of the zooplankton population. The absence of all the other, species of zooplankton, signifies that the environmental conditions of the Elefsis Bay are extremely peculiar but also are the favorable ones for *Acartia clausi*. It should be mentioned that four other species of the same genus *Acartia*, that is, *A. latisetosa, A. negligens* (very rare), *A. discaudata* and *A. danae*, are present in the main Saronikos Gulf but never found in the Bay.

In the present paper information on the annual variations of the biomass of *Acartia clausi*, according to data obtained during 19 cruises, from 1973 to 1976, will be given and correlated with the annual fluctuations of the mean values of temperature, salinity and oxygen.

Materials and methods

The station grid of the Bay consisted of nine fixed points ; most of them were sampled regularly. Sampling procedures have been given in detail elsewhere (YANNOPOULOS & YANNOPOULOS 1976).

IVes *Journées Étud. Pollutions*, pp. 359-363, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Monthly mean values for zooplankton biomass (based on individual values from each station), and for temperature (based in mean values calculated from individual measurements at standard depths at each station) have been calculated (Fig. 1). Mean values of salinity and oxygen content have also been obtained for corresponding sampling periods.

The maximum depth of the Bay does not exceed 35 meters; the last cast was taken as close to the bottom as possible.

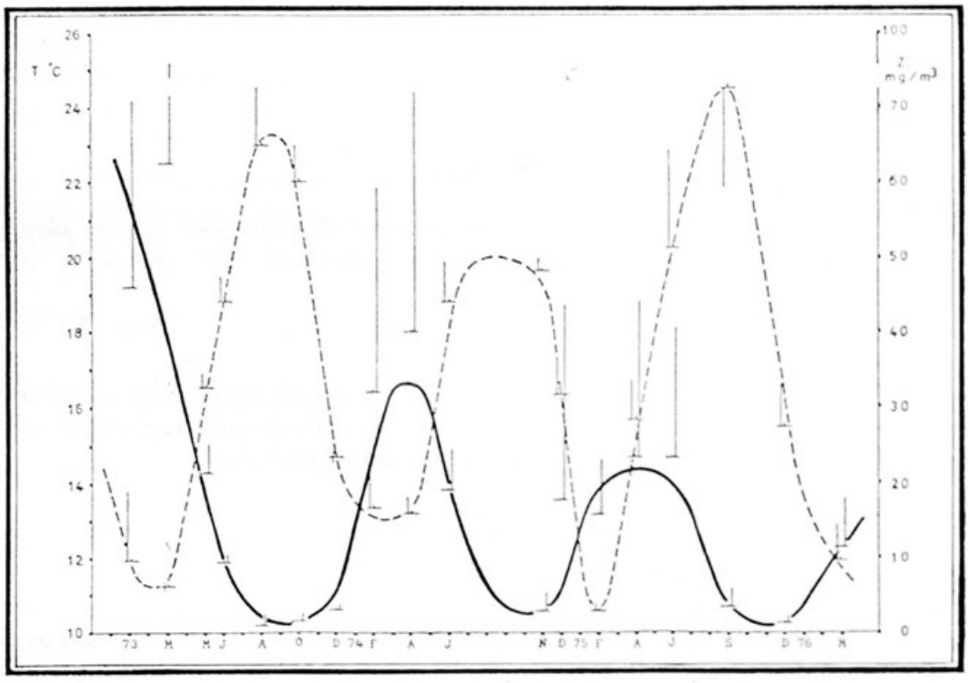


Fig. 1.

Results and Discussion

Figure I shows the annual variation of the mean values of the zooplankton biomass, (solid line) and temperature (dashed line) ; the maximum mean value of temperature is estimated at 24.48 ± 2.61°C, during September 1975, and the minimum at 10.57 ± 0.17 °C, during February 1975. From this figure, it is noticeable that the minimum biomass values follow the maximum ones of temperature with one to two month's lag approximately. Also the maximum values of zooplankton biomass follow the minimum values of temperature with the same time-lag.

By computing all the temperature and zooplankton biomass pairs, T/Zb, a very low coefficient of correlation, equal to zero is obtained.

However from the correlation matrix, table I, there are indications that during several sampling periods a rather good correlation between T/Zb pairs was in existence.

Computing all T/Zb pairs of table I, N = 41, a very low r obtained (r = -0.34), and the same is true when the pairs from May, June 73 and February 74 were taken separately (r = 0.08). The pairs from May and June 73, N = 6, showed a very strong coefficient of correlation, r = 0.97, and the equation fitted to these data may be expressed as follows :

$$Y = 103.661 - 4.991\ X \quad (1)$$

where Y is the zooplankton biomass in mg/m³ ans X is temperature in °C. The confidence limits of the regression coefficient, b, are ± 1.707 and $P < 0.01$.

TABLE I

Sampling period	r	N
January 73	−0.64	4
May 73	−0.99	3
June 73	−0.99	3
February 74	−0.76	10
April 74	−0.79	8
April 75	−0.75	5
March 76	−0.70	8

From equation (1) for X = 20.7°C, Y equals zero, while for X = 10.5 °C then Y = 51.2 mg/m³. Taking into consideration the confidence limits of the regression coefficient for X = 10.5° C the maximum biomass value may reach up to 69.2 mg/m³.

Computing the T/Zb pairs from a different sampling period that is, from January 1973 to October 1973, N = 6, then the coefficient of correlation, r = −0.97. The approximate equation may be expressed as :

$$Y = 106.439 - 4.821\ X \quad (2)$$

The 95% confidence limits of b = ± 1.640 and P < 0.01. From equation (2) it can be shown that the zooplankton biomass of *Acartia clausi* equals zero when X = 22.07°C. The maximum biomass Y = 55.5 mg/m³ will be obtained when X = 10.5°C. Taking into consideration the confidence limits of the regression coefficient, then the maximum value of *Acartia clausi* biomass may reach up to 73.1 mg/m³.

Equations (1) and (2) do not differ statistically as they are derived from the application of the analysis of covariance.

Figure 2 shows the annual variations of the mean values of the zooplankton biomass (solid line) and salinity (dashed line); The maximum mean value of salinity is estimated at 39.00 ± 0.11 during November 74, and the minimum at 37.84 ± 0.19 during March 1976. From this figure it is obvious that the two variables present independent annual fluctuations.

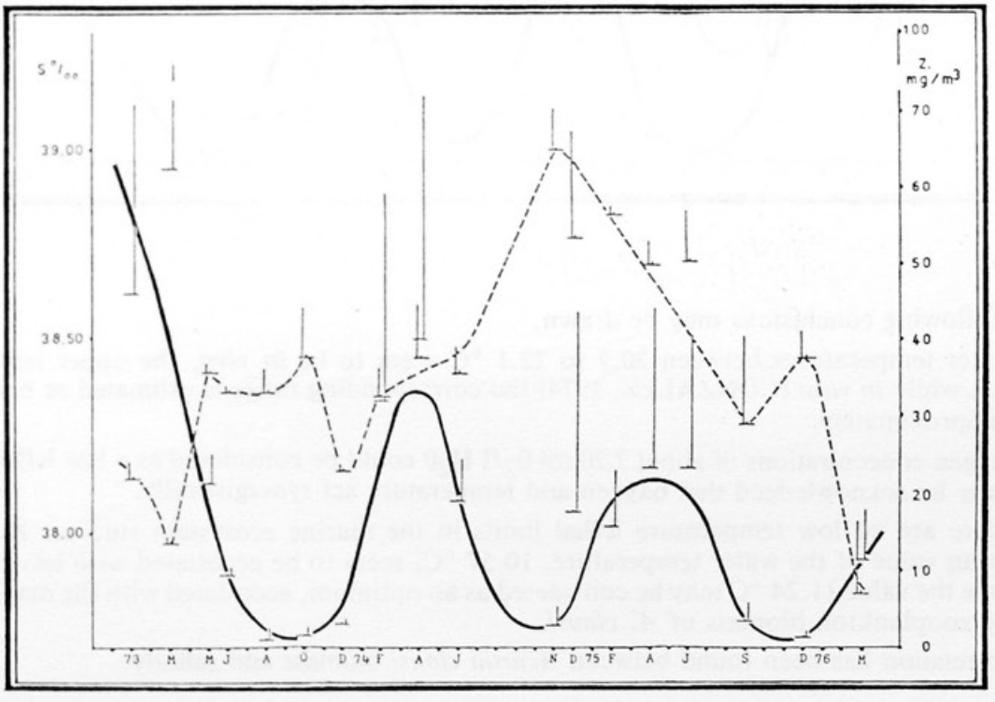


Fig. 2.

Figure 3 shows the annual variations, as previously, among zooplankton biomass (solid line), oxygen, (dashed line) and temperature (dotted line). The maximum mean value of oxygen is calculated at

6.72 ± 1.22 ml 0_2/L H_20 for March 1973 and the minimum at 3.28 ± 1.53 for June 1975. From this figure may be noticed the expected relationship between temperature and oxygen concentration in the sea water during the years 1973 and 1974. However the marine ecosystem of the Bay, from the beginning of 1975, presented an unusual disturbance so that, high temperatures are associated with high concentrations of oxygen.

Computing the Zb/O pairs from January 1973 to October 1973, a rather strong coefficient of correlation obtained (r = 0.87) and the equation fitted to this set of data may be expressed as :

$$Y = -52.785 + 16.492\ X \quad (3)$$

where Y is the zooplankton biomass and X is oxygen concentration. The 95% confidence limits of b = ± 5.320 and $P < 0.20$.

From equation (3) it can be shown that Y equals zero when X = 3.20 ml 0_2/I H_20 and the maximum zooplankton biomass Y = 58.0 mg/m^3 is obtained when X = 6.72 ml 0_2/I H_20.

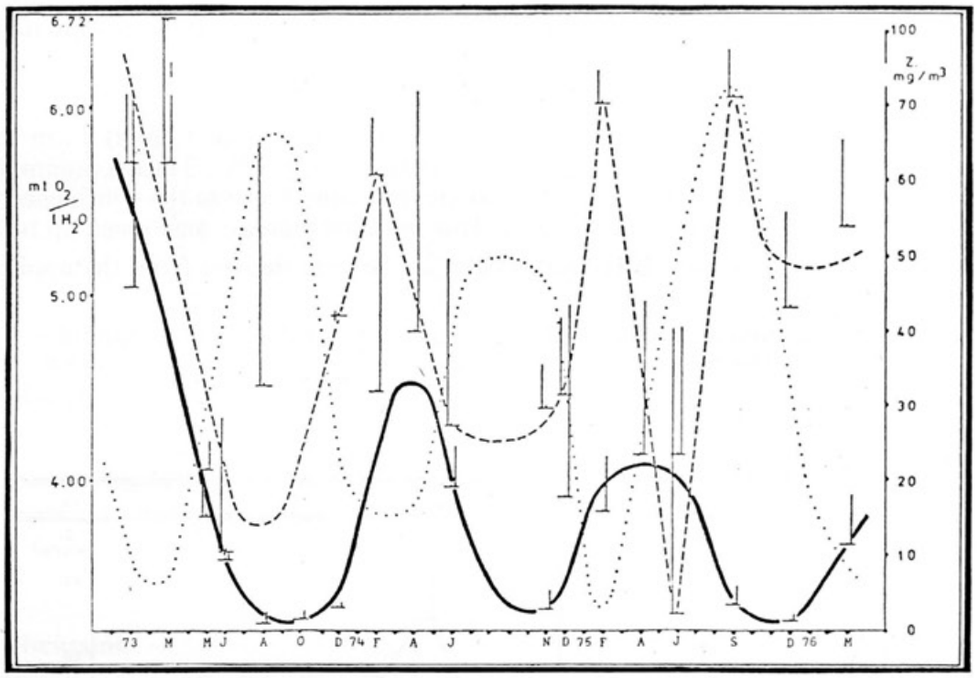


Fig. 3.

Conclusions

The following conclusions may be drawn.

1. Water temperatures between 20.7 to 22.1 °C seem to be *in vivo,* the upper lethal limits of *Acartia clausi,* while *in vitro* (CONZALEZ, 1974) the corresponding range is estimated as being between 28 to 33°C approximately.

2. Oxygen concentrations of about 3,20 ml 0_2/I H_20 could be considered as a low lethal limit but it must generally be acknowledged that oxygen and temperature act synergistically.

3. There are no low temperature lethal limits in the marine ecosystem studied. However, the minimum mean value of the water temperature, 10.57 °C, seem to be accosiated with less zooplankton biomass, while the value 11.24 °C may be considered as an optimum, accosiated with the maximum mean values of the zooplankton biomass of *A. clausi.*

4. No relation has been found between *Acartia clausi* biomass and salinity.

Literature cited.

1. COACHMAN L., HOPKINS T., & DUGDALE R., 1976 — Water masses of the Saronikos

gulf in winter. *Acta Adriat.*, **18**, 9, 133-161.

2. CONZALEZ L., 1974 — Critical Thermal Maxima and Upper Lethal Temperatures for the calanoid copepods *Acartia tonsa* and *A. clausi*. *Mar. Biol.*, **27**, 219-223.

3. GUDENBERG H., 1976 — Phytoplankton biomass investigation in the Saronikos Gulf, winter 1973. *Acta Adriat.*, **18**, 18, 291-303.

4. YANNOPOULOS C., 1978 — Secondary production and Pollution in an oligotrophic marine ecosystem. Doctoral Dissertation, 135 pp, University of Athens, Hellas (Greece).

5. YANNOPOULOS C., 1977 — The annual regeneration of the Elefsis Bay zooplanktonic ecosystem, Saronikos Gulf. *Rapp. Comm. int. Mer Medit.*, **23**, 9, 109-111.

6. YANNOPOULOS C., YANNOPOULOS A., 1976 — Zooplankton biomass in the Saronikos Gulf, winter 1972-1973. *Acta Adriat.*, **18**, 20, 329-338.

Impact d'un effluent urbain sur des populations planctoniques néritiques – présentation du site de Cortiou –

par

Groupe E.P.O.P.E.M.*

Laboratoire d'Hydrobiologie, Centre Universitaire de Luminy, Marseille (France)

Abstract

The importance of the Marseilles' sewage outfall and the diversity of the pollutant charge that it brings in the Mediterranean Sea (industrial and domestic sewage waters, running waters) lead us to study how far the planktonic ecology is concerned by these different effluents. Three cruises, in the area of Cortiou, have been executed, with different sampling strategies. Principal characteristics of the polluted sewage waters and their evolution are specified in this preliminary work.

*
* *

Marseille est l'une des grandes villes du bassin ocidental de la Méditerranée, avec plus d'un million d'habitants en 1977. C'est également un centre industriel d'importance. Son réseau d'assainissement a considérablement évolué au cours des dernières décennies, mais différentes circonstances ont conduit à reporter la construction d'une station d'épuration : aujourd'hui comme depuis près d'un siècle, les effluents domestiques et industriels de la ville et de ses environs sont rejetés à la mer sans aucun traitement préalable, dans l'anse de Cortiou (Veyre).

A la pollution esthétique d'un site naturel d'une grande beauté, s'ajoute la destruction de l'équilibre des écosytèmes benthique et pélagique. Si les fonds marins ont été, depuis une vingtaine d'années, étudiés méthodiquement et régulièrement, ainsi que les conséquences néfastes exercées sur eux par le rejet, il n'en est pas de même pour le domaine pélagique. C'est pourquoi nous avons envisagé son étude suivant une voie pluridisciplinaire afin de cerner au mieux la nature du déversement et le devenir des effluents dans le milieu marin. L'équipe regroupait ainsi des spécialistes des sels minéraux, des produits polluants, des populations planctoniques et des microorganismes. L'impact du rejet sur le milieu était ainsi considéré sous un angle plus synthétique.

Le réseau d'assainissement actuel draine un bassin de 603m^2 et déverse à Cortiou, par l'intermédiaire du grand émissaire :

— les eaux usées de l'agglomération marseillaise et de quelques communes environnantes (plus d'un million d'habitants en 1977);

— les rejets liquides des industries réparties sur ce bassin : cinq grosses usines (industries alimentaires et brasseries, huiles et solvants, produits antiparasitaires, traitement des déchets d'abattoirs) sont responsables de 90% de l'effluent industriel; cependant, outre les établissements recensés par l'agence de Bassin, on observe de nombreux rejets clandestins plus ou moins importants ;

* cf. Liste des membres du groupe EPOPEM à la fin de cet article.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 365-369, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

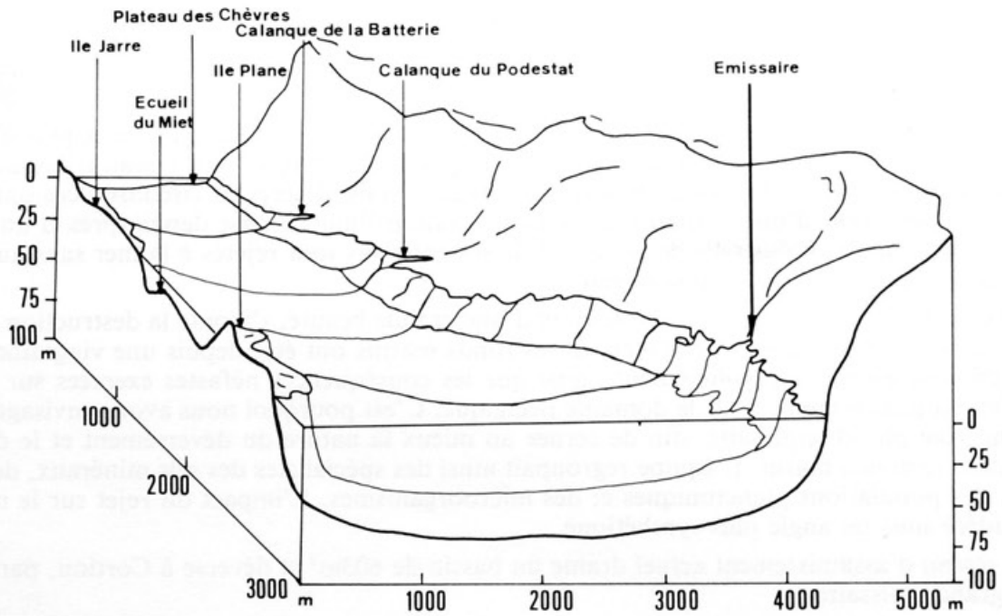
— les ruisseaux des Aygalades et du Jarret, encore très pollués car recevant de nombreux rejets d'origine mal définie;

— les eaux de pluie recueillies dans la partie centrale de la ville encore équipée d'un réseau unitaire;

— enfin, en été, de façon à limiter la pollution de la plage du Prado, le cours de l'Huveaune (1,5 à 2 m^3/s) est dévié dans le grand collecteur.

La charge polluante évacuée correspond en fait à une pollution de plus d'un million et demi d'équivalent habitants (rapport Ville de Marseille, 1977) et ce, sur l'ensemble de l'année. La quantité exacte d'effluents transitant par l'émissaire est inconnue; on estime le débit à environ 4 à 6 m^3/s, se décomposant approximativement en 1 m^3/s d'eaux résiduaires et 3 à 5 m^3/s d'eaux de dilution d'origines diverses (ruisseaux, lavage des rues, eaux d'infiltration, etc...) Ce sont donc 340 000 à 560 000 m^3 d'eaux usées qui se trouvent chaque jour rejetés en mer, sans aucun traitement si ce n'est un simple dégrillage qui permet de retirer 10 m^3 par jour de matières solides diverses.

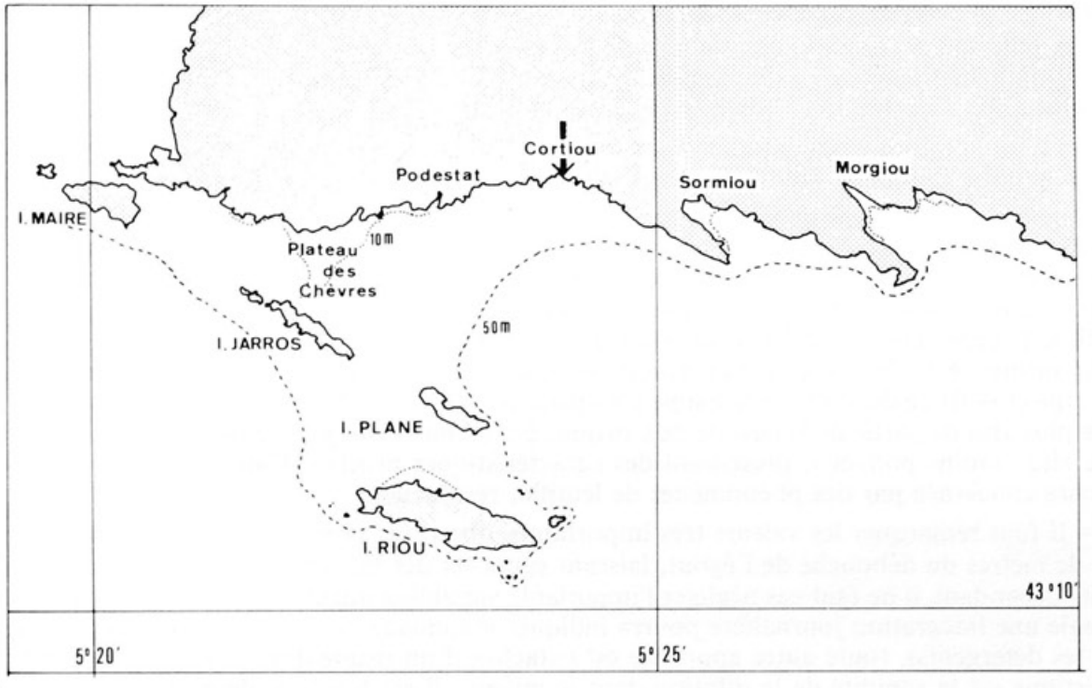
L'émissaire débouche en surface sous un éperon de la calanque de Cortiou, et rejette les effluents au bord d'une grande cuvette limitée au nord par le massif des Calanques (le littoral ayant une orientation est-ouest) et au sud par un chapelet d'îles, l'archipel de Riou (d'orientation générale NW-SE) plus ou moins distantes les unes des autres, ménageant entre elles de nombreuses passes. Cette cuvette est donc orientée NW-SE. Alors que la profondeur atteint 80 à 100 m entre le Bec de Sormiou et l'îlot du Congloué, on note un relèvement progressif des fonds à mesure que l'on se rapproche du plateau des Chèvres, pour atteindre la côte - 12 m à ce niveau. L'allure générale est donc celle d'un vaste entonnoir (cf. fig).



Outre le passage du plateau des Chèvres, entre la côte et l'île Jarre, il existe également une passe peu profonde (-18 m) entre les îles Jarre et Plane (Calseraigne), avec à ce niveau la présence de l'écueil du Miet à - 2 m sous la surface.

La courantologie de la zone est peu connue, mais du fait de la topographie des fonds, elle est sans doute fort complexe. Dans le bassin Liguro-provençal, le mouvement général des eaux de surface est assimilé à une dérive générale d'est en ouest. C'est donc le prolongement de ce courant ligure vers le golfe du Lion et la côte catalane qui intéresse la zone étudiée. A cette composante principale de la courantologie locale s'ajoutent occasionnellement des courants dérivés du mouvement principal et ceux induits par les vents locaux. Pour bloquer, puis inverser la dérive générale des eaux, il faut un vent de NW soufflant à plus de 10 m/s ou un vent d'ouest dépassant 7 m/s. On parlera d'un débit "positif" au sujet d'un courant

d'est en ouest des eaux de surface (c'est le cas du courant ligure ou par vent d'est) et d'un débit «négatif» par vent de secteur ouest ou NW suffisamment puissant pour inverser la dérive. Comme l'a montré CASTEL-BON (1972), les courants locaux engendrés par les vents ont une très faible inertie : ils s'installent très vite mais la renverse est également très rapide. Les courants de fond sont peu connus, mais ils ont sans doute une influence considérable sur l'écologie du milieu, amenant des eaux pures dans un milieu pollué ou transportant des eaux polluées vers un milieu propre, selon leur direction. Ainsi, le mistral entraîne, par effet de compensation, une remontée d'eaux de fond à la côte. Par temps calme, en raison de la structure particulière des passes, une eau de surface du large peut arriver jusqu'à proximité de l'émissaire (AUCLAIR-DESSEMON, 1970).



La grande instabilité du milieu, et les variations tant qualitatives que quantitatives observées au niveau du rejet, nous ont amené à envisager différentes stratégies de prélèvements :

— le quadrillage de la zone étudiée au moyen d'un réseau de stations dans la nappe de dilution, en surface (mission "Cortiou I), mais également à différents niveaux (mission "Cortiou III") nous permettait d'observer l'étendue de la nappe d'épandage et l'importance des phénomènes de mélanges horizontaux et verticaux.

— le suivi, pendant 20 heures, de la dérive d'une bouée semi-immergée avait pour objet l'étude de la dynamique d'une masse d'eau issue de l'émissaire (mission "Cortiou II").

La situation de la nappe par différents types de vents a ainsi pu être appréciée et ses caractéristiques étudiées à l'aide d'un grand nombre de paramètres :

— les variables hydrologiques et physico-chimiques qui reflètent la structure de la masse d'eau étudiée (salinité, température, oxygène dissous, pH, poids sestonique et turbidité),

— les substances nutritives minérales et organiques (ammoniaque, urée, nitrites, nitrates, azote particulaire, phosphates, silicates) qui traduisent l'importance du déséquilibre induit par le rejet d'une très forte charge organique,

— les paramètres de pollution (détergents, hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, composés phénolés et métaux lourds) qui indiquent le degré de pollution atteint dans ces eaux soumises au déversement continu de résidus liquides de nombreuses entreprises industrielles, et l'importance de la dilution de ces produits dans le milieu,

— les paramètres indicatifs de la biomasse (chlorophylles, phéopigments, adénylates, charge énergétique) qui permettent de caractériser dans une certaine mesure l'adaptation des populations planctoniques au "stress" écologique que représente le rejet,

— les populations bactériennes (bactéries marines et terrigènes, entérobactéries, Coliformes totaux et Coliformes fécaux) qui peuvent montrer l'importance de la contamination de la zone par le rejet : ceci est d'autant plus intéressant que de nombreux centres de loisir très fréquentés en été, se trouvent à proximité de Cortiou,

— les peuplements planctoniques (et leur compositions quantitative et qualitative) reflètent l'état de la partie planctonique du système pélagique. La présence ou l'absence de certaines espèces caractéristiques d'une situation écologique particulière constitueront de précieuses indications sur le fonctionnement du système.

Une telle masse de données s'avère difficilement manipulable : c'est pourquoi des méthodes d'analyses mathématiques de l'information (analyse d'inertie) ont été utilisées afin d'amener une meilleure synthèse de l'information originelle.

Nous ne développerons pas ici le détail des résultats obtenus concernant les caractéristiques physico-chimiques du secteur étudié. Mais quelques grands traits peuvent être précisés :

— quel que soit le type de vent, on remarque l'existence d'une zonation assez nette. On peut ainsi définir une zone «très polluée», circonscrite à quelques centaines de m^2 autour du point de rejet. La salinité y est relativement faible, la plupart des paramètres de pollution (au sens large) y présentent des valeurs très élevées, voire alarmante. Puis succède une zone «polluée», comprenant la nappe de dilution ; la superficie de cette zone dépend de l'intensité des phénomènes de mélange, et donc des vents. La salinité se rétablit autour de 37 ‰ et les paramètres considérés ci-dessus présentent de nombreuses fluctuations. Selon le type et la force du vent, cette nappe sera plaquée contre la côte du massif des Calanques ou intéressera la plus grande partie de la cuvette de Cortiou. Enfin, en bordure de ce secteur «pollué», on retrouvera une aire «moins polluée», présentant des caractéristiques proches d'une aire néritique «normale» mais encore concernée par des phénomènes de lentilles résiduelles.

— Il faut remarquer les valeurs très importantes observées pour certains paramètres, à quelques dizaines de mètres du débouché de l'égout, laissant supposer des teneurs considérables au sein même de l'effluent. Cependant, il ne faut pas négliger l'importante variabilité quantitative et qualitative au niveau du rejet : seule une intégration journalière pourra indiquer le tonnage quotidien de certains produits rejetés (comme les détergents), toute autre approche est entachée d'un risque dans l'estimation. Un autre trait caractéristique est la rapidité de la dilution dans le milieu : il est frappant de constater qu'en quelques centaines de mètres, on retrouve une salinité proche de la normale. Mais l'existence de phénomènes de dilution préférentielle de divers produits nous amène à rejeter la salinité comme paramètre conservatif, indiquant les limites de la nappe d'épandage. De plus, le processus de formation de lentilles échappe totalement à toute modélisation de la dilution : il est donc délicat de délimiter formellement l'influence de la nappe d'épandage.

— Seule la couche de surface paraît concernée par la pollution généralisée. Mais de nombreux processus de transport vertical vont entraîner la répartition des composés dans la colonne d'eau, puis au niveau du fond. Les concentrations sont beaucoup plus faibles, mais l'effet d'accumulation sur les sédiments sera responsable de l'extension constante des zones de déséquilibre, les organismes benthiques intégrant à long terme les effets de la pollution.

L'influence de la nappe d'épandage s'étend donc beaucoup plus loin que la cuvette de Cortiou, même si de nombreux paramètres (tels la salinité ou les sels nutritifs) paraissent indiquer une eau néritique aux caractéristiques «normales» : l'importance du phénomène de lentilles et les processus de dilution différentielle vont accentuer l'«exportation» de la charge polluante marseillaise vers les Calanques et la baie de Cassis, à l'est, ou vers le golfe de Marseille, à l'ouest, selon le type de vent.

Références

AUCLAIR-DESSEMON D., 1973 — Etude de la pollution des fonds marins dans le secteur de Cortiou (Marseille). *Thèse Fac. Pharmacie,* Marseille : 1-97.

CASTELBON C., 1972. – Étude de la circulation des masses d'eau dans le golfe de Marseille. *Téthys,* **4,** (2) : 269-312.

Mairie de Marseille - DGRST. Station d'épuration de Marseille. Mission préliminaire d'étude. *Rapport 1* juin 1977.

GROUPE E.P.O.P.E.M. : Équipe Pollution Pélagique de Marseille.

Robert ARFI, Armand BIANCHI, Micheline BIANCHI, François BLANC, Marie-Claude BONIN, Gisèle CHAMPALBERT, F. CUBIZOLLES, Pascal DAVID, Jean-Pierre DURBEC, Atilio FRANÇOIS, Gérard GIUSTI, Michel LEVEAU, Marcial LIZARRAGA-PARTIDA, Danièle MARTY, Danièle MAURER, Gilbert PATRITI, Jean-Pierre REYS, Jean-Claude ROMANO, Dominique SAUTRIOT.

Impact de l'effluent urbain de Cortiou sur les populations phytoplanctoniques néritiques

par

Groupe E.P.O.P.E.M.

Laboratoire d'Hydrobiologie, Centre Universitaire de Luminy, Marseille (France)

Abstract

Two cruises, in spring, and one, in autumn, have been made in Cortiou area (Marseille's sewage outfall). Close to the outfall (about 2 km) the studied area shows photoautotrophic populations, mainly Cyanophyceae and Euglonophyceae which are very perturbated, but after- wards, very quickly, the system becomes more structurated and even seems normal. The very important result is that, even with these particularly eutrophicating conditions, no phytoplankton blooms have been observed. But it could be the consequence of inhibiting action of pollutants contained in the sewage water.

*
* *

L'étude de la pollution en mer se fonde classiquement sur l'analyse de paramètres physico-chimiques que l'on peut considérer comme «naturels» tels les mesures de salinité, température, sels minéraux, etc... et de pollution tels les détergents, métaux lourds, phénols, etc... Mais si l'évolution de ces paramètres se révèle particulièrement intéressante en ce qui concerne une évaluation d'un bilan de pollution d'une région donnée, elle ne donne que peu de renseignements sur l'impact de cette pollution sur le bios. Nous insisterons donc dans la présente note sur l'aspect structural et fonctionnel des populations phytoplanctoniques soumises à un rejet urbain particulièrement important, celui de la ville de Marseille. Cette discussion se fondera sur les résultats de trois missions dont les stratégies différentes de prélèvement (EPOPEM) avaient pour but de cerner l'évolution du système planctonique en fonction de conditions météorologiques différentes. Ces missions sont appelées Cortiou I (par mistral = dérive de la nappe vers l'ouest), Cortiou II (par vent d'est = dérive vers les plages marseillaises) et Cortiou III où l'effort portait plus particulièrement sur l'étude du plancton sous la nappe d'épandage.

Mission Cortiou I du 20 avril 1977

Il a été trouvé, lors de cette mission, 54 espèces phytoplanctoniques. Les Diatomées représentent 51 % de la population, ce sont principalement *Nitzschia seriata* et secondairement *Nitzschia closterium, Nitzschia delicatissima, Leptocylindrus danicus, Thalassiothrix frauenfeldii, Chaetoceros curvisetus.*

La classe des Dinoflagellés est très peu représentée et apparaît de façon assez épisodique dans les prélèvements, exception faite toutefois de *Prorocentrum micans.*

Une espèce de la classe des Cyanophycées occupe une part très importante quantitativement, en représentant en moyenne 24% de la population. Dans certaines stations, ce pourcentage peut être beaucoup plus élevé, atteignant 64 et 66% aux stations 4 et 2 et même 84 % à la station I.

Cryptophycées *(Cryptomonas* sp.) et Euglénophycées *(Eutreptia* sp.) apparaissent également de façon très constante, en quantité non négligeable.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 371-375, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Les Diamotées citées, espèces de petite taille à potentiel multiplicatif élevé, s'avèrent avant tout opportunistes. On les trouve couramment dans des milieux néritiques classiques (TRAVERS, 1971; PATRITI, 1976) aussi bien que dans des aires plus ou moins dessalées et/ou polluées (BLANC et LEVEAU, 1973; BENON *et al.*, 1977). Leur ubiquité spatiale et temporelle rend délicate leur signification écologique. En revanche *Prorocentrum micans,* Cyanophycées, Euglénophycées et Cryptophycées seraient caractéristiques d'eaux plus ou moins dessalées et/ ou riches en matière organique.

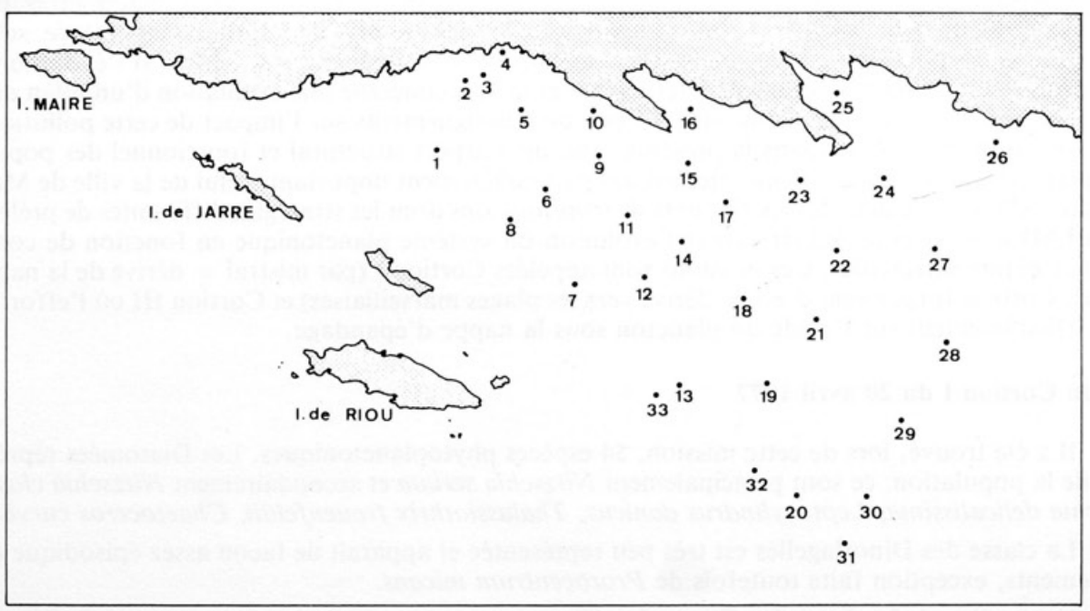
La moyenne des effectifs est voisine de 200 000 cell./l. Sur l'ensemble des stations, les valeurs oscillent entre 100 000 et 200 000 cellules au litre, excepté aux stations 1 (1 930 000 cell./1), 2 (374 000 cell./1) et 4 (320 000 cell./1) où elles sont beaucoup plus fortes.

Les effectifs élevés sont essentiellement dûs à la présence de Cyanophycées en quantité importante. Ces stations seraient en partie sous l'influence de masses d'eaux venues de l'ouest et en partie sous celle de l'effluent, et s'individualiseraient par rapport à toutes les autres stations qui forment, du point de vue phytoplancton, un ensemble assez homogène.

L'analyse en composantes principales fait apparaître une structure un peu différente sur le plan géographique. On peut distinguer :

— un premier secteur, sous l'influence directe de l'égout, caractérisé par les espèces citées précédemment et connues pour leur résistance à la pollution et à la dessalure. La charge énergétique y est faible ($<0,5$) et les indices de diversité spécifique bas (<2).

– un deuxième secteur, moins influencé par les rejets, caractérisé par des espèces de diatomées neritiques classiques, qui apparaîtrait donc normalement structuré. Cependant, une partie de ce second secteur s'avère encore perturbée au vu de la faiblesse des charges énergétiques ($<0,5$) et des indices de diversité spécifique (<3), jusqu'à une distance de 5 km environ de l'émissaire. Au-delà, le système planctonique redeviendrait normal, bien que nous manquions de référence simultanée à un milieu exempt de toute influence polluante.



Cortiou I 20/4/77

Mission Cortiou II du 27 avril 1977

Il a été trouvé, lors de cette mission, 64 espèces phytoplanctoniques. Cette sortie ayant été effectuée une semaine après la précédente il n'est guère étonnant d'y retrouver les mêmes espèces principales : *Nitzschia seriata, Nitzschia delicatissima, Thalassiothrix frauenfeldii, Leptocylindrus danicus et Chaetoceros spp.*

Cependant les différences apparaissent : *Leptocylindrus danicus* est proportionnellement en augmentation. Les Cyanophycées ont presque totalement disparues si ce n'est à la station 14 (où elles demeurent avec un effectif relativement élevé : 38000 cell./l) et plus généralement dans la totalité de la cuvette de Cortiou (stations 11 à 32).

Les Euglénophycées et *Prorocentrum micans* voient leurs effectifs diminuer tandis que les Cryptophycées n'apparaissent plus que de façon épisodique.

En revanche, on assiste à une diversification et une présence plus constante du genre *Rhizosolenia*, avec *R. alata, R. calcaravis, R. hebetata, R. stolterfothii, R. delicatula et R. fragilissima.*

La disparition presque totale de certaines espèces importantes lors de Cortiou I (Cyanophycées en particulier) fait que les Diatomées constituent plus de 90% de la population (contre 31 % à Cortiou I).

La moyenne des effectifs est plus faible (m = 30000 cell./l) que lors de la mission précédente.

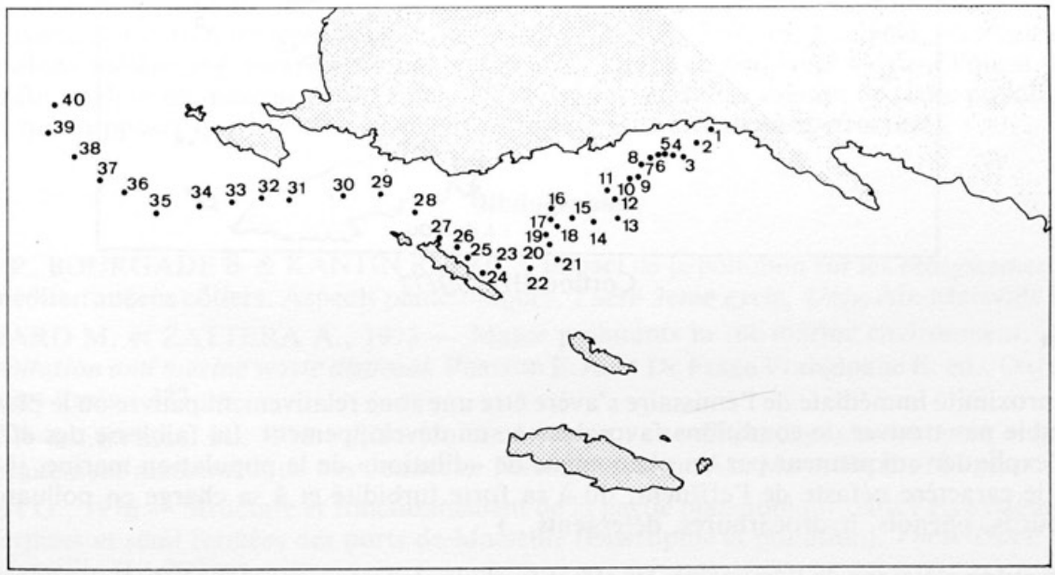
La courbe de variation des effectifs montre une tendance générale très nette à l'augmentation lorsqu'on s'éloigne de l'émissaire. Il en est de même pour celle des indices de diversité spécifique, passant de valeurs faibles, voisines de 1 à des valeurs supérieures à 2,5. L'analyse en composantes principales de nos résultats permet de dégager une structure géographique composée de quatre secteurs :

— près de l'émissaire et au niveau des lentilles d'eau polluée, avec en moyenne 5000 cell./l, une zone où le phytoplancton ne résiste pas aux conditions extrêmes de turbidité et de pollution. Les indices de diversité spécifique y sont très faibles (m = 1,22), la charge énergétique inférieure à 0,4.

— une zone englobant la cuvette de Cortiou avec les stations 3, 5 et 6 et 8 à 22 : la moyenne des effectifs cellulaires augmente (m = 25 000 cell./1). Il en est de même pour celle des indices de diversité spécifique (m = 2,36) et des charges énergétiques (m = 0,5). Cette zone est caractérisée par des espèces, liées aux milieux pollués : Cyanophycées, Euglénophycées, *Prorocentrum micans, Gymnodinium fusus.* On retrouve une situation semblable à celle de la précédente mission.

— la côte est de l'île Jarre (stations 23 à 28) représente un secteur limité où les effets de la pollution s'atténuent et où le système planctonique se restructure progressivement. La moyenne des effectifs cellulaires est de 30000 cell./1, celle des indices de diversité spécifique de 2,6 et des charges énergétiques supérieure à 0,6.

— après le plateau des Chèvres, on retrouve une zone néritique classique avec de nombreuses espèces de Diatomées d'eau propre. La moyenne des effectifs cellulaires est alors de 44 000 cell./1, celle des indices de diversité spécifique de 2,53 et de la charge énergétique supérieure à 0,6.



Cortiou II 27/4/77

Mission Cortiou III du 27 septembre 1977

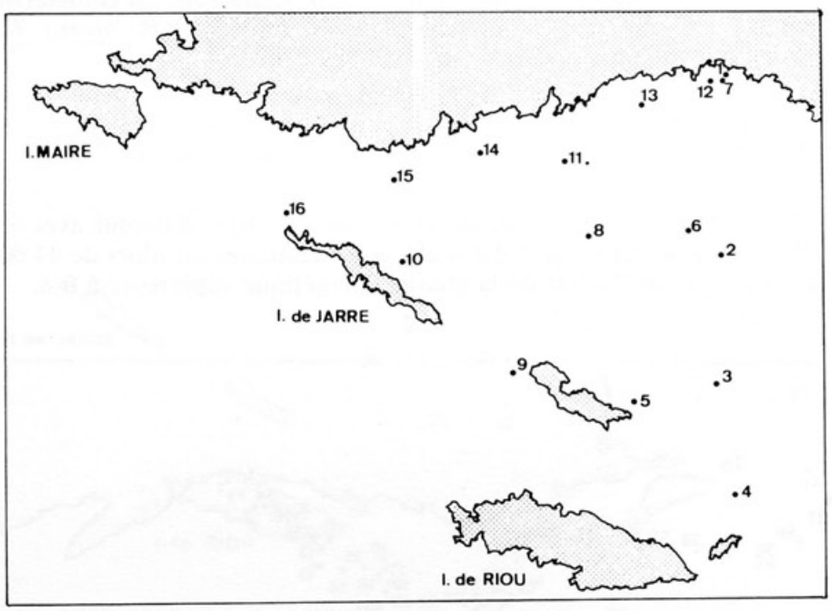
Il a été trouvé, lors de cette mission, 45 espèces phytoplanctoniques. Les Diatomées constituent l'essentiel de la population avec principalement *Leptocylindrus danicus* qui représente en moyenne plus de 60% des effectifs. Citons aussi *Nitzschia delicatissima, Rhizosolenia fragilissima, R. stolterfothii, Chaetoceros curvisetus, Chaetoceros affinis* et *Chaetoceros compressus.*

La moyenne des effectifs est beaucoup plus élevée que lors des deux précédentes missions (m = 400 000 cell./1).

En surface, les stations directement influencées par l'effluent présentent des effectifs non négligeables de l'ordre de 200 000 cell./l A proximité de cette zone, apparaît une auréole de maxima particulièrement forts aux stations 11, 8 et 6 avec respectivement 533 000, 965 000 et 1 431 000 cell./I. Les stations périphériques voient leurs effectifs chuter à 200 000 cell./I. Tout se passe comme si l'effluent favorisait à proximité de son aire d'épandage direct, une poussée phytoplanctonique localisée, intéressant le centre de la cuvette de Cortiou.

Au débouché de l'égout, nous constatons une diminution des effectifs cellulaires au cours de la journée, qu'il convient de rapprocher de l'augmentation de la charge polluante de l'effluent. Il est toutefois délicat de conclure à la toxicité immédiate des eaux usées du fait en particulier de la courantologie locale : il pourrait y avoir par exemple mélange des eaux usées avec une eau marine, moins riche en phytoplancton.

Les eaux intermédiaires sont deux à trois fois moins riches en algues que les eaux de surface. Cependant, à l'émissaire et dans la zone d'écoulement de la nappe, c'est le contraire qui se produit.



Cortiou III 27/9/77

Conclusion

La proximité immédiate de l'émissaire s'avère être une zone relativement pauvre où le phytoplancton ne semble pas trouver de conditions favorables à son développement. La faiblesse des effectifs ne pouvant s'expliquer uniquement par un phénomène de «dilution» de la population marine, il convient d'évoquer le caractère néfaste de l'effluent, dû à sa forte turbidité et à sa charge en polluants divers (métaux lourds, phénols, hydrocarbures, détergents...)

Lorsqu'on s'éloigne de l'émissaire, les effectifs phytoplanctoniques s'élèvent, mais on ne constate pas d'augmentation particulièrement intense (sauf peut-être lors de la 3eme mission) bien que des conditions extrêmement favorables à un développement algal important soient réunies :

— apport par l'effluent de sels nutritifs en quantité (4,5 t/j d'azote minéral dissous et 5 à 6 t/j de phosphates).

— taux de polluents rapidement très faibles

— conditions d'éclairement ne semblant pas limitantes, au vu de la profondeur de disparition du disque de Secchi (– 10m).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette relative faiblesse des populations phytoplanctoniques :

— des taux de polluants, même considérés comme faibles, peuvent avoir des effets sublétaux (altération de la croissance par exemple) (BERNHARD & ZATTERA, 1973)

— le brassage et le renouvellement des eaux, sous l'action du courant liguro-provençal et des vents qui soufflent fréquemment dans la région marseillaise, sont relativement importants.

Les conséquences en sont doubles :

• la dessalure concerne une zone très limitée; or les développements algaux exubérants observés dans les milieux eutrophes de la région sont souvent accompagnés d'une dessalure importante des eaux qui semble favoriser ces floraisons.

• les populations phytoplanctoniques entraînées par un déplacement rapide des masses d'eaux, restent en contact un temps limité avec l'effluent plus ou moins dilué. De plus leur réponse au rejet n'étant pas immédiate, il est possible que l'effet de l'eutrophisation (ou des polluants) se fasse sentir en dehors du secteur de Cortiou et que, dans ce cas, la zone prospectée soit trop restreinte.

— la réponse de l'écosystème planctonique au rejet de Cortiou est aussi fonction du cycle algal annuel de la région qui présente des périodes de développement intense alternant avec des périodes de déclin des populations. De plus, par vent de secteur N à NW, ce sont les eaux du golfe de Marseille qui pénètrent dans la cuvette de Cortiou, tandis que par vent faible de secteur E à S, ce sont les eaux néritiques provençales qui dérivent devant Cortiou. Ces masses d'eaux ont des propriétés plus ou moins différentes, ce qui n'est pas sans influer sur la composition quantitative et qualitative du plancton, et aussi sur la maturité du système étudié.

Il s'avère donc délicat (à l'aide de trois missions) dans un milieu aussi complexe que le secteur de Cortiou, de cerner d'une manière exhaustive l'impact du rejet de la ville de Marseille sur les populations phytoplanctoniques néritiques.

On peut cependant penser que l'hydrodynamisme de la zone atténue l'effet directement perceptible de 560 000 m^3 d'eaux usées déversées quotidiennement. L'écosystème planctonique ne semble gravement atteint actuellement que dans une aire limitée à quelques centaines de m^2 autour de l'émissaire. Au-delà la cuvette de Cortiou représente une zone où l'équilibre des populations algales est bouleversé. Selon les conditions météorologiques, ce secteur est plus ou moins étendu, vers l'est ou l'ouest du point de rejet. Enfin, malgré un manque de référence instantanée à un milieu exempt de toute pollution, nous ne pouvons que supposer que le reste du secteur prospecté est normalement structuré.

Bibliographie

BENON P., BOURGADE B. & KANTIN R., 1977 – Impact de la pollution sur les écosystèmes pélagiques méditerranéens côtiers. Aspects planctoniques. *Thèse 3eme cycle, Univ.* Aix-Marseille II : 400 pp.

BERNHARD M. et ZATTERA A., 1973 — Major pollutants in the marine environment. *In : Marine pollution and marine waste disposal.* Pearson E.A. et De Fraga Frangipane E. ed., Oxford, Pergamon Press : 487 pp.

BLANC F. & LEVEAU M., 1973 – Plancton et eutrophie : aire d'épandage rhodanienne et golfe de Fos (traitement mathématique des données). *Thèse Doct. Univ.* Aix-Marseille II : 681 pp.

PATRITI G., 1976 — Structure et fonctionnement de la partie planctonique dans l'écosystème des zones fermées et semi fermées des ports de Marseille (Distrophie et pollution). *Thèse Doct. Univ.* Aix-Marseille II : 200 pp.

TRAVERS M., 1971 — Le microplancton du golfe de Marseille. Etude quantitative, structurale et synécologique. Variations spatio-temporelles. *Thèse Doct. Univ.* Aix-Marseille III : 596 pp.

Effet global de la pollution d'un émissaire urbain (Marseille-Cortiou) sur les populations zooplanctoniques d'une zone néritique

par

Groupe E.P.O.P.E.M.

Laboratoire d'Hydrobiologie, Centre Universitaire de Luminy, Marseille (France)

Abstract

Quantitative and qualitative variations of zooplankton have been studied in a neritic area under the influence of Marseille-Cortiou sewage outfall. This area can be divided in four zones : 1/ a very polluted one, close to the outfall (500 m) with low populations, 2/ a very polluted one (2 km wide) but with a five times higher density than the first one, 3/ an intermediate one which is a mixing zone, 4/ a «non polluted» one where restructuration of the zooplanktonic populations happens.

Résumé

Les variations quantitatives et qualitatives du zooplancton ont été étudiées dans l'aire néritique soumise à l'impact de l'émissaire de Marseille-Cortiou. Le secteur prospecté peut être divisé en quatre zones :

- la zone de très forte pollution, aux abords immédiats de l'émissaire (500 m) où les peuplements sont très pauvres et constitués par des espèces très résistantes.
- la zone polluée pouvant s'étendre sur plus de 2 km où la densité zooplanctonique est environ cinq fois plus élevée que dans la zone précédente.
- la zone intermédiaire qui constitue une zone de mélange
- la zone «non polluée» où les peuplements zooplanctoniques se restructurent.

*
* *

1. Généralités - Matériel et méthodes

Plusieurs missions ont permis d'observer les variations quantitatives et qualitatives du zooplancton dans l'aire néritique soumise à l'impact de l'émissaire urbain de Marseille-Cortiou. Cet émissaire, correspondant à une charge polluante de 1,5 M équivalents habitants, a un débit de 4 à 6,5 m^3/s.

Deux stratégies de prélèvements ont été employées :

— réseau de stations dans le sens d'écoulement de la nappe

— prélèvements de surface effectués en suivant une bouée dérivante larguée au débouché de l'égout.

Le zooplancton est prélevé à l'aide de filets de type Juday-Bogoroff modifié (TREGOUBOFF, 1961; BOURDILLON 1963) de 200 µm de vide de maille.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 377-379, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

II. Résultats

Quelle que soit la stratégie de prélèvement adoptée, les caractéristiques hydrologiques et zooplanctoniques permettent de diviser le secteur prospecté en plusieurs zones de pollution décroissante à partir de la sortie de l'égout, zones dont l'orientation dépend du régime des vents dominants et de la courantologie locale. Dans ces différentes zones, les espèces zooplanctoniques se répartissent suivant des effectifs plus ou moins importants en fonction de leurs exigences écologiques et de la succession des générations.

A. Zone de très forte pollution

Elle correspond aux abords immédiats de la sortie de l'émissaire et s'étend sur environ 500 m. La turbidité est très grande (moins de 2 m de visibilité évaluée par la profondeur de disparition du disque de Secchi) et les valeurs de carbone particulaire sont très élevées, atteignant ou dépassant 10 000 µg/l.

Les peuplements sont très pauvres, toutefois cette zone n'est pas azoïque puisqu'on y relève des valeurs de l'ordre de 500 à 700 ind/m³ ce qui représente environ 8 à 10 fois moins qu'en zone néritique typique.

Les espèces de la communauté planctonique les plus résistantes qui se trouvent dans cette zone sont *A. clausi, O. nana,* et les Oikopleuridés. D'autres espèces, bien que moins tolérantes, y sont en très petit nombre ; il s'agit par exemple de *Paracalanus parvus et Oithona helgolandica.*

B. Zone polluée.

Cette zone peut être approximativement délimitée par l'isoligne de 1000 µg C/l qui correspond sensiblement à l'isoligne de moins dix mètres de visibilité verticale. Elle peut s'étendre sur plus de 2 km.

En ce qui concerne les peuplements zooplanctoniques, on note que cette zone est relativement riche par rapport à la précédente (5 fois plus en moyenne que dans la zone néritique) puisque le nombre d'individus par m³ atteint 3000. Ce nombre est essentiellement le fait de la densité élevée de l'espèce la plus opportuniste de la communauté : *Acartia clausi ;* on relève en effet jusqu'à 2000 ind/m³ ; la densité des *Oikopleura* peut atteindre 800 ind./m³ tandis que celle de *Oithona nana* est plus faible (environ 50 à 100 ind./m³). Il est à noter que l'espèce *Euterpina acutifrons* peut être plus abondante dans cette zone qu'à l'extérieur de celle-ci.

C. Zone intermédiaire

Cette zone où l'on trouve plus de 400 µg/l de carbone, la visibilité verticale est de 14 à 15 m; elle est variable dans son extension car il s'agit d'une zone où le mélange est plus important et le mouvement des masses d'eau relativement complexe.

Les *A. clausi* diminuent encore en nombre, quoique les différences numériques entre espèces s'atténuent. Par exemple les *Paracalanus* sont assez bien représentés (jusqu'à 800 ind./m³). Par ailleurs, les Fritillaridés, *Centropages typicus, Candacia armata* sont en plus grand nombre que dans la zone précédente.

D. Zone «non polluée»

Dans cette zone la visibilité verticale est supérieure à 15 m et les teneurs en carbone sont inférieures à 400 µg/l. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone de rejet, on observe une restructuration des peuplements zooplanctoniques néritiques avec une dominance de *Paracalanus parvus* (jusqu'à 1800 ind./m³, encore que ce chiffre élevé corresponde peut-être à une migration nocturne importante). Les Fritillaires et *C. typicus* augmentent en nombre. Moins abondants que les espèces ou groupes précédents, *Candacia armata et Temora stylifera* sont néanmoins plus représentées dans la zone peu polluée que dans les zones turbides.

III. Discussions et conclusions

Il n'est pas toujours facile de délimiter l'influence de la pollution due au rejet d'un émissaire urbain dans le domaine pélagique car celui-ci constitue un milieu instable, particulièrement soumis à l'influence des vents et où la courantologie joue déjà un rôle important dans la distribution des peuplements.

Néanmoins, sur un plan très général, il est bien évident que la pollution et ses effets diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne du débouché de l'égout; le sens de l'étalement de la nappe d'épandage, de même que son étendue, est fonction de la direction et de la force des vents. Dans des conditions météorologiques relativement stables, on peut dire que la zone de pollution franche s'étale sur 2 km environ.

La densité des populations zooplanctoniques est fonction du degré de pollution; elle se réduit considérablement aux abords de l'émissaire et croît progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone de rejet.

Au plan de la diversité spécifique, on retrouve à peu près les mêmes genres et espèces dans la zone très polluée et dans la zone néritique; ceci ne signifie pas pour autant que l'action de la pollution soit négligeable. En effet, on peut distinguer deux grands groupes d'espèces : d'une part, le groupe des espèces très tolérantes et abondantes dans l'aire polluée *(A. clausi, O. nana, Oikopleura* sp.); il s'agit vraisemblablement d'espèces qui trouvent dans ce milieu des ressources trophiques abondantes et notamment des matières organiques; d'autre part, un groupe d'espèces à exigences écologiques plus strictes qui sont nettement plus abondantes dans l'aire peu polluée *(P. parvus,* Fritillaires, *C. typicus).*

Cette répartition est d'ailleurs confirmée par l'analyse mathématique (analyse en composantes principales) qui fait apparaître, sur un axe de dilution, un étagement des espèces de plus en plus sensibles à la pollution à partir de la zone polluée de l'égout jusqu'à la zone typiquement marine.

Bibliographie

BOURDILLON A., 1963 — Essais comparés de divers filets à plancton. *Rapp.Comm. int. Mer Médit.*, **17** (2) : 455-461.

TRÉGOUBOFF G., 1961 — Rapport sur les travaux intéressant la planctonologie méditerranéenne publiés entre juillet 1958 et octobre 1960. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, **16** (2) : 33-89.

Bilan et impact des détergents anioniques sur un écosystème pélagique

par

Groupe E.P.O.P.E.M.

Laboratoire d'Hydrobiologie, Centre universitaire de Luminy, Marseille (France)

Abstract

An attempt to assess the balance of anionic detergents input per day into the sea was made. Furthermore, dispersion, persistency and dilution were calculated in relation to variable fluxes and meteorological conditions. By means of a mathematical model, we have showed that detergents are better tracers of pollutants dispersion that dilution sheet. Concentrations found in the whole prospected region were very often sufficiently high to perturb the physiology and the development of many species.

*
* *

L'impact du rejet en mer des eaux usées de la ville de Marseille sur la flore et la faune benthique est étudié depuis déjà plusieurs décennies mais ce n'est qu'en 1977 qu'une équipe pluridisciplinaire (EPOPEM) s'est attachée à l'étude du domaine pélagique dans le secteur de Cortiou afin de connaître les effets de cette arrivée d'eau polluée sur la structure et le fonctionnement de ce système pélagique.

Parmi les nombreux paramètres physiques, chimiques, biochimiques, bactériologiques, planctoniques appréhendés, les détergents ont retenu tout particulièrement notre attention, car si les eaux d'un émissaire urbain véhiculent une variété infinie de polluants, parmi ceux-ci les détergents occupent une place de choix sur le plan quantitatif.

Lors de cette étude, nous avions pour but : 1/ de donner un bilan journalier des rejets en détergents anioniques; 2/ de montrer leur dispersion spatio-temporelle, leur dilution et leur persistance en mer en fonction d'une part des variations de débits de l'égout et d'autre part de la direction des vents; 3/ enfin d'essayer de connaître les répercussions de ces rejets en détergents sur la flore et la faune.

I. Estimations des rejets quotidiens en mer

La première estimation est, à notre connaissance, due à ARNOUX & CARUELLE (1972) qui donnaient une valeur de rejet de 4T/j. On pouvait s'attendre à ce que ce bilan soit actuellement sous estimé en raison d'une part de l'augmentation de la population depuis 1970, date des travaux de ces auteurs et d'autre part des nombreux raccordements effectués depuis lors au réseau principal débouchant à Cortiou.

En fait, les résultats les plus récents, obtenus en 1978, par un laboratoire privé et par notre équipe, semblent prouver qu'il n'en n'est rien et que les rejets en détergents soient du même ordre de grandeur (2 à 5T/j). Cependant, si on considère les teneurs et les débits moyens (22,5 mg/l et 4,7 m^3/s), résultats fournis par la ville de Marseille (1977) on obtient une charge en détergents au niveau de Cortiou de 9T/j, valeur qui serait encore sous-estimée car elle est calculée en tenant compte du débit moyen par temps sec soit, 4,7 m^3/s alors que le débit moyen pour l'année estimé à $6 m^3/s$ (ARNOUX, 1972) donnerait 12T/j.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 381-384, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Les rejets quotidiens en détergents, obtenus par des méthodes directes sont donc très fluctuants au vu de ces résultats. Aussi avons nous tenté une approche différente de calcul du bilan quotidien en surfactifs par le biais d'estimations sur les rejets par habitant et par an qui varient suivant les pays entre 0,4 et 1 kg (F.A.O., 1977). Pour l'agglomération marseillaise on obtient respectivement pour les hypothèses basse et haute 1,75 et 4,4T/j, valeurs qui sont très proches de celles obtenues par notre équipe et le laboratoire privé (2 à 5T/j).

Au vu de ces résultats, nous ferons deux remarques :

1. Par rapport aux nôtres, les fortes valeurs communiquées par la ville de Marseille peuvent résulter soit de fluctuations quotidiennes importantes des rejets dont nous n'avons pas tenu compte (jours de lessive, lavages d'usines, etc...) soit de variations consécutives au mode de prélèvement ou de conditionnement des échantillons. En outre, il n'est pas impossible que la méthode de LONGWELL & MANIECE (1965) que nous utilisons en mer ne soit pas très adéquate pour de telles eaux usées si riches en matière organique.

2. Il faut signaler également que depuis 1970, date des analyses d'ARNOUX, il y a eu généralisation de l'emploi des détergents biodégradables à 80 %. Il n'est donc pas invraisemblable qu'en raison du temps de latence suffisamment long (3 à 5h) entre le moment du rejet des détergents dans les nouvelles zones raccordées et leur arrivée à Cortiou, ils soient déjà en partie dégradés. Ceci pourrait expliquer dans une certaine mesure que nous retrouvions des valeurs de rejet en surfactifs proches de celles avancées par cet auteur (ARNOUX = 4T/j, EPOPEM = 5T/j pour un débit de 4,7 m^3/s et 6,2T/j pour 6m^3/s.

En conclusion, nous pensons que le bilan en détergents rejetés à Cortiou est difficile à établir actuellement par suite du manque de données sur une longue période. Néanmoins, en prenant une marge de sécurité suffisamment importante, nous estimons que les rejets quotidiens en détergents de l'agglomération marseillaise, dans le milieu marin, loin d'être négligeables seraient compris entre 2 et 9 tonnes par jour avec des rejets moyens de 4 tonnes par jour.

II. Devenir des détergents en mer

La dilution hydrodynamique maximale des eaux de l'émissaire de Marseille (6 m^3/s) serait théoriquement de 400 puisque le débit moyen du courant ligure qui pénètre dans la baie de Cortiou d'est en ouest est estimé à 2300 m^3/s. Cette dilution n'est certes pas instantanée, mais du fait de la structure géomorphologique de la baie (forme d'entonnoir fonds remontant de 70 m à 7 et 15 m au niveau des passes) on peut s'attendre à un mélange turbulent intensif et à une large diffusion latérale des polluants sur une distance relativement courte (1,5 mille environ).

Si on considère les teneurs moyennes en détergents dans l'égout, estimées suivant les sources à 22,5 mg/l et 12 mg/l, on devrait théoriquement trouver, au niveau des passes, pour une dilution hydrodynamique maximale, des teneurs moyennes de l'ordre de 56 à 30 µg/l. Il est assez surprenant de constater que certains résultats obtenus lors des différentes missions sont assez compatibles avec ces valeurs et ce, tout particulièrement, pour les stations situées près des passes pour des prélèvements de surface, mais surtout de subsurface où l'on observe des teneurs de 90, 60 et 40 µg/l. Cette dilution hydrodynamique est donc très importante. On remarque toutefois la présence, à plusieurs kilomètres du débouché de l'émissaire, de fortes teneurs (210, 356, 400 µg/l) qui sont localisées soit dans des taches dérivantes soit dans les chenaux d'écoulement préférentiel de la nappe polluée bien que la salinité y soit redevenue presque normale ($38^0/_{00}$). Ces ilôts riches en détergents sont en fait consécutifs aux fluctuations horaires des teneurs de l'égout (1mg/l vers 7 h et 31 mg/l vers 15 h). En définitive ceci prouve donc qu'au sortir des «passes» la dilution hydrodynamique des détergents, bien qu'intense, est loin d'être totale contrairement à celle de l'eau douce et d'un grand nombre de corps dissous. Nous avons pu démontrer cette dilution différentielle entre les détergents et les éléments dissous associés à l'eau douce au moyen d'un modèle mathématique de la forme $M = be^{at}$ (t = temps, M concentration de M au temps t), et en utilisant les résultats obtenus lors d'une mission où la stratégie d'échantillonnage (suivi de drogue) permettait de considérer l'ensemble des teneurs par rapport au temps. En prenant un certain nombre de précautions comme l'adéquation du modèle aux données, la vérification de la normalité des résidus et de leur indépendance, on peut comparer la pente des courbes exponentielles par un test t. Ceci nous a permis de confirmer que, par rapport au temps, la dilution des différents composants de l'effluent se fait de façon différentielle.

Ainsi, les corps dissous dans l'eau douce (phosphates, nitrates, ammoniaque, etc...) suivent une loi de dilution qui n'est pas significativement différente de celle de leur vecteur. Par contre, les détergents, dont la structure chimique est particulière avec ses groupements hydrophobes, ont une dilution différente de celle de l'eau douce. Ils peuvent en effet se concentrer dans la mince couche superficielle et dériver sous l'action des vents plus vite que la masse d'eau originelle, qui , elle, suit sa propre loi de dilution. Si l'on considère un taux particulier de dilution, il sera atteint au temps t (k) pour l'eau douce et environ 2t (k) pour les détergents qui persistent donc beaucoup plus loin que leur vecteur originel. Ce sont donc de bien meilleurs traceurs de la pollution que le paramètre salinité. Ainsi, au-delà de la baie de Cortiou vers l'ouest, alors que la salinité est redevenue identique à celle de l'eau du courant ligure, les détergents sont encore présents à des concentrations relativement élevées et peuvent contaminer partiellement le golfe de Marseille.

III. Impact des détergents sur les organismes planctoniques

La plupart des expériences menées à ce jour *« in vitro »* pour déterminer les doses létales d'un grand nombre de détergents sur les organismes vivants (benthiques ou pélagiques) ont démontré que ces DL 50 étaient pour la plupart supérieurs à 1 ppm. Or, dans le milieu pélagique étudié ou, environnant, de telles teneurs se rencontrent rarement (BENON *et al.*, 1977; ARNOUX & CARUELLE, 1972, ARCHIMBAUD *et al.* 1971). A l'exception des valeurs élevées (2 ppm) près de l'égout, les teneurs relevées dans le secteur de Cortiou sont comprises entre 0,02 et 0,5 ppm. Elles n'atteignent rarement les valeurs létales indiquées dans la littérature. Toutefois l'impact des produits surfactants sur les organismes vivants est réel, même à des doses inférieures au ppm (BERNHARD & ZATTERA, 1973) : action sur les larves à des taux très bas (25 à 50 ppb) et sur la physiologie des adultes comme l'altération, entre autres, des processus de fertilité et de reproduction. C'est donc une action indirecte mais sans doute efficace qui est assurée par les surfactants, entravant le fonctionnement de l'écosystème benthique ou pélagique à un niveau très délicat : l'obtention et le développement des jeunes et ce, à des concentrations relativement basses (entre 25 et 100 ppb) qui sont fréquemment relevées bien au-delà de la baie de Cortiou. On peut donc s'attendre, dans toute cette région, à de graves perturbations dans le renouvellement du stock des organismes benthiques par suite des effets délétères des détergents sur les larves méroplanctoniques.

Conclusions

Au cours de plusieurs missions effectuées en mer et dans l'égout nous avons pu :

— établir une estimation du bilan des rejets quotidiens en détergents

— montrer l'influence des fluctuations horaires au rejet et l'effet des vents sur la distribution spatiale

— mettre en évidence l'existence d'une dilution différentielle entre divers paramètres et tout particulièrement entre l'eau douce et les détergents et démontrer la qualité de ces derniers comme traceurs de la nappe polluée,

— constater que les teneurs observées en mer même à proximité de l'émissaire, n'atteignaient jamais les valeurs létales pour la plupart des organismes planctoniques adultes, mais pouvaient par contre avoir des effets délétères sur les larves et modifier la physiologie de la reproduction des adultes.

Références

ANONYME, 1977 — Les polluants d'origine tellurique en Méditerranée. UNEP/IG II/Inf 5 : 1-42.

ANONYME, 1977 — Station d'épuration de Marseille. *Mission préliminaire d'étude. Rapport n° 1.* Mairie de Marseille DGRST.

ARCHIMBAUD, M., J.M., GODIN & G. GRECH, 1971 — Dosages des détergents en mer. CEA-DP Centre de Pierrelatte - Section Protection : 1-23.

ARNOUX A., & F. CARUELLE, 1972 — Etude de la pollution marine par les détergents anioniques provenant des eaux d'égouts de Marseille. *In. Marine Pollution and sea life,* pp. 174-180. Ruivo M. ed., Fishing News (Books) Ltd.

BENON P., B. BOURGADE & R. KANTIN, 1977 — Impact de la pollution sur les écosystèmes méditerranéens côtiers. Aspects planctoniques. *Thèse 3eme cycle, Univ. Aix-Marseille II* : 400 pp.

BERNHARD M. & A. ZATTERA, 1973 — Major pollutants in the marine environment. In : *Marine pollution and marine waste disposal.* pp. 195-300. Pearson E.A. et E. de Fraga Frangipane eds., Oxford, Pergamon Press.

Evolution des populations bactériennes autochtones et allochtones au débouché du grand collecteur de la ville de Marseille

par

Groupe E.P.O.P.E.M.

Equipe bactériologie : Laboratoire de Microbiologie du Milieu Marin, Université de Provence, 3 Place Victor-Hugo, Marseille (France)

Summary

A bacteriological survey was performed in the Marseille sewage area (Cortiou). Two 24 hours cruises permitted to examine the evolution and the distribution of coliforms, faecal coliforms, enterococci, marine and non-marine bacterial populations. The enteric bacteria do not present a regular dilution and most of them stay into the upper ten meters of the waters.

Introduction

Le procédé le plus classique de mise en évidence d'une pollution bactérienne fécale consiste en la recherche de certains germes entériques, bien que ce ne soit probablement pas la méthode la plus efficace (BIANCHI, 1977). Pour notre part, nous avons essayé de rechercher l'importance de la microflore totale terrigène (ou supposée telle) par rapport à la population autochtone marine (ou supposée telle) par culture sur milieu de salinité différente. Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution des coliformes totaux, de coliformes fécaux et des entérocoques (streptocoques du groupe D) qui seraient indicateurs de pollution typiquement humaine (GELDREICH & KENNER, 1969).

Méthodologie bactériologique

• Microflore hétérotrophe marine se développant sur milieu 2216 E (OPPENHEIMER & ZOBELL, 1955). La numération est effectuée après 15 jours d'incubation à 18°C.

• Microflore hétérotrophe se développant sur gélose nutritive à l'eau douce. Ce milieu non salé permet une distinction, certes imprécise, de la microflore non marine d'origine tellurique. La lecture est effectuée après 15 jours d'incubation à 18°C.

• Coliformes totaux : culture sur gélose éosine bleu de méthylène (Mérieux) incubée à 37°C. La lecture est réalisée après 24 heures d'incubation.

• Coliformes fécaux : culture sur même milieu incubé à 44,5°C. La lecture a également lieu après 24 heures d'incubation.

Les échantillons d'eau sont traités immédiatement après leur remontée à bord du navire. Les dilutions successives au 1/10 sont étalées sur boite de Petri, l'inoculum étant de 0,2 ml.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 385-390, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

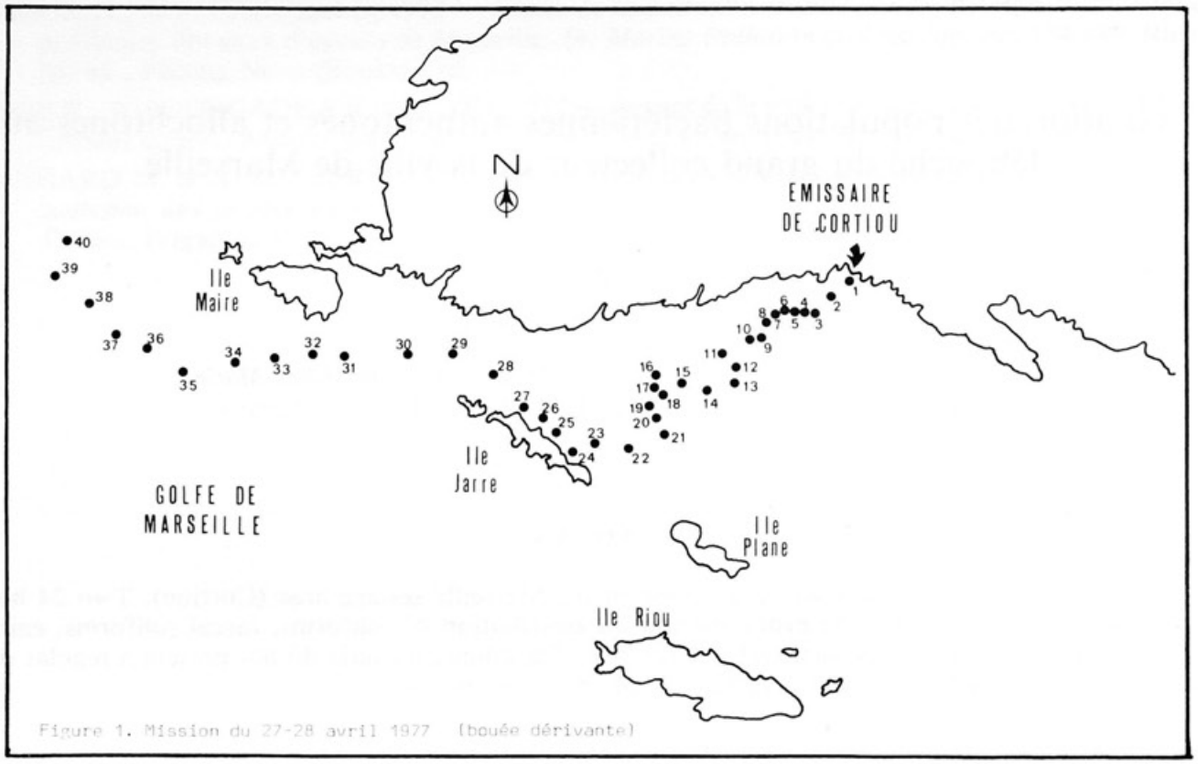


Figure 1. Mission du 27-28 avril 1977 (bouée dérivante)

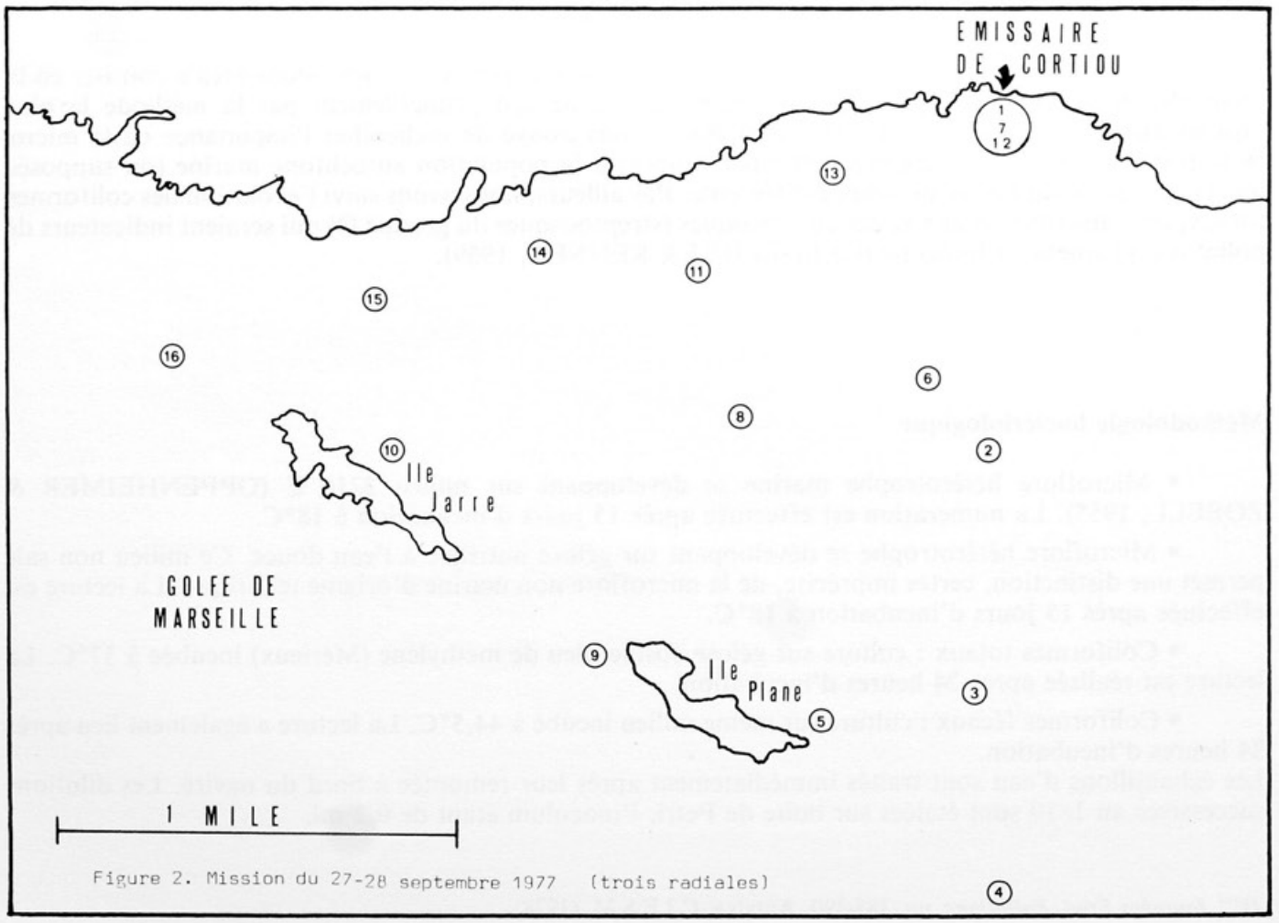


Figure 2. Mission du 27-28 septembre 1977 (trois radiales)

Résultats et discussion

L'évolution spatio-temporelle des populations bactériennes dans le Golfe de Marseille, à partir du débouché du grand collecteur dans la calanque de Cortiou, a été contrôlée lors de deux séries de prélèvements (Groupe EPOPEM., 1978a, 1978b, 1978c).

Nous avons étudié 40 échantillons prélevés régulièrement à une cadence bi-horaire dans le flux de sortie de l'égout défini par la dérive d'une bouée immergée (fig. 1).

Lors d'une mission suivante, les prélèvements ont été réalisés à 16 stations, à la fois en surface, à 10 mètres et près du fond (fig. 2). Les conditions courantologiques étaient identiques à celles de la mission précédente.

Les résultats des numérations bactériennes effectuées lors de ces deux missions sont présentés dans les tableaux 1 et 2.

Au débouché de l'émissaire, les effectifs des populations bactériennes sont importants. Dans le bassin formé par les îles et la côte (cf. figure 1), l'ensemble des différentes microflores décroit lentement et surtout irrégulièrement en s'éloignant du point de rejet. Dans les mêmes conditions courantologiques, BIANCHI & MARQUET (1964) avaient déjà observé une distribution analogue. Les importantes variations de concentration bactérienne observées entre deux prélèvements consécutifs indiquent une distribution hétérogène des eaux usées, caractérisée par la formation de lentilles d'eau douce dans la masse d'eau de mer. Les populations bactériennes de ces lentilles sont nettement supérieures à celles des eaux marines environnantes.

Si l'on considère la distribution des germes de contamination dans l'épaisseur de la masse d'eau, on constate que leur nombre diminue avec la profondeur (tableau 2). En particulier les coliformes totaux et les coliformes fécaux sont pratiquement absents dans la masse d'eau intermédiaire prélevée à 10 mètres, sauf pour les stations les plus proches du point de rejet.

La diminution rapide du nombre de coliformes fécaux dans les prélèvements effectués à proximité de l'égout indique que cette diminution a lieu pendant les premiers instants de contact des coliformes avec le milieu marin. Ce phénomène avait été constaté *«in situ»* par AUBERT (1966) au débouché de l'égout de Nice, *«in vitro»* au cours d'expérimentations en bacs d'eau de mer (AUBERT *et coll.*, 1968), et en écosystème naturel controlé par BIANCHI & MIRCEA (1976). Il s'agit donc, de la part des coliformes fécaux, d'une réelle perte du pouvoir reproducteur, et ceci au moment de leur rejet dans la masse d'eau de mer.

La perte du pouvoir reproducteur est rapide mais progressive, un faible pourcentage de la population résistant au stress initial. Ce phénomène a été démontré par BIANCHI & BENSOUSSAN (1977) lors d'expériences de survie des bactéries entériques dans des sacs à dialyse.

C'est cette fraction de la population que l'on retrouve dans les prélèvements effectués dans la zone de diffusion des eaux usées.

Par ailleurs, la distribution des bactéries est hétérogène. On rencontre des lentilles d'eau douce à forte concentration bactérienne, comprenant une population allochtone apportée par le flux de l'égout (bactéries entériques et telluriques) en état de dégénérescence, et une population de bactéries marines proliférant sur les matières organiques contenues dans ces eaux. Par contre, au sein de la masse d'eau de mer non diluée les différentes populations bactérienne présentent des effectifs beaucoup plus faibles (pas ou peu de bactéries entériques et milieu à faible concentration en matières organiques).

En ce qui concerne la distribution verticale des bactéries de contamination, ces bactéries sont présentes surtout en surface, liées aux masses d'eau douce polluées, il y en a peu dans les eaux intermédiaires et celles proches du fond.

On peut donc penser que ces bactéries entériques sont soit à l'état libre dans la phase aqueuse douce, soit associées à des particules de sédimentation lente. Cependant une partie de ces bactéries est liée à des particules grossières à sédimentation rapide, car l'on met en évidence des bactéries entériques dans la totalité de la colonne d'eau à proximité de la zone de rejet.

La disparition des différentes populations d'origine entérique n'est pas uniforme. Les entérocoques et les coliformes fécaux sont les plus sensibles aux conditions du milieu marin. Le comportement des

STATION	EAU MER	EAU DOUCE	COCCOSEL	COL. TOT.	COL. FEC.
1	11817000	2243300	10350	1342700	450000
2	692400	700800	5175	1055720	305000
3	50000	178750	670	6750	2750
4	592500	750000	6850	42000	6525
5	390000	116000	940	10200	530
6	46500	131500	2425	5800	110
7	5300	202000	3000	7100	1500
8	52500	139000	5100	7100	2600
9	67400	29000	190	2200	225
10	49500	134000	1125	4320	1670
11	8700	26000	550	2600	2800
12	11400	31000	440	2500	205
13	3100	9500	200	1700	280
14	25400	96500	660	4000	2200
15	6500	41000	610	700	125
16	10200	16300	550	475	130
17	2300	7000	50		200
18	2200	3000		190	
19	1300	3700	45	310	85
20	2200	2000	50	80	15
21	1300	2300	15	225	45
22	2900	5700	15	340	117
23	730	2100	5	145	70
24	615	2500	0	110	40
25	2300	775	10	35	30
26	1900	790	5	40	10
27	530	440	10	50	15
28	190	1700	0	105	20
29	755	470	0	110	15
30	3525	5725	10	2300	55
31	4700	8400	15	950	0
32	1800	4500	5	735	0
33	1460	530	0	200	5
34	1900	1760	0	220	0
35	410	320	0	240	5
36	770	380	0	130	0
37	1700	1900	0	137	0
38	315	625	0	30	0
39	5100	4500	0	2600	5
40	1750	2800	0	760	0

Tableau 1: Nombre de bactéries ml^{-1} à chaque station de prélèvement pour la première campagne (bouée dérivante).

coliformes fécaux est à associer à leurs conditions de culture insuffisamment sélectives, permettant le développement simultané d'entérobactéries, de bactéries terrigènes et même de certaines bactéries d'origine marine.

Les contrôles sanitaires ne peuvent donc être établis que sur l'étude de la distribution des coliformes fécaux et des entérocoques, dans différentes conditions courantologiques. Dans les conditions de l'étude, ces populations microbiennes auxquelles on attribue une origine entérique, ont disparu des masses d'eau lorsquelles atteignent le Golfe de Marseille. Mais il convient de rappeler que ces germes tests sont en fait les plus sensibles, et que, d'autres bactéries d'origine entérique, dont certaines pathogènes, tels les vibrions et les salmonelles, ont une plus grande résistance aux conditions du milieu marin. Même si ces microorganismes ne représentent qu'un très faible pourcentage de la population bactérienne, il est nécessaire, en raison de leur caractère pathogène, de vérifier leur disparition effective dans les conditions courantologiques les plus favorables à leur propagation dans le Golfe de Marseille.

Nombre de bactéries ml^{-1} en surface

ST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ME	96250	216100	500	3000	787	45000	65000	2000	1450	2887	4188	317500	16250	10500	10776	1812
DO	338750	1880000	11250	100	1525	375000	217500	5125	700	650	9418	1778750	75000	10000	19125	300
CT	67500	2625	140	1516	172	80	52625	143	62	110	2350	160000	5875	2250	2150	20
CF	-	427	91	2	57	20	7500	45	45	50	645	15125	6000	2000	1450	20
CO	-	82	20	0	0	0	446	12	0	7	279	262	32	27	265	14

Nombre de bactéries ml^{-1} à 10 mètres

ST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ME	42500	4625	500	187	625	125	37500	300	12	100	0	6500	2500	0	0	-
DO	95000	12875	1250	50	2675	0	100000	1250	0	75	0	220000	0	0	1375	11
CT	9500	47	700	67	205	0	300	25	0	200	15	250	1000	0	2	2
CF	0	45	130	7	66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0
CO	-	42	52	2	20	0	25	0	0	0	2	0	5	0	41	0

Nombre de bactéries ml^{-1} dans l'eau du fond

ST	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
ME		0	0	50	3300	25250		6250			0					25
DO		3750	0	12	175	6250		2625			0					7
CT		25	15	5	0	0		0			0					2
CF		2	0	0	0	0		0			0					0
CO		12	0	2	0	0		2			0					0

Tableau 2. Nombre de bactéries ml^{-1} à chaque station et à trois profondeurs pour la seconde campagne (trois radiales). ST : station ; ME : Population marine ; DO : population d'eau douce ; CT : coliformes totaux ; CF : coliformes fécaux ; CO : entérocoques.

Bibliographie

AUBERT M. 1966 — Comportement des bactéries terrigènes en mer. Relations avec le phytoplancton. *Thèse Université (Sciences)* Université Aix-Marseille.

AUBERT M., AUBERT J. & GAUTHIER M. 1968 – Pouvoir autoépurateur de l'eau de mer et substances antibiotiques produites par les organismes marins. *Rev. Int. Océanogr. Méd.*, **10**, 137-208.

BIANCHI A. 1977 — L'étude de la structure des populations bactériennes dans les zones polluées. *Rev. Int. Océanogr. Méd.* Tome **XLVII.**

BIANCHI A. & MARQUET R. 1964 – Étude de la pollution du Golfe de Marseille. *Symp. Pollut. mar. par Microor. Prod. pétrol.* Monaco avril 1964, 59-66.

BIANCHI A. & MIRCEA V. 1976 – La disparition *d'Escherichia coli* en eau de mer. Expérimentations en enceintes dialysantes. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, **23**, 6, 95-96.

BIANCHI A. & BENSOUSSAN M. 1977 — Non-marine bacteria in dialysis bags, in seawater. *Marine Pollut. Bull.*, **8**, 12, 282-283.

EPOPEM (Groupe) 1978a – Présentation du site de Cortiou. *XXVI Congrès C.I.E.S.M. Antalya.*

EPOPEM (Groupe) 1978b – Systeme planctonique et pollution urbaine. I. Présentation du site de Cortiou, calanque de Marseilleveyre. *In press :* **Thetys.**

EPOPEM (Groupe) 1978c – Bilan et impact des détergents aniomiques sur un écosystème pélagique. *XXVI Congrès C.I.E.S.M. Antalya.*

GELDREICH E. & KENNER B. 1969 – Concepts of fecal streptococci in stream pollution. *J. Water Pollut. Control. Fed.* **41.** R336-R352.

Zooplankton Communities of the NW Adriatic Inshore Waters near Dubrovnik

by

A. BENOVIC, T. GAMULIN, J. HURE, F. KRSINIC AND B. SKARAMUCA

Biological Institute, Dubrovnik (Yugoslavia)

Abstract

As a part of the coordinated FAO (GFCM) UNEP MED-V Pilot Project research has been undertaken on marine zooplankton communities in the Dubrovnik area. The station grid covers the NW part of Dubrovnik, an area characterized by the polluted harbour of Gruz, the mouth of the Dubrovacka river, and an island area influenced by deep Southern Adriatic currents. Microzooplankton as well as net-zooplankton data indicate winter inflow of the offshore waters and rather minimal of fresh and polluted water from the river mouth and the city harbour in the summertime. It was possible to trace some changes of qualitative and quantitative composition of zooplankton communities resulting from polluted waters as well as some changes due to fresh water influx.

*
* *

Introduction

Research on zooplankton communities of the NW Adriatic inshore waters near Dubrovnik has been carried out. The investigated area (Fig. 1) is characterized by fresh water inflow (stations 1, 2, 3), harbour pollution and domestic wastes (station 4) and inflow of deep Southern Adriatic (stations 5-8). As the impact of urbanization, tourism and other industries planned for the future development of the area is unclear, it was considered necessary to conduct research on the zooplankton communities. The information obtained will allow us to trace possible changes within the zooplankton communities which could appear in the near future.

Materials and methods

117 samples of microzooplankton and 78 samples of net-zooplankton were collected at 8 stations. Sampling was performed on 28.06.77, 26.08.77, 06.12.77, 14.03.78 and 01.06.78. At station 7 the december, sample was not taken because of bad weather conditions. Microzooplankton was collected using a Van Dorn bottle of 51 volume at 3 levels (0 m, 10 m, 20 m,): net-zooplankton was collected by plankton net 113 cm diameter, with mesh netting of 0,25 mm, in vertical tows from bottom to surface. Microzooplankton was counted after precipitation and values are expressed as No. ind/m^3. Net-zooplankton is gravimetricaly determined by dry weight (60°7, ash weight, organic content (800°C, LOVEGROVE, 1966), carbon and caloric content (WIEBE *et al.*, 1975) PLATT *et al.*, 1969). Qualitative classifications include tintinnids, copepods, siphonophors, appendicularians to the species level and other groups. The values were standardized to No/m^3.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 391-398, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

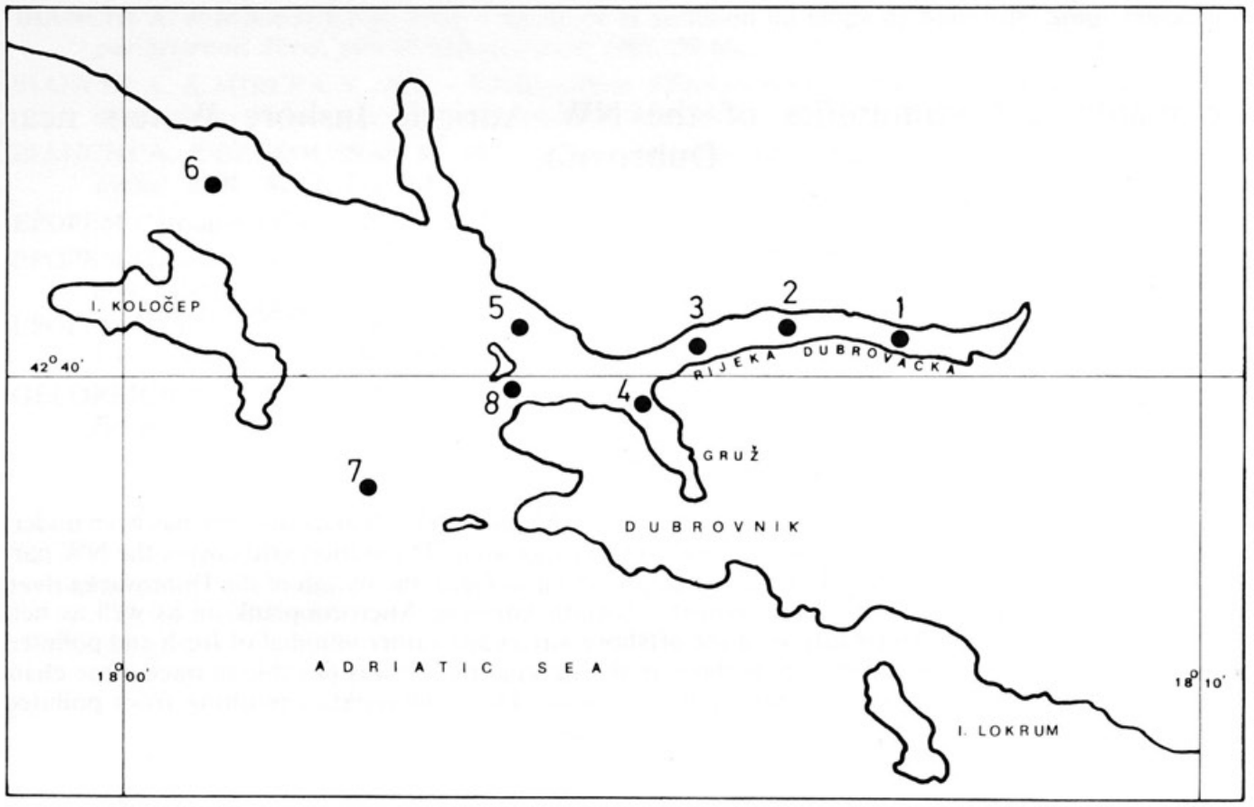


Fig. 1 Location of stations

Results

June 1977

Favella ehrenbergii as the most abundant tintinnid species was found only at station 1 and surface layers of station 4 to a maximum of 7.200 ind/m³.

The greatest abundance of nauplii were in surface samples from stations 1 (71.600 ind/m³), 4 (20.000 ind/m³) and 5 (71.600 ind/m³), while their numbers at stations 5 - 8 were from 4.000 - 14.000 ind/m³. The values of copepodites vary from 600 - 12.000 ind/m³ and their abundance was greater within the inner part of the area (stations 1-4). Of the small copepods only *Oithona, Oncaea* and *Acartia* (400 -3.800 ind/m³) were found. Other metazoans were present in numbers of 200 - 17.800 ind/m³ with appendicularians as the most numerous (Fig. 2)

At inner area stations (1-4) the dry weight and ash weight values of net-zooplankton increase; the maxima occurred at station 4 (21,65 mg/m³ dry weight, 10,60 mg/m³ ash weight.) A greater amount of inorganic content resulted from the presence of inorganic detritus within the harbour, and this caloric content of the sample was only 2222 cal/gDW. In Rijeka Dubrovacka (stations 1-3) caloric content is higher because organic detritus is present (Fig. 3,4). At station 8 higher values of dry weight, ash weight as well as total number of invividuals were found as a result of the mixed inflow of offshore waters with waters from the inner part of the area. All the values at other stations (5-7) were in normal ranges for the season and the area of sampling. The qualitative composition of net-zooplankton show an alternation of typical Adriatic coastal species *(e.g. Euterpina acutifrons, Centropages kroyeri, Muggiaea kochi, Sagitta setosa, Kowalevskia tenuis, Obelia spp)* with the wider horizontal distribution species (e.g. *Ctenocalanus vanus, Centropages typicus)*. Percentage relationships show a greater proportion of copepods at outer area stations, while in Rijeka Dubrovacka were more abundant cladocerans and appendicularians (Table 1).

August 1977

Among the microzooplankton samples the most numerous tintinnid species was *Favella ehrenbergii* found mostly at stations 1-3, in numbers up to 12.000 ind/m^3. Nonloricate ciliates were more abundant at same stations (up to 11.000 ind/m^3). The most abundant microzooplankton organisms were nauplii. Their numbers at inner area stations were from 28.000 - 152.000 ind/m^3, decreasing in the deeper layers, except at station 4 where values decrease in the upper layers. Copepodites were also abundant at inner area stations (5.8000 ind/m^3 - 28.400 ind/m^3); in the other groups only juvenile appendicularians and polychaets larvae were present in considerable numbers. Small copepods, *Oncae, Oithona, Temora,* and *Euterpina* were found in low numbers within the entire area (Fig. 2).

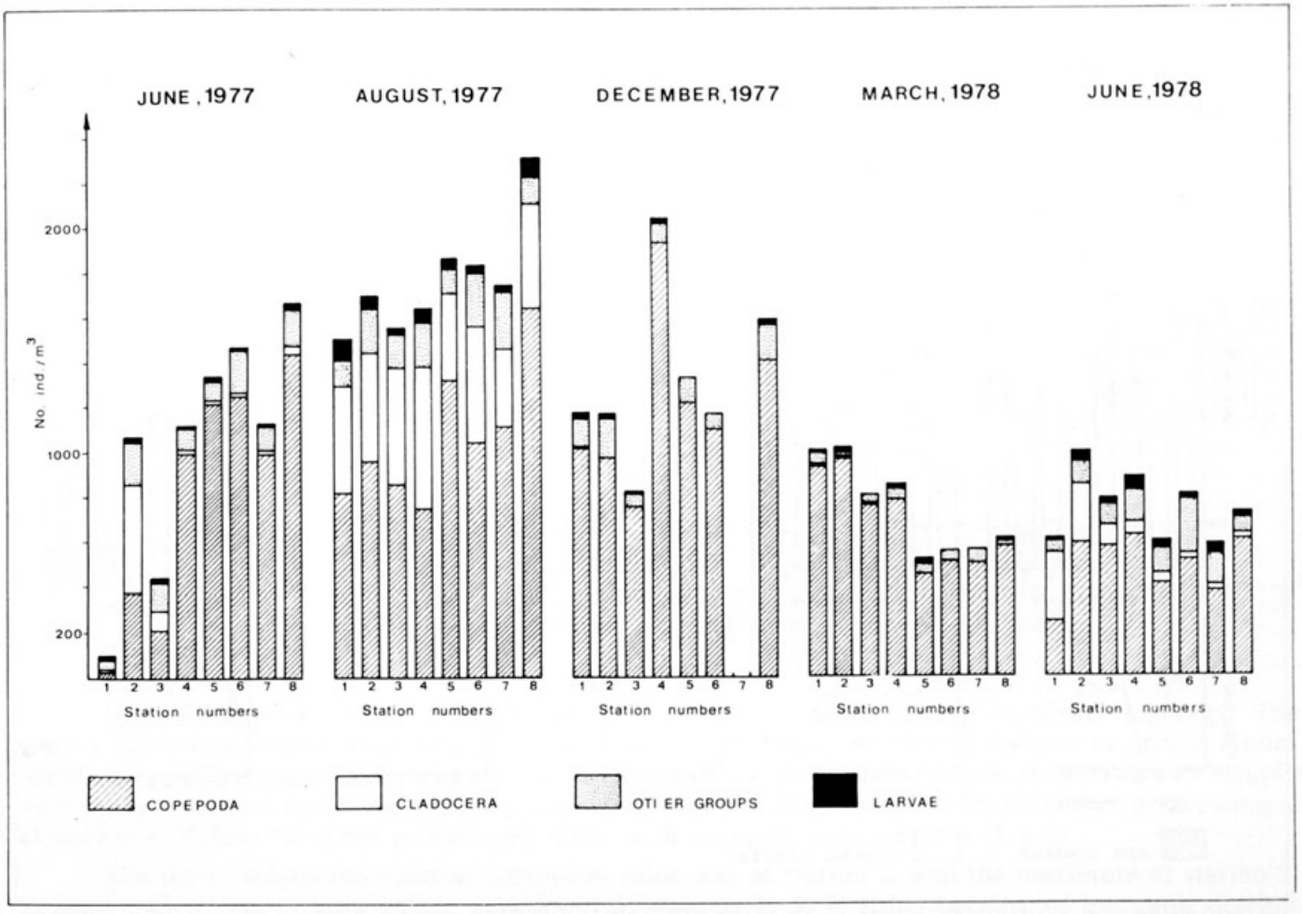


Fig. 2 Average numbers per cubic meter of different groups of microzooplankton

Maximum biomass values of net-zooplankton were found at station 8, and minimum values at station 1. Higher inorganic content was determined at the outer part of the area, and organic anc caloric values were higher at stations 1-3, (Fig. 3,4) The net-zooplankton qualitative analyses distinguish species either more abundant or only found at stations 1-3 (e.g. *Centropages kroyeri),* and the species of wider horizontal distribution (e.g. *Centropages typicus)* which were present in higher numbers at the outer part of the area (Table 1). Within the other net-zooplankton groups only cladocerans appear in considerable numbers.

December 1977

A very low number of individuals was present in microzooplankton samples, especially in the inner part of the area. Of the tintinnid species mainly *Rhabdonella spiralis,* an autumn high salinity species, was present. Nauplii dominate, while other groups and adult copepods were present in very low

numbers (Fig. 2). The number of microzooplankters at stations 1-4 increase towards deeper layers, and in the outer part of the area their numbers decrease in the same way.

Both maximum and minimum net-zooplankton dry weight values were present in the Rijeka Dubrovacka (stations 1,3). The greatest number of individuals was found in the harbour of Gruz (station 4), but due to the presence of inorganic detritus at same station there were lower values of organic and caloric content (Fig.3,4). Copepods dominated especially at outer area stations (Table 1). Detailed qualitative analyses show the strong influence of the offshore waters on the inner part of the area, because even at station 1 net-zooplankton species of wider horizontal distribution such as : *Copilia mediterranea, Lensia subtilis, Sagitta inflata, Sagitta minima* and *Fritilaria borealis* were identified.

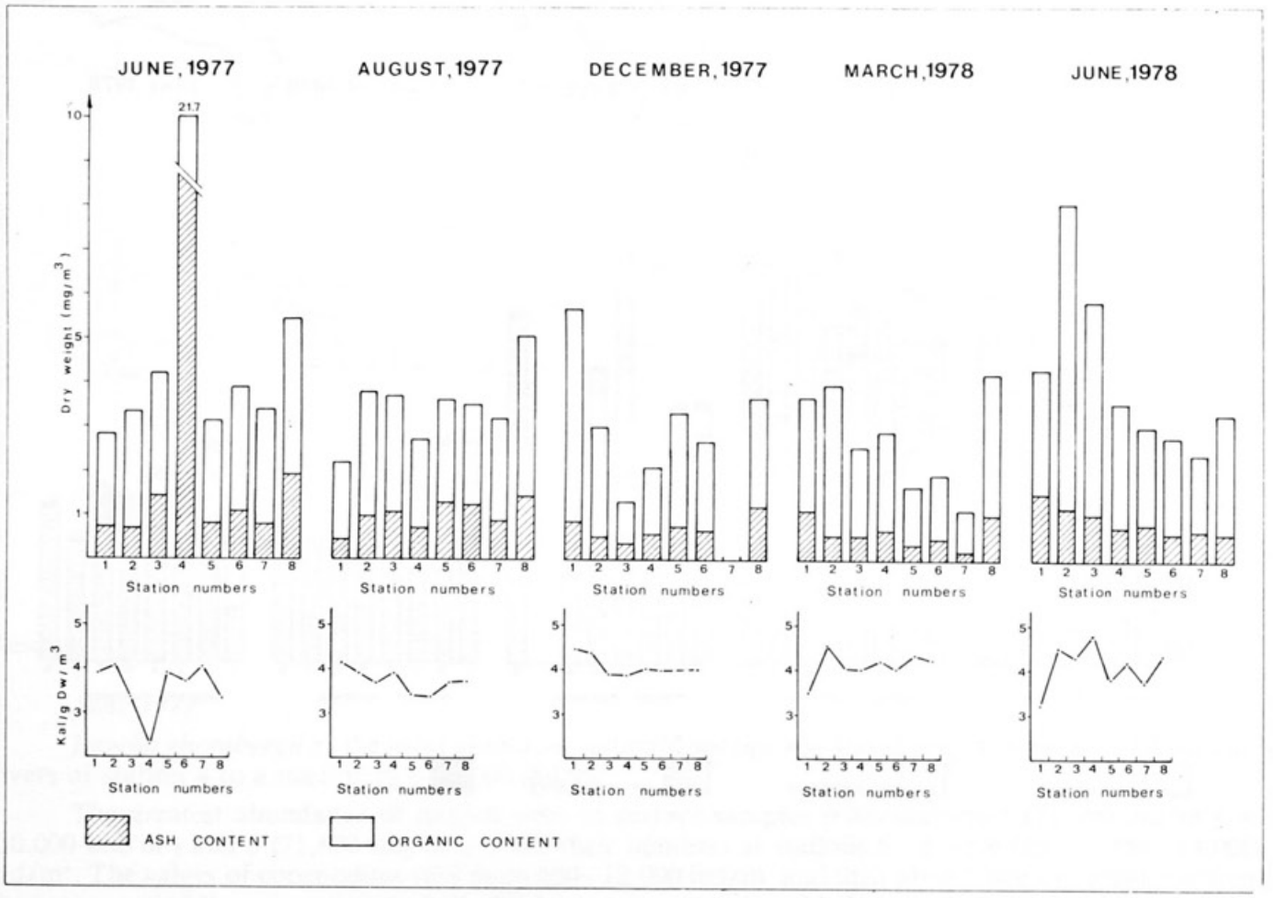


Fig. 3 Net-zooplankton gravimetric biomass values

March 1978

Among the microzooplankton, mostly nonloricate ciliates were present in the inner part of the area in numbers up to 24.000 ind/m^3. A low number of tintinnids was found except at station 4 where the species *Stenosemella nivalis* was present in higher numbers. Nauplii were most abundant, especially in surface layers of the inner area stations, while at outer stations their highest numbers were found at a depth of 20 m. Copepodites followed the distribution of nauplii in numbers of 800 - 5.300 ind/m^3. Other groups of microzooplankton, including small copepods, were present in very low numbers (Fig. 2)

The dry weight maximum for net-zooplanktoon was determined at station 8, and the minimum at station 5. The caloric value of the samples was rather high because of the greater number of copepods (Fig. 3,4) The domination of copepods within the entire area results from the abundance of only two species, *Acartia clausi* and *Paracalanus parvus.* The first one is more abundant at inner area stations and the second one in the outer part of the area (Table 1). Within other net-zooplanktoon groups only appendicularians were abundant, and only the species *Oikopleura dioica.*

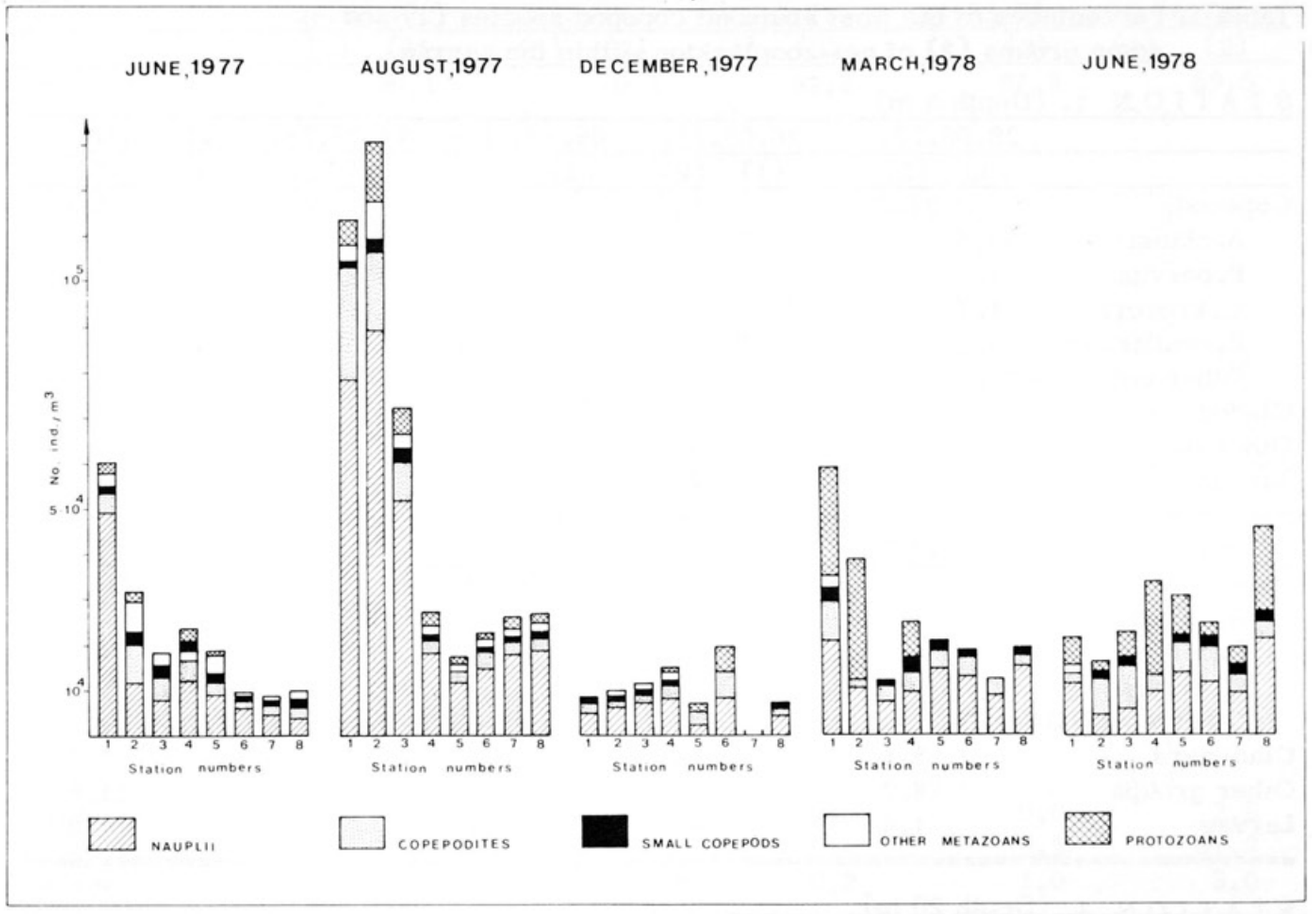


Fig. 4 Total numbers per cubic meter of different groups of net-zooplankton.

June 1978

Within the microzooplankton samples tintinnids were again present in higher numbers. The species *Tintinnopsis radix* was found at all the stations in averaging numbers 2.400 ind/m^3, while *Tintinnopsis levigata* dominated the surface layers of stations 4 and 8 in numbers up to 36.000 ind/m^3. Nauplii were present in lower numbers at inner area stations and their maximum was found in the surface sample at station 8. Values for other groups and adult small copepod were very low (Fig.2)

The net-zooplankton biomass maximum value was at station 2, and the maximum at station 7. Organic and caloric content values were lower at stations 1, 5, 7, either because of inorganic detritus presence (stat.1) or because of the proportion higher of low-caloric plankton organisms (Fig. 3, 4) Qualitative differences between the inner area *(Acartia clausi, Podon spp).* and outer part of the area where the population was more diverse (Table 1). At all the stations copepods dominated ; other net-zooplankton groups such as *Poddon spp., Muggiacea kochi, Oikopleura spp.* were also well represented.

Discussion and conclusions

In analizing the microzooplankton samples tintinnids are classified to the species level because of the hypothesis that some species are more abundant in the areas enriched by organic compounds. *Favella ehrenbergii* in June and August 1977, *Stenosemella nivalis* in March 1978 and *Tintinnopsis levigata* in June 1978 were found at stations 1, 2 and 4 where organic compounds were present, either from river influx or harbour pollution. In Décember 1977 the most numerous tintinnid was *Rhabdonella spiralis* because of the strong influence of open Southern Adriatic waters to the area. Nauplii were the most abundant microzooplankton group and their distribution corresponds to that of the tintinnids, while the presence of other metazoan groups were not-significant enough to draw any conclusion.

Table 1. Percentages of the most abundant copepod species (1) and some groups (2) of net-zooplankton within the sample

	28.06.77.		26.08.77.		06.12.77.		14.03.78.		01.06.78.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
STATION 1. (Depth 5 m)										
Copepoda		24,3		55,3		85,7		94,2		39,3
A.clausi	69,6		8,5		33,3		80,3		96,3	
P.parvus	4,3		21,5		34,9		19,0		0,4	
C.kroyeri	4,3		64,4		0,7		0,0		0,4	
E.acutifrons	0,0		0,7		17,6		0,0		1,2	
Other copepods	21,8		4,9		13,5		0,7		1,7	
Cladocera		8,4		32,0		0,2		0,4		49,8
Other groups		54,7		8,2		13,5		5,0		10,4
Larvae		12,6		4,4		0,6		0,4		0,5
STATION 2. (Depth 15 m)										
Copepoda		34,6		56,6		83,3		96,5		60,5
A.clausi	80,9		26,9		40,2		89,5		98,0	
P.parvus	0,5		20,7		38,2		9,6		0,5	
C.kroyeri	2,7		41,3		0,6		0,0		0,5	
Other copepods	15,9		11,1		21,0		0,9		1,0	
Cladocera		45,8		28,9		0,0		0,5		27,1
Other groups		18,2		19,0		16,3		2,5		11,6
Larvae		1,4		3,0		0,4		0,5		0,8
STATION 3. (Depth 20 m)										
Copepoda		48,6		54,8		91,9		95,1		71,7
A.clausi	76,9		39,7		35,1		76,0		96,5	
P.parvus	0,5		10,9		38,3		21,9		0,3	
C.kroyeri	1,4		29,5		0,3		0,0		2,1	
Other copepods	21,2		19,9		26,3		2,1		1,1	
Cladocera		18,0		33,6		0,1		1,0		12,6
Other groups		27,9		10,2		7,4		3,9		13,1
Larvae		5,5		1,4		0,6		0,0		2,6
STATION 4. (Depth 20 m)										
Copepoda		89,2		45,0		95,4		92,8		70,4
A.clausi	94,3		18,2		14,2		77,4		84,3	
P.parvus	1,8		9,7		18,3		18,8		8,8	
C.kroyeri	0,3		29,9		0,3		0,0		3,4	
T.stylifera	0,0		15,0		3,6		0,0		0,0	
Oithona spp.	1,8		1,2		30,2		1,3		0,5	
Oncaea spp.	0,0		13,9		6,2		0,0		0,0	
E.acutifrons	0,0		2,5		9,2		0,0		0,0	
Other copepods	1,8		9,6		18,0		2,5		3,0	
Cladocera		2,3		39,1		0,0		0,0		7,4
Other groups		8,1		12,0		4,4		6,0		15,8
Larvae		0,4		3,9		0,2		1,2		6,4

Table 1. (continuation)

	28.06.77.		26.08.77.		07.12.77.		14.03.78.		01.06.78.	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
STATION 5. (Depth 40 m)										
Copepoda		90,1		70,3		91,2		87,8		69,6
A.clausi	85,9		38,6		17,0		35,1		67,8	
P.parvus	7,8		5,3		22,1		56,7		6,1	
C.typicus	1,9		7,9		3,6		0,7		12,3	
C.kroyeri	0,0		14,8		0,0		0,0		1,2	
T.stylifera	0,0		22,9		5,3		0,0		0,0	
Oithona spp.	0,7		0,9		26,9		3,2		1,0	
Other copepods	3,7		9,6		25,1		4,3		11,6	
Cladocera		1,6		21,6		0,0		1,0		6,7
Other groups		7,5		6,1		8,6		10,0		20,1
Larvae		0,8		2,0		0,2		1,2		3,6
STATION 6. (Depth 35 m)										
Copepoda		85,4		57,5		94,2		90,5		63,1
A.clausi	24,8		23,5		12,7		31,8		32,3	
P.parvus	23,6		3,3		22,1		41,2		20,4	
C.vanus	2,2		11,3		6,8		6,6		5,1	
C.typicus	31,1		9,4		4,4		5,4		16,4	
T.stylifera	0,0		32,0		5,3		0,0		0,0	
Oithona spp.	7,9		2,3		20,1		5,0		5,7	
Other copepods	10,4		18,2		28,6		10,0		20,1	
Cladocera		1,1		28,1		0,0		0,0		2,6
Other groups		12,8		13,0		5,6		8,5		31,3
Larvae		0,7		1,4		0,2		1,0		3,0
STATION 7. (Depth 50 m)										
Copepoda		87,8		63,2				83,8		64,6
A.clausi	18,4		15,9				46,2		23,1	
P.parvus	30,9		0,9				24,7		19,4	
Clausocalanus	0,9		23,7				1,3		8,3	
C.vanus	5,7		10,0				7,4		11,3	
T.stylifera	0,0		27,3				0,0		0,0	
Oithona spp.	10,5		9,2				5,7		7,3	
C.typicus	25,3		5,2				6,7		17,2	
Other copepods	8,3		7,8				8,0		13,4	
Cladocera		1,8		20,4				0,0		4,0
Other groups		9,0		15,1				14,0		24,0
Larvae		1,4		1,3				2,2		7,4
STATION 8 (Depth 25 m)										
Copepoda		86,4		70,8		88,9		92,0		83,2
A.clausi	87,9		12,6		19,9		56,4		39,9	
P.parvus	7,1		2,4		24,0		25,1		17,5	
Clausocalanus	0,4		20,0		16,7		1,1		4,3	
C.typicus	1,4		12,3		3,3		3,0		11,6	
T.stylifera	0,0		35,7		7,5		0,0		0,0	
Oithona spp.	1,4		5,3		15,9		5,9		4,2	
Other copepods	1,8		11,7		12,7		8,5		22,5	
Cladocera		2,9		20,6		0,0		0,0		3,1
Other groups		9,6		5,1		10,7		6,2		10,3
Larvae		1,1		3,5		0,4		1,8		3,4

Net-zooplankton higher values were obtained previously at inner area stations (1-4) and at station 8 because of the mixed influence of nearshore and offshore waters. Dry weight higher values occasionally do not correspond to the total number of individuals and organic and caloric contents, primaryly because of the presence of organic or inorganic detritus from fresh water influx or harbour pollution. All the results suggest that the river mouth is a separated subarea with rather strong surface outflow and deeper water inflow to the bay. The harbour of Gruz is full of inorganic detritus (June 1977), while the outer part of the investigated area is under the strong influence of the deeper waters of the Southern Adriatic. The qualitative composition of net-zooplankton mostly coincide with the zooplankton diversity of other non-pollued coastal areas of the Southern Adriatic. This suggests a designation of the investigated area as a presumably clean and non-disturbed ecosystem. The permanent appearance of some species in the inner part of the area as well as the greater quantity of microzooplankters in deeper layers. (Decembre 1977) point to the signifiance of the inflow of deep non-polluted waters. During warm seasons this influence is rather minimal within the inner part of the area, mainly because of very low inflow. Consequently it could be supposed that eventual waste discharge within the bay of Rijeka Dubrovacka could result either in the ading out of polluted waters in the inner area or its being pulled in deeper layers into the bays and pushed back in surface layers.

References

LEVEGROVE, T. 1966 — The determination of the dry weight of plankton and the effect of various factors on the values obtained. In : *Some contemporary studies in Marine Science,* Ed. H. Barnes, London, pp. 429-67.

PLATT, T., BRAWN V.N. & B. IRWIN 1969 — Caloric and carbon equivalents of zooplankton biomass, *J. Fish. Res. Bd. Canada,* **26,** 2345-9.

WIEBE, P., BOYD, S., & J.L. COX 1975 — Relationships between zooplankton displacement volume, wet weight and dry weight and carbon. *Fish. Bull.* **73,** 777-86.

Etude de la mortalité du zooplancton transitant dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermo-électrique

par

R. GAUDY et B. MOATTI

Station Marine d'Endoume et Laboratoire d'Hydrobiologie Marine de Luminy, Marseille (France)

Abstract

The mortality of zooplankton sampled from intake and effluent circuits of a power plant (Martigues-Ponteau, Gulf of Fos, France) has been followed during a 18 months study. A vital staining technic was used to determine the proportion of dead and live animals under different conditions of the central activity. The sampling process, adding with the natural moratlity caused a moratlity rate of 25%. The lethal factors introduced by the cooling water system were - the turbulence (mechanical choc in the circuits) : 21% - the thermal choc, whose the effect is correlated with the increase of Δt (about o to 12%) - the chlorination (31% as an average). The mortality appeared to affect in the same way larger and smaller forms of zooplankton. These results are discussed and compared with previous estimations.

Résumé

La mortalité du zooplancton récolté à la prise et au rejet des circuits de refroidissement d'une centrale électrique marine (Martigues-Ponteau; Golfe de Fos) a été étudiée au cours d'une période de 18 mois par une technique de coloration vitale. Le procédé d'échantillonnage, en s'ajoutant à la mortalité naturelle, cause une mortalité de 25%. Les facteurs létaux introduits par la centrale sont - le choc mécanique (21%) - le choc thermique dont l'effet est corrélé à l'échauffement (0-12%) - la chloration (31%). La mortalité semble affecter de la même manière les petites et les grandes formes du zooplancton.

*
* *

L'impact apporté sur la vie marine par les centrales ou les industries utilisant l'eau de mer comme source froide dans les échangeurs se traduit souvent au niveau du milieu récepteur par une modification de l'équilibre du biotope, l'échauffement des eaux agissant en synergie avec les polluants chimiques fréquents dans les régions industrialisées.

En ce qui concerne le zooplancton, il est difficile d'apprécier dans le milieu récepteur le déficit résultant de la mortalité induite par le fonctionnement de l'échangeur, la variabilité due à l'échantillonage et à la distribution du plancton masquant le plus souvent l'effet nocif. Les études de mortalité immédiate survenant à l'occasion du transit de l'eau de mer dans l'échangeur font apparaître une grande variabilité des résultats en fonction des groupes zoologiques considérés (les œufs et larves de poissons étant particulièrement sensibles), les sites envisagés (mer, estuaires), la latitude (les risques d'atteindre les températures létales étant plus élevés dans les régions chaudes). La diversité des techniques d'échantillonnage

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 399-403, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

et d'évaluation de la nocivité rend difficile l'extrapolation de résultats acquis à un site nouveau. Dans le cadre de l'étude de l'impact causé sur la vie marine par la centrale électrique de Martigues-Ponteau, dans le Golfe de Fos, nous nous sommes efforcés de délimiter la part de nocivité des principaux facteurs létaux apparaissant à l'occasion du transit du zooplancton : la turbulence, le choc thermique et la chloration nécessitée par l'entretien des circuits.

Méthodes et techniques

Située dans la partie orientale du Golfe de Fos, la centrale étudiée est constituée de 4 tranches de 250 MWe chacune. En régime maximum, l'eau de mer pompée à un débit de 24 m^3 s. est rejetée avec un Δt de 6 et 7°C. L'impact de la centrale sur le milieu récepteur a été suivi par KANTIN (1976), BENON (1976), BOURGADE (1976) et GAUDY & BENON (1976).

Le zooplancton était échantillonné de façon identique à la prise et au rejet par pompage et filtration sur soie de 220 ou de 80 µ. Dès sa collecte, il était coloré au rouge neutre pendant une heure puis formolé en présence d'un tampon acide acétique-acétate (DRESSEL et al. 1972).

Au laboratoire, des comptages comparatifs des individus colorés (vivants au moment du prélèvement) et non colorés (morts) nous ont permis d'établir les taux de mortalité correspondant aux différentes conditions d'exploitation de la centrale. Les prélèvements étant échelonnés sur une période de 18 mois, les éventuelles variations saisonnières de mortalité du zooplancton ont été prises en considération.

Résultats

Mortalité naturelle et mortalité due au prélèvement

La proportion moyenne d'individus morts à la prise d'eau s'établit à 25%, dans les conditions optimales (le colmatage progressif des tubes de pompage par un peuplement de moules provoquant entre chaque nettoyage une augmentation de ce taux). Par contre, au rejet, les tubes d'échantillonnage, soumis aux chlorations périodiques de la centrale, sont demeurées propres en permanence. Nous considérons donc que dans les mortalités observées au rejet, le taux de 25% représente une part de mortalité constante, indépendante du fonctionnement de la centrale. Ce taux tient compte à la fois des animaux déjà morts au moment du pompage (mortalité naturelle) et de ceux tués pendant les opérations de pompage et de filtration précédant la coloration vitale. Il n'a pas été possible dans le cadre de cette étude de dégager la part respective de ces deux éléments.

Mortalité due au choc mécanique

L'effet de la turbulence dans les circuits a été testé en faisant circuler l'eau de mer dans une tranche à l'arrêt (Δt nul.) Aucune action significative de la saison (température des eaux à la prise) n'étant apparue, un taux de mortalité moyen a été établi sur 27 valeurs (21, 16 ; σ = 8,14).

Mortalité due au choc thermique

Elle correspond aux conditions normales de fonctionnement, en dehors des périodes de chloration. La mortalité résultant du passage dans le condenseur (turbulence et choc thermique) présente une variabilité importante (fig. 2)

Un traitement statistique de l'ensemble des données a été tenté. Par rapport au nombre total de valeurs de mortalité, l'abondance de données pour un Δt nul introduisait un biais pour ce traitement. Aussi, 8 valeurs prises au hasard ont été retenues sur les 27, la moyenne de ce lot (19,70 ; σ = 8,20) ne différant pas significativement de la moyenne générale pour At = 0 (t=0,05).

Pour 78 couples de valeurs, il existe une corrélation positive hautement significative (seuil de 1%) entre mortalité et échauffement (r = 0,38) ; équation de regression : M = 18,06 + 1,81 Δt et une corrélation négative significative (seuil de 5%) entre mortalité et température saisonnière des eaux à la prise (r = 0,26, M = 49,11 – 1,61 t.)

L'analyse des corrélations multiples entre la mortalité (1), l'échauffement (2) et la température extérieure (3) permet de calculer les coefficients de corrélation partielle : r 1 2.3 = 0,33 (significatif au seuil de 5%) et r 1 3.2 = 0,18 significatif au seuil de 1% seulement), les coefficients de corrélation multiple étant R 1. 2 3 = 0,42 ; R 2. 1 3 = 0,43 et R 3, 1 2 = 0,32. L'équation de regression multiple est M = 32,95 + 1,66 Δt-0,98 t.

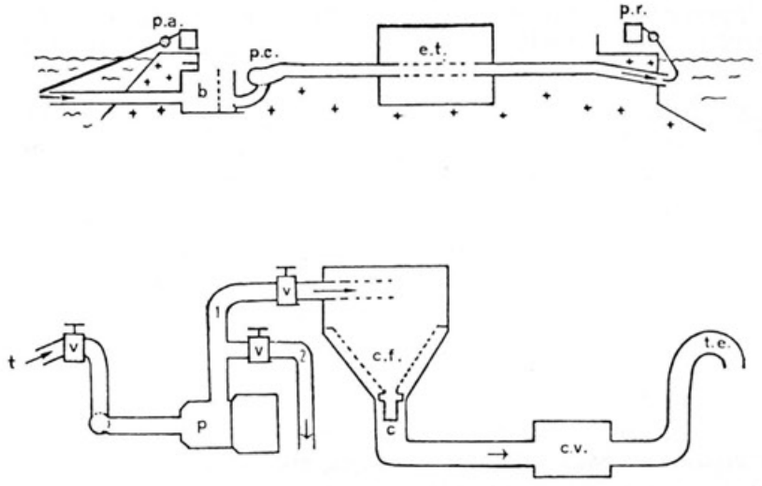


Figure 1 - Dispositif d'échantillonnage du zooplancton ; situation par rapport aux circuits d'eau de mer de la centrale et coupe schématique. p.a. = pompage à l'aspiration; p.r. = pompage au rejet; b. = bassin de la station de pompage; p.C. = pompes à circulation; e.t. = échangeur thermique; t = tube d'échantillonnage; p = pompe; v = vanne; c.f. = cône filtrant; c = collecteur; c.v. = compteur volumétrique; t.e. = tube d'évacuation; 1 = circuit de filtration; 2 = circuit de dérivation.

Parmi les facteurs ayant une action sur la mortalité, l'échauffement au niveau du condenseur peut donc être retenu. Il faut toutefois faire remarquer que ce facteur n'explique que 10% de la variance totale, et qu'il n'est donc pas possible dans l'état actuel des recherches d'établir des prévisions précises à partir de l'équation de regression qui indique seulement une tendance moyenne. Ainsi, on peut estimer à 11,6% l'augmentation moyenne de la mortalité pour un échauffement de 7°C, correspondant au maximum d'exploitation de la centrale. Par contre, l'influence de la température extérieure (effet saisonnier) n'est pas statistiquement confirmée par l'étude de corrélations multiples. Il existe en effet une corrélation négative significative entre Δt et t, en raison de la faible demande en énergie au cours de l'été pendant la période d'étude si bien qu'aux températures élevées correspondent des Δt faibles. Une partie de la variance prise en compte dans la corrélation mortalité-température extérieure est donc expliquable par la relation directe mortalité- Δt.

Mortalité due à la chloration sans choc thermique.

Elle a été établie sur une tranche non exploitée, mise en circulation et chlorée à notre demande. La mortalité due au facteur chlore isolé est de 26,15 % (σ = 18,84 ; 10 valeurs).

Mortalité due à la chloration et au choc thermique.

Dans les conditions normales d'exploitation, la chloration est appliquée une à deux heures par jour, selon la saison, pour chaque tranche. Pour les 38 valeurs obtenues, il n'apparaît pas de corrélation significative entre mortalité, échauffement et température extérieure. Le taux moyen de mortalité due au facteur échauffement plus chloration est de 31,5 % (σ = 15,35).

Influence de la taille ou de l'âge des organismes.

L'utilisation dans quelques expériences d'une soie fine retenant le plancton de petite taille (composé surtout de larves méroplanctoniques et de nauplii de copépodes) n'a pas permis de mettre en évi-

dence de différences significatives au niveau des taux de mortalité par rapport aux prélèvements faits avec une soie plus grosse.

Discussion

La littérature apporte assez peu de renseignements sur la mortalité du zooplancton avant son transit, les taux cités variant de 10% (CARPENTER *et al.* 1974) à 30% (DAVIES & JENSEN, 1975). Un perfectionnement du dispositif de pompage peut l'abaisser jusqu'à 6% (ICANBERRY et ADAMS, 1974).

La mortalité par turbulence dans les circuits obtenue à Ponteau est du même ordre que la valeur avancée par HAWES (1974) : 27%. Pour CARPENTER *et al.* (1974), c'est le principal facteur de mortalité mis en cause dans les centrales, les taux pouvant atteindre 48 à 71% en mortalité différée.

La mortalité due au choc thermiquer paraît essentiellement variable selon les sites étudiés, la faune estuarine semblant mieux supporter le choc thermique (HEINLE, 1976 ; CARPENTER *et al.* 1974), en raison des larges possibilités d'adaptation de la plupart de ses composants (REEVE & COSPER, 1970; GONZALEZ, 1974). Les variations saisonnières des taux de mortalité et celles observées dans des sites différents seraient à mettre en regard, selon ICANBERRY & ADAMS (1974) avec la composition faunistique du plancton, les différentes espèces ne présentant pas la même tolérance. De même, la tendance à une relation inverse mortalité-température extérieure pourrait, si elle est confirmée, être liée à des différences saisonnières de composition du plancton, les espèces hivernales, acclimatées aux conditions d'homothermie caractérisant les eaux méditerranéennes, étant plus sensibles aux variations brusques de température que les espèces estivales à caractère eurytherme (GAUDY & BENON 1976). Une relation analogue avait été observée dans l'un des trois sites étudiés par DAVIES & JENSEN (1975), mais l'inverse (mortalité plus forte en été) est souvent observé, notamment quand la conjonction température extérieure + Δt atteint les seuils létaux (YOUNGBLUTH, 1976).

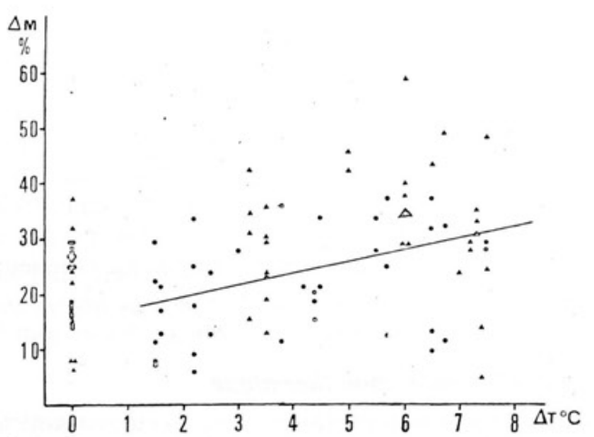


Figure 2. Mortalité due au choc mécanique et au choc thermique (sans chloration) en fonction de l'importance du Δt.

L'action nocive de la chloration sur la vie pélagique est bien connue, mais les mortalités observées varient beaucoup selon les sites (27 à 59% d'après HEINLE, 1976). Une grande variabilité de l'effet du chlore a également été notée à Ponteau. La cause principale pourrait être due à des différences dans les teneurs en chlore injecté, soit par suite de modalités d'exploitation variables selon les centrales, soit en raison d'avaries dans le système d'injection. La mortalité du zooplancton marin paraît en effet directement corrélée aux teneurs en chlore (DRESSEL, 1971 : DAVIES & JENSEN, 1975). Il faut signaler aussi que la composition du zooplancton considéré joue également un rôle, les espèces d'eaux saumâtres supportant mieux le chlore que les espèces d'eau douce ou d'eau de mer (DAVIES & JENSEN, 1975).

Il est probable que dans les heures suivant leur transit à travers l'échangeur, les populations zooplanctoniques présentent des taux de mortalité considérablement plus élevés (CARPENTER *et al.* 1975) Cependant, il est difficile de chiffrer dans le milieu naturel le déficit résultant de la mortalité. Des expériences d'incubation *in situ* d'organismes issus du rejet et de la prise d'eau pourraient apporter une réponse à ce problème dans la mesure où leur méthodologie aura été bien définie, afin d'éviter le biais introduit par le confinement et la prédation.

Références bibliographiques

BENON (P.), 1976 — Influence des rejets d'eau chaude de la centrale E.D.F. de Martigues-Ponteau sur les populations zooplanctoniques. *Tethys,* **8** (1), 63-82.

BOURGADE (B.) 1976 – Effet de l'échauffement des eaux dû aux rejets de la centrale de Martigues-Ponteau sur les populations phytoplanctoniques locales. *Journées de la thermo-écologie,* C.O.B., E.D.F., Direction de l'équipement, 97-100.

CARPENTER (E.J.), PECK (B.B.) & ANDERSON (S.J.) 1974 – Survival of copepods passing through a nuclear power station on Northeastern Long Island Sound. *Marine Biology,* **24,** 49-55.

DAVIES (R.M.) & JENSEN (L.D.), 1975 – Zooplankton entrainment three mid-Atlantic power plants. *Journal of water pollution control Federation,* **47** (8) 2130-2142.

DRESSEL (D.M.), 1971 – The effects of therminal shock and chlorine on the estuarine copepod *Acartia tonsa. Thesis for Master of Science, University of Virginia, Bethesda, Maryland.*

GAUDY (R.) & BENON (P.) 1976 — Impact du rejet thermique sur le zooplancton dans le voisinage de la centrale de Martigues-Ponteau. *Journée de la Thermo-écologie,* C.O.B., E.D.F. Direction de l'équipement, 167-176.

GONZALEZ (J.C.) 1974 — Critical thermal maxima and upper lethal temperatures for the calanoïd copepods *Acartia tonsa* and *Acartia clausi. Marine Biology,* **27,** 219-223.

HAWES (F.F.), 1975 — Environmental effects of the heated discharges from Bradwell nuclear power station and of the cooling systems at nuclear power plants. *Proc. Symposium on Physiological and Biological effects on the environment of cooling systems.* Vienne, Oslo 26-30/8/74.

HEINLE (D.R.), 1976 — Effects of passage through power plant cooling systems on estuarine copepods. *Environ. Pollution.* **11,** 39-58.

ICANBERRY (J.W.) & ADAMS (J.R.) 1974 — Zooplankton survival in cooling water systems of four thermal power plants on the California coast. The Johns Hopkins University, *Cooling water research project.* rep. 15.

REEVE (M.R.) & COSPER (E.) 1970 — The acute effect of heated effluents on the copepod *Acartia tonsa* from a sub-tropical bay and some problems of assessment, p. 250-252 in *Marine Pollution and Sea life,* F.A.O. Edit. M. Ruivo.

YOUNGBLUTH (M.J.), 1976 — Zooplankton population in a polluted tropical embayment. *Estuarine and Coastal Marine Sciences,* **4,** 481-496.

The Benthos of Rijeka Bay - Subject to Stress of Pollution

by

Dusan ZAVODNIK and Nevenka ZAVODNIK

Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute, Rovinj (Yugoslavia)

Abstract

Spatial and temporal variations in benthic communities are discussed. Because of special hydrodynamic conditions in the Bay, the communities in the mediolittoral and upper infralittoral zones are particularly exposed to complex influences of pollution.

Résumé

Les changements spatiales et temporales dans les biocoenoses benthiques sont discutés. A cause des conditions hydrodynamiques surtout les communautés des zones mediolittorale et haute infralittorale sont exposées aux influences complexes de la pollution.

*
* *

1. Introduction

The area of Rijeka is the largest urban and industrial complex on the Yugoslav coast of the Adriatic Sea. Recently much attention has been paid to its further economic development, as well as to the protection of the hinterland and the marine aquatorium - the Bay of Rijeka (Rijecki zaljev).

The Bay is a landlocked area which communicates with other parts of the north Adriatic Sea only through three narrow straits. Its greatest depth is 65 meters. The bottom is composed mainly of silty sediments, which are surrounded by a relatively narrow belt of sandy and rocky grounds in the littoral zone. The rocky limestone bottom is very rich in various carstic formations, especially in caves and underwater springs of fresh water.

The benthos of the Rijeka Bay was already the subject of biological research more than a hundred years ago. LORENZ (1860), GRUBE (1861), HELLER (1868), KARL (1871) STOSSICH (1880-1885) and others contributed much to the study of the fauna of the area. In 1863 LORENZ reported a study on general hydrological and biological characteristics of the entire Quarner area, in which benthic communities were specially treated. The benthic flora was later studied by VOUK (1914, 1915) and LINARDIC (1949). VATOVA (1942, 1949) had studied the communities on silty bottoms. More recent papers on flora and fauna of the Rijeka Bay were contributed by GOLUBIC (1960), ZAVODNIK (1960), PAX & MÜLLER (1962), LOVRIC (1975), ZAVODNIK *et al.* (1978), and others. Among all authors cited, only LORENZ (1863), VOUK (1914), GOLUBIC (1960) and ZAVODNIK *et al.* (1978) have paid attention to the effects of pollution in this area.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 405-410, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The present paper is based on the results of investigations contracted by various bodies : the Self-Management Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia, the UNDP Programme on the Protection of the Human Environment in the Yugoslav Adriatic Region, the Environmental Protection Agency, the joint FAO/UNEP Programme on the Protection of the Environment, the cruises of "Vila Velebita" and by several coastal observations of authors which were made outside the contracted programmes.

2. Methods

The investigations of the benthos have been carried out by the Center for Marine Research of the "Rudjer Boskovic" Institute at Rovinj since 1972, and they are continuing. The research has been done partly in collaboration with scientists from the Institute of Oceanography and Fisheries, Split.

Field observations and sampling of the benthos were made at 52 transects by skin and SCUBA divers, and at 35 stations at which the material was sampled by biological dredge type "musular" (GAMULIN-BRIDA *et al.*, 1968) or by the Van Veen grab 0.1 m^2. Of there several stations and 20 transects were visited seasonally or twice a year. The material was processed according to standard methods proposed by the CIESM sub-committee on Benthos (1963). Benthic communities are classified according to PERES & PICARD (1964).

3. Results and discussion

3.1. Review of biocoenoses

In the Rijeka Bay most biocoenoses common in other parts of the north Adriatic Sea were encountered. In the supralittoral zone, the community of supralittoral rock is distributed all round the Bay. Characteristic species of this community in the investigated area, besides the endolitic Cyanophyta, are : *Chthamalus stellatus* (only in the lower horizon), *C. depressus, Ligia italica, Littorina neritoides,* and in some places the lichen *Verrucaria adriatica.* The rock pools in the area were not studied.

In the mediolittoral zone, the rocky bottom is almost everywhere occupied by typical species : *Rivularia atra, Chthamalus stellatus,* several species of the genera *Patella and Gibbula, Mytilaster minimus, Mytilus galloprovincialis,* and in many sites also *Hildebrandtia prototypus, Lithophyllum lenormandi, Fucus virsoides, Actinia equina, Bunodactis verrucosa,* and others. Only in the most southern part of the Bay were found small clumps of *Lithophyllum tortuosum.* Nitrophile vegetation, which consists mainly of *Ulva* and *Enteromorpha,* is distributed along the north and north-western coast.

The rocky bottom in the upper infralittoral zone is mainly occupied by the biocoenosis of photophilic seaweeds. The leading (pilot) algal species in autochthonous settlements are *Cystoseira barbata, C. fimbriata, C. crinita* and *C. adriatica,* which are accompanied by *Padina pavonia, Laurencia obtusa, Dilophus fasciola, Dictyota dichotoma* and several others. In many sites, this community appears to be degraded, i.e. leading cystoseiras are depressed or have disappeared, the algal canopy has become lower, and consists mainly of *Dictyota, Laurencia, Codium, Peyssonnelia, Halopteris, Dasycladus vermicularis,* and others. In some places the mediolittoral banks of mussels *Mytilus galloprovincialis* are continuous in the upper infralittoral and mediolittoral zones, especially in localities where the salinity is lowered due to inflows of fresh water. The association *Paracentroto-Lithophylletum incrustantis* can be encountered everywhere in Rijeka Bay, at the 0.5 - 2 (3) meters depth.

In shaded places, above all on subvertical rocks, and in the lower horizons of the slope, the floristic elements which are characteristic for the praecorallinous facies of the corallinous biocoenosis are abundant. Among them, in the investigated area, the most common are *Halimeda tuna, Udotea petiolata, Peyssonnelia squamaria, Amphiroa rigida,* etc. In vertical slopes, especially in the southern part of Rijeka Bay, numerous crevices, recesses and grottoes are formed, in which the fauna typical of obscured and semi-dark niches is developed.

Sandy bottoms, especially sands of coarser granulation, are distributed on steep and gentle slopes all round the Bay. At many localities, on rocky ground, the sandy layer is no thicker than about 5-10 cm. This gives rise to a patchy distribution of organisms which usually inhabit either sands *(Cymodocea nodosa, Echinocardium cordatum)* or rocky bottoms *(Bunodactis verrucosa, Rocellaria dubia,*

Balanophyllia italica, Cystoseira discors, Sargassum vulgare). Pure sands in calm areas are often overgrown by *Cymodocea nodosa,* but not very densely (150-200 gr w.wt./m^2).

The biocoenosis typical of coarse sands and fine gravels under the influence of bottom currents, was seldom observed by us, particularly in the straits through which the Rijeka Bay communicates with other areas of the North Adriatic.

Below 15-25 m depth, coarse sands convert stepwise to typical coastal detritic bottom. The area occupied by this biocoenosis in Rijeka Bay is rather narrow due to steep sloping of the bottom. Approaching the muds in the deepest areas of the Bay, the oozy particles begin to overtake the sandy component. In fact, however, the true community of detritic bottom partly mixed with ooze such as is common in the western Mediterranean and in the Bay of Venice, is almost absent in Rijeka Bay. The transformation of sandy bottom to silty bottom occurs very quickly in many localities, in a pathway which is hardly more than 20-30 m long.

The deepest area of Rijeka Bay, i.e. usually below 40-50 m depth, is covered by silty sediment. This is the habitat of the community of coastal terrigenous ooze, in which the following characteristic species were encountered : *Turritella communis, Cultrensis adriaticus, Nephthys hystricis, Marphysa kinbergi, Jaxea nocturna, and Oestergrenia digitata.* Sometimes also the bathyal elements accompany this community, for example the sponge *Thenea muricata.* The Norwegian lobster *Nethrops norvegicus* is fished in this part of Rijeka Bay.

3. 2. Spatial modification induced by pollution

It was shown earlier (ZAVODNIK, 1976) that in the Rijeka Bay the waters polluted by domestic sewages and industrial wastes are distributed in the surface layer which is no thicker than 10-15m. Below this depth, except in the actual harbour of the town of Rijeka, no direct effects of pollution by sewage on benthic communities were noted. This phenomenon is a result of the specific current system in the Bay : the middle-layer constant current of pure water prevents the polluted waters from descending to the depths. The evidence of favourable environmental conditions in the middle-water layer is the presence of a corrallinous biocoenosis, characteristic of non-polluted habitats, which is distributed on rocky slopes in the immediate vicinity of the main harbour of Rijeka.

The community of supralittoral rocks suffers, however, from depositions of tar in exposed localities. Under the layer of crude oil the community is usually completely destroyed, but it was found that under the thin tar spots barnacles can survive (ZAVODNIK, 1976).

The surface current system imposes the specific spatial distribution of other littoral communities in this area. Thus on rocky shores, in the mediolittoral zone, the nitrophile seaweed associations are distributed in a nearly continuous belt along the entire northern and north-western coasts of the Bay. In other areas, these associations can be observed only near the tourist or urban centres, where they are limited to the immediate vicinity of sewage outlets.

A similar distributional pattern was found also in the infralittoral zone, within the algal settlements. Well-developed settlements of cystoseiras are distributed in the still relatively non-polluted region along the coasts of islands Sv. Marko and Krk. On the exposed south and south-western coasts, i.e. on the Cres island and part of the Istrian peninsula, the community of seaweeds is more or less degraded due to severe wave action, but the nitrophile species are absent. Contrary to this, on the northern and north-western part of the Bay, the typical Cystoseiretum has almost completely vanished and the vegetation consists mainly of a low carpet of Dictyota, Sphacellaria, Codium, Padina, and others. *Cystoseira adriatica* occurs in a few localities but here it never forms typical and continuous underwater "forests". Furthermore, this "depressed" vegetation is limited mostly only to the surface layer, not below 2-3 m in depth. Lower down, the sea bottom is deprived of almost all vegetation, and only isolated groups of *Peyssonnelia, Amphiroa rigida, Acetabularia acetabulum,* or *Dasycladus vermicularis* can be found. Probably this specifically limited vertical distribution of the algal canopy resulted from diminished light due to turbulence of sea water. A similar phenomenon was reported by GHIRARDELLI et al. (1973) from the Gulf of Triest with regard to the vertical distribution of the phanerogam *Cymodocea nodosa.* The assumption that spatial modifications of littoral benthic communities in Rijeka Bay are caused by specific spreading of polluted waters by surface currents, is consistent with the data of microbiological research and the dispersion of nutrients.

On deep bottoms, especially silt, no abnormalities in bottom communities have been found that might be attributed to the complex effects of domestic sewages and industrial wastes. But at many localities, a special problem exists due to dumping of crude materials and ustensils. In the anchoring area, as well as in other parts of the Bay too large amounts of charcoal, cans, bottles and similar objects can often be fished. We have not yet been able to find any important changes in the faunal composition of an autochtonie community of coastal terrigenous ooze at these localities, except that several hard bottom elements were introduced into the community, to which the crude objects mentioned above are merely a support (i.e. *Pomatoceros triqueter).*

The silting seems also to be limited locally. No big river flows into the area, which could cause similar overall silting as is assumed in the Bay of Venice and in the Gulf of Trieste. But this phenomenon is most severe in the small and landlocked Bay of Bakar, in which large quantities of ore cargo are manipulated. SCUBA divers had found that at this site all underwater surfaces, except vertical and subvertical ones, are covered by a layer of a very fine "dust" 0.1 - 1 cm thick. It can be expected that after the influence of this man-made pollution the present fauna of sandy bottoms in calm areas of the Bay will be subject to alteration.

3.3 Temporal alterations of flora and fauna

Although an excellent biocoenological study on littoral communities was issued by LORENZ 115 year ago (1863), due to the lack of location data this excellent work cannot be used for assessments of possible long term spatial and qualitative changes of bios in the area. But after the comparison with the date of VOUK (1914, 1915) we can see that in Bakar Bay, in the past sixty years, fundamental changes have occurred. Above all, the meadows of the marine phanerogam *Cymodocea nodosa,* which was most characteristic in all parts of this Bay, have almost disappeared. Similarly, the settlements of several *Cystoseira* species, *Acetabularia acetabulum,* and some other algae, were extinguished from the area or have survived only in very limited localities. The reasons for these fundamental changes of the marine flora are not known but it is very probable that pollution and silting are among them.

Fortunately we were able to make preliminary comparisons with the data on the fauna of silty bottoms which were obtained by VATOVA (1942). Although our material is not yet completely elaborated, it is highly probable that no basic changes have occurred in this community in the past four decades. Obviously the polluted waters have not yet reached deep silty bottoms, due to reasons discussed above.

3. 4. Indirect effects of pollution

Besides the input of various toxicants and surface active compounds, the pollution of a particular area can be influenced also by enlarged pressure of nutrients, increased turbidity, and similar factors. At first sight, these phenomena are not harmful to benthic communities, except by possible conversion of them to nitrophile facia. But it seems very probable that due to the increased turbidity and consequently diminished light intensity and spectrum changes, the communities of photophilic seaweeds and marine phanerogams can be affected in many ways ; one of them we see in the narrowing of their bathymetrical distribution. This fact has been proved in the Gulf of Triest (GHIRARDELLI *et al.,* 1973), but we suppose that it can be one of the causes for the characteristic vertical distribution of seaweed settlements along the northern coast of Rijeka Bay.

On the other hand, large amounts of nutrients and convenient interaction of several physical and chemical parameters in the sea-water, can give rise to mass development of plankton and benthic microphyta. It was shown earlier (ZAVODNIK *et al.,* 1978) that a bloom of benthic diatoms resulted, in the depths of Bakar Bay near Rijeka, in the formation of a gelatinous layer which was at some places more than one mater thick. This mass completely covered large areas of the sea bottom and organisms which were living on it or burrowing in the substrate. As a consequence of the prevention of normal circulation of water nearest to the bottom, an overall mortality of macroflora and macrofauna covered by this mass of diatoms was registered (CRNKOVIC, 1974 ; ZAVODNIK, 1978). Such fatal diatom blooms are quite a natural phenomenon, but are caused by the increased presence of nutrients in this pollution-stressed water body.

4. Conclusions

1. In the Bay of Rijeka, benthic communities are directly affected by domestic sewages and industrial wastes only in the mediolittoral and upper infralittoral zones. The degradation of biocoenoses is reflected by their conversion to nitrophile facia, and by the narrowing of the vertical distribution pattern of seaweed associations.

2. Coastal communities affected by pollution are generally distributed in Bakar Bay and along the north and northwestern coasts of Rijeka Bay. Other parts of Rijeka Bay are considered as still not seriously affected by pollution.

3. The specific vertical and horizontal distribution of pollution affected zones and areas respectively, depend on the system of steady currents in the water body.

4. Benthic communities in greater depths (usually below 20 m), are affected locally by silting and near-the-bottoms of microphytes, to which an increased presence of nutrients and other environmental conditions can give rise.

References

CIESM, Colloque du Comité du Benthos : Méthodes quantitatives d'étude du benthos et échelle dimensionnelle des benthontes, Marseille, 10-11 Nov. 1963.

CRNKOVIC, D., 1974 — Problematika eksploatacije biocenoza pomicnog supstrata cirkalitorala u priobalnom podrucju sjevernog of mobile substrate of circalittoral in coastal area of North Adriatic). *Vijesti Muzeal. Konzerv. Hrv.*, **23** (5-6) 87-92.

GAMULIN-BRIDA, H., POZAR, A., & ZAVODNIK, D., 1968 — Contributions aux recherches sur la bionomie benthique des fonds meubles de l'Adriatique du Nord (II). Biol. Glasnik, **21** : 157-201.

GHIRARDELLI E., OREL, G. & GIACCONE, G., 1973 - L'inquinamento dell Golfo di Trieste. *Atti Mus. Civ. Stor. Nat. Trieste,* **28** (2) : 431-450.

GOLUBIC, S., 1960 — Vegetacija cijanofita u lukama sjevernog Jadrana (Über die Blaualgenvegetation in den nord-adriatischen Häfen Jugoslawiens). *Thalassia Jugosl.*, **2,** (2) : 5-36.

GRUBE, A.E. 1861 – *Ein Ausflug nach Triest und Quarnero.* Verl. Nicolai, Berlin.

HEELLER, C., 1868 — *Die Zoophyten und Echinodermen des Adriatischen Meeres.* Verl. K. K. Zool. Bot. Ges. Wien, 86 pp.

KARL, J., 1871 — Jelentés az 1871 évi Kirándulásom alkalmával Triest és Fiume Környékén tett allattani gyüjtéseimröl (Report on zoological sampling at my excursion to the surrc ıı dings of Triest and Rijeka in 1871). Matem. és természettüd. Közlem. Magy. Tud. Akad. **9** (4) : 129-182

LINARDIC, J., 1949 – Studije o jadranskom fukusu (*Fucus virsoides*) (Studies on *Fucus virsoides* from Adriatic Sea). *Acta Bot. Univ. Zabreg,* **12-13,** 7-132.

LORENZ, J.R. 1860 — Neue Radiaten aus dem Quarnero. *Sitzber. Akad, Wien.* **3**5 673-684.

LORENZ, J.R. 1863 — *Physicalische Verhältnisse und Vertheilung der Organismen im Quarnerischen Golfe.* Verl. K. Akad. Wiss. Wien, 379 pp.

LOVRIC, A.Z., 1971 – *Lithophyllum tortuosum* rediscovered in the Kvarner Gulf (Northern Adriatic). Acta Bot. Croat., **30** : 109-112.

PAX, F., & MULLER, I., 1962 — Die Anthozoenfauna der Adria. *Fauna et Flora adriatica,* **3** : 343 pp.

PÉRÈS, J.M. & PICARD, J., 1964 – Nouveau Manuel de bionomie benthique de la Méditerranée. *Rec. Trav. St. Mar, Endoume,* **31** : (47) : 1-137.

STOSSICH, M., 1880-1885 – Prospetto della fauna del mare Adriatico, *Boll. Soc. Adr. Sc. nat. Trieste,* **5** : 157-286 (II, 1880) ; **6** : 178-271 (III, 1880) ; **7** : 168-242 (IV, 1882) ; **8** : 90-110 (V, 1883) ; **9** : 112-155 (VI, 1885).

VATOVA, A., 1942 – La fauna bentonica del Carnaro e del Canal d'Arsa. *Nat. Ist. Biolog. Rovigno,* **2** (23) : 1-19.

VATOVA, A., 1949 — La fauna bentonica dell'alto e medio Adriatico. *Nova Thalassia,* **1** (3) : 1-110.

VOUK, V., 1914 — O istrazivanju fitobentosa u Kvarnerskom zavalju (Research on phytobenthos in the Kvarner region). *Prir. istr. Hrv. Slav.*, **2** : 20-30 ; **5** : 21-30.

VOULK, V., 1915 — Morska vegetacija Bakarskog zaljeva (Marine vegetation in the Bakar Bay). *Prir. istr. Hrv. Slav,.* **6** : 1-13.

ZAVODNIK D., 1960 – Echinodermen der Insel Krk. *Acta Adriat.* **9** (2) : 1-19.

ZAVODNIK D., 1976 — Investigation of pollution-stressed littoral communities in the northern Adriatic. Proc. int. Symp. on Marine Pollution Research, Gulf Breeze, Jan. 27-29 1976 /ed. S.P. Meyers, pp. 80-88.

ZAVODNIK, D., 1978 — Benthic communities in the Adriatic Sea : reflects of pollution. *Thalassia Jugosl.*, **13** (in print).

ZAVODNIK, D., ZAVODNIK, N. & IGIC, Ij., 1978 — Bentos Bakarskog zaljeva i zagadjivanje (The benthos of Bakar Bay and pollution). *Pomorski zbornik,* **16,** 419-435.

Etude de différentes modalités de l'action de détergents sur des espèces marines

par

G. BELLAN, R. KAIM-MALKA, A. LADJAL, G. STORA et S. TAHVILDARI-DAMOUI

Station Marine d'Endoume, Marseille (France)

Summary

Action *in vitro* of detergents on benthic marine Invertebrates has been studied during 9 years. Every stage of life cycle and every metabolitic functions may be altered by these pollutants. These studies permit also to explain better the different sensibility of species to pollutants.

Résumé

Des études menées pendant 9 ans sur l'action de détergents issus de la pétroléochimie sur divers Invertébrés marins benthiques ont montré qu'il n'y avait pas de fonctions métaboliques ni de phase du cycle de vie de ces Invertébrés qui ne pouvaient être altérés par ces polluants. Ces études ont aussi permis de mieux expliquer, par les sensibilités différentes des espèces vis à vis des polluants, la répartition différentielle de celles-ci en fonction des niveaux de pollution.

*
* *

Introduction

A la suite des travaux de BELLAN-SANTINI (1969), l'hypothèse de relations concrète, entre la distribution de détergents issus de la pétroléochimie dans le milieu marin et la dégradation des communautés benthiques avait été envisagée. Ces observations qui devaient être ultérieurement confirmées (ARNOUX & BELLAN-SANTINI, 1972), nous ont conduits à nous interroger sur les formes, les mécanismes et les niveaux d'agression des populations et des communautés benthiques par ces détergents.

Depuis 9 ans, l'action de détergents (produits de base) issus de la pétroléochimie a été étudié *in vitro* sur des Invertébrés marins. 70 produits (anioniques, non ioniques et cationiques) représentant les principales familles chimiques commercialisées ont été utilisés. Des Polychètes, des Mollusques, des Crustacés et des Echinodermes représentatifs de différents niveaux trophiques ou de niveaux de pollution globale du milieu préalablement définis ont été choisis.

---

* Résultats de recherches réalisées au Laboratoires associé au C.N.R.S. n° 41, partiellement dans le cadre du projet UNEP/FAO (C.G.P.M.) Mediterranean Pollution.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 411-415, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

I. Action à court terme

Préalablement à toute recherche de longue haleine, l'étude de la léthalité de l'ensemble des détergents retenus a été conduite sur des Polychètes (BELLAN *et al.* 1969, FORET-MONTARDO, 1970-1971, STORA 1972) des Mollusques (FORET-MONTARDO, 1970) et des Crustacés Isopodes et Amphipodes (KAIM-MALKA, 1972 et 1973). On notera, à l'intérieur d'un même groupe systématique qu'il existe une nette corrélation entre la résistance aux détergents et la pollution globale du milieu d'où proviennent les espèces ou leurs populations.

Par ailleurs, le degré de résistance à des agressions, brèves mais intenses, doit être considéré comme un aspect majeur du degré de sensibilité des espèces aux altéragènes et aux agressions du milieu, particulièrement dans le domaine de la sensibilité des espèces les unes par rapport aux autres.

II — Action à long terme et sur le développement

BELLAN *et al.* (1971, 1972) et FORET (1974) ont démontré que tous les produits utilisés avaient des conséquences néfastes sur le cycle de développement des Polychètes *Scolelepis fuliginosa* et *Capitella capitata*. Notamment, un ester de polyéthylène glycol sur acide gras, dont les effets à court terme étaient particulièrement faibles sur les adultes de *C. capitata* provoquaient même, à de très faibles concentrations (0.01 mg/l) l'allongement des différentes phases du cycle de développement avec réduction du nombre des trochophores, métatrochophores et des jeunes stades benthiques, tandis que seules les plus hautes concentrations (supérieures à 1 mg/l) influençaient le nombre d'œufs produits. Chez le Crustacé Isopode *Idotea baltica basteri,* on observe une altération dans le mécanisme de la mue qui se traduit soit par un allongement soit une réduction de la durée de l'intermue par rapport aux animaux témoins non soumis à l'action de détergents. Des expériences similaires conduites sur l'Oursin *Paracentrotus lividus* ont mis en évidence l'allongement des stades du développement notamment le moment de l'apparition de la membrane de fécondation (F), de la première division cellulaire (D), de la gastrulation (G) et de l'échinopluteus (E). Le tableau I montre la concentration efficace à chacun de ces stades. L'effet est nettement fonction de la durée de contact des larves avec les détergents. Si au début, (stade F), les effets peuvent être faibles, ceux-ci s'accélèrent très vite et deviennent toujours importants au stade E. Nous ajouterons que l'effet d'un produit donné varie sensiblement d'un stade à l'autre ce qui avait été déjà mis en évidence par FORET (1972) pour les Polychètes.

TABLEAU 1

C E 50% : concentration permettant que 50 % de l'effectif testé atteigne le stade considéré dans le temps normal

Paracentrotus lividus

		F	D	G	E
	Temps normal pour l'achèvement du stade	3 mn	90 mn	24 h	48 h
	Pourcentage de réussite (témoin)	99,5	98,5	98	95
CE 50%mg/l non ioniques	Nonyl phénol 936	41,8	2,2	2	1,4
	Alcool Oxo 431	64,2	0,9	0,7	0,3
	Cesnulsol DB 817	70,6	3,3	0,9	0,2
	Ethomeen C 25	57,7	4,4	2,8	0,3
	Pluronic L 61 R	100	20	15	10
CE 50%mg/l anioniques	Hexaryl L30	19,8	20	17	8,3
	Laural 720	24	23,8	19,8	3,6
	Ester d'alcool oxyakilé	25,1	3,7	1,8	1,7

III - Altérations morphologiques anatomiques et cellulaires

FORET (1972) a décrit le dédoublement de la partie abdominale chez la trochophore de *Capitella capitata.* Ces malformations sont léthales. Ches *Paracentrotus lividus,* nous avons constaté des polyspermies retardatrices, des blocages au stade blastula, des exogastrulations et des malformations de baguettes chez l'Echinopluteus (TAHVILDARI-DAMOUI, 1977). KAIM-MALKA (1974) a observé des réductions du nombre d'articles, voire la disparition totale des antennes et des péreiopodes de juvéniles de *Idotea balthica basteri,* tandis que les pléopodes branchiaux des adultes peuvent être réduits, après une mue de 1/4 à 1/2 de leur surface, voire disparaître complètement, il en va de même des valves. Le pléon peut de même présenter des altérations. Au niveau cellulaire, on a observé un blocage de la spermatogénèse de mâles *d'Idotea* aux premiers stades de la prophase (KAIM-MALKA et DONADEY 1978). Des modifications de l'aspect histologique de la glande de mue ont été observées et seraient à mettre en relation avec l'altération du mécanisme de la mue.

IV - Effets de synergie ou d'antagonisme

Un polluant n'agit jamais seul dans le milieu naturel, mais au sein d'un milieu qui renferme d'autres polluants et est soumis à des fluctuations naturelles ou artificielles des conditions ambiantes.

STORA (1972) a montré, *in vitro,* que l'élévation de 5°C de la température amenait une diminution sensible de la concentration léthale 50% et qu'un produit donné pouvait être deux fois plus toxique à 22°C qu'à 17°C. Des phénomènes similaires ont été observés avec les Mollusques *Mytilus galloprovincialis* et *Tapes aureus.* On a aussi observé que des *Idotea,* élevées en présence de détergents survivent, à 22°C, un à deux mois de moins que celles élevées à 17°C .

Si, comme LADJAL (1977), on fait agir des détergents concuremment à des variations brutales de la salinité, on note, en général, chez les Polychètes *Scolelepis fuliginosa et Capitella capitata* une aggravation de la toxité (synergie) pour les salinités proches des salinités léthales qu'elles soient faibles (18 à 22 °/oo) ou fortes (supérieures à 46 °/oo) tandis que la toxicité peut être atténuée (antagonisme) pour des salinités proches de la normale (37 °/oo). Pour *Scolelepis fuliginosa* (tableau 2), les salinités non léthales de 25 °/oo, 30 °/oo et 42 °/oo atténuent (antagonisme) la toxicité de détergents moyennement toxiques tandis qu'elles accentuent (synergie) celles des détergents *les plus* ou *les moins* toxiques.

Au cours de récentes expériences, l'un de nous a observé que pour une même concentration de détergent, une baisse légère de la salinité (de 30 °/oo à 25 °/oo) entrainait un allongement du temps léthal chez *Mytilus galloprovincialis* et *Tapes aureus.* On peut considérer sur la base de l'ensemble des résultats obtenus, tant avec des Polychètes qu'avec des Mollusques, que l'association "détergent-baisse légère de salinité" avait un effet antagoniste tandis que l'association "détergent-élévation (même légère) de la température» avait un effet synergique et ce, quelle que soit la méthodologie expérimentale employée.

TABLEAU 2

Réaction des détergents avec la salinité vis-à-vis de *Scolelepis fuliginosa* (d'après les concentrations léthales moyennes 96 h)

Salinités	Détergents	Forts		Détergents	Moyens		Détergents	Faibles
	OP 1062	Lensex TA01	Beycostat	Laural LS	Néopon L.	Syntaryl	Ultraphos	E 7252
48 ‰	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie
46 ‰	Synergie	Additivité	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie
44 ‰	Synergie	Synergie	Antagonisme	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie
42 ‰	Additivité	Synergie	Antagonisme	Antagonisme	Synergie	Antagonisme	Additivité	Synergie
30 ‰	Synergie	Antagonisme	Antagonisme	Antagonisme	Synergie	Antagonisme	Synergie	Synergie
25 ‰	Synergie	Synergie	Antagonisme	Antagonisme	Antagonisme	Antagonisme	Synergie	Synergie
22 ‰	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie
20 ‰	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie	Synergie

Commentaires et conclusions

L'étude des différentes modalités de l'action d'une catégorie d'altéragènes, en l'occurence les détergents issus de la pétroléochimie sur différents groupes d'Invertébrés marins, a été poursuivie depuis 9 années. Ces recherches, *in vitro,* ont été conçues non point pour évaluer la toxicité de tel ou tel produit, mais en vue d'interpréter des observations faites en milieu naturel.

Ceci nous a conduit :

1° après avoir mené nos expériences en milieu «stagnant» ou «semi stagnant» (expériences statiques) à développer un circuit ouvert (expériences en flux continu) particulièrement bien adapté aux études de synergies et d'antagonismes, et permettant de recréer, en prenant certaines précautions, des conditions relativement plus proches de celles que l'on observe dans le milieu naturel.

2° à privilégier, d'une part l'étude des altérations anatomiques ou morphologiques des animaux ou de leurs fonctions métaboliques et d'autre part de leur résistance aux stress brutaux permettant de dégager leur sensibilité relative.

3° à utiliser des animaux provenant de populations naturelles, recueillis dans des conditions de milieu aussi diversifiées que possible.

Parmi les résultats que nous avons pu obtenir nous noterons essentiellement :

1° que les détergents sont susceptibles d'agir sur les Invertébrés benthiques, aux divers niveaux du cycle de développement des espèces et qu'il n'y a pas de fonctions métaboliques qui ne puissent être, à un niveau ou à un autre, altérées.

2° que les intéractions avec les facteurs du milieu sont complexes, qu'il en va de même vis à vis d'autres altéragènes y compris notamment ceux dérivant de la dégradation *in situ* des détergents eux-mêmes.

3° que les conclusions tirées des résultats obtenus au cours d'expériences en milieu statique ne sont pas fondamentalement différentes de celles acquises avec un flux continu. L'optique dans laquelle furent conduites nos expérimentations et les résultats obtenus doivent permettre d'apprécier à quel niveau une espèce ou une population soumise à une agression périclitera ce qui entrainera comme l'ont mis en évidence SWEDMARK *et al* (1973) des conséquences néfastes pour l'écosystème dans son ensemble. La mise au point récente (STORA, 1978) d'indices pour apprécier l'évolution différentielle de la sensibilité d'une ou plusieurs espèces à un ou plusieurs stress (concommitants ou non) permet de mieux comprendre et d'expliquer de manière plus satisfaisante que les données statistiques classiques (CL, CMM, etc...), la répartition tant qualitative que quantitative des espèces dans le milieu, et par la même, l'évolution des Communautés ou des «assemblages» d'espèces au sein d'écosystèmes perturbés que nous étudions, y compris à l'aide d'expériences *in vivo* parallèlement à nos recherches *in vitro*. Le but final à atteindre demeurant par le biais de la correspondance la plus étroite possible entre milieu naturel et milieu expérimental, même s'il y a décomposition des facteurs et des altéragènes, à améliorer l'aspect prévisionnel des études (tests) *in vitro*.

Bibliographie

ARNOUX (A.) & BELLAN-SANTINI (D.), 1972 — Relations entre la pollution du secteur de Cortiou par les détergents anioniques et les modifications des peuplements de *Cystoseira stricta*. *Téthys,* **4** (3) : 583-586.

BELLAN (G.), CARUELLE (F), FORET-MONTARDO (P.), KAIM-MALKA (R.) & LEUNG TAK KIT 1969 — Contribution à l'étude des différents facteurs physicochimiques polluants sur les organismes marins. 1. Action des détergents sur la Polychète *Scolelepis fuliginosa*. *Téthys,* **1** :(2) : 376-374.

BELLAN (G.), REISH (D.J.), & FORET (J.P.), 1971 — Action toxique d'un détergent sur le cycle de développement de la Polychète *Capitella capitata*. *C.R. Acad. Sc. Paris* **272** : 2476-2479.

BELLAN (G.), REISH (D.J.) , & FORET (J.P.), 1972 — The sublethal effects of a detergent on the reproduction, development and settlement in the Polychaetous Annelid *Capitella capitata*. *Mar. Biol.* **14** (3) : 183-186.

BELLAN-SANTINI (D.) 1969 – Contribution à l'étude des peuplements infralittoraux sur substrat rocheux (étude qualitative et quantitative de la frange supérieure). *Rec. Trav. St. mar. End.*, **63** (47) : 5-294.

FORET (J.P.), 1972 — Effets à long terme de quelques détergents sur la séquence de développement de deux espèces de Polychètes sédentaires : *Scoletepis fuliginosa* et *Capitella capitata. Thèse Doc. Spécialité Océano. Biologique Univ. Aix-Marseille,* 125 p.

FORET-MONTARDO (P.) 1970 — Etude de l'action des produits de base entrant dans la composition des détergents issus de la pétroléochimie vis à vis de quelques invertébrés benthiques marins. *Téthys,* **2** (3) : 576-614.

KAIM-MALKA (R.), 1972a) — Action *in vitro* des détergents non ioniques sur l'Isopode valvifère *Idotea balthica basteri* Aud. *Téthys,* **4** (1) : 51-62.

KAIM-MALKA (R.), 1972b) – Action *in vitro* de détergents non-ioniques sur l'Isopode *Sphaerona serratum* (Fab.). *Téthys* **4** (3) : 587-596.

KAIM-MALKA (R.), 1973 – Action *in vitro* de quelques détergents cationiques sur l'Isopode valvifère *Idotea balthica basteri* Aud. *Téthys,* **5** (1) : 125-128.

KAIM-MALKA (R.) 1974 — Observations préliminaires sur l'effet à long terme de quelques détergents non ioniques sur l'Isopode valvifère *Idotea balthica basteri* Aud. *C.R. Acad. Sc. Paris,* **279 :** 599-602.

KAIM-MALKA (R.) & DONADEY (C.), 1978 — Etude histologique et cytologique de gonades *d'Idotea balthica basteri* (Crustacea Isopoda) soumis à des détergents. *Rev. Int. Oceanogr. Méd.* **49 :** 55-59.

LADJAL (A.) 1977 — Contribution à l'étude de l'influence de la salinité sur la toxicité de quelques détergents vis à vis de deux polychètes marines indicatrices de pollution. *Thèse Doc. spécialité Océanographie biologique, Univ. Aix-Marseille,* 84 p.

TAHVILDARI-DAMOUI (S,) 1977 — Contribution à l'étude des effets de quelques détergents et métaux lourds sur les séquences du développement *in vitro* d'une espèce d'oursin : *Paracentrotus lividus* (Lamarck). *Thèse Doc. Spécialité Océanographique Biologique Univ. Aix-Marseille,* 60 p.

STORA (G.), 1973 — Contribution à l'étude de la notion de concentration léthale limite moyenne (CL 50) appliquée à des Invertébrés marins. 1. Etude méthodologique, *Téthys,* **4** (3) : 597-644.

STORA (G.), 1978, — Evolution comparée de la sensibilité de deux Polychètes soumises à l'action de détergents en fonction d'une augmentation de la température. Notions d'indice de sensibilité : *Rev. Inter. Oceanogra. med.,* **51** (sous presse)

SWEDMARK (M.), GRAMMO (A.) & KOLLBERG (S.), 1973 — Effects of oil dispersants and oil. Emulsions on marine animals. *Water Research,* 7 : 1649-1672.

Distribution et évolution des peuplements benthiques du golfe d'Izmir (partie intérieure) soumis à de multiples pollutions

par

Ahmet KOCATAS

Département d'Océanographie Biologique, Faculté des Sciences, Université d'Egée, Izmir (Turquie)

Summary

During a 15 month period (june 1977 - august 1978) physico-chemical parameters and benthic sampling were realized at 10 stations in the interior part of the Gulf of Izmir under the influence of various pollutions. Also, investigations carried out in 1971-1972 and 1974-1975 have permitted us to follow the preliminary evolution of benthic populations of the Gulf.

Résumé

Pendant 15 mois (juin 1977 - août 1978), les mesures des paramètres physico-chimiques et les prélèvements benthiques ont été réalisés sur 10 stations dans la partie intérieure du golfe d'Izmir, soumis à de multiples pollutions. D'autre part, les études effectuées en 1971-1972 et 1974-1975 nous ont permis *grosso modo* de suivre l'évolution des peuplements benthiques du golfe.

*
* *

Introduction

Les études effectuées, successivement en 1971-1972 et 1974-1975 dans le cadre des études du Laboratoire d'Hydrobiologie et en 1977-1978 dans le cadre du projet de la FAO/PNUE sur MED-POL, V, ont permis de suivre la distribution et l'évolution des peuplements benthiques du golfe d'Izmir.

La cartographie des aires polluées du golfe a été établie, pour la première fois, en 1972. A partir de cette année, l'industrialisation s'est considérablement développée entraînant une pollution industrielle qui vient s'ajouter à des pollutions domestiques d'une ville de 650.000 habitants.

L'ensemble des déchets industriels et domestiques est rejeté par plusieurs égouts et quelques petites rivières dans la partie intérieure du golfe sans avoir été traités. Par conséquent, la pollution est liée à des origines diverses et son effet nocif sur les peuplements augmente d'année en année.

Méthodologie

Description de la zone étudiée

Le golfe d'Izmir, d'une longueur de 60 km environ, est situé à l'ouest de l'Anatolie. Il se divise en deux parties du point de vue topographique (Fig. 1) : la partie intérieure (est) se trouve entre le port et Yenikale ; la partie extérieure (ouest) comprend plusieurs îles entre Yenikale et l'entrée du golfe. La par-

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 417-421, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

tie intérieure, qui est en contact avec un chenal étroit occupe une surface plus petite que celle de l'extérieur. Sa profondeur moyenne varie entre 8 et 12 m environ ; elle peut atteindre 20 m vers le milieu.

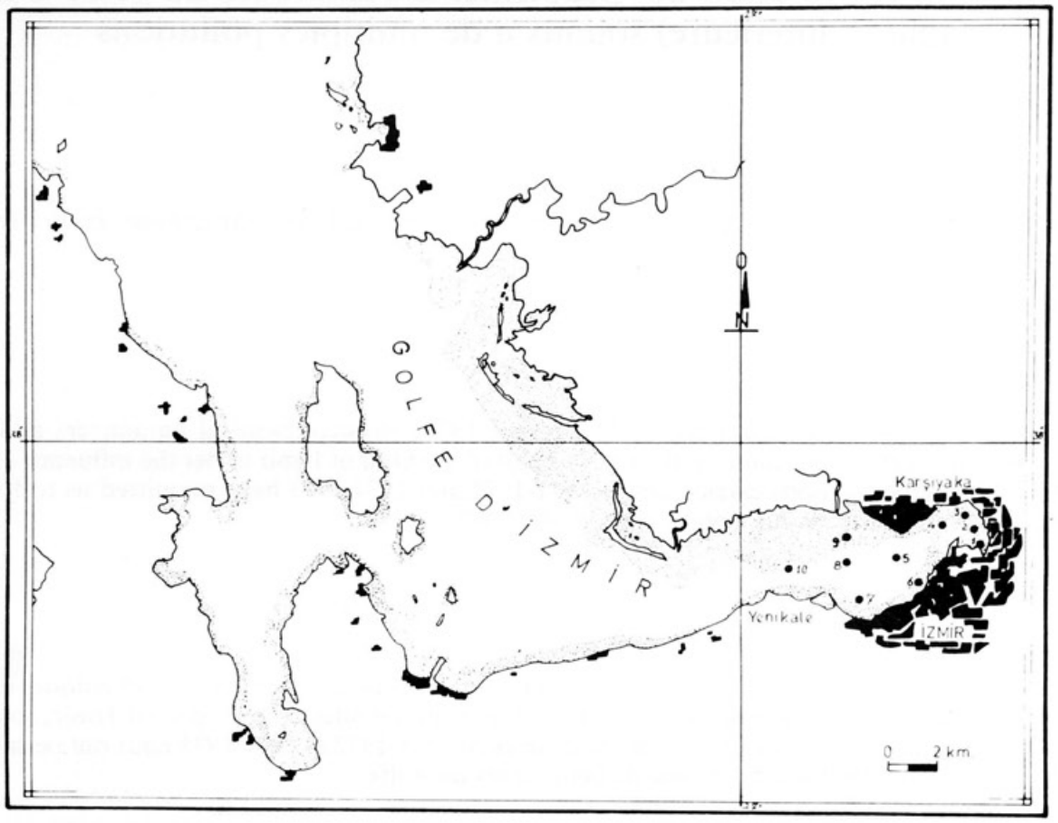


Figure 1 : Carte du golfe d'Izmir : localisation des stations.

La ville d'Izmir et ses grandes banlieues ainsi que les ports commerciaux se trouvent sur les côtes de la partie intérieure alors que sur les côtes de l'extérieur n'existent que quelques petits villages. Ainsi, la zone en question comprenant les stations de prélèvements fait penser à une lagune polluée.

Méthode de travail

Les prélèvements mensuels ont été effectués pendant 15 mois à 10 stations dans la partie inférieure du golfe (Fig. 1).

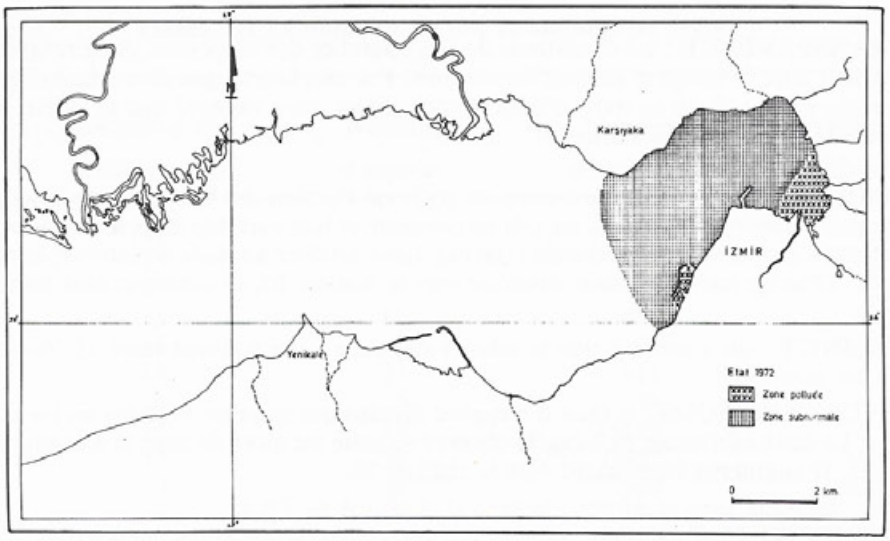
Les paramètres physico-chimiques, tels que la température, la transparence, le seston, la salinité, le pH, l'oxygène dissous les nitrates et les phosphates ont été mesurés par les méthodes classiques.

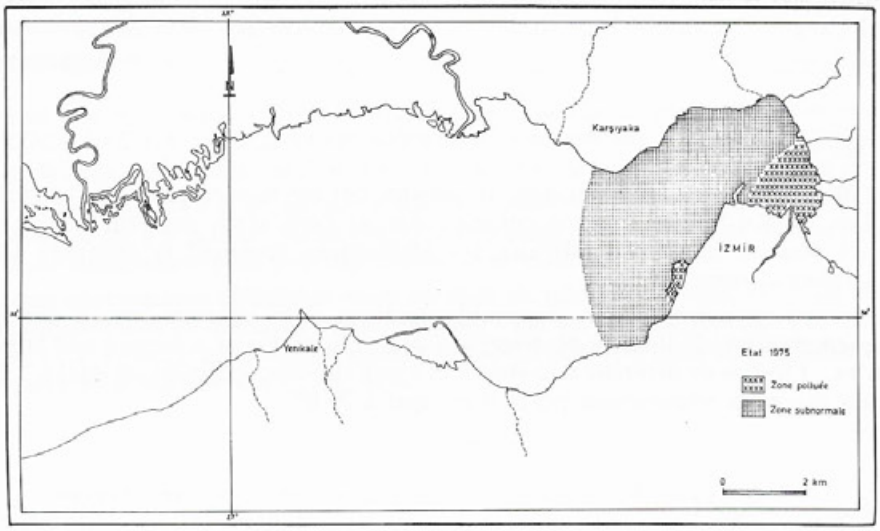
Les prélèvements benthiques ont été faits par la méthode de BELLAN (1967), c'est-à-dire qu'on a utilisé une benne "Orange-peel" qui permet de récolter 5 dm^3 de sédiment en une seule fois.

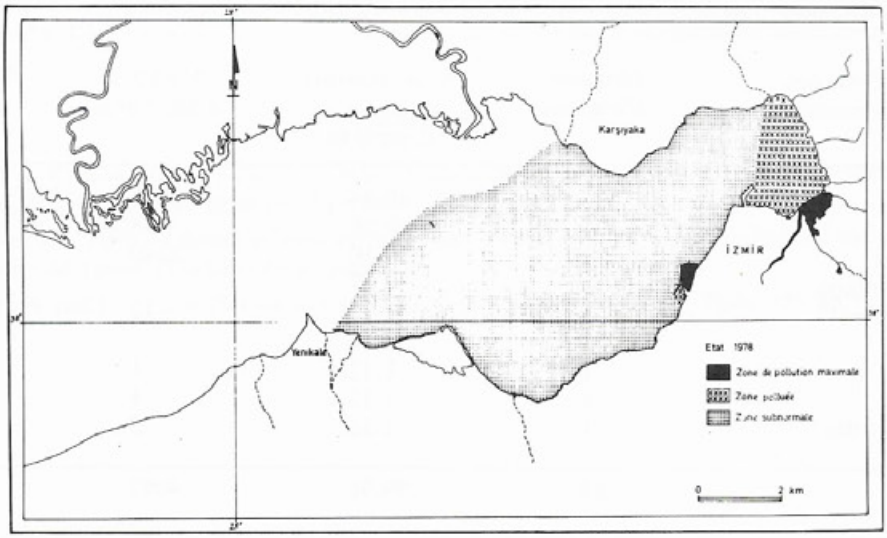
Résultats

Les Paramètres physico-chimiques

LA TEMPERATURE : on a observé que la température varie entre 9° C (au mois de décembre) et 28°C (au mois de juillet) suivant les mois.


Karşıyaka
İZMİR
Yeniköy
Etat 1972
Zone polluée
Zone subnormale
0
2 km


Karşıyaka
İZMİR
Yeniköy
Etat 1975
Zone polluée
Zone subnormale
0
2 km


Karşıyaka
İZMİR
Yeniköy
Etat 1978
Zone de pollution maximale
Zone polluée
Zone subnormale
0
2 km

LA TRANSPARENCE : les conditions de transparence des eaux sont assez remarquables dans le golfe : elles varient dans le temps et suivant les stations. Par ex., la transparence à la station I est de 35 cm au mois de janvier et de 145 cm au mois d'août. D'autre part, on a observé que sa valeur augmente régulièrement depuis la station 1 à la station 10.

LE SESTON : dans la partie intérieure du golfe où l'action des habitants de la ville est maximale, la quantité de particules en suspension est très importante et très variable dans le temps et suivant les stations. On a observé que sa valeur maximale (100 mg/l) est atteinte au mois de janvier; le minimu (8 mg/l) au mois d'août. D'autre part, sa valeur diminue vers la station 10, se trouvant plus loin de la source de pollution.

LA SALINITÉ : on a observé que la salinité des eaux varie souvent entre 35 °/₀₀ et 39 °/₀₀ suivant les saisons et les stations.

L'OXYGENE DISSOUS : le taux d'oxygène dissous des eaux est variable en fonction des saisons et des stations. Le taux minimum (0,7 mg/l) observé se situe au mois de mai; le maximum (6,8 mg/l) au mois de janvier. Il augmente légèrement vers la station 10.

LE PH : les eaux sont alcalines ; le taux d'alcali est de 7-8,6.

LES NITRATES : dans le golfe, on a observé que les nitrates se répartissent entre les valeurs de 4 Uatg/l et 30,2 Uatg/l. Les valeurs minimum observées se situent aux mois de septembre et d'avril.

LES PHOSPHATES : dans le golfe, les valeurs de phosphates se situent entre 0,10 Uatg/l et 1,22 Uatg/l.

Etude des Peuplements

Dans 150 prélèvements effectués dans 10 stations ont été dénombrés 4697 individus appartenant à 89 espèces (Tab. 1). Sur le tableau I, on constate que les Polychètes viennent en tête pour le nombre d'espèces; mais pour le nombre d'individus les Mollusques prennent la première place grâce à un Pelecypode *Scapharca transversa.*

Si l'on prend en considération l'ensemble du biota dans chacune des 10 stations étudiées, on observe une augmentation de l'indice de diversité (sauf st.6) au fur et à mesure que la pollution décroît (Tab. II). Par ex., l'indice de diversité à la station 2 ayant des eaux polluées est égal à 3.26, alors qu'à la station 10 ayant des eaux relativement pures il est égal à 20.05.

Tableau I : Répartition par groupes systématiques des espèces.

Groupes Systématiques	Nombre d'espèces	% du nombre total d'espèces	Nombre d'individus	% du nombre total d'individus
Polychètes	36	40.44	1348	28.69
Crustacés	25	28.08	983	20.92
Mollusques	17	19.10	2349	50.01
Algues + Angios.	3	3.37	-	-
Echinodermes	3	3.37	12	0.25
Ascidies	2	2.24	-	-
Nemertes	1	1.12	1	0.02
Planaires	1	1.12	1	0.02
Céphalochordés	1	1.12	3	0.06
Total	89	99.96	4697	99.97

Tableau II : Comparaison des 10 stations du golfe

Stations	Nombre de prélèvements	Nombre d'espèces	Nombre d'individus	Indice de diversité
1	15	8	94	3,51
2	15	7	69	3,26
3	15	5	16	3,32
4	15	11	414	3,82
5	15	9	56	4,57
6	15	27	612	9,33
7	15	9	78	4,22
8	15	12	115	5,33
9	15	59	2677	16,92
10	15	56	554	20,05

Evolution des peuplements

Du point de vue bionomique le golfe d'Izmir a été étudié pour la première fois en 1971-1972 par GELDIAY & KOCATAS (1972). D'après ces auteurs, la zone polluée n'existe qu'à quelques points du golfe, par contre, la zone subnormale occupe la grosse majorité de la partie intérieure du golfe (Fig. 2 A).

En 1974-1975, GELDIAY *et al.* qui ont étudié le peuplement benthique de la partie intérieure dans 10 stations ont observé qu'il n'existait pas de grand changement par rapport aux années précédentes (Fig. 2B) ; seule, la zone subnormale était devenue encore plus vaste.

D'après mes observations effectuées entre les mois de juin 1977 et août 1978, on voit que la zone de pollution maximale existe en quelques points du golfe ; par ex., à l'intérieur du port, à l'embouchure de la rivière Kemer etc. D'autre part, la zone polluée était plus étendue, mais la zone subnormale occupait la totalité de la partie intérieure de Golfe (Fig. 2C).

Conclusion

Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que les peuplements benthiques déclinent progressivement de la partie extérieure (ouest) dans le golfe d'Izmir et que si cette tendance se prolonge, la partie intérieure du golfe d'Izmir pourrait d'ici quelques années devenir pratiquement abiotique.

Références

GELDIAY R. & KOCATAS A. 1972 — Note préliminaire sur les peuplements benthiques du Golfe d'Izmir. *Sci. Mon. Fac. Science, Ege Univ.* **12** : 1-34.

GELDIAY R. *et al.*, 1978 — Some effects of pollution on the benthic communities of the soft substrate in the Bay of Izmir (Turkey) *(sous presse).*

PERES J.M. 1976 (ed.) – *La pollution des eaux marines,* Gauthier-Villars, Paris 227 pp.

Modifications of an Experimentally Polluted Ecosystem in the Lagoon of Strunjan, North Adriatic *

by

A. MALEJ, A. AVCIN, J. FAGANELI, N. FANUKO, M. LENARCIC, J. STIRN, B. VRISER, and A. VUKOVIC

Marine Biological Station, Portoroz (Yugoslavia)

Preliminary results of interdisciplinary investigations of an experimentally polluted lagoonal ecosystem in Strunjan, Yugoslavia, are given.

On expose les résultats préliminaires des recherches interdisciplinaires, obtenus dans les lagunes expérimentales traitées par la pollution artificielle.

*
* *

The various changes in marine environments and their communities caused by municipal waste waters, is well recorded. Although some modifications seem to be correlated with pollution, it might also be possible that they only reflect naturally occurring fluctuations.

Therefore we decided to contribute to the existing body improvement of relevant knowledge with a long-term research program, the main objective of which is the conducting of interdisciplinary investigations of experimentally polluted natural ecosystems.

Our pollution experiment took place in the coastal lagoon of Strunjan (Fig. 1) which has a muddy bottom occupied mainly by the sea grasses *Zosterella noltii* and *Cymodocea nodosa*. The lagoon is connected with the coastal sea by a relatively large inlet and high tidal oscillations provide efficient exchange of water masses between the lagoon and adjacent coastal sea. Two experimental basins (EB), 63 m^2 each, equipped by a pipe (P) to enable water exchange between basins and the main lagoon, were constructed. One of the basins served as undisturbed control to keep the same ecosystem conditions as they existed naturally in the main lagoon. The second basin received 300 l of primary settled sewage daily (about 1.5 population equivalent) transported from the sewage system of the town of Piran. Sewage was always discharged at the lowest water level, just with the first tide coming into the basin to ensure mixing of pollutants and their maximum residence in the basin. Average composition of the daily discharged sewage was (in gr per 300 l) :

Phosphorus : particulate P — 6.8; organic P — 8.0; PO_4 — 1.1;

Silicium — 1.3;

Nitrogen : organic – 3.4; NH_4 – 2.3; NO_2; 0.02; NO_3 – 0.7

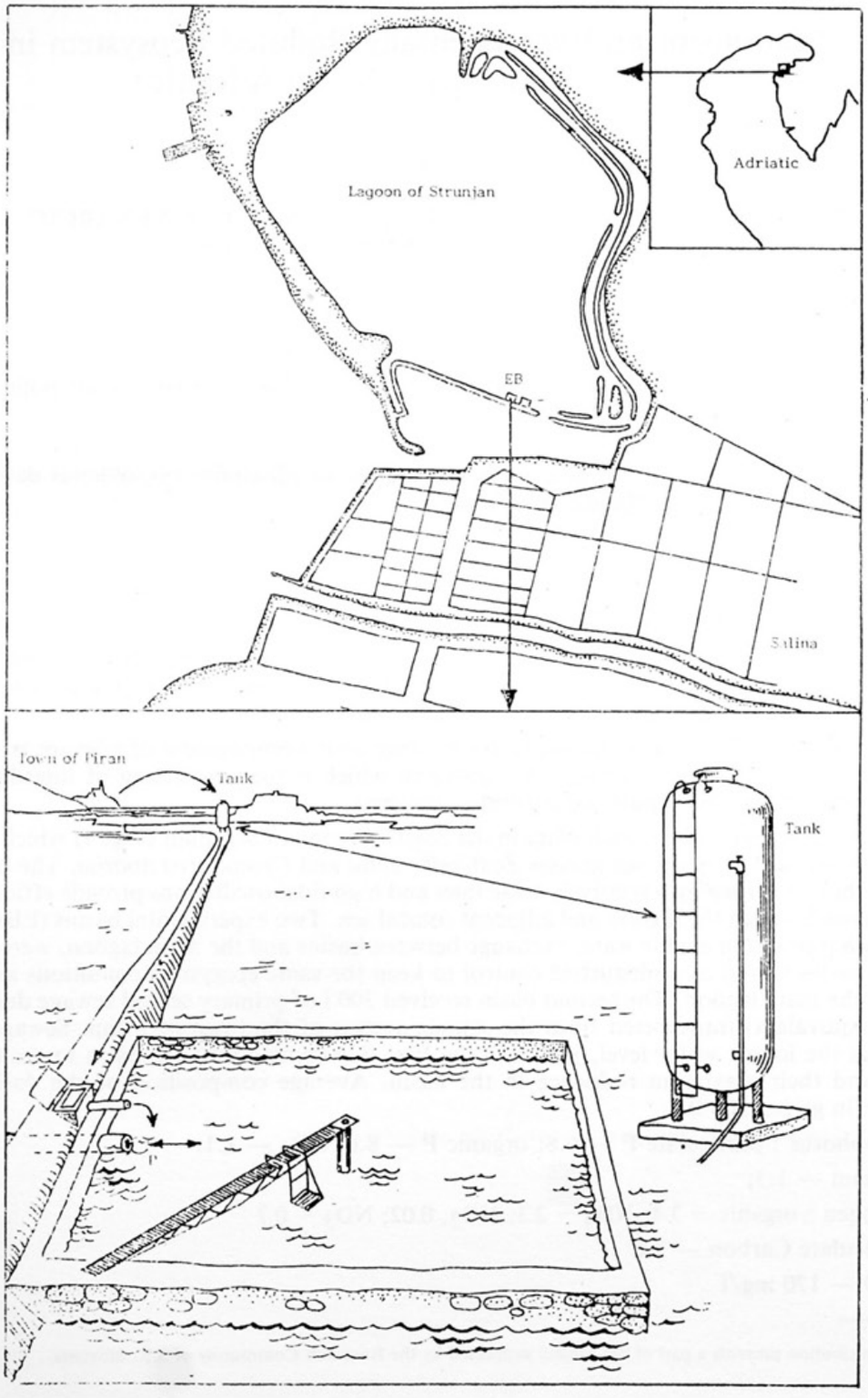
Particulate Carbon — 2.6

BOD — 170 mg/l

* This contribution presents a part of the project supported by the Research Community of S.R. Slovenia.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 423-429, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Fig. 1


Adriatic
Lagoon of Strunjan
EB
Salina
Town of Piran
Tank
Tank

A large number of parameters were measured during the experiment in both experimental basins and a reduced number of them in the main lagoon and the adjacent coastal waters for comparative purposes. The parameters of crucial importance were monitored weekly, while the long series of measurements were performed bimonthly, however continuously, during 24 - 26 hours cycles :

Meteorologic Conditions, Tides and Water Exchange

Radiant Energy, Light Penetration, Turbidity and Extinction

Temperature, Salinity and Density

pH - alkalinity - CO_2 System, Total CO_2 and its Forms

Oxygen and BOD, H_2S and Eh

Seston, Particulate Carbon, Particulate Phosphorus

Nutrients : total P, organic P, PO_4, organic N, NH_3, NO_2, NO_3, SiO_2

Detergents as MBAS

Metals : Hg, Cd, Pb, Zn, Cr, Ni, Cu, Co, As, Se, Sb, Fe, Mn

Investigations of Communities.

Results

Although we are still quite far from the complete interpretation of collected data, some important results are available. Primary and secondary pollution stresses within the experimentally polluted ecosystem were acting in various ways, changing the environment and modifying communities.

Physical and chemical factors

Diel and yearly fluctuations of main physical factors are quite large due to the shallowness of our experimental and main lagoons.

The experimentally polluted ecosystem showed quite remarkable changes in all chemical aspects studied.

In the spring of 1977 the increase in dissolved oxygen in the polluted ecosystem was quite rapid mainly due to the greater photosynthetic activity of massive growths macrophitic alga *Ulva rigida,* whereas oxygen concentration markedly dropped during the maximal decomposition of *ulva* and temporary anoxic conditions were registered (max. H_2S 81.48 ug at S^2 - H_2S/l).

At the end of summer and in autumn the concentrations of dissolved oxygen equalized in both experimental basins. Distinctive diel dynamics was observed. The pH values and total CO_2 concentrations varied according to the metabolism of both experimental basins.

Since the sewage was always discharged at the lowest water level, the concentrations of nutrients were reduced in the first place by dilution with incoming seawater, and secondly by assimilation. Since the nutrients were readily consumed their concentration in the polluted basin decreased rather fast and became equal to that in the clean one. Increased concentrations of particulate phosphorus in the polluted ecosystem were reflected in increased quantities of phosphorus in the sediment.

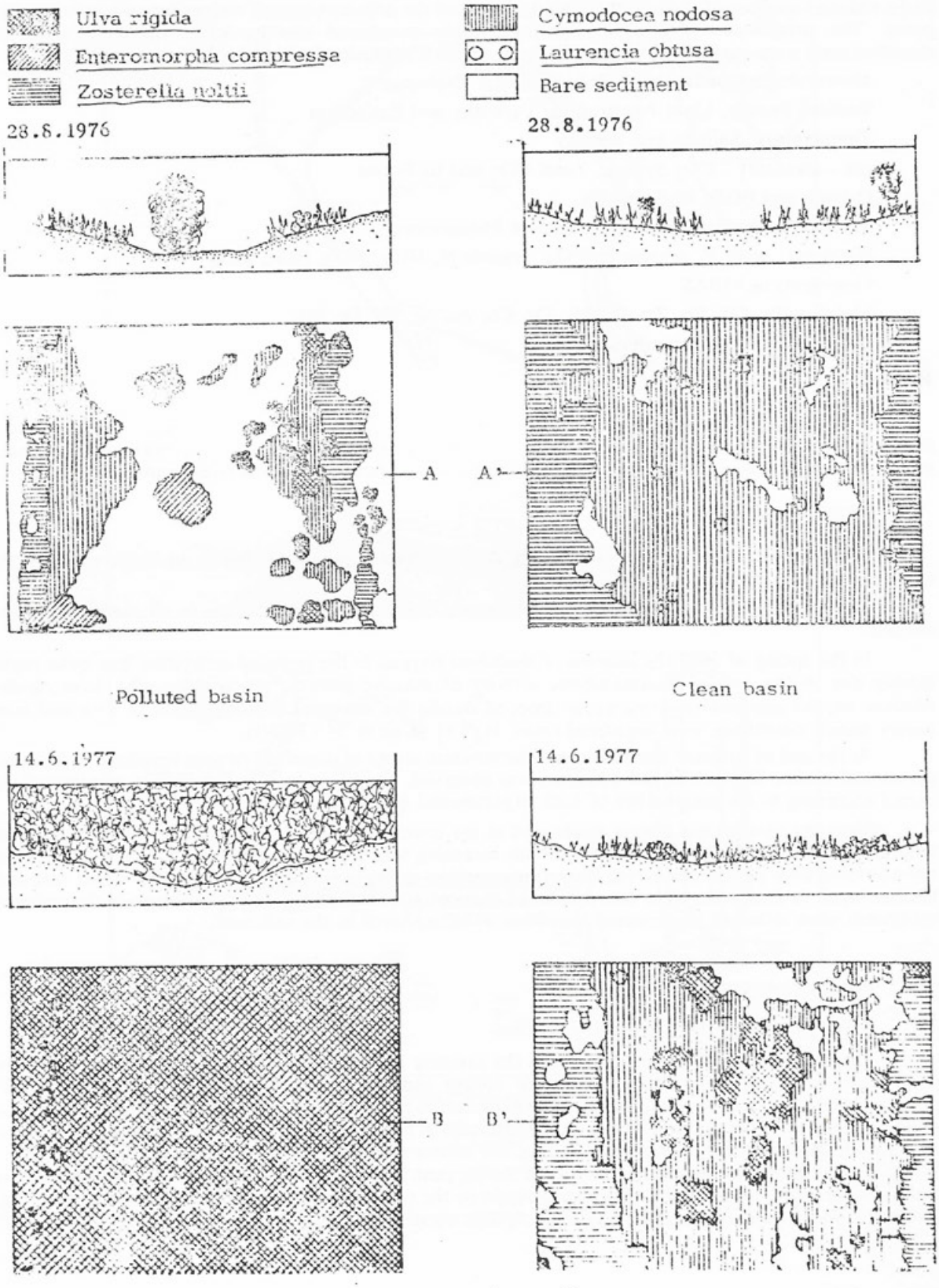
Benthic community

1. PHYTOBENTHOS

At the beginning of our experiment in the summer 1976 the clean basin was mainly inhabited by sea grasses with some bunches of *Laurencia obtusa* and *Cystoseira barbata* being inserted (Fig. 2) *Cymodocea nodosa* and *Zosterella noltii* whose vegetation period is the same as for earth grasses were the main inhabitants in the polluted basin, though its central portion was occupied by some islands of *Ulva rigida* and *Enteromorpha compressa.* During the winter the vegetation period of *Ulva rigida* began. While in the clean basin it reached its normal spring peak and coexisted with well developed *Laurencia obtusa, Cystoseira barbata* and *Gigartina acicularis,* the polluted one, provided with a high amount of nutrients, was literally filled up with there nitrophilic algae (Fig. 2); the standing crop reached 0.5 kg/M^2

SCHEMATIC PRESENTATION OF VEGETATION PATTERN

Fig. 2



of dry weight. At the end of the spring and in summer *Ulva* concluded its vegetation period. Sea grasses and some macrophytic algae *(Cladophora battersi, Laurencia obtusa, Cladophora echinus, Cystoseira barbata, Polysiphonia tenerrima)* developed according to their normal seasonal dynamics after the decay of *Ulva* in the clean basin. During the maximum decomposition period of organic matter produced chiefly by the population of *Ulva rigida,* the polluted ecosystem became temporarily anaerobic. The entire vegetation decayed and the bare sediment covered with Cyanophycea and Bacteria was left behind. As the experiment proceeded *Ulva rigida* and *Enteromorpha compressa* developed again as well as few clusters of *Cymodocea nodosa,* but soon they degenerated.

2. ZOOBENTHOS

Normal lagoonal macrofauna is typically associated with sea grasses and it is represented mainly by Mollusca, Mysidacea, Amphipoda, Decapoda and Isopoda, while the sediment is primarily populated by some Mollusca no underliing had Polychaeta and shrimp *Upogebia litoralis.* The macrobenthic community was modified under the stress of experimental pollution quite significantly too, yet the total biomass and abundance were increased on behalf of a few supertolerant organisms. The following macrofaunistic elements significantly increased their populations : polychaetes *Neantes succinea, Scolelepis fuliginosa,* and *Capitella capitata,* a shrimp *Upogebia litoralis,* and these species of amphipods which were among all organisms the most abundant - up to 3.000 specimens per 1 m^2. Due to reduction of species in the community, and to the described increased abundance of some particular organisms, the overall diversity obviously dropped to the level which is characteristic of stress-communities. The mean value of the Shanon-Weaver diversity index for the benthic community of the experimentally polluted lagoon was $H_S = 1.25$, in the conted clean lagoon was 1.65 and in the undisturbed natural lagoon H_S was 1.82.

The main groups of meiofauna in both basins were Nematoda, Harpacticoida, Polychaeta, Oligochaeta and Ostracoda (Fig. 3) while Kinorhyncha, Turbellaria, Cumacea and others were only accessory or accidental, these being found in the polluted ecosystem only at the begining of the experiment. As previously mentioned temporary anoxic conditions were observed in the polluted lagoon which consequently caused a mass mortality of meio fauna. The only groups that suffered relatively little in the polluted ecosystem, were nematodes and some harpacticoid copepods. The average biomass (as dry weight) obtained in the polluted lagoon was 15.7 mg/10cm^2 and the mean abundance 1066 specimens/10 cm^2 while in the clean control lagoon they were much higher : 21.3 mg/10 cm^2 and 2979 specimens/10 cm^2.

Pelagic community

Our experimental basins as well as the main lagoon were characterized by a high number of tychopelagic organisms and a relatively small number of species.

1. PHYTOPLANKTON

The main phytoplanktonic groups registrated were Diatomeae, Dinoflagellata and "microflagellates", the last two being relatively more numerous in the polluted ecosystem. Extirpation of some species of genera *Chaetoceros, Rhizosolenia, Syracosphaera, Rhabdosphaera, Dictyocha* which are normally common phytoplankton elements in coastal waters and which were registered in the clean lagoon as well, was observed. Contrary to our expectations phytoplankton biomass and abundance in the experimentally polluted lagoon dropped : the range of phytoplankton density was 80.000 to 5 mil. cel./l and chlorophyll a + c biomass under limit of detection to 9.7 µg/l, while in the clean one the values were higher (biomass a + c from 0.42 µg/l to 31.37 µg/l).

2. ZOOPLANKTON

The taxonomic structure of zooplankton also showed modifications, for instance, some species which were present in the clean control lagoon, were not recorded in the experimentally polluted ecosystem such as : *Sarsia gemmifera, Ctenocalanus vanus, Clytemnestra sp., Sapphirina sp., Corycaeus*

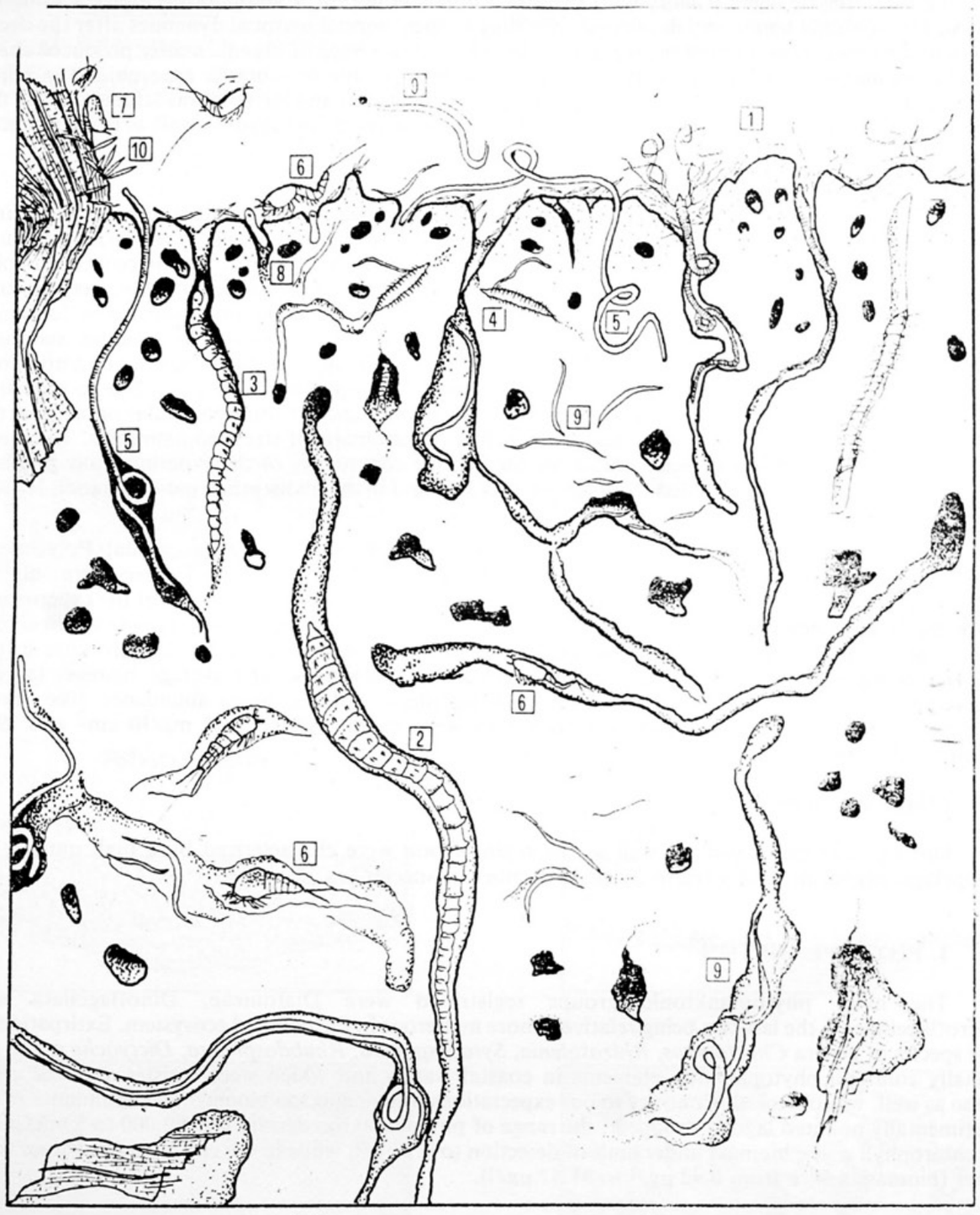


Fig. 3 : Distribution of meiofauna in the experimental basin

sp., Oikopleura longicauda and Oikopleura fusiformis. The meiofaunal population in the polluted lagoon generally became more monotonous, and a surprising decrease in both biomass and abundancy occured.

However the species *Penilia avirostris, Acartia clausi and Oithona sp.,* known as highly tolerant species anyway, were somehow more abundant in the experimentally polluted ecosystem. The zooplankton standing crop in the polluted lagoon was in the range of 16 - 434 mg/m^3 (dry weight), and 89 - 1033 mg/m^3 in the clean one. (High values in both cases are partly due to the content of the detritic matter which cannot be technically separated from true zooplankton).

Heterotrophic bacterial population

The purpose of investigation of heterotrophic bacterial population density was to study their ecological significance in sea-water and sediments of experimental lagoons. Sampling was carried out at the water-surface, near the bottom, and at the surface layer of sediments. Bacterial density was estimated by plate counts.

Sea-water samples : a significant difference between bacterial density in the polluted lagoon (max. 247500/ml) and in the clean one (max. 16700/ml) found. There is also an apparent difference between counts of the first sampling (2 hours after sewage discharge) and the repeated sampling (after 24 hours)., The density decreased the most in the polluted lagoon.

Sediments : bacterial population density in the clean lagoon was higher in winter months (from September to June), but in following months the number of bacteria increased in the polluted lagoon.

Effets du défoliant 2-4-5-T sur le Dinoflagellé *Prorocentrum micans* en culture*

par

F. de BILLY

Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer (France)

I - Introduction

Le 2-4-5-T ($C_8H_5C1_3$) préparé à partir du trichlorophénol est un composé organochloré de type auxinique à propriétés phytocides sélectives, ses propriétés chimiques en font un composé stable, mais liposoluble à toxicité élevée (1). La rémanence de ce toxique en milieu aquatique (2) nous a incité à en étudier ses effets sur un représentant du phytoplancton. Ce travail consiste :

1 : à détecter l'action de doses très faibles de 2-4-5-T sur des cultures d'un unicellulaire phytoplanctonique phototrophe, *Prorocentrum micans* E., appartenant à l'un des premiers maillons de l'écosystème marin.

2 : à localiser à l'aide de la microscopie et de la microscopie électronique les sites intracellulaires d'action de ce produit ainsi que les anomalies structurales ou cinétiques provoquées.

II - Matériel et méthodes

Les cultures axéniques de *Prorocentrum micans,* cultivées en milieu d'Erdshreiber à température constante 18° et éclairage constant 1200 lux sont soumises à des doses de 20 µM à 640 µM de 2-4-5-T ajoutées stérilement en début de culture. Le 2-4-5-T est incorporé sous forme de sel de sodium. Les comptages de cellules sont effectués par densité optique à 750 nm sur un spectrophotomètre (BAUSCH & LOMB, Spectronic 700).

Les cellules sont fixées en fin de phase exponentielle de la courbe de croissance selon KARNOVSKY-SOYER (1977) (3) et incluses dans l'Epon. Les coupes semi-fines à 1 µ sont colorées à l'Azur II - bleu de méthylène et les coupes ultrafines à 600-800 A sont contrastées à l'uranyle-plomb.

III - Résultats

a - Etude de la croissance des cultures

1 - Action à court terme

Dès l'ajout d'une dose de 40 µM/l de 2-4-5-T, on peut observer une sensibilisation des cultures au toxique ; la croissance est inversement proportionnelle à la concentration de 2-4-5-T. Une inhibition totale est atteinte dès l'ajout d'une dose supérieure à 300 µM/l.

---

* Ce travail a été réalisé dans le cadre du Contrat CNEXO 77/1743

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 431-434, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

2 - Action à long terme

Des cultures contenant respectivement 100 µM/l et 150 µM/l de 2-4-5-T ont été suivies au cours de quatre repiquages successifs, espacés de 20 jours. Après 2 repiquages nous avons pu constater l'effet inhibiteur du facteur toxique et à partir du 3e repiquage une levée de l'inhibition et une reprise de la croissance.

b - Observations en microscopie photonique et électronique

1 *Les cellules observées en vivo au contraste de phase* souffrent d'une diminution de la motilité malgré la présence des flagelles. Les coupes semi-fines à 1µ montrent des altérations déjà visibles : cellules éclatées pour les fortes doses ou cellules plus vacuolisées à nombreuses granulations denses non visibles sur les témoins.

2. *En microscopie électronique à transmission* (Fig. a)***l'observation des cultures ayant subi une intoxication à court terme*** de 100 µM/l à 150 µM/l nous ont permis de constater des anomalies de structures au sein de divers organites cellulaires : (fig. b)

au niveau des différents organites cytoplasmiques

- on observe une dilatation des mitochondries avec une matrice claire
- dans les dictyosomes une hypertrophie considérable des corps de Golgi au niveau des saccules
- les vésicules sont en nombre supérieur à la normale
- les vacuoles contiennent de nombreux débris membranaires et des granulations osmiophiles
- les chloroplastes sont peu modifiés
- l'élaboration des microtubules ne semble pas être touchée.

Au niveau du noyau

- l'enveloppe nucléaire est très délicate au niveau de l'espace séparant les membranes interne et externe que ce soit au niveau de l'enveloppe externe ou de l'enveloppe délimitant les piliers cytoplasmiques pénétrant dans le noyau.
- les structures chromosomiques ne semblent pas modifiées à ces doses de toxique.

L'observation des cultures ayant subi plusieurs repiquages successifs, espacés de 20 jours en présence de 2-4-5-T aux doses de 100 µM/l et 150 µM/l permet d'observer une diminution de ces altérations.

- le cytoplasme et les mitochondries sont moins altérés
- dans le noyau, les chromosomes en division ne montrent pas non plus de modifications
- le décollement de la membrane externe de l'enveloppe nucléaire est moins sensible
- le système microtubulaire est également bien visible
- par contre, ces cellules ont toujours un grand nombre de vacuoles, comparables à des lysosomes, contenant des débris membranaires et des inclusions denses aux électrons.

IV - Discussion et conclusion

Le comportement du *Prorocentrum micans* E, en présence du toxique est modifié au niveau de la croissance des cultures ainsi qu'au niveau intracellulaire. Cette cellule réagissant dès la dose de 40 µM/l se révèle être l'un des organismes les plus sensibles au 2-4-5-T.

En effet, une action inhibitrice de la croissance des cellules L. 929 et des cultures de *Tetrahymena pyriformis* (4-5) avait pu être détectée : dès les doses de 0,25 mM et 0,3 mM.

Il semblerait cependant qu'à long terme pour les doses de 100µM/l et 150 µM/l certaines cellules acquerraient une résistance certaine au toxique, ce qui jusqu'à présent n'avait pas été observé chez d'autres organismes.



Fig. a — Coupe ultrafine d'une cellule témoin au niveau du noyau et du cytoplasme adjacent. e.n. : enveloppe nucléaire; l : lipide ; m : mitochondrie; p : plaste ; g : golgi ; ch : chromosome. G x 25200.



Fig. b — Coupe ultrafine d'une cellule de *Prorocentrum micans* E. traitée avec une dose de 100 μM/l de 2-4-5-T. On observe particulièrement bien le décollement entre les deux membranes interne (mi) et externe (me) de l'enveloppe nucléaire (en) ; ly : lysosome, G x 13000.

Bibliographie

1 – COURTNEY K.D., D.W. GAYLOR, M.D. HOGAN *et coll.*– Teratogenic evaluation of 2-4-5-T. *Science* **168,** 1970, (3933), 864-866.

2 — F. RAMADE — La pollution par les défoliants et ses conséquences écotoxicologiques. *Le courrier de la nature,* **47,** 1977, 28-32

3 — M.O. SOYER — Une modification de la technique de Karnovsky pour la préservation optimale des structures nucléaires chez les Dinoflagellés. *Biol. Cell.,* **30** (3), 1977, 297-300.

4 — L. DRAGNES, K. HELGELAND & J. JONSEN — Effects of the herbicide 2-4-5-T on growth and morphology of L. 929 cells. *Acta pharmacol. et toxicol.,* **36,** 1975, 97-102.

5 — BARY B., N. SILBERSTEIN & A.B. HOOPER — The effect of the herbicide 2-4-5-trichlorophenoxyacetic acid 2-4-5-T on the growth and metabolism of *Tetrahymena pyriformis. J. Cell. Physiol,* **85,** 1975, 331-338.

Eutrophication in a brackish delta lake

by

Y. HALIM and S.K. GUERGUESS
Department of Oceanography, Faculty of Science and Institute of Oceanography and Fisheries Alexandria (Egypt)

Abstract

Lake Menzalah, an extensive but shallow coastal lake located east of the Damietta Nile branch, derives its waters from agricultural drainage which ultimately outflows to the Mediterranean through four lake-sea connections. Its approximate flushing time is three months. About 110 x 10^6 cu.m. of treated and diluted sewage water are discharged monthly into its S E basin. Nearly anoxic and azoic conditions prevail around the outfall, but rapid recovery follows the heavy development of plant life within a few kilometres : submerged macrophytes (Potamogeton, Ceratophyllum) with a dense growth of epiphytic diatoms, and phytoplankton (diatoms and green algae). The Do rises to near saturation but the Euglena/phytoplankton index is high, 1 : 25, compared to that of the remote lake basins, 1 : 300. Animal life is abundant in the recovery zone, characterized by herbivores, particle and detrital feeders : the rotifer *Brachyonus Calycyflorus,* mysis of Palaemonetes sp, the hydrophyte epizoans *Vorticella* sp and *Gammarus* sp. The S E lake basin is outstandingly productive in Tilapia fish, but infectious diseases appear to be a hazard to humans. The ecosystem is outlined.

*
* *

Lake Menzalah is the widest of the four Nile delta lakes which constitute large transition basins between inland waters and the coastal sea belt.

L. Menzalah occupies a wide but shallow depression in between the east Nile branch and the Suez canal. Its waters derive mostly from agricultural drainage through a number of drainage canals discharging about 6 billion cu.m. per year into its southern part. Drainage water is ultimately released to the sea through four lake-sea connections. Its residence time is approximately one to two months. Limited mixing with sea-water is detected near the connections, mainly in winter. From spring to early autumn, conditions in the lake are nearly stable and drainage water dominates.

The predominance of drainage water in the last years is gradually creating a new ecological situation. The slow accumulation of agricultural chemicals, such as pesticides and herbicides is likely to affect the biota of the lake. Lake Menzalah being a productive lake intensively fished by a large population of fishermen, the consequences of its pollution and eutrophication are of concern not only to the ecologist, but also to the fishery resources and public health authorities.

The present work is concerned with eutrophication in the southeastern basin of the lake. About 110 x 106 cu.m of treated and diluted sewage water are discharged per month into the lake through Bahr-el-Bakar Canal. On reaching the lake, the effluent's waters are already free from any coarse sewage material, mineralization is advanced and, furthermore, they are largely diluted with agricultural drainage water. That they are still organically polluted is indicated not only by their foul smell, their black colour and their high turbidity, but also and mainly by their chemical properties.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 435-438, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Several parameters have been measured : chloride, phosphate, dissolved oxygen, pH, the B.O.D., the Secchi disc turbidity, the total phytoplankton and zooplankton and their composition. The observations were carried out over a year and a half at several positions : at the outlet of the effluent, at the outlet of another drainage Canal and within the lake (Fig. 1).

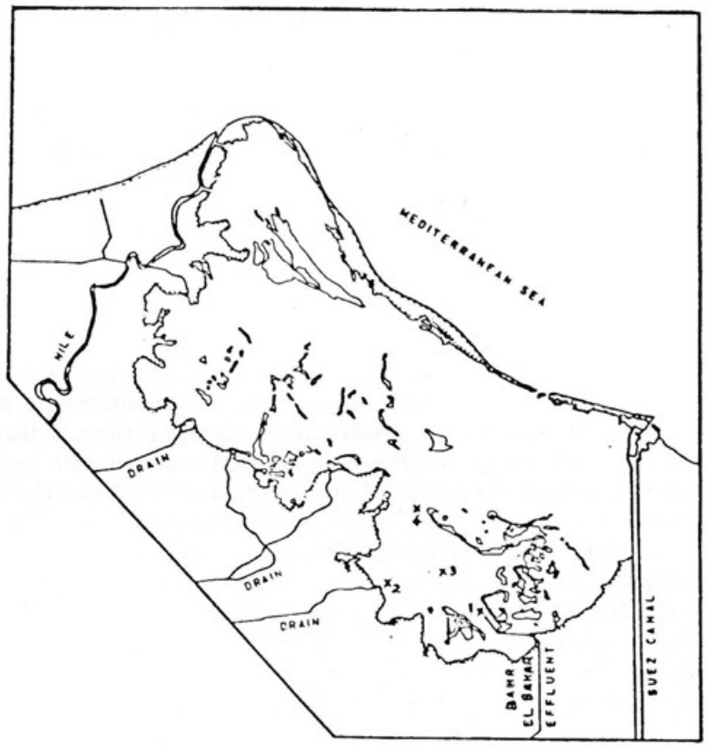


Fig. 1. Lake Menzalah
Stations 1 to 4.

The chloride content of the effluent's waters provides a rough estimate of their percentage composition. Chlorosity at the outlet is at all times of the year consistantly lower than for other drainage canals flowing into the same basin. The year's mean chlorosity of Hadous Canal (St. 2), is 0.70 gm/l, ranging between 0.52 and 1.3, while for the effluent the mean is 35 % lower, namely, 0.45, and the range is also lower. This reduction in chlorosity is undoubtedly due to dilution with sewage water, contributing about one-third, the remaining two-thirds being contributed by field drainage and seepage (Fig. 2).

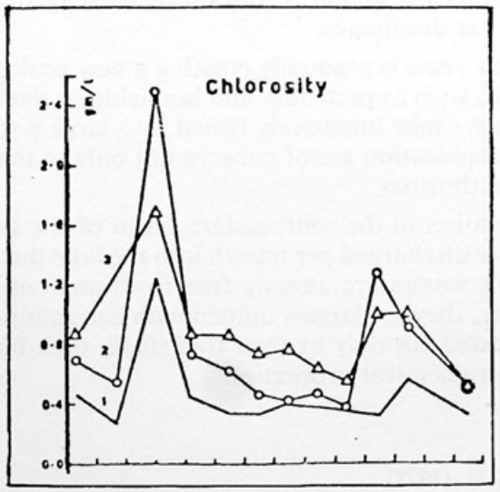


Fig. 2.
Fig. 2 to 4: Chlorosity, Phosphate and dissolved oxygen from November 1971 to December 1972.

Dissolved phosphate at the outlet is always abnormally higher than that of both the lake water and the drainage canals. The annual mean for lake water is 1.8 µ.g.at./L and for drainage water, 2.5. At the outlet, dissolved phosphate ranged from II to 61 µ.g.at./L, the annual avegare reaching 15 µg.at/L. According to Ohle (1955), treated sewage usually contains about 2 to 4 mg. P/L, equivalent to 60 to 120 µ.g.at/L. Values of this order have been observed here but only once in October (Fig. 3). On an average, phosphate at the outlet is about 20 to 30% that of treated sewage, thus roughly confirming the approximation obtained from chlorosity values. Although no data are available for other nutrient salts, it is obvious that true eutrophic conditions are created at the outlet.

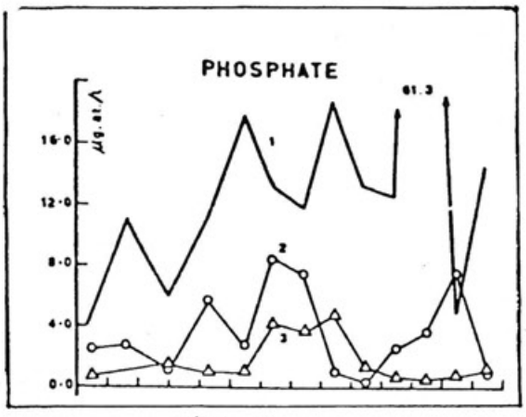


Fig. 3

Dissolved oxygen at the outlet is always extremely low and often nil. During the stagnation period from March through June, nearly anoxic conditions were observed. The year's mean DO at St. I is 0.25 ml., while for a normal drain (St. 2) it is 12 times as much, namely, 3 ml and 20 times, namely 5 ml (Fig. 4) for lake water. The outflow of such oxygen-deficient waters is likely to exert a high and continuous BOD stream on lake water, and particularly, on basin V (Genka basin) which is directly affected. To obtain an estimate of the oxygen demand, samples from the outlet were incubated after 50% dilution with lake water and the oxygen loss measured every 24 hours for 5 days. The rate of oxygen consumption was higher than expected and complete deoxygenation did not require more than 2 to 3 days, rarely 5. PHELPS (1944) gives a 5 days BOD of 6.4 ppm for river water to which plankton and a mixed culture of bacteria were added. Although our measurements do not satisfy the requirements of the BOD test since all the initial oxygen was consumed, they indicate a higher demand than given by PHELPS; the 3 day consumption ranged from 6.3 to 12.9 ppm, while for lake water it amounted only to 1.5 ppm.

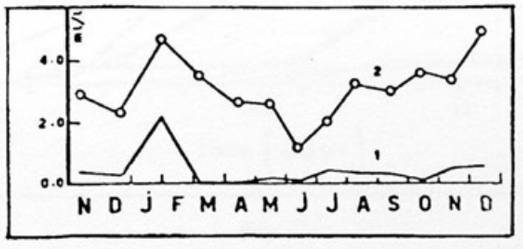


Fig. 4

All ecological conditions in the SE basin of the lake, within a radius of 10 km are deeply affected by the outflow. At first sight, and in the present stage of the evolution of the lake, the effects would appear to be more beneficial than harmful. Productivity at all levels is greatly enhanced. The food webb, the type of flora and fauna and their interrelations are characteristic of highly fertile waters. The amount of fish production is the highest for lake Menzalah.

The introduction of large amounts of nutritive salts produces an enormous development of plant life, both macrophytes and phytoplankton. The rooted macrophytes, *Potamogeton pectinatus* and *Ceratophyllum demessum,* grown in dense masses especially in the peripheral shallows zones. Their leaves provide a suitable attachment surface for epiphytic diatoms and filamentous algae. Thick phytoplankton blooms are continuous, with sudden peaks rising to 10 to 35 million cells per litre. The minimal values are never below 1-2 millions. Euglenid indicator species of waters rich in decaying organic matter are abundant, namely *Phacus tortus, P. triqueter, P. pleuronectes, Euglena oxyuris, E. acus.* Diatoms and green algae are the dominant phytoplanktons. It is of importance to note the absence of unhealthy blooms of blue-green algae, such as occur in the polluted lake Maryut.

As a result of active photosynthesis, rapid recovery takes place within about a kilometer from the outlet. The pH rises from 7 - 7.8 at the inlet to 8 - 8.9 at St. 3. The oxygen demand is not only satisfied but the relative saturation rises 60 to 100%.

The high plant production and the suitable oxygen conditions allow an abundant animal life to develop. The zooplankton organisms are counted by hundreds of thousands per cu.m. They are mostly Cladocerons, Rotifers and Copepods such as *Moina dubia, Diaphanosoma, Alona, Brachionus calyriflorus, B. quadridentata and Acanthocyclops americanus,* all of them phytoplankton grazers. The macrophytes provide a suitable habitat for a variety of attached epizoans such as the Protozoan *Vorticella microstoma,* the amphipod *Gammarus,* the gastropod *Theodoxus nigricans.* As a consequence of the abundance of plant and animal life and of much detrital material, the fish production in this basin is outstandingly high as compared to the production from all other basins of the lake. *Tipalia* spp. are dominant.

The effects of organic pollution on the lake however, are harmful, even if the effluent is greatly diluted. Two aspects need to be considered : eutrophication and proper pollution.

The consequences of eutrophication are harmful on the long run. Eutrophication leads to an abnormally high and continuous production of living and dead organic matter. This material, either dissolved, suspended or accumulating on the bottom, creates an increasing oxygen demand. In the early stages of the process, photosynthetic oxygen exceeds this demand, but with the increasing accumulation of organic matter in the basin, acceleration of the process is likely to occur and anaerobic conditions be established. The bottom organic matter content in this basin is already alarmingly high, namely, 7% as compared with 2-3% in the remaining lake basins (EL-WAKEEL and WAHBY, 1970). Steady conditions, however, appear to be maintained as a result of continuous dilution of the basin waters by agricultural drainage water. The process of eutrophication is controlled by the relatively high flushing rate.

A more direct effect of pollution is the possibility of the spread of vectorial diseases through fish consumption. The fish caught from this basin are recognizable on the market by their unmistakable smell and by the abundance of gill and internal parasites, some of which are transmittable to humans.

Short - and long-term effects of some pollutants on benthic Copepods of genus *Tisbe* (Copepoda, Harpacticoida)

by

Luisella DALLA VENEZIA

Institute of Marine Biology of National Research Council, Venice (Italy)

We report here experiments on the effects of some of the most common pollutants on individuals or populations of the genus *Tisbe*. Copepods of the genus *Tisbe* were chosen for two reasons : their short life cycle; they are easily cultured in the laboratory. Moreover these copepods live in coastal waters world-wide and are at one of the lowest levels in the food chain.

The experiments may be grouped under four headings :

a. "direct" effects of hydrocarbons on *Tisbe bulbisetosa*

b. "indirect" effects of hydrocarbons on *T. bulbisetosa*

c. "direct" effects of a domestic detergent (containing LAS = linear- alkyl- sulfonate) on three different species of *Tisbe*

d. "combined" effects of LAS and low salinities on *T. bulbisetosa.*

As for the "direct" effects of hydrocarbons, it would be convenient to explain briefly that the oil suspensions for the experiments have been prepared by stirring a mixture of oil, seawater and Corexit, the well-known oil emulsifier, for 5 hours; this mix was then analysed by gas-chromatography, to determine the actual hydrocardon concentration.

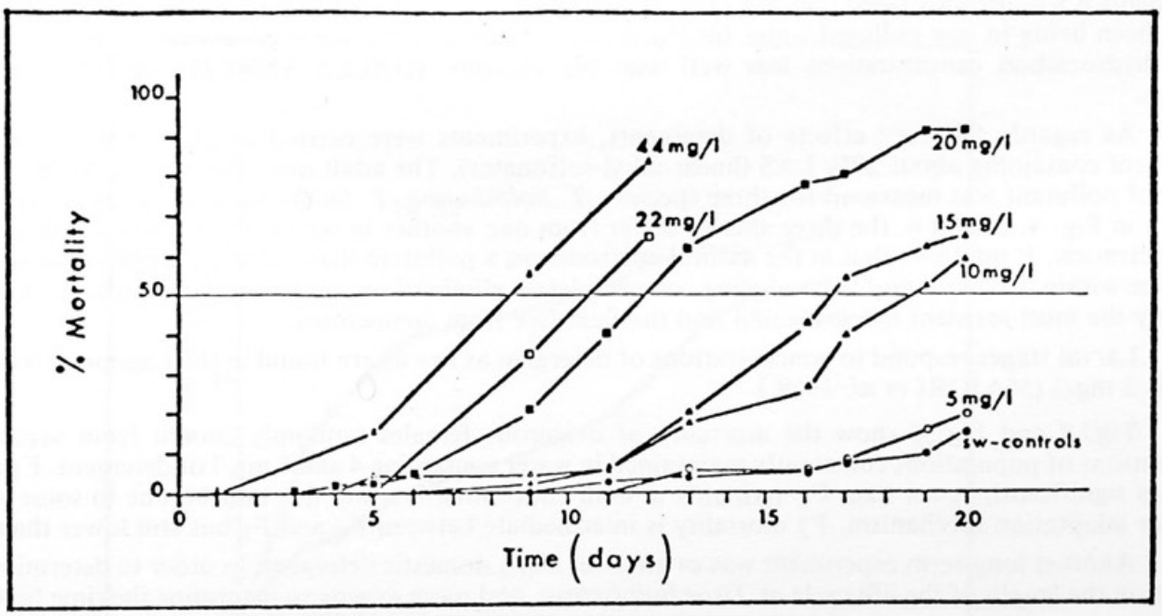


Fig. 1.

In the Fig 1 are represented the cumulative mortalities of ovigerous females of *Tisbe bulbisetosa* at different hydrocarbon concentrations. One can see that the curve for 5 mg/l is nearly superimposed on that of the controls. It indicates that 5 mg/l suspension does not cause any overt effect in the short-term experiments.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 439-443, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

A range of concentrations, lower than 5 mg/l, but still much higher than those determined in the natural environment, have been used in the long-term experiments. Ovigerous females were randomly chosen from populations reared in seawater dosed with the mix, for two or three generations (corresponding to 30 and 50 days).

Treatment	Experiment I 30 days	Experiment II 50 days		
	No. eggs	No. eggs	No. nauplii	% hatching
Oil 4.5 mg/l	48.26	59.75	29.21	48
Oil 0.45 mg/l	50.08	-	-	-
Cx 0.02 ml/l	49.20	57.55	-	-
sw controls	49.36	63.80	28.30	44

The table summarizes the results of counts of eggs and nauplii from three different treatments, plus controls. No significant difference, with respect to number of eggs or nauplii or percent hatching, was observed either between different treatment levels or between treatments and controls.

As for the "indirect" effects of hydrocarbons, populations of *Tisbe bulbisetosa* have been treated for eight generations in seawater dosed with the mix at hydrocarbon concentration of about 4 mg/l. Ovigerous females randomly chosen both from the treated and the control population, were placed in clean seawater at different salinity levels : Fig. 2 and Fig. 3 show that treated individuals have a significantly lower resistance to low salinity levels than do control animals. Moreover in other experiments it was demonstrated that individuals, both males and females, belonging to populations which have been living in low polluted water for the previous four months (eight generations), also tolerated high hydrocarbon concentrations less well than the controls. (DALLA VENEZIA & FOSSATO, *in press).*

As regards "direct" effects of detergents, experiments were carried out by using a domestic detergent containing about 20% LAS (linear-alkyl-sulfonates). The adult mortality at 2, 4, 8, 16 and 32 mg/l of pollutant was measured for three species : *T. holothuriae, T. bulbisetosa* and *T. clodiensis.* As shown in Fig. 4, 5, and 6, the three species differ from one another in sensitivity to the same detergent concentration. It might be that in the natural environment a pollutant may cause a change in the species balance within a community, by reducing, or completely eliminating, the less resistant species. Consequently the most resistant species would find the field free from competitors.

Larval stages respond to concentrations of detergent as low as are found in the Lagoon of Venice, that is 2 mg/l (MAJORI *et al.* 1969.)

Fig. 7 and Fig. 8 show the mortality of ovigerous females randomly chosen from successive generations of populations constlantly maintained in water containing 4 and 8 mg/l of detergent. F_1 mortality is significantly lower than F_0 mortality at both concentrations, and this may be due to some selection or adaptation mechanism. F_2 mortality is intermediate between F_0 and F_1 but still lower than F_0.

Another long-term experiment was carried out using domestic detergent, in order to determine the effect on the length of the life cycle of *Tisbe bulbisetosa,* and more exactly to determine the time between the spawning of one generation and the spawning of the next. It was calculated that this time, "minimum generation interval", for the females living at 4 mg/l, has an average value of 22.1 days, while for the controls it is only 18.6 days.

Finally, as regards "combined" effects of detergent and salinity, the effect of four concentrations of pure LAS at four salinities was studied. From the results one can observe that the lower the salinity, the more toxic is any one concentration of LAS. Moreover the combined effect is not purely additive, but seems to be the result of a complex synergism. It seems probable that in certain types of environments, such as lagoons or estuaries, LAS pollution at a particular level would be more deleterious for copepod populations, than in the open sea (DALLA VENEZIA, *in preparation).*

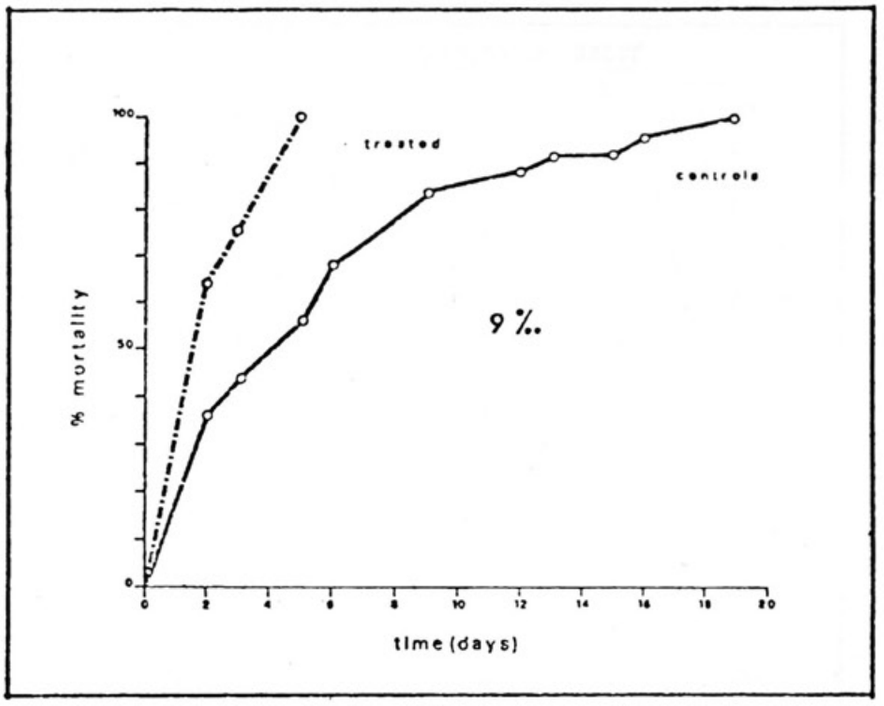

100
50
0
% mortality
treated
controls
9 %.
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
time (days)

Fig. 2.

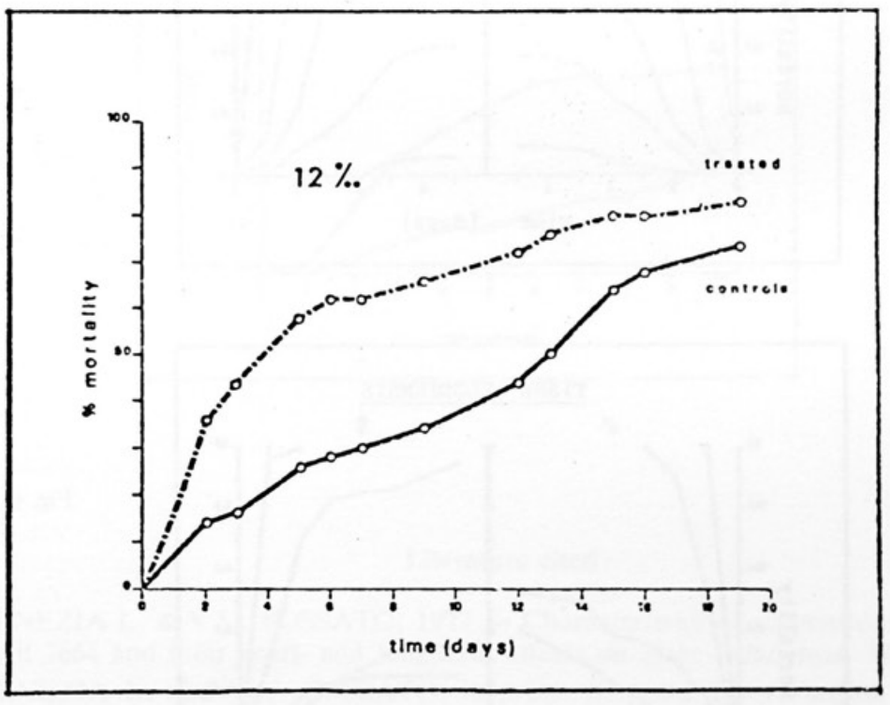

100
50
0
% mortality
12 %.
treated
controls
time (days)

Fig. 3.

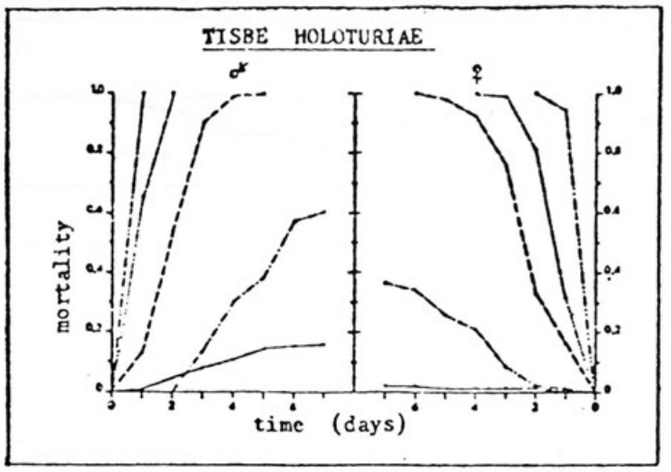


Fig. 4.

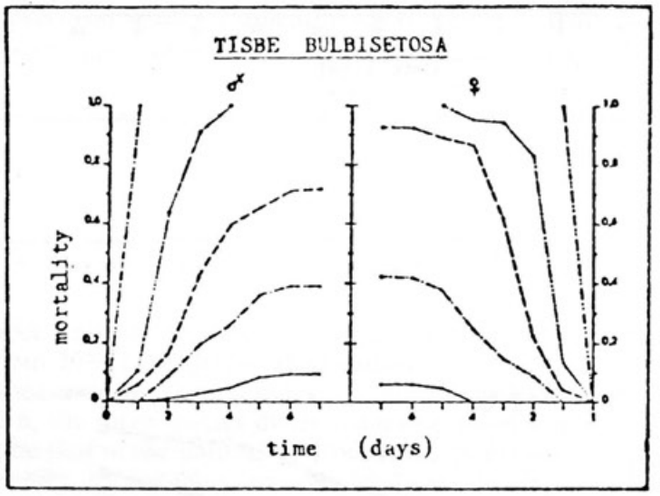


Fig. 5.

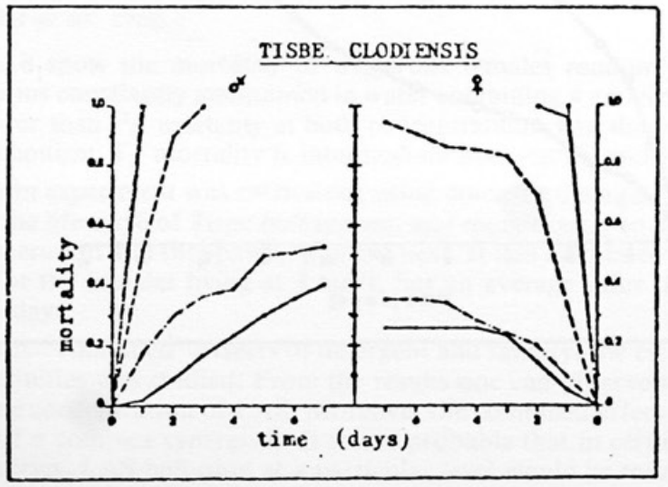


Fig. 6.

From FAVA & DALLA VENEZIA (1976)

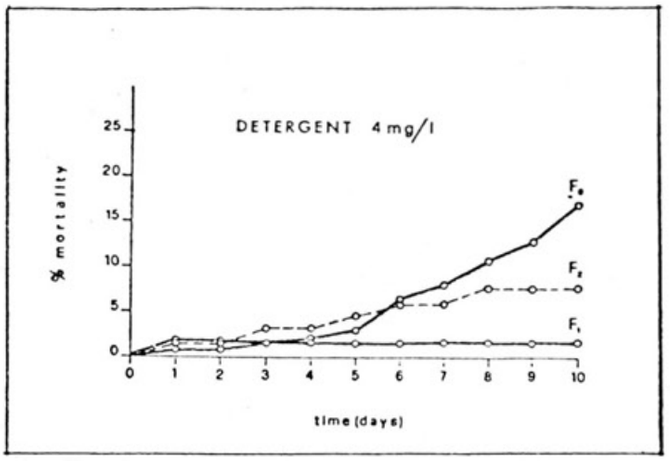
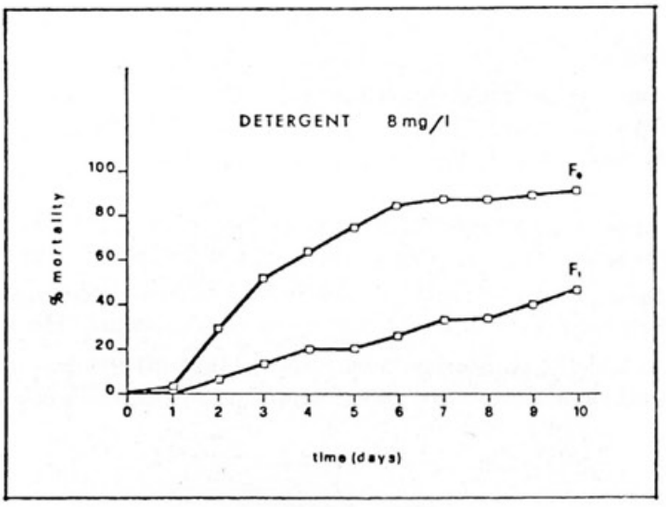


Fig. 7.

Fig. 8.



Literature cited

DALLA VENEZIA L. & V.U. FOSSATO, 1977 — Characteristics of suspensions of Kuwait oil and Corexit 7664 and their short- and long-term effects on *Tisbe bulbisetosa*. *Mar. Biol.* **42,** 233-237.

DALLA VENEZIA L. and V.U. FOSSATO, in press. Risposta alle variazioni di salinità di *Tisbe bulbisetosa,* dopo esposizione ad inquinamento da petrolio. *Atti IX Congresso S.I.B.M.* (Ischia, May 1977).

FAVA G. and L. DALLA VENEZIA, 1976 — Effetti di un detersivo commerciale in Copepodi del genere *Tisbe*. *Atti Istituto Veneto Sci.* **134,** 221-237.

MAJORI L., RAUSSA G., MORELLI M.L., DIANA L. and V. GASPARINI, 1969 — Studio della Laguna Veneta e della zona di mare ad essa prspiciente. *L'Igiene moderna,* **62,** 1-35.

On the effects of DDT on enzyme activities in *Mugil cephalus* L.

by

M. TUDOR* and J.V. BANNISTER **

* *Institute of Oceanography and Fisheries, Split (Yugoslavia)*
** *Department of Physiology and Biochemistry, University of Malta, Msida (Malta)*

Introduction

Some *in vitro* and *in vivo* observations on the DDT effects on activities of enzymes from muscles and liver of *Mugil cephalus* L. were carried out. The summarized results of these observations are given.

The data were collected in Malta***.

Material and methods

Young individuals of *Mugil cephalus* L. from Malta waters were used.

The observations on DDT effects on the following six enzymes from the liver were carried out : *lactate dehydrogenase,* succinate dehydrogenase fumarase, malate dehydrogenase, B-hydroxybutirate dehydrogenase and *cytochrom oxidase.* The DDT effects ont the first four enzymes from white and red muscles were also studied.

For the *in vitro* observations the concentrations of 1 and 5 ppm were used. In the *in vivo* experiment fish were exposed to 0.5 and 1.0 ppb concentrations of DDT for seven days.

For tissue homogenates five individuals were used. 10% homogenates were prepared in a phosphate buffer of 7.4 pH. Supernatants were obtained at 10,000 rpm during 30 minutes.

Analyses were carried out through a series of substrate concentrations by a spectrophotometer. Then the maximum velocity *(Vmax)* of enzyme activities was determined. Enzyme activities were expressed as mU/mg protein

Results

In vitro observations

The data on the DDT effects on enzyme activities are shown in Table I. It can be seen that *in vitro* DDT had a statistically significant ($P < 0.05$) stimulating effect on lactate dehydrogenase from liver and fumarase from red muscles and liver. Such an inhibiting effect was recorded on fumarase from white muscles and β-hydroxybutirate dehydrogenase from liver (1 ppm) (only the liver was studied).

The white muscle lactate dehydrogenase showed an *in vitro* tendency ($P < 0.1$) to reduced activity. The other DDT *in vitro* effects were not statistically significant.

***The observations were made during the fellowship of the first authour within the Pilot Project "On the effects of pollutants on marine organisms and their population" of the FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution of the Mediterranean.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 445-447, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

In vivo experiment

The DDT effects *in vivo* were quite different. A statistically significant ($P<0.05$) inhibiting effect was found in the activity of lactate dehydrogenase from white and red muscles, succinate dehydrogenase and fumarase from all the tissues, and β- hydroxybutirate dehydrogenase from the liver.

The cytochrome oxidase activity was extremely reduced and the V Max could not be calculated by a series of cytochrome c concentrations.

White muscle		**DDT *in vitro***		**DDT *in vivo***	
	Control	1 ppm	5 ppm	0.5 ppb	1.0 ppb
LDH	27730 ± 3750	17290 ± 2650	26330 ± 940	8360 ± 1340*	7030 ± 600*
SDH	56.6 ± 6.6	46.3 ± 7.0	68.4 ± 23.3	7.2 ± 0.8*	6.4 ± 0.2*
FUM	169 ± 7	70 ± 2*	115 ± 5*	118 ± 3*	101 ± 3*
MDH	7900 ± 730	8750 ± 3130	10160 ± 1390	7780 ± 740	14160 ± 3170
Red muscle					
LDH	9880 ± 1690	11470 ± 3850	11480 ± 770	6400 ± 960*	5670 ± 1840*
SDH	6.4 ± 1.3	6.7 ± 1.6	6.7 ± 0.2	1.4 ± 0.7*	4.8 ± 0.5
FUM	796 ± 19	864 ± 21	876 ± 20*	319 ± 13*	257 ± 7*
MDH	23840 ± 1750	21970 ± 2380	24580 ± 2120	28650 ± 1850	26550 ± 2490
Liver					
LDH	52.5 ± 4.4	208.3 ± 27.5*	609.9 ± 40.5*	81.7 ± 20.8	99.8 ± 13.3*
SDH	33.3 ± 8.9	28.7 ± 2.5	21.0 ± 2.3	7.9 ± 0.5*	3.9 ± 0.3*
FUM	245 ± 7	306 ± 8*	339 ± 3*	109 ± 2*	166 ± 7*
MDH	15460 ± 3530	17320 ± 2860	15510 ± 2000	15160 ± 1080	13250 ± 1700
B-HBDH	82.8 ± 6.5	43.0 ± 4.2*	200.0 ± 12.3*	18.6 ± 0.5*	16.9 ± 1.6*
CYT OX	12.8 ± 2.2	17.5 ± 3.5	20.8 ± 3.3	–	–

Table 1. The *in vitro* and *in vivo* DDT effects on activities of enzymes from white and red muscles, and from liver in young *Mugil cephalus*-L. (Data on the maximum velocity are expressed as mU/mg protein with standard errors. Statistically signifiant effects at $P<0.05$ are marked by an asterisk).

A statistically significant influence under the DDT *in vivo* was recorded in the liver lactate dehydrogenase (1 ppm).

No statistically significant change was detected in the malate dehydrogenase.

It follows, therefore, that DDT has strong effects on the respiratory chain and citric acid cycle. Both of these processes were slowed. In addition, a decrease in the activity of β-hydroxybutyrate dehydrogenase in the liver could indicate a reduced catabolism of fatty acids and glycolysis.

On the other hand a somewhat intensified activity of lactate dehydrogenase in the liver probably shows an increased glycogenolysis.

Conclusions

A difference was found between the *in vitro* and *in vivo* DDT effects on the enzyme activities analysed.

Slowing DDT *in vivo* effects on the respiratory chain and citric acid cycle, as well as catabolism of fatty acids and glycolysis were recorded.

Distribution des spores viables de champignons de la zone littorale de la mer Rouge, affectée par les eaux usées ménagères et industrielles

par

Mukadder Mujdaba APAS

Institut Roumain de Recherches Marines, Constantza, R.S. de Roumanie

Summary

Results on spreading of viable spors of fungs along the Romanian Sea shore, throughout 1975-1977, are here presented. Analized samples originated from 12 points situated just in the zone undergone to the waste waters discharge, as well as, from a point 5 Miles far from the shores. The total number of spores/litre was always much bigger in shalow waters than in neritical area. The increasing of temperature in summer is related to best developing of the studied fungs. During 1975-1977 where isolated a great number of species belong to filamentous fungs and yeasts, too.

* *
*

Les champignons se trouvant dans les habitats marins qui offrent un milieu riche en nutrients organiques, manifestent une croissance même luxuriante. Selon BRIGE (1970) et COOKE (1961) leur croissance dépend du type, de la qualité et de la quantité de nutrients qui entrent dans la structure des composés qui se trouvent dans le milieu marin. LILLY & BARNETT (1951) constataient que, bien que les organismes fungales soient connus en majorité comme aérobes ou microaérophiles, on a pourtant isolé, dans un milieu riche en substances organiques où l'oxygène est réduit à des quantités presque immesurables, un nombe considérable de champignons. Donc la quantié d'oxygène n'empêche pas la reproduction et la sporulation de la flore fungale. JOHNSON & SPARROW (1961) montraient qu'une bonne partie des espèces qui se trouvent dans les zones marines polluées sont aptes à produire toute une série de substances toxiques et antibiotiques dont les effets sur la biologie des eaux impurifiées ne sont pas encore mis à jour. Les tests physiologiques en laboratoire sur des échantillons isolés très communs à la saprobie étudiée aussi par JOHNSON & SPARROW (1961) indiquaient la possibilité d'utiliser dans leur nutrition les pentozes, hexozes, disaccharides et composés organiques et inorganques de l'azote, qui constitue le stade terminal de décomposition des substances polluantes.

Nos recherches ont permis de constater que, dans les zones affectées par les eaux usées, la densité des populations fungales est beaucoup plus accrue par rapport aux zones de haute mer. Les données obtenues par MEYERS (1967) viennent appuyer les nôtres.

Matériel et méthodes

Nos résultats furent obtenus après avoir collecté des échantillons mensuels d'eau fraîche - 500 ml de chacune des 12 stations situées dans la partie sud du littoral roumain de la mer Noire. On a prélevé les

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 449-452, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

échantillons à la surface de l'eau à une profondeur de 5m. La station-témoin choisie était située au centre de la zone étudiée, à 5 Mm distance de la côte. Ensuite, en laboratoire, on a filtré ces échantillons à l'aide de filtres de membrane à une porosité de 0,45 μ diamètre. On a effectué la numération des spores germinés à la longue, à partir du troisième jour depuis le filtrage (GAERTNER, 1978).

Afin d'effectuer des déterminations qualitatives, on a fait des ensemencements à partir des filtres sur des plaques à milieu.

Les milieux utilisés étaient Sabouraud-dextrose-agar, Littman-oxygall-agar et yeast-malzextract-agar. Dans les milieux de culture, on a préalablement ajouté des antibiotiques afin d'éviter la contamination avec des bactéries et des actinomycètes.

Résultats obtenus

Durant les trois années d'études on a isolé un grand nombre de taxons qui comprennent des moisissures, des levures et d'autres champignons filamentaux saprophytes ou facultativement parasites.

Le tableau I présente la fréquence des taxons isolés.

Tableau 1.
Densités moyennes annuelles de distribution des taxons durant les trois années

Genre	1975	1976	1977
Penicillium	48	1054	1212
Cladosporium	45	1952	888
Rhodotorula	48	805	759
Geotrichum	21	162	159
Fusarium	4	87	158
Candida	37	147	128
Epicoccum	6	36	118
Trichoderma	7	41	97
Alternaria	4	121	94
Mucor	46	30	50
Aspergillus	o	o	2
Taxons non identifiés	138	124	62

En poursuivant la concentration des spores viables dans la période étudiée, on a constaté que les valeurs se maintenaient élevées dans toute la zone littorale, sauf la station-témoin (Tableau 2).

Les densités plus élevées se sont maintenues presque en permanence dans les points voisins des déversements d'eaux usées et des ports. Par mois, les densités ont grandi au fur et à mesure que les masses d'eau se réchauffent (Fig. 1, A, B, C). La dispersion généralement uniforme sur le profil entier pendant tous les mois et le maintien des productions sporales à des valeurs élevées peuvent être dues, en bonne partie, aux grandes quantités de substance organique uniformément distribuée, ce qui a facilité la sporulation des champignons.

Dans les périodes d'automne - respectivement au mois d'octobre - on a observé une production de spores supérieure aux autres mois, bien que les masse d'eau aient indiqué des températures diminuées

(Fig. 1, A, B, C). On peut expliquer cette situation d'une part par la superposition de deux cycles biologiques, l'un de fin été et l'autre de début automne, qui ont rendu possible l'accumulation de spores et de fragments de mycélium, et d'un autre côté, l'enrichissement des eaux en substances biogènes organiques provenant de la mort des organismes planctoniques et des bactéries, auxquelles s'ajoutent les quantités de substance organique dues aux déversements d'eaux usées ménagères et industrielles qui forment ainsi une base trophique extrêmement favorable à la reproduction des champignons.

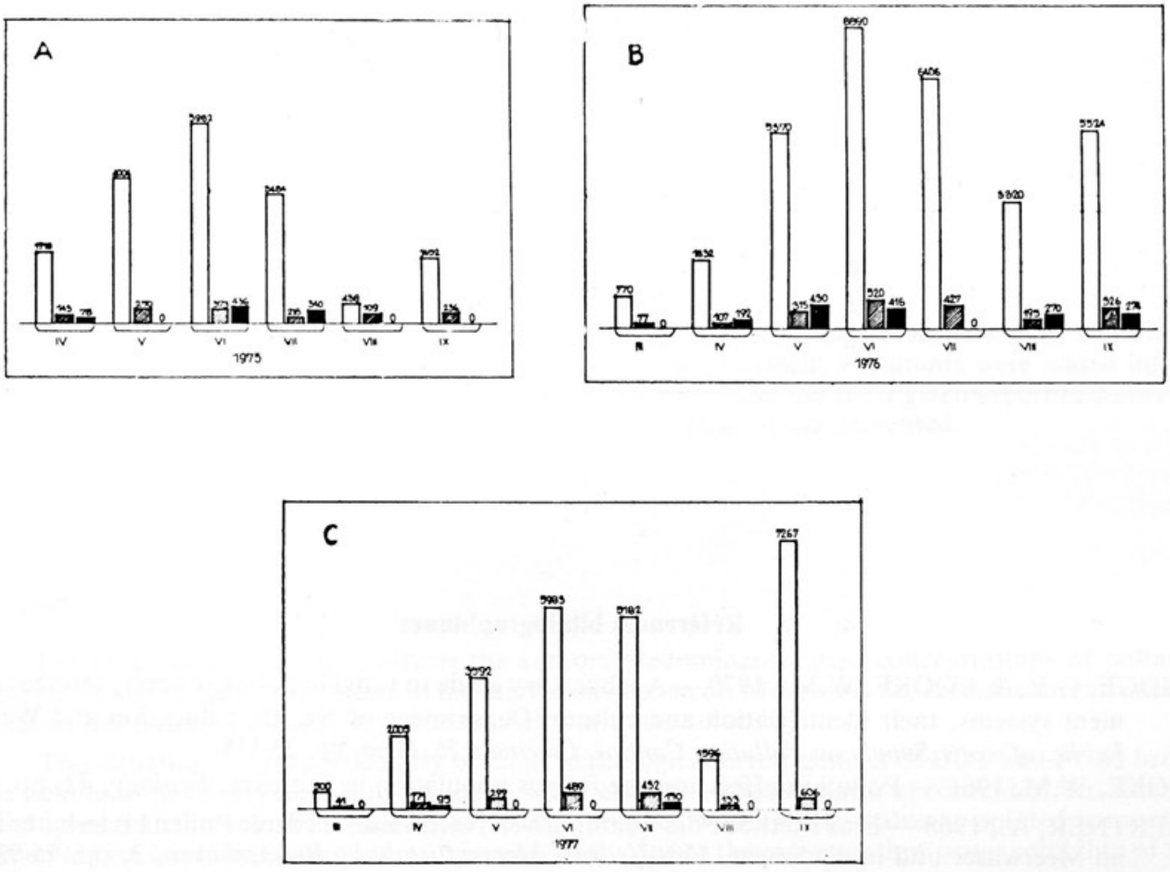


Fig. I. – Productions mensuelles et valeurs moyennes de celles-ci par rapport aux valeurs mensuelles obtenues à la station-témoin en haute mer : A (1975) ; B (1976) ; C (1977).

Légende : □ – nombre de spores/litre/mois
▨ – valeurs moyennes de spores/litre/mois
■ – nombre de spores/litre/mois à la station-témoin

Il faut remarquer qu'à la station-témoin, les densités avaient des valeurs très diminuées par rapport aux autres stations, le plus souvent les champignons n'y existant pas (Fig. 1, A, B, C). Cette situation de la station-témoin prouve la faible dispersion des spores vers les zones de haute mer, donc une faible impurification de celles-ci par la flore fungale.

Tableau 2

Variation de la production de spores par stations, exprimée en nombre de spores/litre durant la période étudiée

Année		1975	1976	1977
Station				
	1	1602	5286	2382
	2	-	-	3199
	3	2040	4914	3390
	4	-	-	2526
	5	1182	5424	2482
	6	2309	2920	1195
	7	1994	4082	1826
Station témoin	8	854	1356	245
	9	1700	2900	1678
	10	-	-	2712
	11	2962	3490	769
	12	2806	3170	1896

Références bibliographiques

BRIDGE, G.V. & COOKE, W.M., 1970 — A laboratory guide to fungi in polluted water, sewage treatement systems, their identification and culture. Department of Nealth, Education and Welfare. *Public. of water Supply on Pollution Control. Cincinati 26, Ohio,* pp. 23-114.

COOKE, W.M. 1961 — Pollution effects on the fungus population in a stream. *Ecology,* **42,** pp. 1-18.

GAERTNER, A., 1968 — Eine Methode des quantitativen Nachweises niederer Pollen köderbarer Pizle, im Meerwaser und im Sediment. *Veröff. Inst. Meeresforschung Bremerhaven,* **3,** pp. 75-92.

JOHNSON, T.N. & SPARROW, F.K., 1961 — Fungi in Oceans and estuaries, Cramer, Weinheim, pp. 1-36.

LILLY, Y.G. & BARNETT L.H., 1951 — Physiology of the Fungi. New York, Mc Graw-Hill.

MEYERS, S.P., DONALD, A. & FRANK, Y.R., 1967 — Mycological investigations of the Black Sea. *Bull. Mar. Sci.,* **17,** 3, pp. 576-596

Investigation of the fate of some Chlorinated Hydrocarbons in laboratory grown phytoplankton culture

by

M. PICER, N. PICER, F. KRSINIC** and V. SIPOS**
* *Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb-Rovinj (Yugoslavia)*
** *Biological Institute, Dubrovnik (Yugoslavia)*

Abstract

The investigation of the fate of DDT and its metabolites DDE and TDE as well as dieldrin and Aroclor 1254 in laboratory-grown phytoplankton culture is described. Pollutants were added into the system in two different states. The results obtained of their distribution for a given experimental system after the separation of particulate matter by means of ultrafiltration are presented.

*
* *

Introduction

For investigations of toxic effects the authors predominantly used concentrations of pollutants significantly higher than those found in the marine environment. Moreover, the former concentrations of pollutants are frequently much higher than their sea-water solubility.

This situation occurs particularly often in toxicological investigations of DDT and PCBs because these pollutants have very low solubility in sea-water and toxic effects appear at concentrations which are much higher than this solubility. In our previously published works we have already pointed out some experimental problems encountered in such investigations due to the extremely low water solubility of DDT and PCB_S and their high adsorption affinity towards solid phases (1, 2, 3).

Materials and methods

Experimental procedures for the preparation of laboratory-grown phytoplankton cultures, contamination of cultures with chlorinated hydrocarbons and determination of their distribution in the experimental cultures have been already described in our papers (3,4,5).

In the present work we have also used a new technique for the investigation of the contamination of phytoplankton cultures (indirect addition). By this technique the chlorinated hydrocarbons were first dispersed in sea-water and then added into a system as aliquots of polluted water.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 453-456, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

All the investigations were performed in triplicate samples. The samples were analysed after one day (point I) and then after six days of culture growing (point II). Under the same experimental conditions, but without a phytoplankton culture in experimental flasks, the distribution of chlorinated hydrocarbons between flask walls, Millipore filter, flask aluminium cap, and filtrate was also investigated. vestigated.

Results and discussion

The ranges obtained for the investigated pollutants recovered from the experimental system, expressed in percentages of amounts added into system, are presented in Table 1. In the same table are also given the results of the distribution of the pollutants within the system, expressed percentages of the total recovery from the system. The ranges presented show that the distribution of the pollutants under investigation varies considerably especially for Millipore filter and Erlenmeyer flask walls.

Table 1.

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

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

The variability of the results is given in Fig. 1. It represents total yields of DDT recovered from experimental systems, DDT adsorbed on a Millipore filter, and on Erlenmeyer flask walls as the percentages of amounts added into systems (total recovery) and as the percentages of total recovered yields. There are no significant differences in distribution of DDT within the experimental system in respect of the phytoplankton growth period (1 day vs. 6 days.)There is even no significant difference in the distribution of DDT between systems with or without a phytoplankton culture.

The explanation for such a great variability of results is that the DDT in our experiments existed not as a sea-water solution but as a kind of colloid aggregate. It is obvious that the fate of DDT and other investigated low-soluble organic pollutants in the systems of laboratory-grower phytoplankton and other similar laboratory systems, is very complex and unpredictible.

It is apparent that, during the experiments on the influence of such low-soluble pollutants on

water organisms, it is of the utmost importance to measure concentrations of pollutants in water as frequently as possible under experimental conditions. It must be stressed that, frequently, toxicological experiments with so-called constant concentration level of pollutants are also unrealistic if pollutants belong to the group of organic compounds characterized by low water solubility.

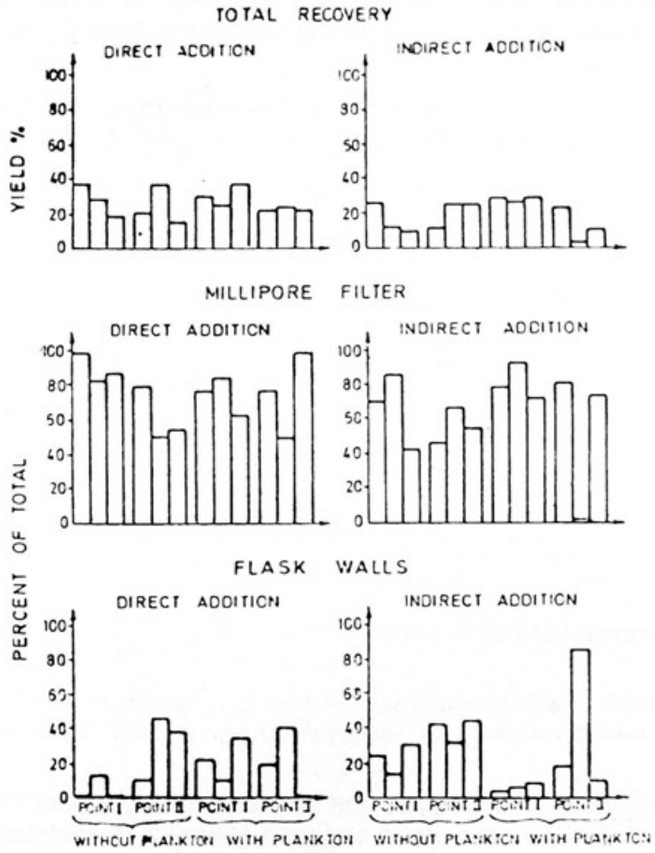


Fig. 1. Some results of total yields and distribution of DDT recovered within the experimental system.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to the Self-management Community of Interest for Scientific Research of S.R. Croatia for financial support.

This work has been carried out as a part of the joint FAO (GFCM)/UNEP Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean in the framework of the UNEP Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programmes.

References

(1) PICER (N.), PICER (M.) & STROHAL (P.), 1977 — The interaction of DDT with suspended particles in sea water. *Water, Air, and Soil Pollution*, **8**, pp. 429-440.

(2) PICER (M.), PICER (N.) & STROHAL (P.), 1977 — Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory sorption experiments. *Sci. Tot. Environ.* **8**, pp. 159-164.

(3) PICER (M.), PICER (N.), KRSINIC (F.) & SIPOS (V.), 1978 — Investigation on the distribution of DDT and Arochlor 1254 in laboratory grown marine phytoplankton. *Bull. Environ. Contam. Toxicol. (in press.)*

(4) PICER (M.) & AHEL (M.), 1978 – Separation of polychlorinated biphenyls from DDT and its analogues on a miniature silica gel column. *J. Chromatogr.* **150,** pp. 119-127.

(5) PICER (M.), PICER (N.) & AHEL (M.), 1978 — Chlorinated insecticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal waters of the middle and north Adriatic Sea, 1974-75. *Pestic. Monit. J. (in press).*

Le Danube comme agent d'eutrophisation de la mer Noire

par

O. SERBANESCU, I. PECHEANU, R. MIHNEA et E. CUINGIOGLU

Institut Roumain de Recherches Marines, Constantza (Roumanie)

Abstract

The paper presents the continous increasing of the organic and mineral content of the Danube waters. The possible influence of this content on the biological phenomena in the coastal marine waters is estimated.

*
* *

Il est bien connu que la mer Noire constitue une annexe de la Méditerranée avec laquelle elle a un important échange d'eaux par le détroit du Bosphore.

D'autre part, la mer Noire reçoit, chaque année, par l'intermédiaire des rivières et des fleuves un volume d'eau douce d'environ 400 km^3, la moitié revenant au Danube, c'est-à-dire approximativement 200 km^3.

Sur son trajet de 2857 km; le Danube traverse huit pays et collecte directement, ou par l'intermédiaire de 192 affluents, les déchets de l'activité humaine d'une zone où travaille une population de 450 millions d'habitants. Cela explique que ce fleuve international contienne une grande charge physico-chimique. Si nous y ajoutons également les composants qui résultent de l'érosion et du lavage des différents terrains qu'il traverse, nous arrivons à conclure que le Danube, dans sa zone inférieure, avant de se jeter dans la Mer, contient une grande richesse minérale et organique, qui influence la totalité des processus physiques, chimiques et biologiques de la zone marine d'influence.

Le littoral roumain de la mer Noire, long de 247 km seulement, est directement soumis à l'influence des eaux du Danube, à la suite des courants cyclonaux qui transportent les masse d'eau douce du Nord-Ouest de la mer jusqu'au sud du Cap Caliacra de la côte bulgare où l'influence du Danube se ressent encore.

La mer Noire représente un *"unicum hydrobiologicum"* caractérisé par l'existence de deux mers superposées, chacune ayant sa propre dynamique physico-chimique et biologique, avec un circuit de matière nutritive différent de celui de l'océan, avec des courants de surface qui facilitent non seulement la dispersion des substances, mais aussi leur concentration dans certaines zones, etc. Dans ces conditions l'apport massif d'origine terrigène des différentes substances polluantes ou nutritives, joue un rôle particulier dans le bilan général de la mer, surtout dans la zone de la plate-forme continentale.

Pour ces motifs, auxquels on peut en ajouter d'autres de même importance, notre étude a premièrement abordé le problème de la connaissance actuelle de la charge physico-chimique des eaux du Danube à l'embouchure.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 457-459, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Les données plus anciennes, publiées par les divers auteurs ne correspondent plus à présent, parce que le développement socio-économique des régions traversées par le Danube et l'apparition de certains travaux de grande dimension sur son trajet, ont changé, ces derniers temps, les conditions hydrologiques et hydro-biologiques du fleuve.

Nos recherches ont commencé au début de l'année 1974, le prélèvement des échantillons se faisant sur le bras Sulina, en huit points, huit fois par an, à des saisons différentes. L'estimation des quantités transportées par le Danube dans la mer a été faite par le rapport des moyennes multiannuelles, au volume moyen annuel du fleuve entier.

En comparant les valeurs que nous avons calculées avec celles publiées antérieurement par d'autres chercheurs, des différences quantitatives appréciables en résultent surtout en ce qui concerne les suspensions et le silicium.

Quantités moyennes de substance transportées par le Danube dans la mer Noire.

No. crt.	Substance	Quantité Tones/an
1.	Suspensions totales	37.912.000
2.	Cl	3.360.000
3.	P- PO_4^{-3}	21.850
4.	Si	405.700
5.	N - NO_3-	30.044
6.	N - NO_2-	4.078
7.	O_2 dissolu	1.795.000
8.	Substance organique (mg.O_2/l)	1.236.000
9.	Substance organique ($KMnO_4$)	4.886.000
10.	Détergents anionactifs	32.800
11.	Pb	3.400
12.	Hg	55
13.	As	1.766
14.	Cu	6.000
15.	Zn	41.200
16.	Fe dissolu	418.000
17.	Substances radioactives (Cs^{137}, CO^{60}, Sb^{125}, Ru^{106}, Tl^{206}, Bi^{214}, Ac^{228}, Pb^{214}, Ra^{226}, etc)	–

Les quantités plus réduites que nous avons trouvées s'expliquent premièrement par l'apparition et le fonctionnement des grands objectifs hydroénergétiques qui, en barrant le Danube, ont créé des lacs d'accumulation immenses, en imposant ainsi de nouvelles conditions hydrologiques, favorables à la décantation. Dans le même ordre, les aménagements et les régularisations du cours du fleuve, l'apparition des digues de protection et d'autres travaux à caractère hydrotechnique, ont apporté leur contribution dans ce même sens.

On constate aussi des différences notables dans le cas du phosphore. Les grands accroissements de phosphore dans les dernières années sont liés premièrement au volume de plus en plus grand d'engrais phosphatiques utilisés dans l'agriculture et qui enrichissent par différentes voies les eaux du Danube.

D'autre part, le développement socio-économique des centres urbains situés sur les rives du Danube, a mené à l'accroissement du volume d'eaux usées déversées, qui par leur riche contenu en phosphore, eutrophisent les eaux du fleuve.

En ce qui concerne les quantités déterminées de détergents et métaux lourds, les valeurs présentées ne peuvent pas être comparées avec des données antérieures parce que, de telles indications manquant totalement dans la littérature plus ancienne, on peut cependant supposer qu'elles sont plus importantes

que dans les années antérieures. Les sources d'enrichissement des eaux du Danube en ces substances sont multiples, mais les eaux usées ménagères et industrielles ont un rôle très important.

Dans l'ensemble, en considérant que les autres fleuves tributaires de la mer Noire, ont une charge qualitative et quantitative proche de celle du Danube, on obtient l'image d'un régime hydrologique marin fortement influencé par des substances d'origine terrigène.

Si l'on considère que les eaux marines côtières reçoivent encore par les déversements directs des eaux usées d'autres grandes quantités de substances minérales et organiques, qui à présent ne peuvent pas être estimées, le tableau général des sources d'eutrophisation devient encore plus complet.

En conclusion, on souligne que le Danube représente le plus important agent d'enrichissement des eaux de la plateforme continentale roumaine de la mer Noire en substances eutrophisantes et par cela influence entièrement le régime hydrobiologique de la zone.

Bibliographie

1. BONDAR C. — Modificari ale regimului hidrologic prinamnajarile hidrotechnice pe Dunarea inferiora. *Hidrotechnica,* **22** (1977), 4 pag. 87-89.
2. DRACASANU et coll. – Contributii la studiul fizice - chimic al apelor Danarii inferioare in sectorul romanesc. *Bul. Int. Cercet. Piscicole,* Nr. **4**, 1960.
3. MATEESCU C. & PAVEL D. – Lucrari hidroenergetice reprezentative in Republica Socialista Romania realizate in anit 1947-1972. *Hidrotehnica,* **vol 17**, Nr. 12, 1972, pag. 625-638.
4. PECHEANU I. *et coll.* — Le phosphore anorganique, le silicium et les suspensions totales transportées par le Danube dans la mer Noire dans la période 1974-1977. *Cercetari Marine,* Nr **10**, *(sub tipar).*
5. SERBANESCU O., CUINGIOGLU E. & BILAL I. — La dynamique des détergents anioniques dans les eaux du littoral roumain de la mer Noire. *Cercetari Marine,* Nr. **9**, 1976, pag. 277-283.
6. SERBANESCU O., & IORGULESCU A. — La radioactivité artificielle des sédiments transportés par le Danube dans la mer Noire. *Cercetari Marine,* Nr, **1**, 1971, pag. 21-25.

Fish Eggs dimensions and pollution

by

Anna YANNOPOULOS

Department of Zoology, University of Athens, (Greece)

Abstract

The most important systematic characters of fish eggs, their dimensions, depend on various parameters, some already known such as the period of the spawning season when egg deposition occurs, the age of the females, the temperature of the water and the different races of the same species.

The present study gives evidence that heavy pollution, in the form of high concentrations of nitrates, due to industrial and urban wastes, can affect the size of fish eggs reducing them to below normal.

It has not been defined if the presence of nitrates have a direct influence on the dimensions of fish eggs after their deposition or, what is more likely, an indirect one through the female ovaries.

*
* *

Introduction

Ichthyoplankton surveys were carried out in Saronikos Gulf and Elefsis Bay from December 1972 to December 1974. Sampling techniques have been given elsewhere (YANNOPOULOS *et al., 1973).*

Eggs of *Sardina pilchardus* were studied by means of a binocular microscope equipped with a micrometric eye-piece and their diameter measured with an accuracy of 0.01 mm.

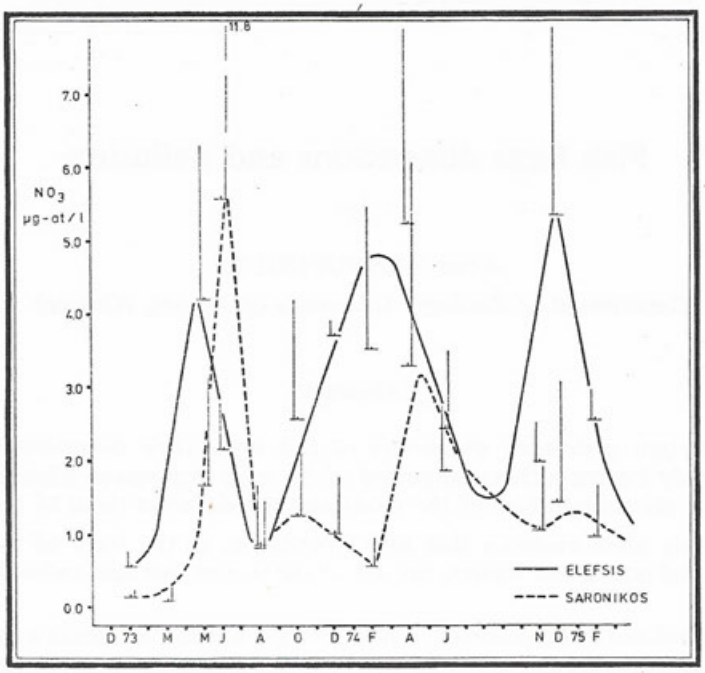
Results and Discussion

The diameter of *Sardina pilchardus* eggs ranged, during the aforementioned period, from 1.20 to 1.88 mm (YANNOPOULOS, in preparation), but their sizes were mainly between 1.32 to 1.84 mm and the smaller or bigger recordings were very rare something like 1 or 2 per thousand.

The diameter of the *Sardinella aurita* eggs, another clupeid species whose eggs are very similar to those of *Sardina pilchardus,* ranged from 1.02 to 1.56 mm (YANNOPOULOS, *in preparation).* Most of the egg diameters were between 1.02 to 1.48 mm and the bigger recordings did not exceed 2 or 3 per cent.

The classification of the dimensions of all the *Sardina pilchardus* eggs, obtained during the April 1974 survey, is shown in histogram 1. It can be observed that there were two distinct groups of eggs in the samples corresponding to different locations. The egg group collected in Saronikos Gulf, with diameters ranging from 1.36 to 1.76 were definitely normal eggs of the *Sardina pilchardus* species. The group obtained in Elefsis Bay, with egg diameters ranging from 1.12 to 1.36 mm can be attributed either to *Sardina pilchardus* or to *Sardinella aurita.* The latter species must be excluded, however, because *Sardinella aurita* is a summer breeding species and during April 1974 the water masses of Elefsis Bay were about 1 to 1.5°C colder than the water in the Saronikos proper. Therefore the group of eggs of smaller sizes must belong to the *Sardina pilchardus* species.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 461-463, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).



Histogram 1 — Classification of dimensions of all the *Sardina pilchardus* eggs obtained during a survey in April 1974.

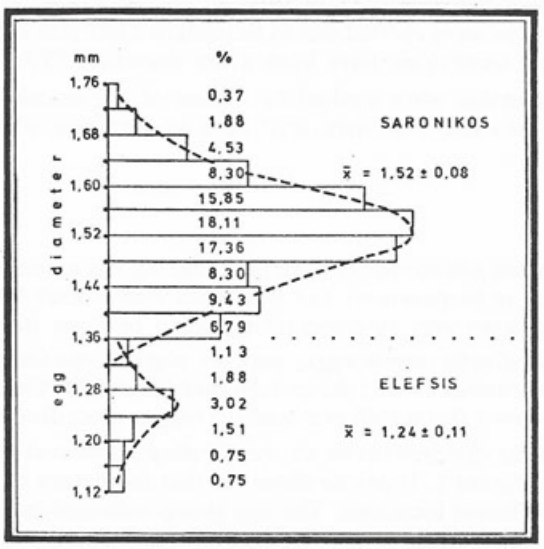


Fig. 1 Annual variations of the means values of NO_3 with positive SD in Saronikos Gulf and Elefsis Bay.

It should be mentioned that because of the negative relation between water temperature and egg size (smaller eggs are associated with warmer waters and bigger eggs with colder waters) one could expect that eggs from Elefsis Bay ought to have been even bigger than the ones in Saronikos Gulf (YANNOPOULOS, *in preparation).*

The fact that these smaller eggs of *Sardina pilchardus* were found in Elefsis Bay only, may lead us to the conclusion that some other parameters must have been involved influencing their sizes.

During the ichthyoplankton surveys the following parameters were measured simultaneously, namely : T, S, O_2, SiO_4, PO_4, NO_3, NO_2, NH_4, and Chl-a.

Studying the annual fluctuations of these parameters it was found that during April 1974 only nitrates (NO_3) presented unusual, concentrations for the marine ecosystem studied. Figure I shows the annual variations of the mean values of NO_3 with the positive SD in Saronikos Gulf and Elefsis Bay.

In samples obtained from Saronikos Gulf, no eggs were present during June 1973 and the same is true of samples from Elefsis Bay during December 1973. In addition, there were no differences in egg sizes found in samples from Saronikos Gulf, during April 1974; on the other hand few eggs of *Sardina pilchardus* were present during May 1973 and December 1974, and they were of normal dimensions even if they were associated with high concentration of NO_3.

The above-mentioned observation may lead us to the conclusion that if NO_3 can be considered as the factor that influencies the egg size, then there can be no direct influence of nitrates on them, but, what is mose likely, an indirect one through the female ovaries. If the latter is true, then it implies that during April 1974, schools of *Sardina pilchardus* were trapped in the polluted waters of Elefsis Bay, stayed there for a considerable time and the eggs that were deposited afterwards were of reduced dimensions.

Literature

YANNOPOULOS A., YANNOPOULOS C. & SOTERIADES-VLAHOS C., 1973 – On the occurrence of ichthyoplankton in the Saronikos Gulf. Aegean Sea. 1. Anchovy and Sardines in 1969-1970-1971. *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **37**, 2,177-187.

Influence de certaines eaux résiduelles à teneur en ammoniaque, urée et méthanol, sur les algues unicellulaires marines*

par

Pia-Elena MIHNEA

Institut Roumain de Recherches Marines, Constantza (Roumanie)

Abstract

The results of experiments with waste waters (containing : methanol, ammonium, urea, and the mixing of these) on some unicellular algae are given. The destructive or stimulating effects presented as LT50, T90, recovering capacity, cells division, have an essential specific feature.

Résumé

On présente les résultats des tests de quelques eaux usées qui contenaient du méthanol, de l'ammoniaque et de l'urée, ainsi que leur mélange, sur quelques algues marines unicellulaires. Les effets destructifs ou stimulateurs exprimés en LT50, T90, capacité de redressement, division cellulaire, ont un caractère strictement spécifique.

*
* *

L'ammonique, l'urée et le méthanol arrivent dans le milieu marin soit comme suite de processus de décomposition organique, soit à l'occasion des déversements des eaux usées.

Cette étude a eu pour but d'étudier le comportement des algues marines unicellulaires en présence des eaux résiduelles qui contiennent de l'ammonique, de l'urée et du méthanol, ou qui, par leur teneur élevée en substances putrescibles, pourraient en être la source.

Les algues testées : *Nitzschia tennuirostris* Mer., *Skeletonema costatum* Grev. Cl., et *Chlamydomonas* sp., ont été maintenues en conditions de milieu constantes et identiques durant toutes les expérimentations.

Les concentrations testées étaient : (a) en volumes 1/1; 1/2; 1/4; 1/8 et 1/10 (des eaux à 48 g/l N-NH_3, 0,995 urée et 36 g/l méthanol) et (b) en mg/l entre de très larges limites : 0,1-42 mg/l ammoniaque, 0,0019-1,52 mg/l urée et 0,34-173 mg/l méthanol).

Résultats et discussions

1. *Effet des produits chimiques en additions V/V*

Les résultats des déterminations de LT50 et T90 (selon STORA, 1972 et BELLAR *et coll.*, 1977),

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 465-469, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

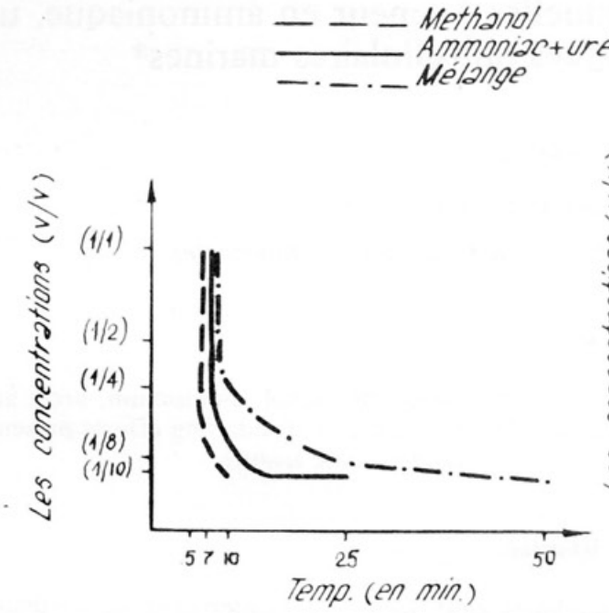


Fig.1 – LT50 pour Nitzschia tennuirostris

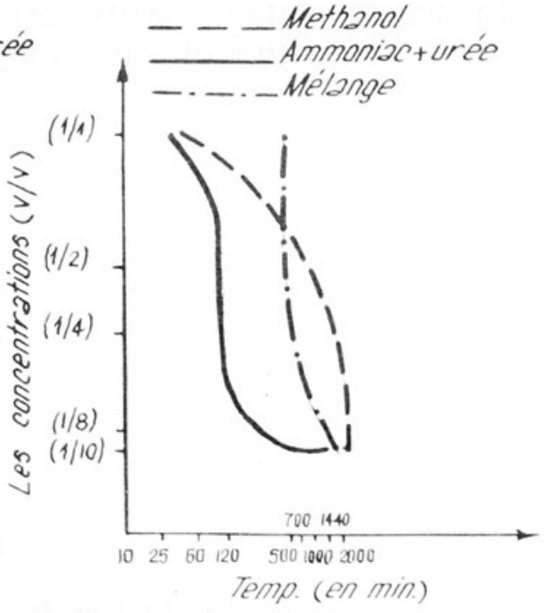


Fig.2 – T90 pour Nitzschia tennuirostris

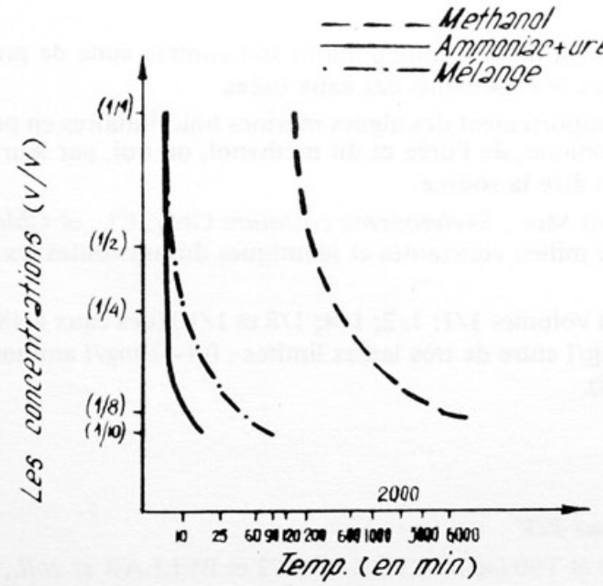


Fig.3 – LT50 pour Chlamydomonas sp.

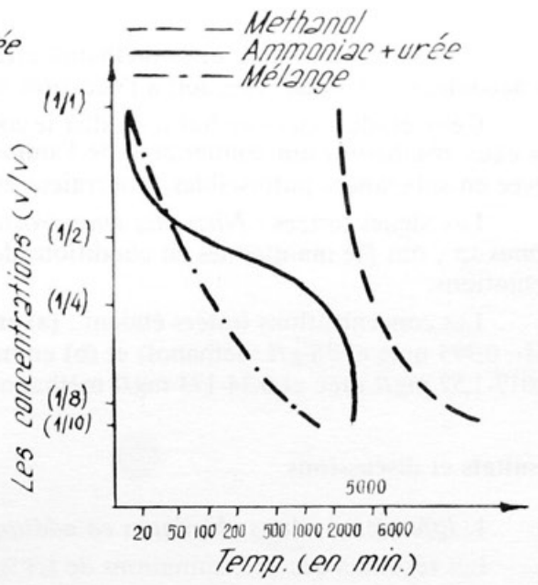


Fig.4 – T90 pour Chlamydomonas sp.

chez les algues *Nitzschia* (Figs. 1, 2) et *Chlamydomonas* (Figs. 3,4) ont mis en évidence les faits suivants : (a) dans les concentrations testées, les produits contenus par les eaux usées sont toxiques, en remarquant pour les deux algues que la plus grande toxicité appartenait à l'ammoniaque; (b) particulièrement chez l'algue *Chlamydomonas,* les additions de méthanol 1/8 et 1/10 impliquent l'extension des valeurs du T90 à 10-20 jours ; (c) l'intervalle entre LT50 et T90 témoigne une meilleure adaptation de l'algue *Chlamydomonas* et implicitement une meilleure résistance aux facteurs étudiés.

2. *Capacité de redressement des algues après avoir écarté l'effet de choc des produits testés*

En même temps que le prélèvement des échantillons, afin de déterminer LT50 et T90, on a séparé des aliquotes de 5 ml qui furent ensuite mises au centrifugeur et lavées minutieusement avec de l'eau de mer stérilisée pour écarter les substances contaminantes. On a mis de nouveau les cellules en suspension en milieu frais et on les a exposées à la lumière afin de poursuivre l'étude de la capacité de redressement de ces cellules qui ont échappé à l'effect toxique.

Tableau 1

Capacité de reprise de la division cellulaire chez l'algue *Chlamydomonas* à la suite du choc provoqué par l'addition des eaux résiduelles étudiées*

Produit	Temps d'action	Taux d'addition V/V				
	(minutes)	1/1	1/2	1/4	1/8	1/10
Méthanol	10	+	+	+	+	+
	25	+	+	+	+	+
	60	±	±	+	+	+
	120	±	±	±	+	+
Mélange	10	+	+	+	+	+
	25	±	±	±	±	±
	60	±	±	±	±	±
	120	±	±	±	±	±

* On y exprime la croissance 6 jours après l'ensemencement: + = taux de division identique au témoin; ± = 50% du taux de division du témoin; ± = 20-25 % du taux de division du témoin.

L'algue *Nitzschia* ne s'est pas redressée après le choc, quelle que fut la concentration des substances considérées ou leur temps d'action.

Chez l'algue *Chlamydomonas* seule l'ammoniaque a produit des modifications métaboliques irréversibles. Le méthanol, sans tenir compte de la concentration, produit des pertes cellulaires irréversibles s'il agit seulement plus de 120 minutes (Tableau I). Lorsque l'action a lieu entre les limites ou temps mentionnés, les cellules vont reprendre la division dans un intervalle de 48 heures après l'ensemencement. Exposées au mélange des deux catégories d'eaux, les cellules ont un comportement semblable à celui observé sous l'action du méthanol, mais la division commence trois jours après l'ensemencement. Il faut mentionner que, dans les deux cas où l'on a obtenu le redressement des cellules, on a observé la corrélation entre la concentration du produit étudié, son temps d'action et le taux de la division cellulaire (Tableau 1).

Après l'action du méthanol jusqu'à 25 minutes, les cellules qui restent viables présentent une division normale, quelle que soit la concentration. Après 25 minutes, pour les concentrations 1/1-1/4, le taux de division se réduit. Lorsque les cellules sont soumises à l'action du mélange d'eaux usées, après seulement 10 minutes la capacité de division reste celle habituelle. Au-delà de ce temps, on a obtenu la diminution du taux de division proportionnelle à la concentration et au temps d'action.

3. ***Effet des produits expérimentés en concentrations de mg/l.***

Les concentrations étudiées variaient entre de très larges limites (Tableau 2), afin d'établir tant leur effet que le seuil de ces substances.

Tableau 2

Concentrations des produits contenus dans les eaux usées utilisées pour tester les algues unicellulaires (mg/l)

Variantes d'étude					
Méthanol	Ammoniaque + Urée		Mélange		
	Ammoniaque	Urée	Méthanol	Ammoniaque	Urée
0,30	0,10	0,0019	0,03	0,10	0,0019
0,60	0,20	0,0038	0,60	0,20	0,0038
0,85	0,30	0,0095	0,85	0,30	0,0095
1,70	0,70	0,0190	1,70	0,70	0,0190
6,80	3,50	0,0950	6,80	3,50	0,0950
17,00	7,00	0,1900	17,00	7,00	0,1900
34,00	10,00	0,3800	34,00	10,00	0,3800
68,00	21,00	0,7600	68,00	21,00	0,7600
173,00	42,00	1,5200	173,00	42,00	1,5200

a. METHANOL. En concentration de 0,3-0,85 mg/l, il stimule la division cellulaire chez *Skeletonema,* en dépassant la densité du témoin de 8,78%; les concentrations plus grandes limitent le taux de la division jusqu'à l'inhibition de ce processus (68-178 mg/l). Les concentrations stimulatrices chez l'espèce *Nitzschia* oscillent entre 0,3 et 34 mg/l, le maximum de croissance (45-100% par rapport au témoin) étant obtenu à des valeurs de 0,3-0,85 mg/l. Le seuil supérieur dans ce cas est de 34 mg/l. Le méthanol stimule la division chez *Chlamydomonas* entre 0,3 et 34 mg/l, la plus active division ayant lieu entre 17 et 34 mg/l, lorsque la quantité totale de cellules obtenues dépassait de 30% le témoin. Chez cette algue aussi, le seuil supérieur est de 34 mg/l.

b. AMMONIAQUE ET URÉE. Entre les limites de 0,1-0,7 mg d'ammoniaque et 0,002-0,02 mg/l d'urée, on constate une croissance des cellules de *Skeletonema* de 30-73% par rapport au témoin. Au-dessus de ces valeurs de concentration, la division cellulaire est inhibée. Les mêmes limites de concentration produisent une stimulation de croissance chez l'algue *Nitzschia,* en précisant que la meilleure multiplication (100-200% par rapport au témoin) a lieu lorsque l'ammoniaque a atteint 0,1-0,3 mg/l et l'urée 0,002-0,02 mg/l. Pour *Chlamydomonas* on a obtenu une division supérieure à celle du témoin lorsqu'on a

additionné au milieu 0,1-7 mg/l d'ammoniaque et, en correspondance, 0,002-0,02 mg/l d'urée. La division optimale (environ 50% par rapport au témoin) fut obtenue en additionnant 0,3-07 mg/l d'ammoniaque et respectivement 0,01-0,02 mg/l d'urée. Si l'ammoniaque dépasse 7 mg/l, les fonctions métaboliques cessent, ce qui détermine une mortalité de 100%.

c. LE MÉLANGE DES EAUX USÉES. Pour des concentrations de l'ammoniaque, de l'urée et du méthanol (on donnera les valeurs dans l'ordre-même de la citation) : 0,1/0.002/0,3-0,3/0,01/1,7 mg/l, *Skeletonema* a une croissance de la biomasse cellulaire de 23-73% plus grande que le témoin. La croissance optimale est obtenue à la moindre valeur, tant que le dépassement des concentrations de 0,7/0,02/6,8 mg/l produit la dégradation irréversible des cellules.

On obtient une croissance de 35-100% plus grande que le témoin chez *Nitzschia* quand les mélanges ont des concentrations de 0,1/0,002/0,85 mg/l. Les valeurs qui dépassent 0,7/0,02/1,7 mg/l sont inhibitrices.

Le mélange des trois produits a un effet stimulateur sur la division de l'algue *Chlamydomonas* pour des concentrations de : 3,5/0,1/6,8-7/0,2/17 mg/l, en obtenant une quantité totale d'algues supérieure de 30% au témoin. Si l'on dépasse les valeurs citées, on inhibe le processus de division.

Conclusions

1. En grandes concentrations, comme les additions V/V, tous les produits étudiés étaient toxiques.

2. Pour tous les tests de cette étude, l'ammoniaque était bien plus toxique que le méthanol.

3. En concentrations très petites, les produits expérimentés induisent une stimulation de la division des trois algues, mais les valeurs de ces concentrations ont un caractère spécifique.

4. Le méthanol stimule la division entre 0,3 et 34 mg/l chez *Nitzschia* et *Chlamydomonas,* tandis que chez *Skeletonema* les valeurs sont beaucoup plus réduites : 0,3 - 0,85 mg/l.

5. L'ammoniaque, en concentrations de 0,1-0,7 mg/l, induit un maximum de stimulation chez *Skeletonema* et *Nitzschia,* et chez *Chlamydomonas* l'effet se produit pour les limites de 0,1-7 mg/l.

6. Le comportement des algues en présence des mélanges de ces produits est différent : les diatomées *Skeletonema* et *Nitzschia* élargissent les limites de la tolérance au méthanol jusqu'à 17 mg/l, tandis que le chlorophycé *Chlamydomonas* devient sensible à ce produit, en le tolérant seulement jusqu'à 17 mg/l.

7. La présence, dans ce milieu naturel, de certaines sources de tels produits, aurait comme effet une croissance de la densité des algues étudiées, en déterminant des processus de "floraison" de longue durée pour l'espèce *Skeletonema* et des développements massifs des algues *Nitzachia* et *Chlamydomonas.*

Références bibliographiques

BELLAIR, J.T., PARR-SMITH, C.A., WALLIS, I.G., 1977 — Significance of diurnal variations in fecal coliform die - off rates in the design of ocean outfalls. *Journal of Water Pollution Control Federation,* **49** : 2022 - 2030.

STORA, G., 1972 — Contribution à l'étude de la concentration léthale limite moyenne (CL50) appliquée à des invertébrés marins. *Téthys,* **4,3** : 597 - 644.

Euglénacées et Chrysophycées en tant qu'organismes entraînés dans la pollution marine littorale

par

Pia-Elena MIHNEA

Institut Roumain de Recherches Marines, Constantza (Roumanie)

Abstract

Both the frequency and the biological cycle of *Euglenaceae and Chrysophyceae,* as well as their correlation with environmental conditions, are analysed. Were established : the optimum temperature, positive correlation with CBO_5, $P\text{-}PO_4$, and the ratio N/P, too ; all these are explaining the occurrence and the development of the unicellular algae groups studied in here.

Résumé

On y analyse la fréquence et le cycle biologique des *Euglénacées et Chrysophycées* liés à l'action de pollution des eaux résiduelles. La corrélation de ces organismes aux facteurs du milieu a mis en évidence la température optimale, l'interrelation entre leur développement avec CBO_5 et $P\text{-}PO_4$, ainsi que le rapport N/P, qui expliquent l'apparition et l'extension des deux groupes étudiés. L'analyse des liaisons de ces algues et les facteurs de l'environnement prouvent leur rôle dans l'épuration des eaux marines littorales.

*
* *

Afin d'étudier l'évolution des *Euglénacées* et des *Chrysophycées,* on a récolté des échantillons de 12 stations du littoral roumain, correspondant aux zones de déversement des eaux usées, sur l'isobathe de 5m, ainsi que d'une station-témoin située à 5Mm de distance de la côte. On a fixé les échantillons à l'aide de réactifs spéciaux, en appliquant, après la sédimentation, des colorations sélectives afin d'obtenir une meilleure conservation et de pouvoir identifier facilement les deux groupes d'organismes.

Résultats et discussions

Les études antérieures montraient que l'une des conséquences de l'eutrophisation des eaux côtières était l'apparition et le développement dans le phytoplancton des deux familles discutées pendant cette étude (MIHNEA, 1978).

La représentation de la fréquence par classes de densités cellulaires (Figs. 1-3) est une preuve de leur existence en quantités significatives dans le phytoplancton de la zone côtière, et d'autre part, témoigne d'un nouvel état qualitatif des algues mentionnées par rapport à l'année 1968 par exemple, lorsque leur poids dans le phytoplancton littoral arrivait à 2,01% (MIHNEA, 1969). Pendant les années 1975-1977 le total des échantillons récoltés, 65,62 - 84,90% contenait des représentants des familles *Euglénacées et Chrysophycées.* Dans la plupart des échantillons, la densité cellulaire est comprise entre les classes 1,000-5,000 et 100,000-500,000 cell/l; bien qu'il y eut autant de valeurs supérieures qu'inférieures à ces limites, elles avaient une fréquence réduite.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 471-475, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

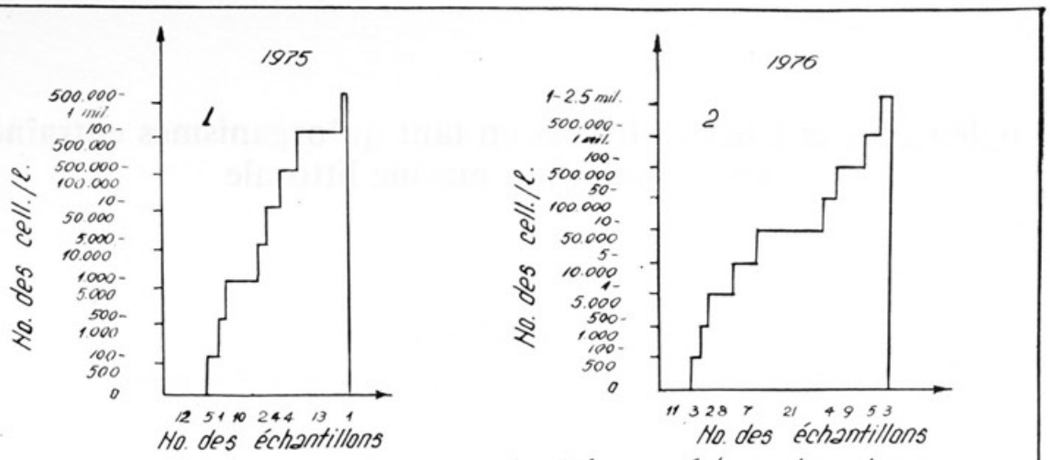


Fig. 1,2,3 – Fréquence par classes de densités numérique des algues etudiées, durant les année 1975 – 1977.

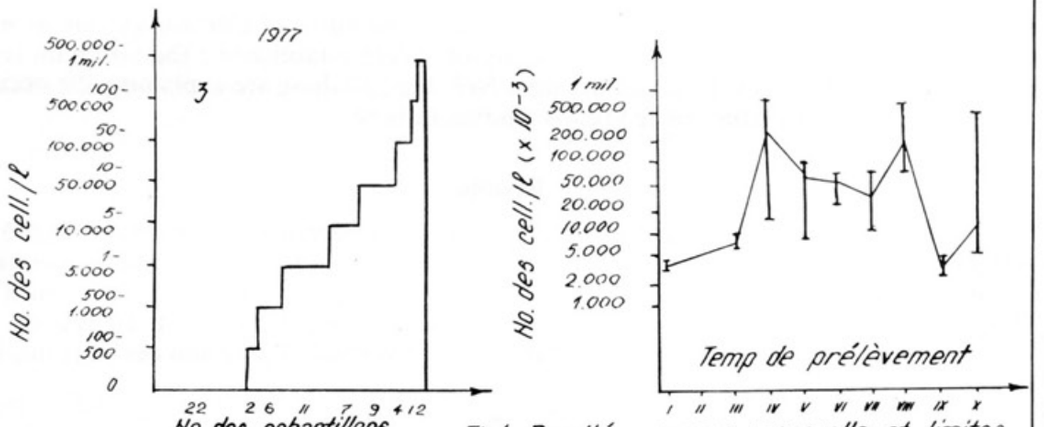


Fig.4 – Densité moyenne mensuelle et limites moyennes de variation des algues etudiées, durant les années 1975 – 1977.

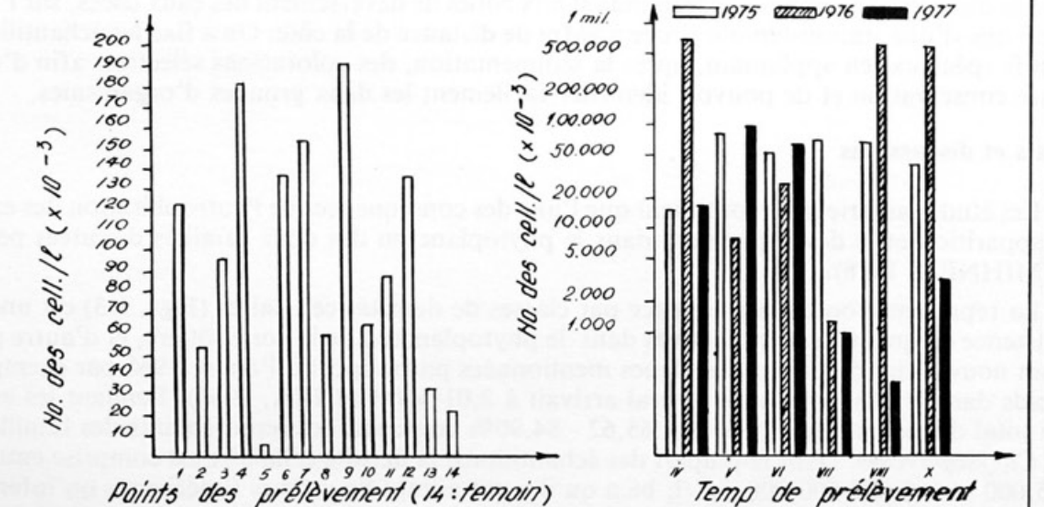


Fig. 5 – Moyenne de la densité cellulaire des algues étudiées pour chacune des stations de prélèvement pendant les années 1975 – 1977 (14 = station – temoin)

Fig. 6 – Moyennes mensuelles de la densité cellulaire des algues étudiées durant les années 1975 – 1977.

L'étude du cycle biologique de ces algues unicellulaires, dont on cite *Euglena viridis f., salina* Popova, *E. acus* Ehr., *E. limnophila* Lemn., *E. convoluta* Korsch., *E. pisciformis* Klebs, *Astasia proteus Stein, A. parvula* Skuja, *A. pigmaea* Skuja, *A. ocellata* Khawine, *A. curvata* Klebs, ainsi que d'un bon nombre d'organismes appartenant à la famille *Chrysophycées* (pas encore déterminés), démontre l'existence d'une évolution saisonnière marquée, par deux maxima annuels : au printemps et en automne (Fig. 4). Hormis cette dépendance des facteurs saisonniers, la densité cellulaire dépend encore du lieu de prélèvement, c'est-à-dire de la qualité des eaux déversées. Tant les grandes limites de variation par rapport à la moyenne mensuelle de la densité cellulaire (Fig. 4) que le calcul des moyennes du nombre total de cell/l pour chaque station en particulier (Fig. 5) en sont la preuve.

L'analyse des moyennes des densités cellulaires par litre de ces organismes (Fig. 5,6) met encore en relief un aspect : les communautés étudiées ont un développement massif durant certaines années, comme c'est le cas pour l'année 1976, et modéré durant d'autres, selon les données sur l'année 1977. Donc, les populations de ces deux familles d'algues se soumettent aux mêmes rythmes annuels que d'autres espèces (SWEENEY, 1969).

L'interrelation des valeurs de quelques facteurs du milieu et du cycle biologique de ces algues est à même d'expliquer la variation de la densité cellulaire.

1. TEMPÉRATURE. Le groupe étudié a fait preuve de relations suivantes avec ce facteur (Fig. 7) : (a) les limites de température où l'on a trouvé ces organismes dans le milieu marin sont comprises entre 5 et 24°C; (b) la corrélation entre la température et le nombre de cell/l est positive et significative entre 5 et 21° C, autrement dit, entre ces limites, à mesure que la température augmente, la division cellulaire accroît elle-aussi. En dépassant 21° C, la corrélation perd son caractère significatif, donc la division ne dépend plus de ce facteur : entre 22 et 24,5° C, le nombre de cellules/l peut varier entre de très larges limites : 400-80.000 ; (c) l'optimum thermique : 10-21° C, démontre la grande capacité de thermo-adaptation de ces algues.

2. SUBSTANCE ORGANIQUE ET CBO_5. La substance organique, uniformément dispersée sur l'entière zone littorale, ayant de très petites variations, semblerait ne pas être corrélée au développement des algues étudiées. L'inadvertance entre la quantité relativement constante de la substance organique totale et la grande oscillation du CBO_5 confirme le caractère très diversifié de ce substrat nutritif de nature organique. On sait que des substances appartenant à la même entité chimique, les carbohydrates par exemple, peuvent avoir des valeurs spécifiques du CBO_5 (FLEGAL & SCHROEDER, 1976). Donc les limites des valeurs du CBO_5 où l'on a trouvé ces organismes peuvent renseigner sur la qualité du substrat organique pour lequel sont spécialisées les *Euglénacées* et les *Chrysophycées*. Durant toute l'année 1977 par exemple, ces algues étaient présentes à des valeurs du CBO_5 situées entre 2 et 7 (mg O_2/l) Mais les augmentations optimales de la division cellulaire correspondent à un CBO_5 2, 7-6 (Fig. 8). En conclusion, les *Euglénacées* et les *Chrysophycées* consomment la substance organique arrivée à un certain état de dégradation à la suite de l'activité bactérienne. Elles apparaissent dans un milieu dont le CBO_5 a la valeur 7 et intensifient leur activité métabolique à des valeurs immédiatement inférieures à ce chiffre. Lorsque le CBO_5 se réduit au-dessous de 2, leur développement s'interrompt, en prouvant ainsi leur responsabilité concernant la diminution du CBO_5, donc elles continuent le processus de décomposition organique commencée d'abord par les bactéries. Autrement dit, les *Euglénacées* et les *Chrysophycées* jouent un très important rôle dans l'épuration des eaux côtières.

3. PHOSPHORE ($P\text{-}PO_4$). La densité cellulaire des deux groupes étudiés présente une corrélation positive (Fig. 9) entre 10 et 110 µg $P\text{-}PO_4$/l. La concentration devient indifférente pour les valeurs de 150-900 µg $P\text{-}PO_4$/l et négative si l'on dépasse 1.000 µg $P\text{-}PO_4$/l.

Au long des trois années d'études on a observé une dépendance de l'utilisation du $P\text{-}PO_4$ de l'étape de développement de ces communautés. En avril, quand leur métabolisme est activé, dans les cellules s'accumule une quantité suffisante de phosphore afin de soutenir une division de longue durée. En mai 1975, on a dénombre de grandes quantités de cellules dans les échantillons uniformément pauvres en $P\text{-}PO_4$, ou, le même mois mais en 1977, à de grandes concentrations du phosphore il n'y a pas eu de développements supérieurs à ceux de 1975. Cela peut signifier que les cellules ont accumulé la quantité nécessaire pour recouvrir les besoins énergétiques et, tant que l'on n'épuisera pas ces quantités, elles ne vont plus absorber de $P\text{-}PO_4$ du milieu. Dès que la réserve sera consommée, on signalera de nouveau la dépendance du phosphore.

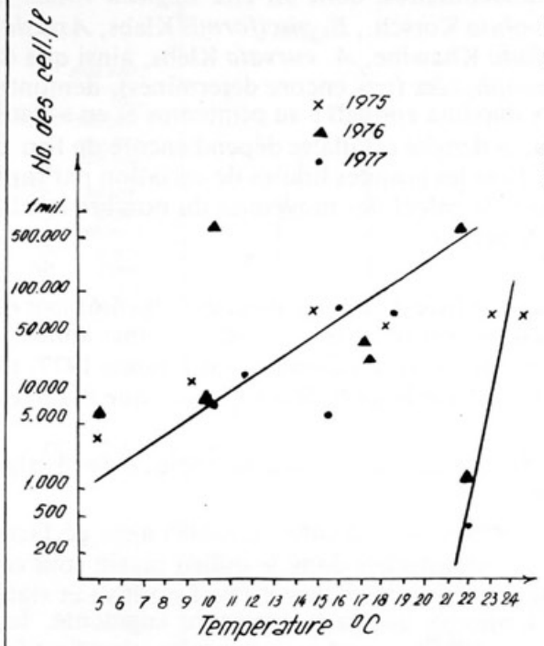


Fig. 7 – Interrelation entre la température et les algues étudiées durant les années 1975 – 1977 (valeurs moyennes mensuelles)

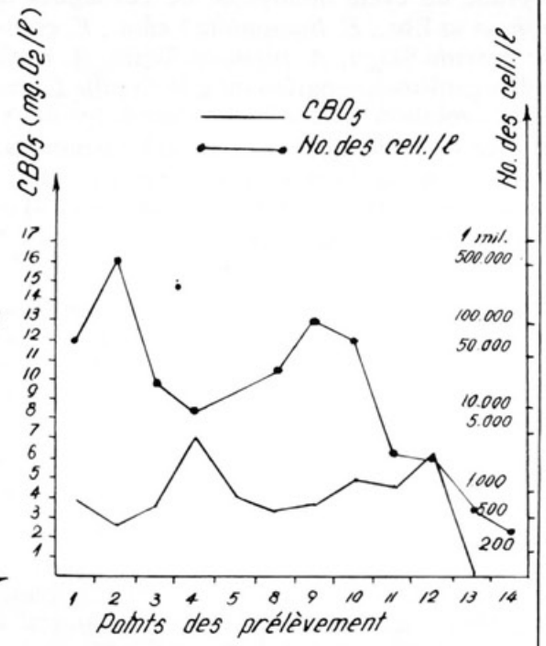


Fig. 8 – Evolution du CBO_5 et des algues étudiées en juin 1977.

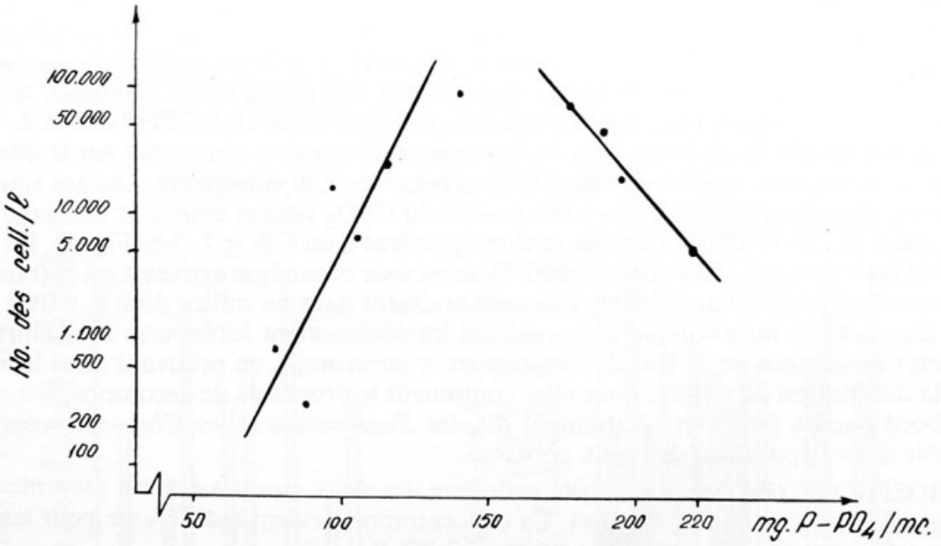


Fig. 9 – Interrelation entre $P-PO_4$ et la densité des algues étudiées durant l'année 1977 (valeurs moyennes mensuelles).

4. L'AZOTE ET LE RAPPORT N/P. Bien que la corrélation entre N (NO_2 et NO_3) et la multiplication de ces groupes d'organismes soit négative, on ne peut exclure leurs exigences par rapport aux formes oxydées de l'azote. Les petites quantités dont elles ont probablement besoin, viennent appuyer l'idée de l'utilisation de cet élément des composants organiques.

Il apparaît une relation distincte entre le rapport N/P et l'évolution des populations de flagellées dont on parle. Elles sont apparues dans le phytoplancton littoral au moment où le rapport N/P se modifiait, dès les moyennes de 5,3/l (1960) à 0,96/l - 1/16,25 (1977). Aux deux maxima du développement annuel correspondent les valeurs moyennes du rapport N/P de 1/1,5-1/3,35 au printemps et 1/2,34 aux mois d'automne. On peut conclure que les variations de ce rapport entre 1/1,5 - 1/3,35 favorisent les processus métaboliques de ces algues.

Conclusions

Tous les facteurs du milieu étudiés influencent le développement de ce groupe d'algues, et les valeurs optimales de quelques-uns des facteurs impliqués étaient le résultat des modifications du milieu marin sous l'influence de la pollution.

1. La fréquence dans les échantillons de la densité cellulaire/1 au cours des années 1975-1977 font preuve de l'installation des *Euglénacées* et des *Chrysophycées* dans le phytoplancton littoral en tant que populations indépendantes.

2. Le cycle biologique de ces organismes connaît deux maximums distincts : l'un au printemps et l'autre en automne.

3. La densité des cellules varie entre des limites de quelques centaines jusqu'à environ 2 millions cell/l, selon le lieu et la date du prélèvement.

4. Les limites de température où elles vivent (5-24, 5°C), leur corrélation significativement positive pour certaines valeurs de la température (5-21° C), ainsi que l'optimum thermique (10-21° C), indiquent la grande capacité de thermoadaptation de ces algues.

5. La meilleure concentration du $P\text{-}PO_4$ est comprise entre 10 et 110 ug/l, l'utilisation de cet élément dépendant de l'étape de développement de la population.

6. Les limites du CBO_5 où ces algues étaient présentes (7-2,2) démontrent leur spécialisation pour une certaine qualité de substance organique.

7. Les valeurs du CBO_5, optimales pour le développement (2,2-6), ainsi que la coïncidence entre la diminution du CBO_5 et celle du nombre de cell/l, indiquent leur participation aux processus de minéralisation et, comme suite, à l'épuration des eaux marines littorales.

Références bibliographiques

FLEGAL, T.M. & SCHROEDER, E.D. 1976 — Temperature effects on BOD stoichiometry and oxygen uptake rate. *Journal Water Pollution Control Federation,* **48 :** 2700-2706.

MIHNEA, P.E., 1969 – Contributions to the study of the stone facies along the Romanian shores of the Black Sea. I. Phytoplankton during the spring of 1968. *Lucrarile Stat. "Prof. I. Borcea", Agigea,* **III :** 47-58.

MIHNEA, P.E., 1978 – Effets produits par les eaux ménagères sur les algues marines phytoplanctoniques. *Revue Internationale d'Océanographie Médicale,* **XLIX,** 3 : 89-98.

SWEENEY, B.M. 1969 – Rhytmic phenomane in plants. *Acad. Press, London-N.Y.* 147 p.

Monitoring of coastal areas in Tuscany (Tyrrhenian Sea)

by

F.L. PETRILLI*, P. DE RENZI** and S. DE FLORA*

* *Institute of Hygiene, University of Genoa (Italy)*
** *Chair of Ecology, University of Urbino (Italy)*

Abstract

The authors summarize the preliminary results of the monitoring of coastal waters in the Tyrrhenian Sea (180 km of coastline), including the littoral in the province of Leghorn, three islands (Elba, Gorgona and Capraia) and two tivers (Cecina and Calambrone). 247 monitoring stations have been examined since the beginning of 1975, by checking the usual bacteriological indicators of pollution and also in a few case, animal viruses in surface or bottom sea-water samples or in marine sediments. The peculiar findings of the survey in a limited coastal area are reported in greater detail. In this area, the combination of an industrial wastewater with domestic sewage results in the selective inactivation of microorganisms.

Introduction

We have been monitoring Tuscany coastal areas, in the Tyrrhenian Sea (latitude 43° 35' N--42°40' N, longitude 9°45' E - 10°33' E), since the beginning of 1975. The length of the coastline in the monitored area is approximately 180 km and includes the Tuscany littoral in the province of Leghorn and three islands, i.e. Elba, Gorgona and Capraia. Two rivers in this area, i.e. the nivers Cecina and Calambrone have, also been studied.

The hygienic conditions of the marine environment have been checked by examining various physical, chemical and microbiological parameters. The latter parameters have been explosed for the implementation of our activity in the framework of WHO/UNEP MEDVII project.

With reference to this programme, we have studied the usual bacteriological indicators of pollution and in a few cases animal viruses as well. As reported in previous papers (2, 3, 7), the results of these investigations, together with the data collected from other areas of the Northern Tyrrhenian Sea, have provided information on the extent and quality of the virological pollution of surface and bottom seawater and of marine sediments. Moreover, these data have been analysed to assess the correlation between viruses and bacteria in the marine environment (9).

Materials and methods

The bacteriological indicators of pollution have been determined according to WHO standard procedures (5). In particular, total coliforms and *E. coli* were detected by means of the multiple tube fermentation test, fecal streptococci by the membrane filter method, and total heterotrophic bacteria at 35°C by the pour plate method.

Animal viruses were concentrated by absorption on insoluble polyelectrolytes (6, 11) and detected as previously described (8).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 477-481, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Results and discussion

Figures 1 and 2 show the maps of the Tuscany littoral under investigation and of the island of Elba, respectively, and provide a general view of the pollution load, as inferred from the concentration of *E. coli* in the water. Most of the results shown are the median values of analyses performed on multiple samples collected over an almost 4-year period in 247 monitoring stations.

The pollution of seawater along the Tuscany littoral appears to be highly variable and, as expected, is greatly influenced by the discharge of sewage effluents in coastal areas facing Leghorn port and town and other urban settlements, some of which receive considerable numbers of tourists in the summer season. In any case, most bathing areas are below the threshold limit fixed by Italian sanitary authorities (100 *E. coli* in 100 ml seawater).

The situation appears to be satisfactory in the coastal areas surrounding Elba, with few exceptions in localized water bodies receiving sewage effluents from the major urban settlements and tourist resorst of the island. The waters around Gorgona and Capraia Isles, which are far away from pollution sources are clean.

We report here more in detail the findings of our study in a localized coastal area (latitude 43°22'40'' N, longitude 10°26'13'' E), where the bacteriological monitoring showed rather. This area receives untreated wastes (approximately 8000m^3/hr) from an industry producing a number of chemicals, among which soda is the most representative. These warm and alkaline industrial wastes, carrying large amounts of calcareous matter, are combined with domestic sewage prior to discharge into the sea, and are responsible for an evident visual pollution of the sandy shore and of the facing seawater body.

A multidisciplinary study (10) was undertaken in this area. Aerial photographic tests by means of panchromatic, infrared and special ''water-penetration'' films provided information on pollution spreading both at the sea surface and in the underwater environment. The photographic images could be correlated with seawater physical parameters (temperature and pH values) and with the particle size analysis of sediment samples. Moreover, the industrial wastewater was checked for mutagenicity in the *Salmonella*/microsome test (1), with negative results.

The bacteriological monitoring in 28 sampling stations, located at regular intervals at a distance of 25 m each from the other in this coastal area, surprisingly showed that concentration of total coliforms and of *E. coli* was far lower than expected, both in wastewater samples and in the recipient seawater body. Moreover, the numbers of coliforms were considerably lower than those of fecal streptococci. The latter represented a large proportion of total heterotrophic bacteria and heavily polluted the whole coastal area under study.

These atypical figures suggested a possible selective inactivation of microorganisms in the industrial wastewater. Such a hypothesis was supported by the results of additional laboratory investigations, which demonstrated that *Str. faecalis* is more resistant than *E. coli* in these wastewaters and that these patterns are due to three combined factors, i.e. the high temperature, the alkaline reaction and adsorption phenomena with suspended calcareous matter.

Survival of pathogens was also investigated. *S. typhi* was somewhat more resistan then *E. coli* to thermal inactivation, but was similarly affected by the alkaline reaction. Type 1 poliovirus (strain *LSc2ab)* was more stable than bacteria at neutral pH values and was less efficiently adsorbed to suspended solids. However, this virus was less resistant then *Str. faecalis* at alkaline pH values. Finally, the surface antigen of hepatitis B virus (purified HBsAg, subtype *ayw)* showed a considerable resistance to inactivation in industrial wastes and in all the diluents tested, this confirming the results of a previous study on HBsAg thermal inactivation (4).

Conclusions

The results herein presented, concerning the microbiological survey of an extensive area of the Tyrrhenian Sea, show a general picture of the pollution load of domestic source in the monitored area. Peculiar interaction phenomena between enteric organisms and pollutants of industrial wastes habe also been investigated and related to their effects in the marine environment. The definitive detailed results of our monitoring programme will become available at the end of the MEDVII pilot project (March 1979).

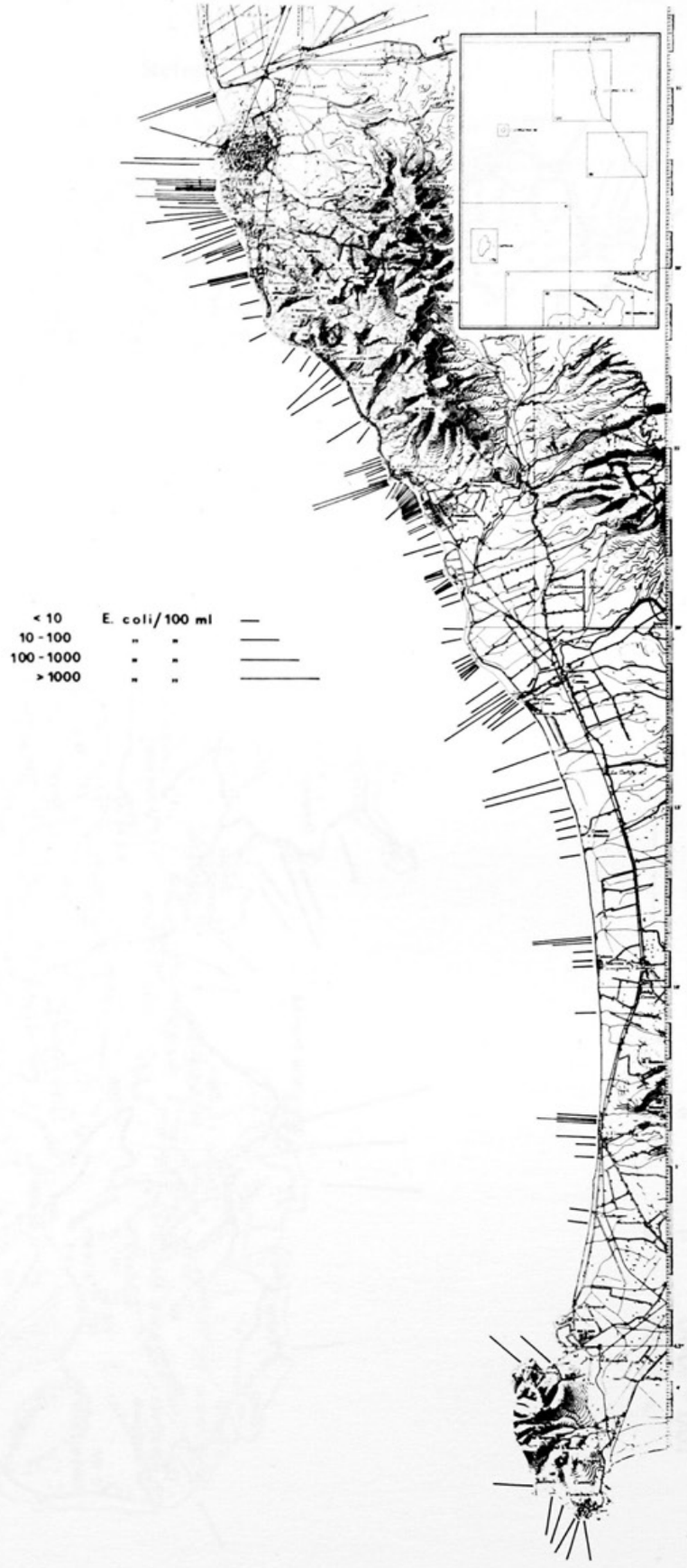
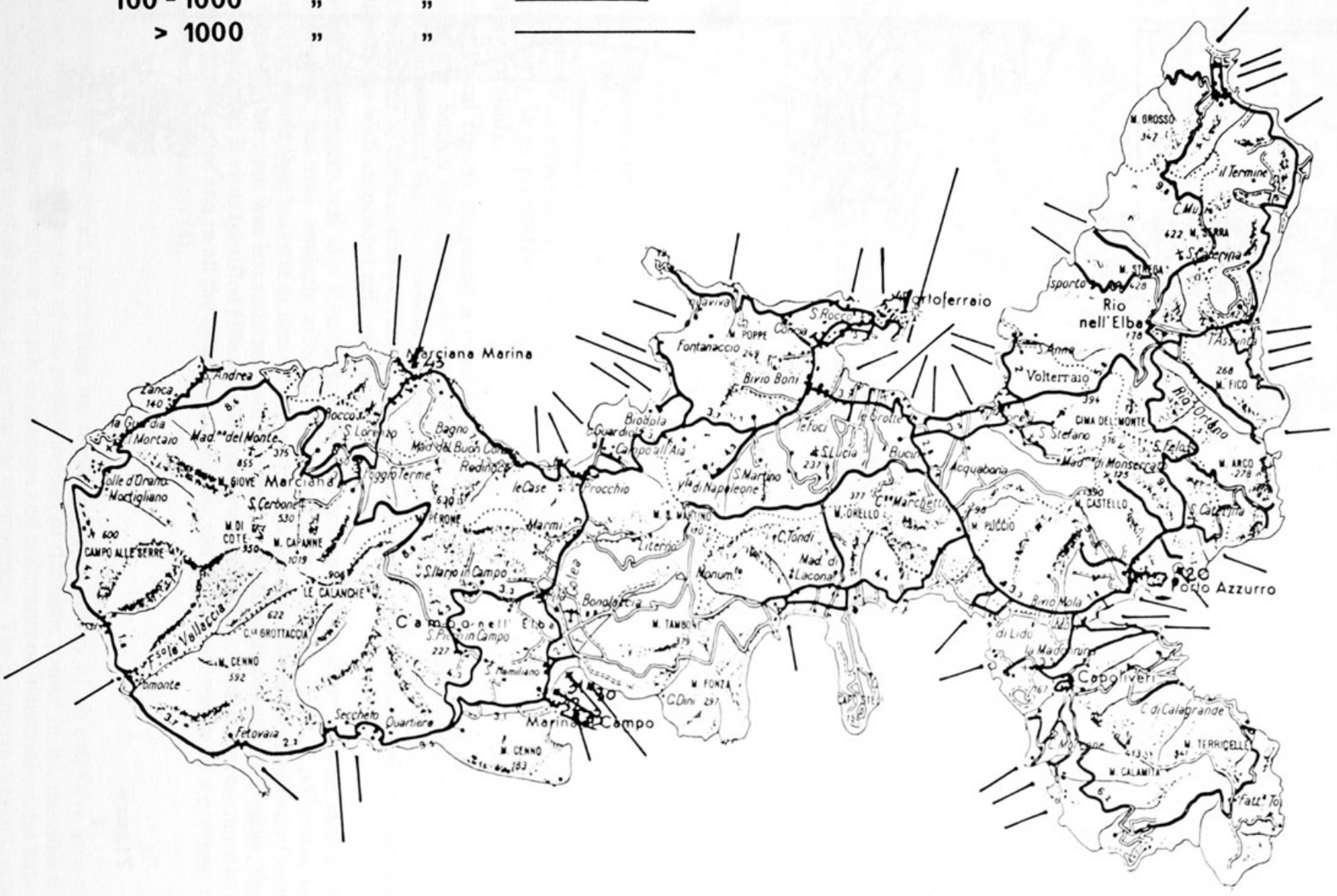


Figure 1

Figures 1-2. Concentration of *E. coli* in coastal areas of the Tuscany littoral (1) and of the island of Elba (2).


< 10 E. coli/100 ml
10 - 100 " "
100 - 1000 " "
> 1000 " "
Marciana Marina
Marciana
Campo nell'Elba
Marina di Campo
Portoferraio
Rio nell'Elba
Volterraio
Porto Azzurro
Capoliveri
M. GIOVE
M. CAPANNE
M. CENNO
M. CAPANELLA
M. CASTELLO
M. TAMBURI
M. FONZA
M. TERRICCIOLA
M. CALAMITA
CAMPO ALLE SERRE
LE CALANCHE
LA GROTTACCIA
Fetovaia
Seccheto
Quartiere
Cavoli
Marmi
Acquabona
Fattº To

References

AMES B.N., McCANN J. & YAMASAKI E., — *Mutation Res.* **31.** 347-364, 1975.

2. CROVARI P., DE FLORA S., VANNUCCI A., & BADOLATI G., – *Boll. Ist. Sieroter. Milan.* **53,** 525-532, 1974.

3. DE FLORA S., DE RENZI G.P. & BADOLATI G. – *Appl. Microbiol.* **30,** 472-475, 1975.

4. DE FLORA S. – *J. Immunol.* **120,** 40-45, 1978.

5. Normes Internationales pour l'Eau de Boisson, *O.M.S.*, Genève, 1971.

6. PETRILLI F.L., DE FLORA S., VANNUCCI A. & BADOLATI G. – *Giorn. Ig. Med. Prev.* **12,** 3-17, 1971.

7. PETRILLI F.L., DE FLORA S. & LEMORI L. – in *Marina Pollution & Marine Waste Disposal,* Oxford *Pergamon Press,* 411-421, 1975.

8. PETRILLI F.L., CROVARI P., DE FLORA S. & VANNUCI A., – *Boll. Its. Sieroter. Milan.* **53,** 434-442, 1974.

9. PETRILLI F.L. & DE FLORAS S. – *Rev. Int. Océanog. Médic;* **48,** 33-35, 1977.
1007-1014, 1969.

10. PETRILLI F.L., DE RENZI G.P., PALMERINI R. & DE FLORA S., *in press.*

11. WALLIS C., GRINSTEIN S., MELNICK J.L. & FIELDS J.E. — *Appl. Microbiol.* **18,** 1007-1014, 1969.

– Marine Water Pollution Control –
Recreational Coastal Water Quality Effects on Public Health

by

Rafael MUJERIEGO, Benjamin SANCHEZ, F. MURIAS, Angel RODRIGUEZ CABEZAS
and Francisco CALBO TORRECILLAS
Delegacion Territorial de Sanidad, Malaga (Spain)

Abstract

An epidemiological study to evaluate the relationship between coastal water quality and public health among recreationists was carried out in the MED-VII Pilot Zone of Malaga, Spain. Results from more than 10 000 questionnaires reveal that : 1) skin, eyes, ear and nose infections are the most frequent public health ailments and 2) there is an apparent statistical correlation between morbidity rates of these ailments and some microbiological water quality indexes.

Résumé

Une étude épidémiologique pour évaluer la relation entre la qualité des eaux côtières et la santé des baigneurs fut menée à bien dans la zone pilote de Malaga en Espagne, dans le cadre du projet MED-VII. Les résultats portant sur plus de 10 000 questionnaires révèlent que : 1) les infections de la peau, des yeux et du nez sont les maladies les plus fréquentes et 2) qu'il existe une apparente corrélation statistique entre la morbidité de ces maladies et certains indicateurs microbiologiques de la qualité de l'eau.

*
* *

The purpose of this investigation was threefold : 1) to make a first appraisal of the public health status of coastal water recreationists 2) to gather specific information for establishing microbiological standards for coastal water quality and 3) to obtain experimental evidence of the needs and difficulties associated with this type of study.

The epidemiological study was carried out in the MED-VII Pilot Zone of Malaga, in Southern Spain, during the months of July, August and September of 1977. The field investigation was carried out through direct interviewing by medical students. Simultaneously, a coastal water quality monitoring programme took place to evaluate the microbiological quality of bathing waters in terms of the MPN of total coliforms and *E. Coli.*

The population surveyed was formed by recreationists, mostly bathers, using the beaches included in the monitoring programme. The total number of questionnaires obtained was 10 062, of which 51,1% related to women and 48,6% to men. Most of the recreationists interviewed were Spaniards, 85,4% and only 14,6% of them were of foreign origin. Persons younger than 30 had the largest participation in the survey, representing almost 70% of the total.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 483-485, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The two practical criteria used to evaluate the existence and nature of a possible public health ailment were : 1) the person's belief in such an occurrence and 2) the diagnosis of the medical doctor reportedly consulted by the respondent. Obviously, the survey is strongly dependent on both the honest responses of the person interviewed and on than adequate diagnosis, in case it was requested. The operational criteria used for asserting the positive existence of a health ailment was a positive answer to both of the above questions.

A simple algorithm was used to take into account those recreationists who not having consulted a medical doctor, could have had a health affection derived from bathing in coastal waters. The resulting morbidity rate was called the adjusted morbidity rate (AMR) for the ailment considered, and was used as the reference value for the rest of the study.

The following overall adjusted morbidity rates were obtained : 3,63% for mycosis, 3,31% for eye infections, 2,92% for pimples, 2,51% for ear infections, 1,22% for throat infection, 1,05% for diarrhea, with the remaining six ailments having AMR below 1.00%.

A statistical study based on the AMR for each of the above seven affections at the different beaches considered reveals frequency distributions approaching that of a normal probability distribution. The goodness of fit is quite good for the top five health ailments, while this agreement notably decreases when the overall AMR approaches the 1.00% value.

Microbiological quality of coastal waters in terms of MPN of total coliforms and *E. coli*, approaches quite well a lognormal probability distribution. Frequency distribution of *E. coli* concentrations at selected beaches did show a notably lower slope than the corresponding total coliforms frequency distribution. This deviation was notably apparent at *E. coli* concentrations above 40 EC/100 ml. Among the reasons for this observation can be pointed out the frequent appearance of Klebsiella organisms on the confirmatory agar plates, making impossible the isolation of *E. coli* in spite of the apparent metallic sheen.

Based on the graphical frequency distribution of each beach, four main microbiological water quality indexes were considered : 1) the total coliform concentration not surpassed 50 % of the time (TG50), 2) the total coliform concentration not surpassed 80% of the time (TC80), 3) the *E. coli* concentration not surpassed 50% of the time (EC50) and 4) the *E. coli* concentration not surpassed 90% of the time (EC90).

A correlation study was made between the AMR for the top five health ailments mentioned above and the four microbiological water quality indexes considered. Results from the correlation study reveal the existence of : 1) a larger correlation coefficient in the case of mycosis, eye infections and pimples, when compared to that of nose and ear infections, 2) a decreasing value of the correlation coefficient associated with the parameters TC 80, TC 50, EC 90, EC50, 3) an inconsistent behaviour for correlation coefficients associated with EC90 and EC50, with values generally lower than 0.10 and 4) correlation coefficients for mycosis, eye infections and pimples referred to TC 80 and TC 50 in the range 0.10-0.45. As a result, subsequent analysis was concentrated exclusively on quality indexes expressed in terms of total coliforms, i.e. TC 80 and TC 50.

Because of the lack of reference morbidity rates among the nonbathing population, the overall AMR were used as reference data for further study. By introducing the overall AMR for mycosis, eye infections and pimples into the correlation lines obtained in terms of TC80 and TC50 a series of values of these two parameters were obtained. TC values were in the range 10-800 TC/100 ml while TC 80 values were in the range 550-3 000 TC/100 ml. These numerical results can be statistically interpreted as those water quality conditions capable of producing a mean AMR among recreationists equal to the value calculated for the population sample surveyed.

Two further points need to be indicated : 1) the similar order of magnitude of the above mentioned TC80 interval and the widely known TC80 standard of 1000 TC/100 ml initially proposed in 1943 as an aesthetic standard at the Santa Monica beaches in Califonia, and 2) the suspicion that a significant number of cases of mycosis included in the survey and associated by medical doctors with bathing in coastal waters were in fact "pitiriasis versicolor"; recent evidence indicates no transmissible character of the disease but rather a unique etiology through a change of pathogenicity of "pitirosporum ovale", normal skin saprophyte, into "malassezia furfur", the real causative agent of the disease.

In spite of the limitations this later development could impose in some of the preceding results, it was considered that it would not alter significantly either the nature of the three main health ailments among coastal water bathers, i.e. skin and eye infections, nor the order of magnitude of the calculated total coliform water quality indexes.

The conclusions from the epidemiological study carried out at the MED-VII Pilot Zone of Malaga, Spain, can be summarized as follows :

1. The most frequent public health ailments among coastal water bathers appear to be skin, eye, ear and nose infections. Estimated morbidity rates for these ailments vary from 3.63% to 2.44%.

2. Microbiological water quality indexes in terms of the MPN of total coliforms were statistically more satisfactory than those expressed in terms of the MPN of *E. coli,* under the environmental and laboratory conditions encountered during the study.

3. There is an apparent correlation between morbidity rates for mycosis, eye infections and pimples, and statistical water quality indexes in terms of the MPN of total coliforms Calculated correlation coefficients were in the range 0.10-0.45.

4. Calculated values for overall morbidity rates among the population sample surveyed can be associated with either a 50% frequency of the MPN of total coliforms in the range 10-800 TC/100 ml, or a 80% frequency of the MPN of total coliforms in the range 550-3000 TC/100 ml.

Variability of certain Microbiological and Environmental Water Quality Indicators in Coastal recreational waters off the Istrian Coast

by

Dragica FUKS

Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute,Rovinj (Yugoslavia)

Abstract

The sanitary quality of recreational waters has been systematically monitored at 27 coastal stations, grouped in four regions (Fig. I), since the summer of 1976.

The region of Rijeka is influenced by pollutants and some of the stations of this region are close to the limit set for "acceptable" bathing waters.

The stations surveyed in the other three regions (Pula, Porec, Umag) are very clean and can be considered as highly satisfactory from a recreational standpoint, although some of them are occasionally influenced by indirect pollution from land-based sources.

Introduction

The first steps to develop a methodology for the study of microbiological parameters relevant to the quality of coastal waters were taken in the Center for Marine Research in 1972.

Systematic monitoring of the sanitary quality of recreational beaches and shellfish-growing waters started in 1973 at a limited number of selected stations in the vicinity of Rovinj, using a few basic chemical, physical and meterological factors. Since than, this monitoring programme has evolved considerably and resulted in a number of publications (1-5) and reports.

At present, regular surveys made by the Center cover large areas of the Northern Adriatic, in particular along the western and eastern coast of the Istrian peninsula and the Bay of Rijeka. The number and type of parameters studied in these areas have also increased and diversified, and at present the Center is sucessfully carrying out complex studies on the quality of coastal waters at the request of the Government (e.g. MED VII), local authorities and industry.

Area studied

The Bay of Rijeka, as well as the western and eastern coasts of the Istrian peninsula, were selected to investigate systematically the quality of the recreational waters as the Center's contribution to MED VII.

The Bay and the eastern coast of Istria are surrounded by limestone mountains with steep slopes, which continue under the sea surface, while the western coast of Istria is surrounded by relatively shallow waters. The shoreline is in most cases rocky.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 487-491, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table 1.
Distribution of total coliforms, faecal coliforms and faecal streptococci from examinated stations

Stations	Densities/100 ml*				Samples (%) exceeding limit of 1000 faecal coliforms/100 ml	
	Total Coliforms	Faecal Coliforms	Faecal Streptococci	Ratio FC/FS	total	during the bathing season (1977)
1	692.0	496.7	237.6	3.2	16.7	10.0
2	619.4	372.1	212.1	3.1	8.3	0.0
3	428.3	272.3	176.8	3.4	11.1	0.0
4	391.3	185.4	159.7	2.3	5.6	0.0
5	370.1	225.7	139.8	5.4	8.3	0.0
6	327.1	178.9	160.7	3.2	5.6	0.0
7	875.3	429.1	303.5	5.4	19.4	10.0
8	720.5	366.8	367.0	3.5	11.1	10.0
A	132.1	64.7	138.0	0.6	0.0	0.0
B	93.1	67.5	62.1	0.9	0.0	0.0
9	51.1	7.6	33.2	0.6	0.0	0.0
10	7.3	2.3	14.8	0.7	0.0	0.0
11	82.7	30.3	19.0	1.5	0.0	0.0
12	51.8	19.0	62.1	2.3	0.0	0.0
13	9.7	5.0	29.8	0.8	0.0	0.0
14	5.5	1.1	6.5	0.5	0.0	0.0
15	7.1	0.7	5.0	0.6	0.0	0.0
C	7.0	3.2	12.9	0.7	0.0	0.0
D	1.7	0.4	1.6	0.6	0.0	0.0
16	572.8	189.8	341.6	1.7	4.3	0.0
17	286.9	113.1	171.0	0.9	0.0	0.0
18	100.8	23.0	57.0	0.8	0.0	0.0
19	47.7	26.7	63.1	0.7	0.0	0.0
20	292.8	151.9	121.2	2.0	4.4	0.0
21	35.5	17.4	30.5	1.1	0.0	0.0
E	1.8	0.8	1.2	1.0	0.0	0.0
F	6.7	4.8	6.5	0.9	0.0	0.0
22	50.5	40.8	30.5	1.3	0.0	0.0
23	26.8	9.2	7.2	1.4	0.0	0.0
24	306.8	88.0	86.5	1.8	0.0	0.0
25	29.3	19.2	16.2	1.6	0.0	0.0
26	32.9	14.3	8.9	1.1	0.0	0.0
27	108.5	60.3	63.5	0.8	0.0	0.0
G	3.7	1.9	1.2	0.7	0.0	0.0
H	5.7	1.6	1.4	0.9	0.0	0.0

* mean values

One of the regular surface waters entering the area is the small river Rjecina (average flow 20 m^3/sec), which is heavily polluted by domestic and industrial wastes originating from Rijeka. The other surface water entering the region (the river Mirna) is relatively clean and carries, on an average, 60m^3/sec of water. The waters of the Northern Adriatic, including the coastal waters of western Istria, are influenced by the northern Italian rivers, in particular the river Po (6, 7).

Owing to the specific characteristics of the region there are numerous underwater wells in the vicinity of the coastline, their content of water depending on the amount of rain falling over the adjacent mainland. During heavier rainfalls the storm-water entering the Bay is considerable. The average annual precipitation in the areas is 1.400 mm/m^2.

The shores of the investigated area are intensively used as an almost all-year-round recreational zone, which, in the peak of the season, can accomodate up to 250,000 tourists a day.

The town of Rijeka, situated in the Bay, is one of the largest Yugoslav coastal cities (160,000 inhabitants), and its harbour (8 million tons/year), one of the most important in the country. There are a large number of activities in the city itself and in its surroundings : an airport terminal, shipyards, refineries, a coking plant, petrochemical plants, paper mills, textile mills, machine and tool industries, etc.

The sanitary quality of the recreational waters of the area has been systematically monitored at 27 coastal stations (not more than 10 m from the shoreline) and at eight open-water station (more than 500 m from the shoreline), grouped in four regions (Fig. 1) since the summer of 1976.

Materials and methods

The methods set forth in the operational document for the WHO/UNEP pilot project on Coastal Water Quality Control (EHE/76.1, WHO, Geneva 1976) and in the Guidelines for Health Related Monitoring of Coastal Water Quality (WHO, Copenhagen 1977) were strictly applied in carrying out the work described.

Results and discussion

The comparative analysis of the data obtained in the four selected regions (Fig. 1) shows that significant differences exist between the stations of these regions. As expected, stations located closer to the land-based sources of pollution, i.e. sewage outfalls, revealed a higher degree of coastal pollution when measured by the indicators used in this study.

The recorded variations of sea and air temperature in the various stations were closely related to the climatological and meteorological conditions of the area. At some stations (i.e. station N° 8) these parameters were also modified by the amount of fresh water entering the sea in the vicinity of these stations, directly from land or through underwater wells. In general, between September and February, when the measurements were made, the temperature of the air was lower than that of the sea. The surface-sea temperature varied between 9.0°C (January 1978, Station N° 23) and 27.6°C (July 1977, Station N° 27).

As a result of uneven inflow of surface waters and fresh water from underwater wells, the salinity of the sea surface showed great variations at most of the stations.

Salinity ranges recorded at stations in the region of Rijeka showed a particularly wide variation (19.35°/oo - 37.43°/oo for all stations of the region with the exception of station 8 where salinity occasionally dropped to 4.20°/oo). Salinity variations at the West Istrian stations were in the range 26.44°/oo - 37.89°/oo.

Owing to the high buffer capacity of the sea-water, pH values were in the range of 8.00 - 8.40. Exceptionally low values were found only at stations (e.g. station N° 8 heavily influenced by coastal waste discharges where a minimum pH of 7.40 was recorded.

Oxygen saturation of sea-water was regularly closed to 100%, with occasionally slight lower saturation at stations of the Rijeka region, due to the amount of oxygen consuming organic waste.

The mean biochemical oxygen demand was somewhat lower at the stations along the West-Istrian coast (0.8 - 1.3 mg 0_2/l) than at the stations in the region of Rijeka (1.27 - 1.60 mg 0_2/1). The highest

recorded value for BOD_5 was at station N° 6 (5.1 mg O_2/l, July 1977).

Although the concentration of total coliforms might not be the best indicator for contamination of sea-water with faecal material, results obtained in our survey (Table I) show a good correlation with the location of outfalls bringing into the sea either faecal material or material enhancing the survival and reproduction of micro-organisms in the sea.

Mean values for total coliforms at stations Nos. 1-8 were between 327.1 - 875.3/100 ml. Stations A and B ("open-water stations"), which are not in the proximity of the coast, showed considerably lower total coliform values (132.1/100 ml are the respective mean values).

All stations in the region of Pula showed significantly lower total coliform values; the mean values were in the range 1.7 - 82.7/100 ml. The mean values of total coliforms varied somewhat more at the stations in the region of Porec (1.8 - 572.8/100 ml) than at the stations in the region of Umag (3.7 -306.8/100 ml).

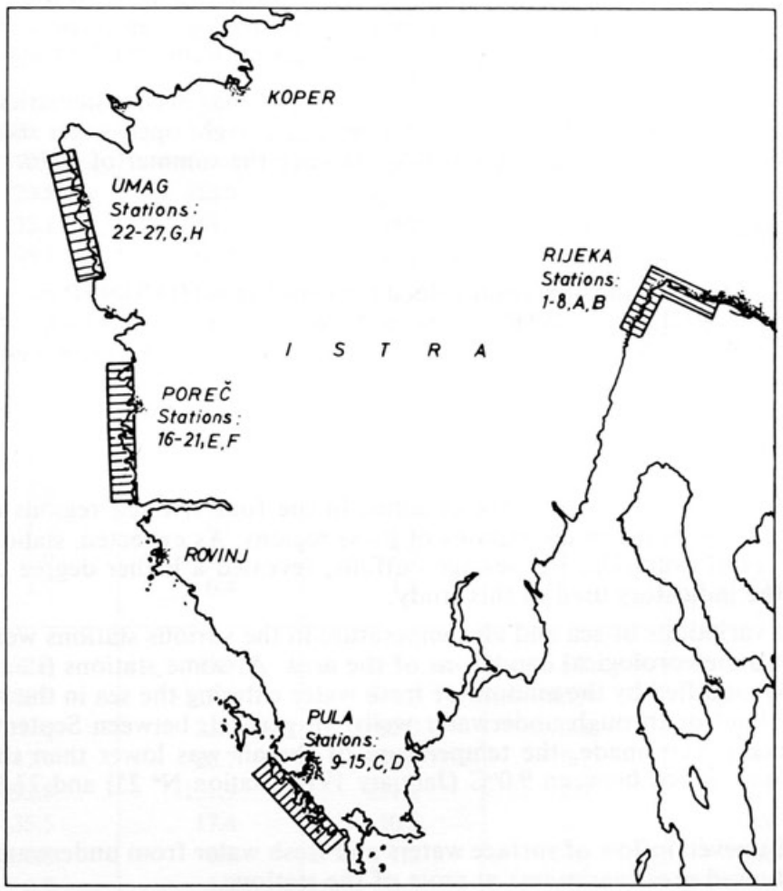


Fig. 1. Area studied in the framework of MED VII. Sampling stations are grouped in indicated regions named after the vicinity of the largest town.

Faecal coliforms (*E. coli)* were maesured at all stations (Table I) as "one of the most sensitive indicators of the degree of sewage pollution and sewage dispersion around points of sewage discharge" (8).

The mean values of faecal coliforms at stations Nos. 1-8 in the region of Rijeka were in the range 178.9-496.7/100 ml. The same figures for stations A and B were considerably lower (64.7 and 67.5/100 ml respectively) although still indicating the strong influence of coastal discharge.

"Highly satisfactory bathing areas should...show *E. coli* (faecal coliforms) counts of consistently less than 100 per 100 ml, and to be considered acceptable, bathing waters should not give counts consistently greater than 1,000 *E. coli* per 100 ml. No more than 10% of at least 10 consecutive samples collected during the bathing season should exceed 1,000 *E. coli* per 100 ml" (8, 9). Taking these criteria into

account, stations 1, 3, 7 andd 8 are beyond the acceptable limits set for recreational waters (more than 10% of samples having 1,000 faecal coliforms/100 ml). However, it should be noted that during the bathing season all these stations could be considered as "acceptable".

The computed ratios of faecal coliforms and faecal streptococci (FC/FS) for stations 1 - 8 are between 2.3 and 5.4 indicating that they are under the direct influence of human faecal material (10). The ratios for stations A and B are much lower (0.6 and 0.9 respectively) due to their distance from direct sources of contamination with human faecal material).

Results obtained at stations in the Pula region (mean faecal coliforms 0.4 - 30.3/100 ml) indicate their high recreational quality, although the computed FC/FS ratios (0.5 - 2.3) show occasional influence of contamination with human faecal materials from sources that are not in the vicinity of the stations.

Stations in the region of Porec show somewhat higher faecal coliform values (means are in the range 0.8 - 189.9/100 ml), some of them occasionally exceeding (not in the bathing season) the 1,000 faecal coliforms/100 ml. The FC/FS ratios indicate that none of the stations is under the direct influence of human faecal contamination.

Stations in the Umag region have never exceeded the 1,000 faecal coliforms/100 ml (mean values 1.6 - 88.0/100 ml) and had a low FC/FS ratio (0.7 - 1.8).

Conclusions

The survey of recreational waters in four selected regions of the North Adriatic (Fig. 1) revealed the correlation between the sanitary (recreational) quality of waters at selected stations and the vicinity of land-based sources of contamination.

The region of Rijeka is influenced by pollutants and some of the stations of this region are close to the limit set for "acceptable bathing waters".

The stations surveyed in the other three regions (Pula, Porec, Umag) are very clean and can be considered as highly satisfactory from a recreational standpoint, although some of them are occasionally influenced by indirect pollution from land-based sources.

Literature

(1) FUKS, D., 1974 — Sanitary Quality of Costal Waters of Rovinj (in Croatian, with English summary), M. Sc. Thesis, University of Zagreb.

(2) HARDT-JURICEV, K., 1975 — Sanitary Quality of Coastal Water from Rovinj to Novigrad (in Croatian, with English summary), M. Sc. Thesis, University of Zagreb.

(3) FUKS, D. & Z. FILIC, 1977 — Microbiological Quality Control of Shellfish Growing Waters and Elimination of Bacteria by Mussel *Mytilus galloprovincialis* Lmk. *Ichthyologia,* **9,** pp. 101-106.

(4) FUKS, D., – Cruises of the RV "Vila Velebita" in the Kvarner Region of the Adriatic Sea. III. Concentration of Total Bacteria and Total Coliforms and the Biological Oxygen Demand. *Thalassia Jugosl.,* **8/2** *(in press).*

(5) FUKS,D., & S. KECKES, 1977 – Variability of Certain Microbiological and Environmental Water Quality Indicators in Coastal Recreational Waters off the West Istrian Coast, Yugoslavia. Thalassia Jugosl., **13/1.**

(6) SKRIVANIC, A., Z. PUCAR & S. KECKES, 1969 — Hydrographical and biotical conditions in the North Adriatic. II. Penetration of light into sea. *Thalassia Jugosl.,* **5,** pp. 329-334.

(7) REVELANTE, N., & M. GILMARTIN, 1976 – The Effect of Po River Discharge of Phytoplankton Dynamics in the Northern Adriatic Sea. *Marine Biol.* **34,** pp. 359-371.

(8) Guides and Criteria for recreational Quality of Beaches and Coastal Waters, Report on a Working Group, WHO, Copenhagen 1975 (UERO 3125/1)

(9) Healt Criteria and Epidemiological Studies Related to Coastal Water Pollution. Report on Working Group WHO/UNEP, WHO, Copenhagen, 1977.

(10) GELDREICH, E.E., 1976 — Faecal coliform and faecal streptococcus density relationships in waste discharge and receiving waters. C.R.C. Critical Reviews in Environmental Control.

The State and Trends of Faecal Pollution in Coastal Waters along S.R. Slovenia (Yugoslavia) during 1972-74 and 1977-78*

by

Maruska LENARCIC

Marine Biological Station, Portoroz (Yugoslavia)

The faecal pollution during 1972-74 and 1977-78 and their comparison is presented.

*
* *

Introduction

Coastal waters along S.R. Slovenia belong to the Gulf of Triest which is the northern most part of the North Adriatic. The length of our coastline is about 35 km, including two shallow and closed bays : Koper Bay and Piran Bay. During recent years our coast has been the scene of great economic development, population density has increased, so have industrial activities. These has also been intensive urban growth and important touristic development. Furthermore the density of the population during the tourist season is several times greater than off-season and consequently, more sewage is discharged into the sea.

Most of the population and the majority of industrial activities are located on the coast of Koper Bay, where the town of Koper is situated (20.000 inhabitants, a port for chemicals and different cargoes, 2-3 million ton/year), and the town of Izola (17.000 inhabitants, food industry). Koper Bay is the most polluted part of our region, mostly by domestic waste discharge (untreated) via outfalls along the coast, and partly by the river Rizana discharging industrial and domestic waste waters into the bay.

Piran Bay is practically unpolluted. Its shores are intensively used as recreational areas and surrounded by many hotels (15,000 beds). The town of Piran itself is situated there (10,000 inhabitants). Since 1976, domestic waste waters, treated by primary treatment plant, are discharged through the underwater outfall 3,450 m off-shore (0.1 m^3/sec average flow) plus two small outfalls located 100-200 m off-shore.

In view of the continuous increase of industry, population and tourism we performed during 1972-1974 a systematic monitoring of faecal pollution by bacteriological indicators.

We started the new monitoring programme again in 1977 as a part of UNEP/WHO Project MED VII. During the period 1975-1976 important modifications in sewage loads were observed.

Therefore we would like to show the state of faecal pollution in different periods.

Materials and methods

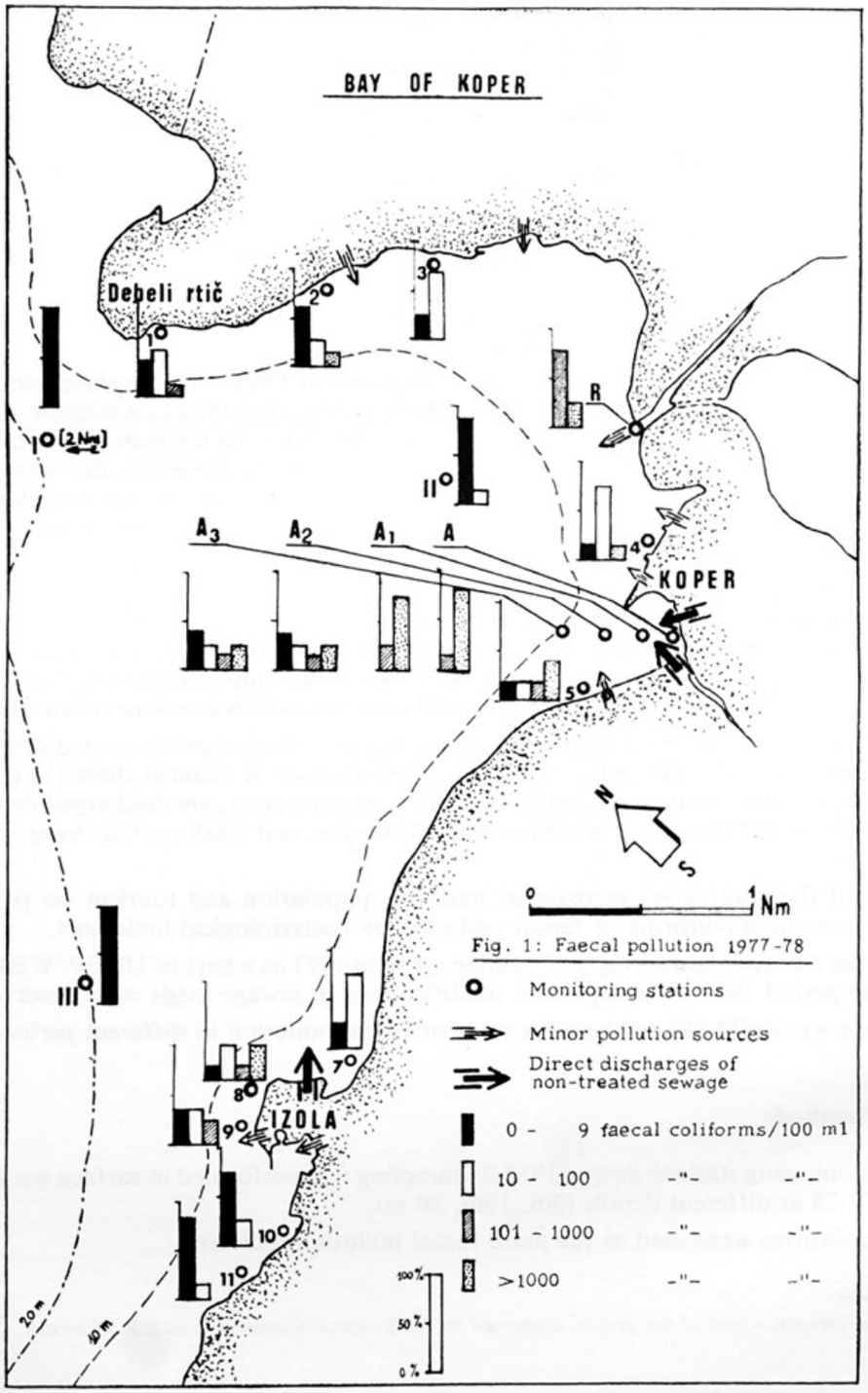
At the monitoring stations during 1972-74 sampling was performed in surface waters (0.5 m) only, but during 1977-78 at different depths (5m, 10m, 20 m).

Faecal coliforms were used as the main faecal pollution indicator.

* This contribution presents a part of the project supported by the Research Community of S.R. Slovenia.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 493-499, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The membrane filtration technique was used during the first and second period of investigations. But the media were different : in the first case Tergitol-7, and in the second one m-FC agar. Incubation temperature was 44.5°C.



Results

1. Water quality during 1977-78

During 1977-78 (Nov. - Sept.) 380 sea-water samples were collected altogether from 44 monitoring stations including public beaches, areas near pollution sources (rivers and outfalls), and relatively unpolluted sites (reference stations). See Fig. 1 and Fig. 2.

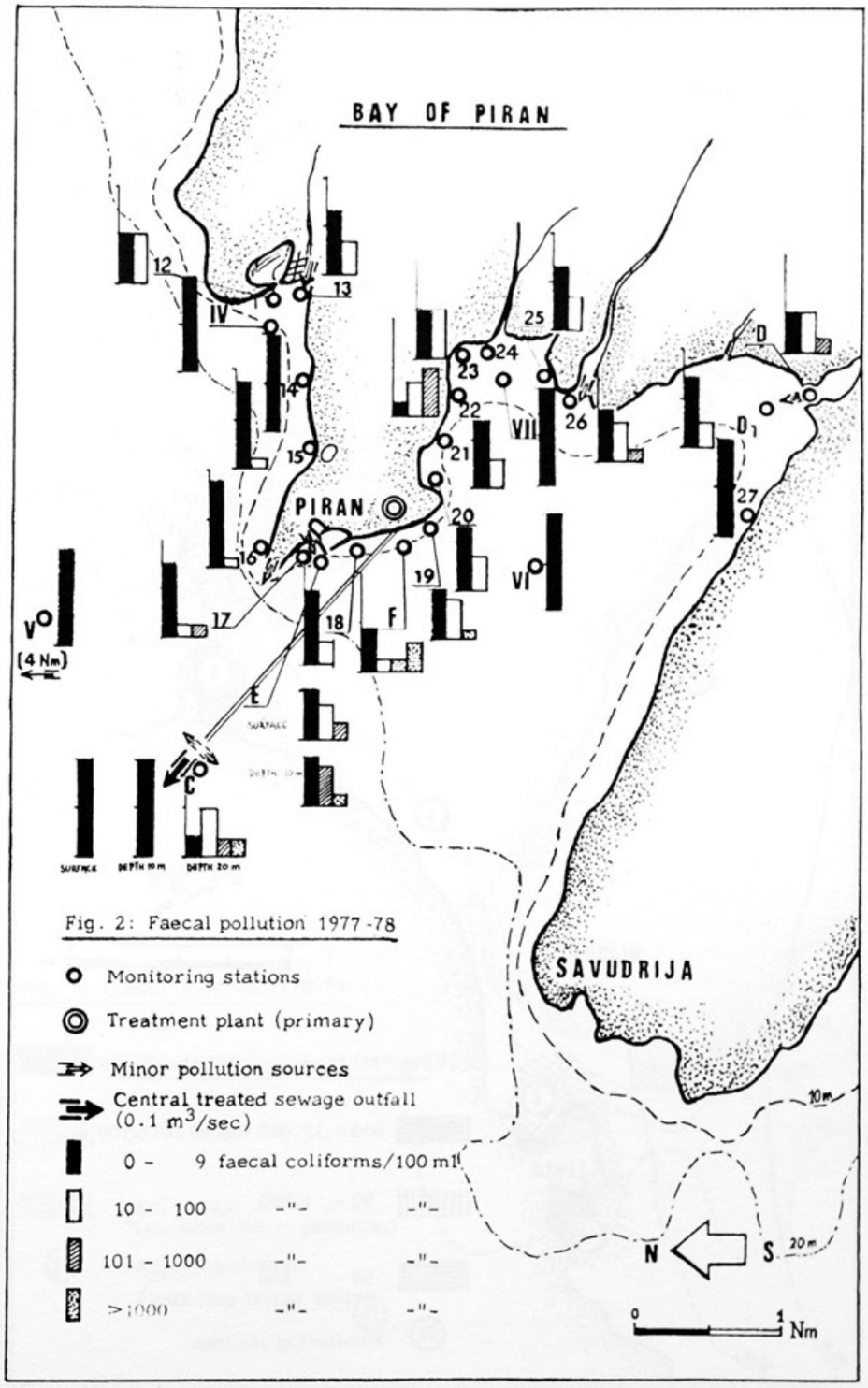
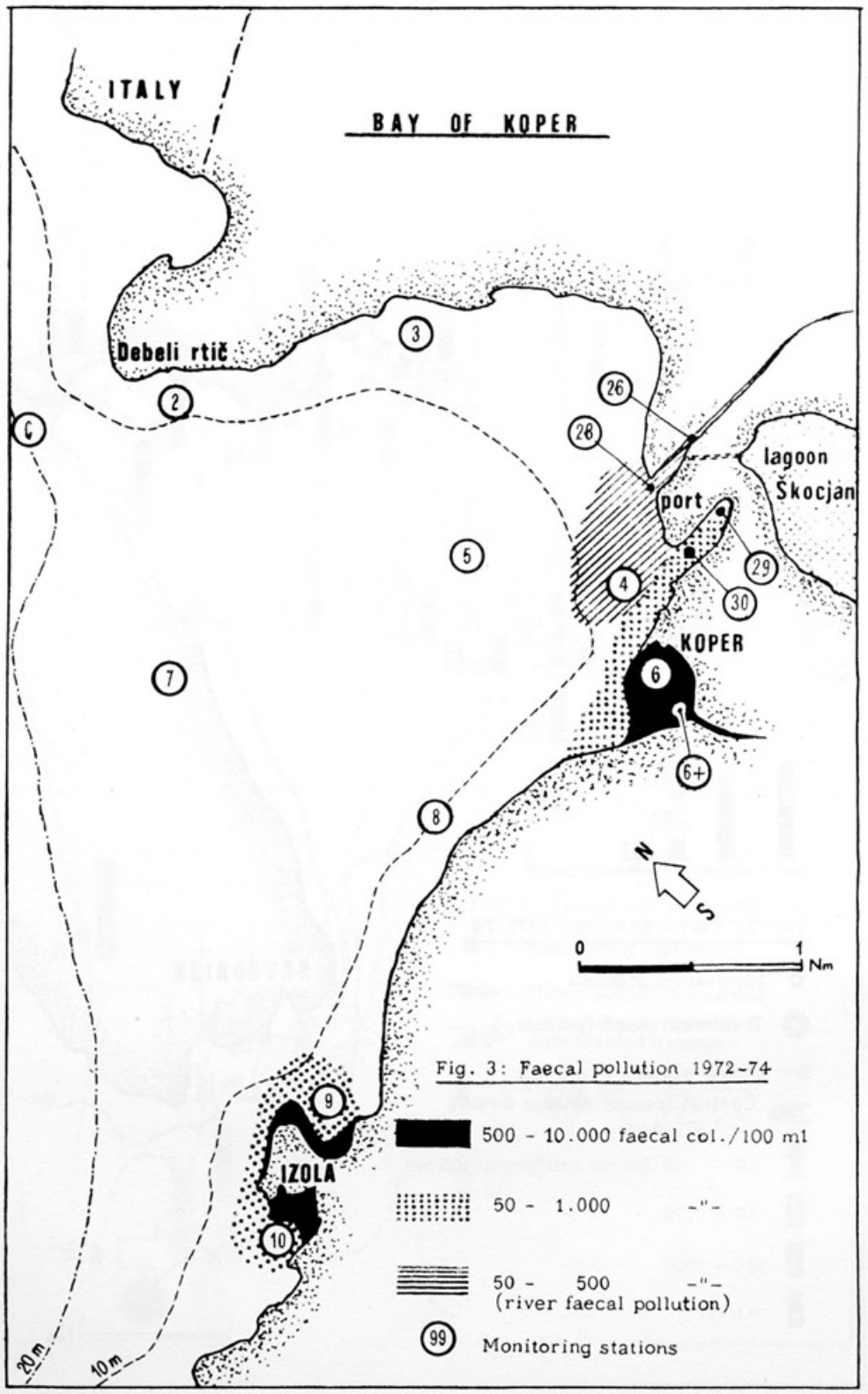


Fig. 2: Faecal pollution 1977-78

Results of examinations are summarized in Table 1. These results show clearly that a serious faecal pollution in the coastal sea along S.R. Slovenia is confined to only one zone in Koper Bay, i.e. exactly at the main direct outfall - Stations A, A1, A2 (load 20.000 - 30.000 eqv. units), where high concentrations of bacteria were found. 25%-88% of all samples contained more than 1.000 faecal coliforms/100 ml. Bathing and shell-fish collecting is prohibited in these areas (700 m on both sides from the main outfall). There are also some other smaller direct outfalls in Koper Bay. But neither the central outfall nor these smaller outfalls have a great influence on public beaches, except one (St. 5), where 34 % of samples



contained more than 1,000 faecal coliforms/100 ml. However the influence of the smaler outfalls is local and temporarly limited. This is evident by the water quality of public beaches Debelirtic (St. 2) and Izola (St.8)

There is quite a different situation in the Bay of Piran : the underwater outfall mentioned above discharges primary treated domestic waste waters. Investigations at the outfall found almost no evidence of pollution, except at the bottom (depth 20 m) near the diffuser. The other smaller outfalls have almost

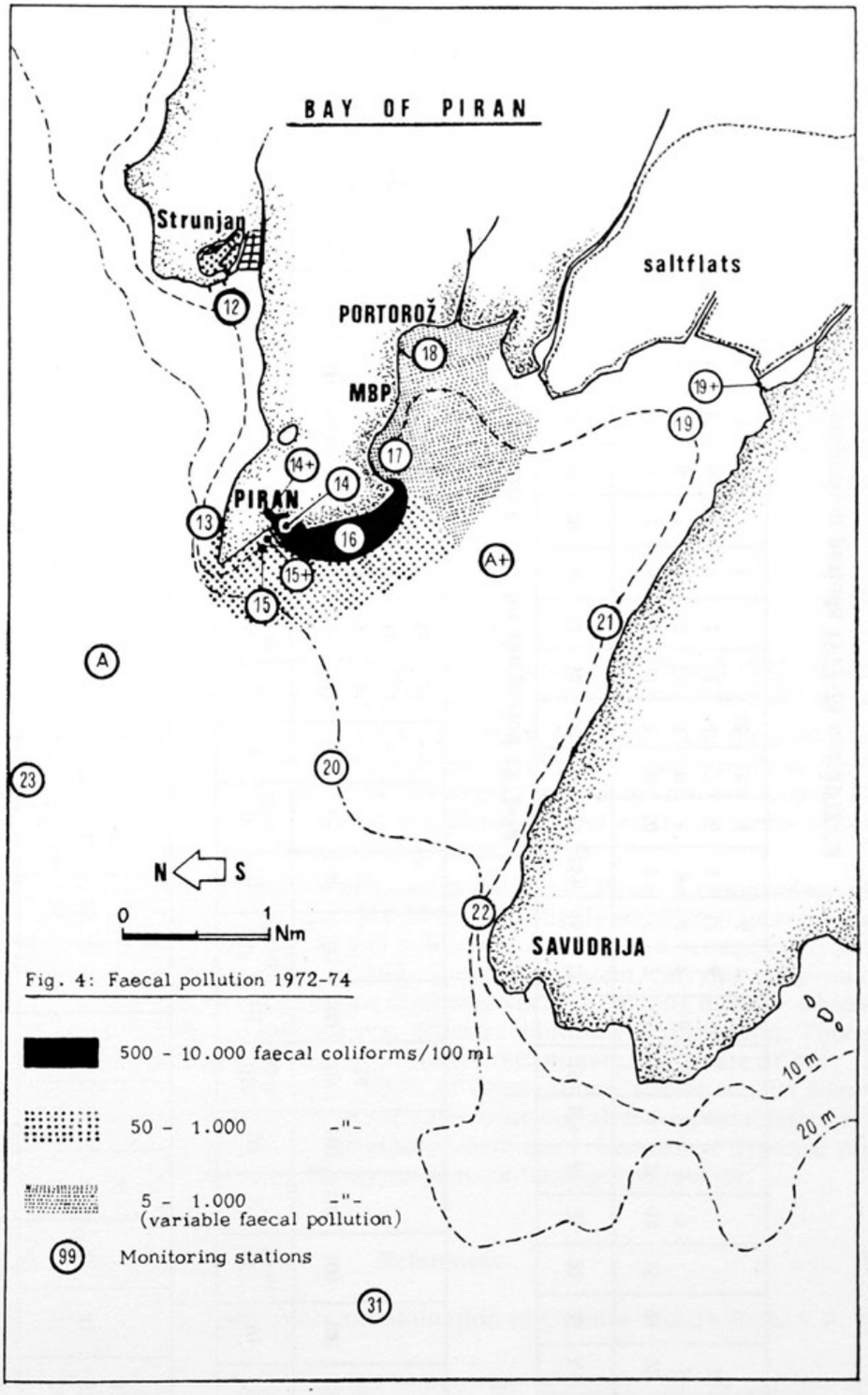


Fig. 4: Faecal pollution 1972-74

Relative frequency distributions (%) for the counts of faecal coliforms analyzed during periods 1972-74 and 1977-78 in coastal waters along S.R. Slovenia (Gulf of Trieste), arranged into major categories of the rates of facecal pollution.

Table 1: Stations 1 - VII for the period 1977-78

Stations / Categories	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27
0– 9	38	63	25	13	22	25	13	38	75	83	50	63	100	88	88	75	75	50	63	67	13	50	57	50	100
10– 100	50	25	75	75	22	75	37	37	25	17	50	37		12	12	13	25	38	37	33	37	50	43	38	
101–1000	12			12	22		13	25								12					50			12	
> 1000		12			34		37											12							

Stations / Categories	R	D	D1	A	A1	A2	A2/ 5 m	A3	A3/ 10 m	C	C/ 10 m	C/ 20 m	E	E/ 10 m	F	I	I/ 20 m	II	II/ 14 m	III	III/ 20 m	IV	V	V/ 20 m	VI	VI/ 15 m	VII
0– 9	0	43	75	0	0	38	14	38	72	100	100	17	50	0	43	100	100	88	100	100	86	100	100	100	100	88	100
10– 100	0	43	25	0	0	25	57	25	14			50	38	50	14			12			14					12	
101–1000	75	14		12	25	12	29	12	14			17	12	38	14												
> 1000	25			88	75	25		25				16		12	29												

Table 2: Stations C - 31 for the period 1972-74

Stations / Categories	C	1	2	3	4	5	6	6+	7	8	9	10	26	28	29	30	12	13	14	14+	15	15+	16	17	18	19	19+	20	21	22	23	A+	A	31
0– 9	25	19	12	18	5	13	3	1	18	20	10	5	1	5	2	5	22	13	2	0	10	5	5	7	12	23	4	25	18	15	23	22	25	10
10– 100	4	4	13	9	16	13	0	3	6	4	11	5	4	6	1	7	6	15	5	0	9	9	4	8	6	7	2	5	1			5	5	
101–1000			3	2	5	3	4	1	1	1	3	9	10	6	9	7	1	2	4	7	6	4	12	6	5		2					2		
> 1000							19	15			3	9	1	1		1			12	18	4		6	7	4									

Table 3: Comparison periods 1977-78 and 1972-74

Stations / Categories	1–2	3–3	4–4	7–9	12–12	16-13	17–15+	20–17	23–18	27–21	A1–6+	C–A	E–15	F–16	R–28	D–19+	D1–19	I–C	II–7	V	VI–A+
0– 9	38 43	25 62	13 19	25 37	50 76	88 43	75 28	63 28	50 44	100 95	5	100 83	50 34	43 19	28	43 50	75 77	100 86	88 72	100	100 76
10– 100	50 46	75 31	75 61	75 41	50 21	12 50	13 50	37 28	50 22	5	15	17	38 31	14 15	33	43 25	25 13	14	12 24		17
101–1000	12 11	7	12 20	11	3	7	12 22	20	18		25 5		12 21	14 44	75 33	14 25			4		7
> 1000								24	16		75 75		14	29 22	25 6						

no significant influence on the water quality, except the one discharging storm waters, which in exceptional weather conditions, has an influence on the nearly public beach - Bernardin (St. 19). Results obtained in Piran Bay during the whole period from 1977-78 showed, in almost all samples, less than 100 faecal coliforms/100 ml which means that it is a highly satisfactory bathing area.

All samples collected at reference stations (open sea) contained less than 10 faecal coliforms/100 ml.

2. Water quality during 1972-74

During 1972-74, 819 samples were collected altogether from 34 chosen monitoring stations at recreational areas, near pollution sources (outfalls, rivers, smaller ports), and in the open sea. /See Fig. 3 and Fig 4).

Results obtained during this period and evaluated in the same way as the results from 1977-78 are presented in Table 2.

The conclusions of this investigation are from LENARCIC M., 1975 : The Microbial Contamination of Coastal Waters along. S.R. Slovenia, as follows :

1. 500 - 10.000 and more coliforms/100 ml was the extreme microbial contamination found in this area (at the small towns of Izola and Piran near the direct outfalls within a radius of 200-300m, but at Koper - 20.000 inhabitants, the radius is more than 500 m).

2. 10 - 1.000 faecal coliforms/100 ml (in less than 50% of samples) were found around the smaller towns within a radius of 1-2 km, and around a bigger one even within a radius of 3 km.

3. Slight contamination, 10-100 faecal coliforms/100 ml (in 30-50% of samples) were found within a radius of 3-4 km around all the towns.

Conclusions

The comparison of the water quality results in the period 1972-74 and 1977-78 along the coast of S.R. Slovenia by bacteriological indicators (exactly counts of faecal coliforms) are shown in Table 3 :

1. The situation in Koper Bay is for both periods about the same, near the public beaches a well as near the direct outfalls. There is no significant difference in results – until now there has been no significant increase of population and no change in the sewerage system of the town of Koper. The construction of the pollution control system in Izola is not yet completed. Therefore the influence of some smaller outfalls is still detected locally en public beaches. (e.g. at Station 8).

2. A completely different situation was found in the Bay of Piran. A comparaison of bacteriological examinations from the periods 1972-74 and 1977-78 shows a highly significant improvement of the water in the bay generally and also on the shores and public beaches due to a sewage control system the construction of which was completed in 1975. A modern sewerage system, carrying out primary treatment of all collected sewage waters and their submarine discharge via a 120 m long diffuser which is 3,450 m offshore and at a depth of 20 m brings about a very efficient dilution and dispersion. Therefore practically all shore areas of the Piran Bay which were previously contaminated by a rate of over 1,000 faecal coliforms/100 ml are showing now, in almost 100 % of observations, values smaller than 100 faecal coliforms/100 ml (see Table 3). In the vicinity of the submarine outfall the contamination is also practically untraceable, except for the bottom layers previously mentioned, because of dynamic processes and the compensation power of a rich benthic, mainly suspension-feeding community.

References

LENARCIC, M., 1975. — The Microbial Contamination of Coastal Waters along S.R. Slovenia. B. Sc. Thesis. Ljubljana.

WHO, 1977. — Guidelines for Health Related Monitoring of Coastal Water Quality. Copenhagen.

Observations sur la pollution (chimique et microbienne) du golfe de Thessalonique pendant les dix dernières années (1968-1978)

par

Th. A. EDIPIDES, G. STATHOPOULOS, A. GRIGORIADOU-EDIPIDES et K. DELIDOU

Faculté de Médecine, Laboratoire d'Hygiène, Université de Thessalonique (Grèce)

Pendant dix années, de 1968 à 1978, nous avons fait 1240 échantillonages d'eau de mer du golfe de Thessalonique en certains points prédéterminés.

La carte montre les sections et les points d'échantillonage d'eau de mer, du sédiment, du matériel littoral et des coquillages.

Nombre des échantillons d'eau de mer par section :
Section 1 : 21 échantillons d'eau de mer
Section 2 : 225 échantillons d'eau de mer
Section 3 : 190 échantillons d'eau de mer
Section 4 : 389 échantillons d'eau de mer
Section 5 : 258 échantillons d'eau de mer
Section 6 : 157 échantillons d'eau de mer

Le tableau I donne les résultats des examens microbiologiques d'eau de mer. D'après ce tableau, les sections 3, 4 et 5 sont excessivement chargées de pollution fécale c'est à dire d'un grand nombre de *E. Coli.*

Ainsi, le tableau I montre le pourcentage des échantillons qui ont été contaminés avec Coliformes et *E. Coli.*

Parmi 338 échantillons *Enterococci* ont été isolés sur 205 échantillons et sulf réd *Clostridium* sur 92 échantillons.

Le tableau II concerne les examens chimiques d'eau de mer et les paramètres physiques, pendant le temps d'échantillonnage.

Nous avons prélevé 172 échantillons de sédiment et du matériel littoral des sections 4, 5 et 6. Dans les cent échantillons du sédiment nous avons trouvé des Coliformes et aux 42 *E. Coli.*

On a isolé *Enterococci* sur 70 échantillons, sulf. réd. *Clostridium* sur 62 échant. et 14 *Clostridium perfringens.*

Il est remarquable qu'en certains points on ait trouvé l'eau de mer non polluée alors que les échantillons du sédiment ont été contaminés par Coliformes et *E. Coli.*

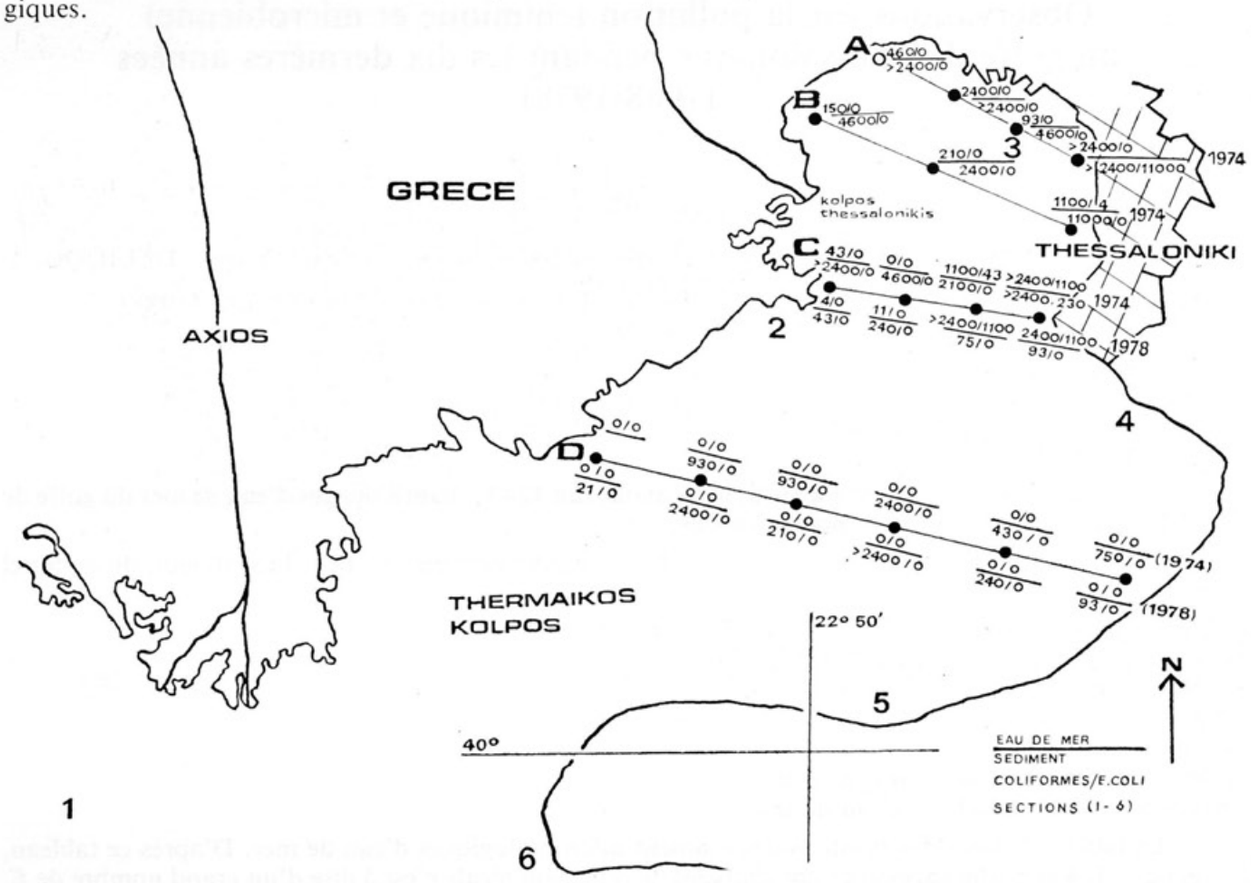
C'est la raison pour laquelle il faut examiner l'eau de mer et en même temps le sédiment d'une région pour permettre la culture des coquillages et l'installation de plages publiques.

On a encore examiné 172 échantillons de matériel littoral. Parmi ceux-ci, 107 contenaient des Coliformes, 33 *E. Coli,* 65 *Enterococci* et 49 Sulf réd. *Clostridium* (voir tableau N° III).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 501-504, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Aussi, avons-nous pris 54 échantillons d'eau de mer et de sédiment de quatre régions A, B, C, D pour mesurer jusqu'à quelle distance de la côte le golfe de Thessalonique est pollué.

La carte montre les itinéraires, les points d'échantillonages et les résultats des examens microbiologiques.



L'itinéraire A concerne la région où se trouve l'égout principal de la ville de Thessalonique. Les résultats des examens microbiologiques montrent une pollution grave de l'eau de mer et du sédiment parce que nous avons trouvé un grand nombre de coliformes et d'*E. Coli* sur les échantillons de cette région.

Tableau I
Eau de mer du golfe de Thessalonique

Section	Nombre échan-tillons	Coliformes par 100 ml 1->2000	0	*E. Coli* par 100 ml 1->2000	0	Coli-formes posit. % sur 1240 échant.	*E. Coli* posit. % sur 1240 échant.	Coli-formes négat. % sur 1240 échant.	*E. Coli* négat. % sur 1240 échant.	Nombre échan-tillons	**Tableau I Examens microbiologiques** *Interococci* Par 100 ml 1-1000	0	Sulf. red. *Clostridium* Par 100 ml 1-1000	0
1	21	13	8	5	16	1,56	4,03	0,64	61,9	10	3	7	2	8
2	225	100	125	55	170	4,43	10	13,41	44,4	72	62	10	24	48
3	190	135	55	115	75	8,77	4,43	5,04	71	32	24	8	19	13
4	389	284	105	166	223	22,9	13,08	8,46	17,30	114	71	43	19	95
5	258	118	70	103	155	15,16	8,30	5,64	12	85	27	58	25	60
6	157	88	69	54	103	7.09	4,35	5,56	8	25	18	7	3	22
Total	1240	808	432	498	742					338	205	133	92	246

Les échantillons de l'itinéraire B ont été moins chargés mais dans le sédiment on a trouvé un grand nombre de coliformes.

Tableau II

Paramètres physiques **Eau de mer** **Examens chimiques**

Sect.	Temp. d'air C°	Vitesse du vent	Humidité rélat %	Temp. de l'eau de mer C°	Limp. de l'eau de mer (secchi)	PH	CL °/oo	Sal °/oo	BOD_5 mg/L	DO mg/L	Pb mg/L
1	13-25	80-180	65-80	16-22	1-2,5	8,01-8,40	19,51-19,85	34,65-36,71	0,7-2,8	7,9-8,6	0,009-0,05
2	12-23	55-90	73-85	18-20	1-3	8,6-8,9	19,16-20,29	35,21-35,88	0,7-7,8	9-12,6	0,01-0,04
3	17-24	90-110	75-88	19-23	0,30-0,80	8,03-8,9	19,21-19,71	35,11-36,60	1,9-19,5	6,8-14,9	0,03-0,05
4	11,5-25	40-230	50-88	18-24	0,50-1,25	8,02-8,42	19,18-20,21	34,74-36,60	0,8-11,5	6,5-13,9	0,02-0,11
5	12-24	85-190	75-77	17-20	0,80-1,25	8,11-8,55	19,51-20,29	35,28-36,65	1,9-10,1	7,1-8,6	0,01-0,04
6	17-23	90-103	73-77	20-24	0,50-1,25	7,64-8,95	19,74-19,85	35,53-35,86	1,6-2,7	8,1-8,7	0,008-0,04

Nous avons fait deux échantillonages à l'itinéraire C, un en 1974 et un autre en 1978 ; nous avons trouvé que la pollution de l'eau de mer et du sédiment est plus grave près des régions qui sont habitées.

Les résultats des examens par l'itinéraire D montrent que l'eau de surface de la mer n'est pas polluée tandis que le sédiment contenait seulement des Coliformes.

Tableau III

Sédiment **Examens microbiologiques**

Section	Nombre des échant.	Coliformes		*E. Coli*		Nombre des échant.	*Enteroccoci*		*Clostridium* Sulf. réd.		*Clostridium Perfringens*
		Posit	Négat	Posit	Négat		Posit	Négat	Posit	Négat	
4	114	60	54	21	93	63	43	20	39	24	11
5	33	33	0	19	14	33	13	20	14	19	1
6	25	7	18	2	23	15	14	1	9	6	2
Total	172	100	72	42	130	111	70	41	62	49	14
Materiel du littoral											
4	114	66	48	15	99	63	29	34	28	35	
5	33	32	1	17	16	33	24	9	14	19	
6	25	9	16	1	24	15	12	3	7	8	
Total	172	107	65	33	139	111	65	46	49	62	

Sur les échantillons d'eau de mer des itinéraires, ont été isolés 10 sérotypes de *Salmonella S. senftenberg* (4), *S. agona* (3), *S. blockley* (1), *S. fresno* (1) et *S. Wien.* (1). Sur les bouchons de coton ont été isolés 7 sérotypes de *Salmonella : S. agona* (4) *S. senftenberg* (2) *S. paratyphi B* (1).

Nous avons encore examiné, de 1968 à 1978, 3180 coquillages, par groupes de cinq, soit 637 échantillons (171 pour le golfe de Thessalonique et 466 pour le marché de Thessalonique).

On a trouvé sur 507 échantillons des coliformes et sur 440 échantillons *E. Coli.*

En ce qui concerne les micro-organismes pathogènes on a isolé 56 *Staphylococci* coag. positive, 5 Sérot. *E. Coli* (O_{55}/B_5, O_{26}/B_6, O_{125}/B_{15}). 1 *Salm: typhi,* 10 *Shigella Sonnei et* 8 *Proteus.*

Les résultats des examens microbiologiques et chimiques se trouvent sur le tableau N° IV.

Les échantillons d'eau de mer, de sédiment, de matériel du littoral et de coquillages ont été examinés par la méthode de multiples tubes (M.P.N.) et des membranes (Millipore) pour les coliformes *E. Coli* et les *Enterococci* ont été examinés, aussi, par la méthode des membranes.

Staphylococci ont été isolés sur *Staphylococcus agar* No 110 B.B.L. *Salmonella* et *Shigella* au Selenite br. et G.N. broth.

Tableau IV

Résultats des examens microbiologiques et chimiques de (637x5 = 3.185) échantillons de coquillages

Micro-organismes isolés	Nombre d'échantillons		
	Golfe de Thessalonique	Marché de Thessalonique	Total
Coliformes	137	370	507
E.Coli	82	358	440
Staphylococci coag. posit	25	31	56
Sulf.réd *Clostridium*	17	58	75
Enterococci	20	63	83
E.Coli sérotype O_{55}/B_5		1	
E.Coli sérotype O_{26}/B_6		1	
E.Coli sérotype O_{125}/B_{15}		3	
Salm.Typhi		1	
Sig.Sonnei		10	
Proteus		18	
Pb mg/Kg	1,25-4,25		
Hg mg/Kg	0,02		

Salmonella Pollution of Coastal Seawaters of the Gulf of Trieste : A 3-year survey

by

L. MAJORI, C. CAMPELLO and E. CREVATIN

Istituto d'Igiene, Università degli Studi, Trieste (Italy)

Abstract

A 3-year survey on Salmonella pollution of coastal sea waters in the Gulf of Trieste is reported. Of 1059 samples examined, 401 (37,8%) were positive for Salmonella strains, which were distributed among a wide range of serotypes. The use of mussels as a biological sampler led in some instances to a higher isolation rate than the classic sampling methods (i.e.,gauze-pad and water filtration). Some differences in epidemiological patterns between the periods of observation are discussed.

*
* *

The evaluation of the grade and type of microbial pollution in the receiving seawaters has been, until now, carried out by monitoring the indicators of fecal pollution. Nevertheless, the development of proper technologies and, at the same time, the observation that there is not always an exact correlation between the number of fecal indicators and the presence of pathogens, have emphasized the necessity to extend monitoring of marine pollution also to pathogenic schizomycetes and viruses.

The implications of such a study are manifold. On the one hand, an exact map of seawater pollution can be drawn by locating the sources of pollution and studying the dynamics of dispersion for each pathogenic organism, also in relation to the classic indicators of fecal pollution. On the other hand, there is the possibility of finding out the potential danger of pollution to human health, particularly with regard to areas of prominent interest such as bathing and shellfish areas, and of establishing possible relations with the epidemiology of these agents, as far as human and animal pathology is concerned. The study of marine pollution by Salmonella seems to respond precisely to the general criteria of extended monitoring because of some peculiar properties of this pathogen. Such are an elevated resistance to the external environment, the possibility of using efficient selective systems starting from substrata with mixed flora, and the availability of a precise epidemiological marker such as serotyping.

An epidemiological study of this kind, concerning Salmonella coastal seawater pollution in the Gulf of Trieste, has been carried out since 1976 by the Institute of Hygiene of Trieste University. This is a report of a survey covering the years 1976-1978.

Methodology

During the periods May-October 1976, May-September 1977 and March-October 1978, 1059 samples were collected from 9 sampling points in different areas of the Gulf of Trieste : one shellfish area ; two recreational areas; 6 areas near sewage and industrial waste-water outfalls (see fig. 1); all but one outfall (Grignano St. 27) were untreated. Three kinds of samples were examined: 348 samples of superficial

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 505-510, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

water (5 liters) which was filtered by paper and Millipore (0.45 μ); 306 gauze pads, left in sampling points for 48 hours before collection; 405 samples of wild or artificially stored mussels *(Mytilus galloprovincialis* LmK). The stored mussels were carefully screened for coliforms and Salmonella and set in sampling points for 48 hours before collection.

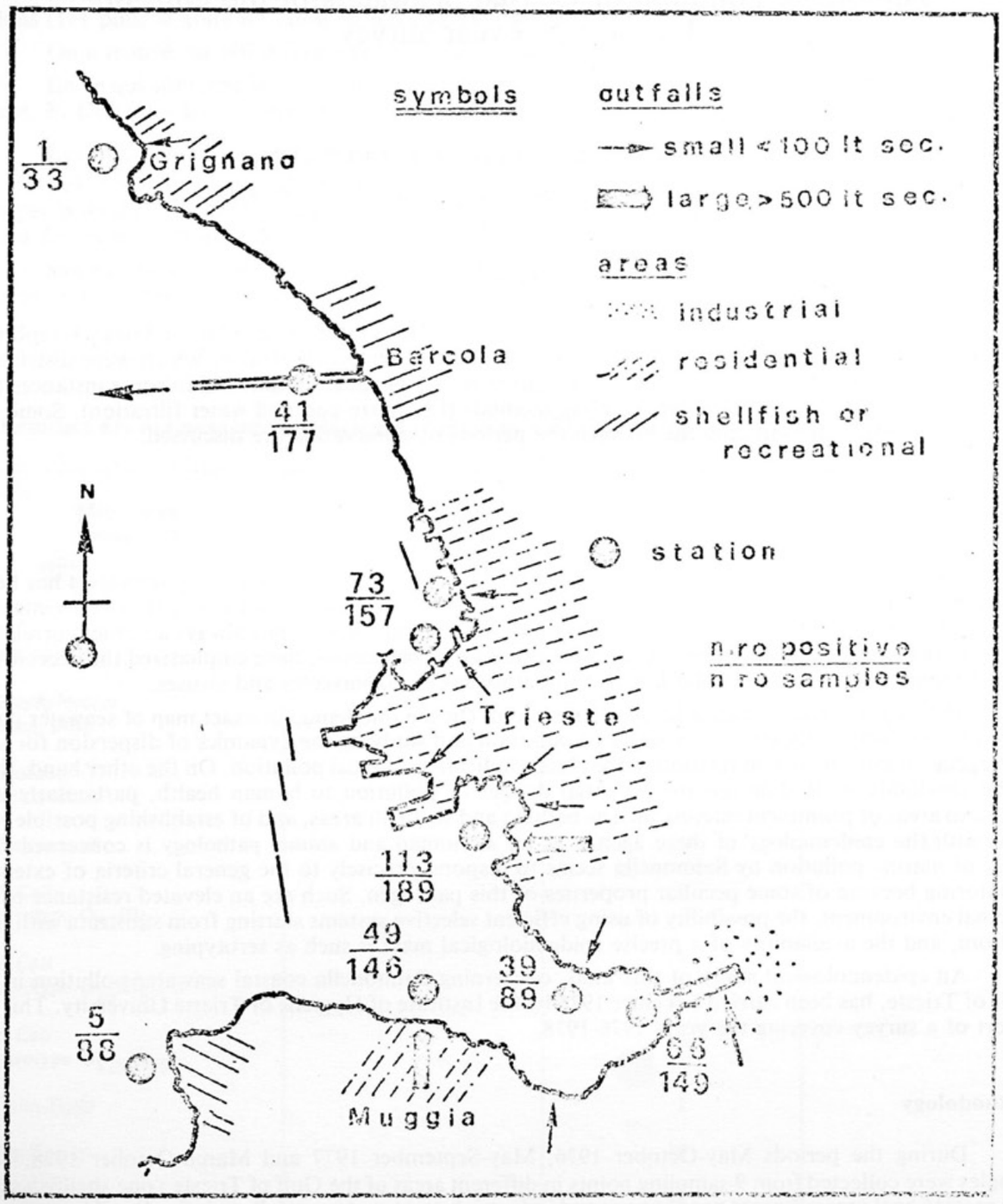


Fig. 1.

Filters, pads and 10 ml of mussel homogenates were seeded in Tetrathionate and in Selenite F enrichment broths and cultured at 42°C. Subcultures were made on Brilliant Green agar (Oxoid modified

with 0.3% Teepol) daily for 3 days (24-72 h; 48-96 h). Identification and serological typing of Salmonella isolates were performed as usual. Total coliform and enterococci counts of mussel homogenates were made by the spread plate method on Tergitol agar and on Enterococcus agar (Difco) respectively; all the plates were incubated at 37°C. Fecal coliforms and enterococci of the water were counted by the membrane filtration method on m FC agar at 44.5° C and on m Enterococcus agar at 37° C.

Results

Altogether 1059 samples were examined; of these 401 (37.86% were positive for Salmonella with a fairly homogeneous distribution during the three periods of the survey, although a conspicuous and unexplained decrease of isolation from mussels during 1978 was observed (see table 1). This was not the case of the survey of the first two years, when the utilisation of mussels as biological sampler allowed a higher efficiency in detecting Salmonella strains than the other systems employed, when a comparison between paired samples taken simultaneously from the same place was made (see table 2). This is probably due to the capacity of concentry, through filtration, strains of Salmonella which cause low or transient pollution. We have no explanation at the moment for the decreased concentration rate from seawater of both Salmonella and fecal indicators that we found in mussels during the first months of this year's survey.

YEAR	samples	exam.	positive	
			n.ro.	%
1976 may-oct.	mytilus	116	39	33.62
	pad	56	23	41.07
	water	58	18	31.03
	total	230	80	34.78
1977 may-oct.	mytilus	121	54	44.62
	pad	92	29	31.52
	water	122	41	33.60
	total	335	124	37.00
1978 mar.-oct.	mytilus	168	44	26.19
	pad	158	68	43.03
	water	168	85	50.50
	total	494	197	39.87
total samples of a 3-year survey		1059	401	37.86

Tab.1 - Salmonella isolation from coastal seawaters of the Gulf of Trieste by means of different samples.

The analysis of the temporal distribution of the Salmonella isolation in the periods concidered has shown an important decrease in the degree of positiveness in the months of May, June and July, 1977, which, on the contrary, turned out to be the most polluted ones in the same period of both 1976 and 1978 (see fig. 2). This phenomenon is still in a phase of careful evaluation, but we think that it can be related to an important process of eutrophication occurring in those months in the coastal seawaters of the Gulf of Trieste.

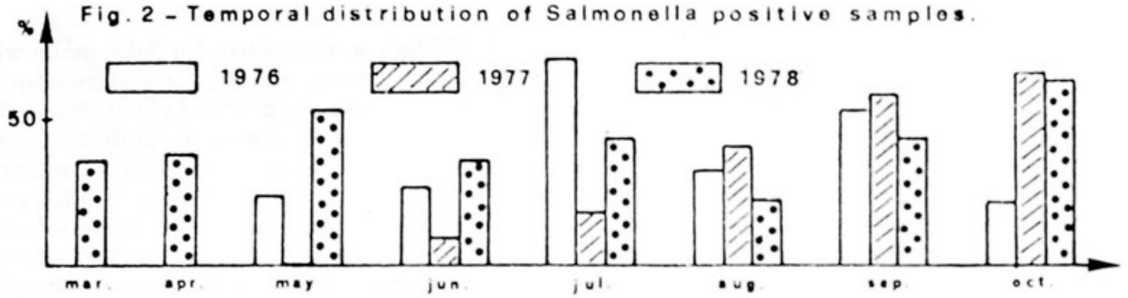


Fig. 2 - Temporal distribution of Salmonella positive samples.

The geographic distribution of pollution appears in fig. 1, which shows a high percentage of Salmonella isolated from areas receiving sewage outfalls directly, but also from a recreational area (Station 26) and, albeit very rarely, from shellfish breeding areas (stations 1 and 27) that can be considered of a good hygienic level according to isolation of fecal indicators. In fact, although there is a good correlation between the count of both coliforms and enterococci and the rate of qualitative detection of Salmonellas, these could be isolated also from samples with fecal coliform and enterococcus counts of less than 100/100 ml (see fig. 3).

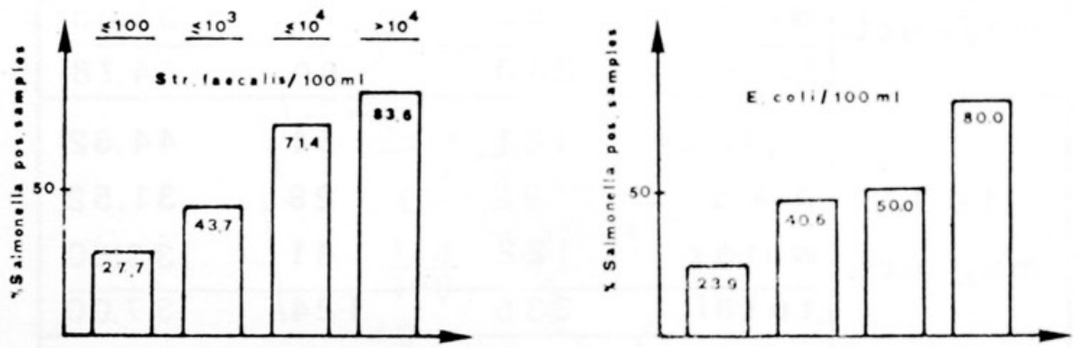


Fig. 3 - Correlation between the Salmonella detection rate and the fecal indicators in seawater.

Also the distribution of various serotypes of isolated Salmonellas evinces some differences in the periods considered, differences that can be summarized in the dynamics of some rare serotypes of Salmonella and in the constant presence of *S. panama, S. agona and S. Infantis* whose presence in the coastal waters of the Gulf of Triest was particularly conspicuous in 1977 (table 3). Nevertheless, it must be stressed that the high number of S. Infantis found during 1977 was mostly due to a concentration of isolations in the months of September and October when the hypothesized unfavourable conditions disappeared. Finally, we observed during all three years a substantial increase in the detection of those Salmonella strains that most frequently infect man (i.e., *S. typhimurium*, enteritidis and paratyphi B).

Tab. 2 - Comparison between different sampling methods in Salmonella detection (paired samples 1976 – 1977)

	Total	No.+	%+	
Mytilus	136	68	50.0	$p < 0.05$
Pad	136	50	36.7	
Mytilus	165	80	48.5	$p < 0.01$
Water	165	55	33.3	
Pad	144	51	35.4	n.s.
Water	144	50	34.7	

Salmonella serotypes	1976 % of 101	1977 % of 150	1978 % of 259
infantis	21.8	44.6	28.2
panama	12.9	6.6	6.2
agona	12.9	10.6	6.5
chester	6.9	–	1.1
saint-paul	5.9	8.6	–
typhi-murium	4.9	2.0	8.9
give	4.9	–	0.4
tshiongwe	4.9	2.0	–
blockley	2.9	2.0	0.4
bovis-morbificans	2.9	–	1.1
cholerae-suis	2.9	–	–
enteritidis	1.9	0.6	3.8
brandenburg	1.9	8.0	0.4
java	1.9	1.3	6.9
sinstorf	0.9	1.3	0.4
newlands	0.9	3.3	1.5
newport	0.9	–	2.7
london	0.9	–	5.4
caledon	0.9	–	–
heidelberg	0.9	–	6.9
bredeney	0.9	–	0.8
fyris	0.9	–	–
haifa	–	2.6	4.6
münchen	–	2.6	1.5
montevideo	–	1.3	0.4
bradford	–	0.6	1.1
leith	–	0.6	–
manhattan	–	0.6	1.1
gruppo C2	2.9	–	–
abony	–	–	0.4
bareilly	–	–	0.4
isangi	–	–	0.4
livingstone	–	–	2.7
paratyphi B	–	–	0.4
schwering	–	–	0.4
shubra	–	–	0.4
virchow	–	–	2.3
kimuenza	–	–	0.4
kottbus	–	–	1.5

Tab. 3 - Salmonella serotypes isolated from the Gulf of Trieste.

Discussion

Some epidemiological and technical conclusions can be drawn in this phase of our study, if one keeps in mind, however, that the data acquired are still to be fully elaborated.

Monitoring the presence of Salmonellas in sewage and in receiving waters is sometimes indicated as a reliable system for an overall control of the complex circulation of these microrganisms in the landward. One relationship in particular (as already pointed out by some authors) is supposed to exist between the presence of strains of Salmonellas in refuse and forms of human pathology or, in any case, of human epidemiology. In our experience these relations can be proved only partially, and even then, with difficulty. This might depend in part upon the fact that the case of pathology by Salmonellas that come under our observation are chiefly limited to pedriatic forms in which important phenomena are involved, such as the adaptability of Salmonellas to man or their spreading in communities. Besides, some environmental factors (metereological conditions, phenomena of dilution, competitive biological forces, etc.) can influence the survival and the dispersion of Salmonellas in such a way that this makes the reference to

their overall circulation not completely reliable (H.I. SHUVAL, RIOM, **50,** 43, 1978).

This is what probably happened when we observed a considerable decrease of isolations in concurrence with an important phenomenon of eutrophication in the coastal waters of the Gulf of Trieste during the summer of 1977.

The qualitative research of the Salmonellas is nevertheless an ideal system for tracing an exact map of fecal pollution of human and animal origin with more reliable results than the number of coliforms, of fecal streptococci and the ratio between them indicate. This is made evident in our observation of the frequent findings of Salmonellas in areas which could be considered in good hygienic and sanitary condition according to fecal indicators.

An accurate survey of Salmonella pollution requires the adoption of very sensitive methodologies. In this survey we have considered the technical topic of using biological samples which proved more sensitive than the classic system of seawater filtration and the Moore pads.

We think that the sampling system of such a type could possibly complement, but not substitute for the classic systems of sampling.

In this way the flash evaluation of marine pollution by water filtration could be integrated by an "average" one obtained through mytilus, as well as pads, but with a higher capacity for discovering a transient or modest pollution. Nevertheless, it seems that the use of a pad should not be discarded in so far as it could lead to a more efficient discovery of Salmonellas when biological or environmental conditions cause an important change in the concentrating activity of the shellfish, as probably occurred during the study period of 1978.

Preliminary Observations on Viral Pollution of Mussels taken from the Coastal Seawaters of the Gulf of Trieste

by

L. MAJORI., C. CAMPELLO and A. CATTARUZZA
Istituto d'Igiene, Università degli Studi, Trieste (Italy)

Abstract

By using a two-step method (elution-ultrafiltration) a survey on viral pollution of mussels taken from the coastal seawater of the Gulf of Trieste was carried out.

Of 120 samples examined, eight (6.7%) were positive for cytopathic agents which were identified or poliovirus (7 strains) and Coxsackie B3 (1 strain). Some epidemiological and methodological problems are discussed.

Several laboratory and epidemiological investigations indicate that edible molluscs (clams, oysters, mussels, etc.) are a major source and vehicle of infectious agents, both bacterial and viral, usually transmitted by the fecal-oral route. The pressing problem of sanitary control of seafood has been imperfectly solved until now by the enumeration of bacterial indicators of fecal pollution and, in some instances, by the detection of pathogens. This latter objective can be easily achieved with a good level of reliability from some bacterial pathogens, like Salmonella, Yersinia and Vibrios, whose isolation methodology is based on efficient selective media. But for other bacterial pathogens, like Shigella, and particularly for viruses, the detection methods so far proposed seem too sophisticated or insensitive to be widely accepted and used in a standardized form.

Nevertheless, such monitoring extended to the largest number of pathogens should be reguarly carried out in the assessment of the hygienic conditions of seafood and generally of marine microbial pollution. In fact several investigations have pointed out that although a good correlation seems to exist between a rising number of fecal indicators and the presence of pathogens, the latter coulb also be isolated from seawater of good hygienic conditions when evaluated by means of classic indicators.(1)

This seems and outstanding point, particularly for mussels which, by filtering a large amount of seawater, are able to concentrate pathogens like viruses that are present in water even in very small numbers, creating in this way a substantial hazard for public health which could not be fully evaluated by means of fecal indicators.

By exploiting the same physiological behaviour of filter feeders, some species of seafood like mussels, could usefully be employed as an aid for a correct evaluation of the degree of microbial pollution of the marine environment. On the one hand, mussels carefully screened for the presence of pathogens, could be used as a "biological sampler" when they are placed in areas to be monitored for low or intermittent microbial pollution. In this way one of most crucial problems in the detection of viruses, i.e. the need for concentrating them in a small volume, could be overcome. On the other hand, the periodic control of mussels *in situ* taken from areas of relevant interest for public health (e.g. recreational areas) could be a useful warning index of occasional pollution which otherwise would be unknown.

The reported methodologies for the isolation of viruses from shellfish seem either rather insensitive or based on sophisticated techniques.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 511-516, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Recently Sobsey suggested a simple method for separating viruses from shellfish by absorption to and subsequent elution from the organic matter of the homogenized tissue, at strictly controlled pH and salinity conditions (2).

Basically for field evaluations we employed this method which in preliminary laboratory trials showed a good rate of recovery of viruses experimentally infecting homogenates of mussels. As suggested by Sobsey, we tried to improve the recovery rate by means of an ultrafiltration device working at negative pressure.

By using these techniques we carried out a preliminary survey in the field to oultline the degree of viral pollution of mussels draun from coastal seawater of the Gulf of Trieste; this a report of on the first data obtained.

Methodology

Sampling points : during May-October 1977, 120 samples of mussels *(Mytilus galloprovincialis LmK)* were harvested from areas of the Gulf of Trieste having a different degree of microbial pollution. The sampling points and some interesting features of the area studied with the main outfalls and other characteristics of the landward are shown in Fig. 1.

We examined samples from very polluted areas, such as station 7 (10 samples), station 12 (25 samples) and station 24 (26 samples). Samples from slightly polluted areas taken at station 1 (6 samples) at station 4 (15 samples) and at station 22 (9 samples). Finally 31 mussel samples were taken from stations 26 and 27 where the seawater is very clean and where there are many recreational and shellfish areas.

Sample treatment : we used the two-step method of SOBSEY *et al.* (2) which is briely described. Pools of 3-5 mussels are homogenized with distilled water; the pH is adjusted to 5.5 and the conductivity to that of 1500 ppm of NaCl. The mixture is centrifuged at 1900g for 10',the sediment is washed with 150 ml of 0.05 M glycine solution and pH and conductivity are adjusted as in the previous step. After centrifugation the sediment is suspended in 150 ml of pH. 3.5, 0.05 M glycine-buffered saline. The treated homogenate is centrifuged and the supernatant obtained is adjusted to pH 7.5. The eluate so obtained from the homogenate with a high content of viruses could be directly seeded in cell culture systems with a good recovery rate.

All 120 samples were studied in this way. In a small number of samples we also tried to increase the sensitivity of the method by an ultrafiltration process which concentrates the eluates into a small volume (about 25 ml) without an appreciable loss of viral particles as observed in preliminary laboratory trials. We used for this step an ultrafiltration system by Millipore (Immersible Separator Kit with membrane Pellicon type PTGC). The ultrafiltration system was applied on 70 of all the samples examined.

Virus isolation and identification : the eluates and ultrafiltrates were seeded into 3 cell lines; an African monkey kidney continuous cell line (Vero), primary human amnion and human embrionic fibroblasts. The cytophatic agents were characterized as usual and finally identified by neutralization tests with monospecific antisera.

Results

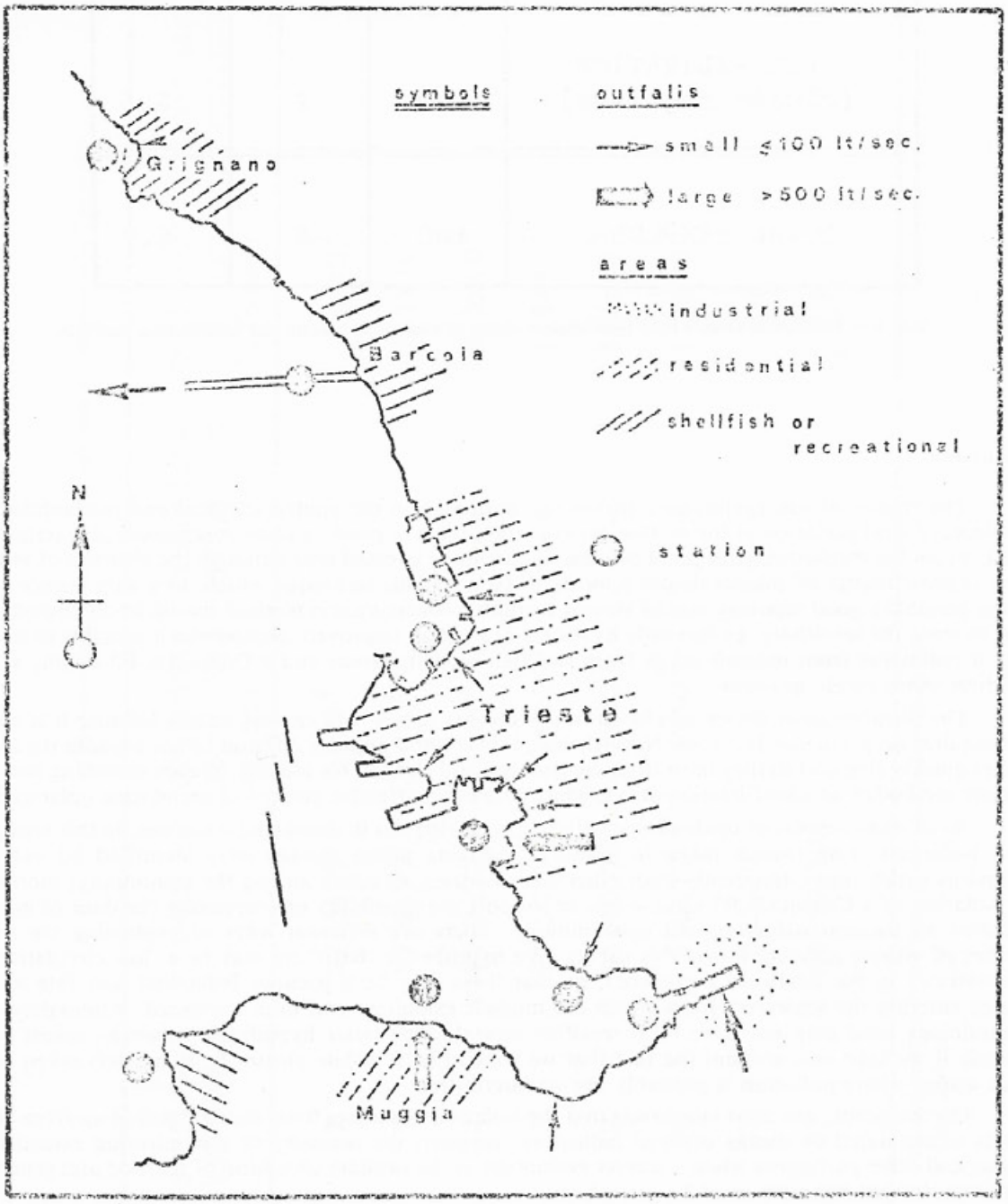
Table 1 shows that 8 of 120 samples examined were positive for cytopathic agents. Six viruses (5%) were isolated from the eluates of mussels tissue when directly seeded on cell cultures; conversely, two other viruses were recognized in ultrafiltrates obtained from negative eluates.

Table 2 gives some interesting features of the positive samples and the waters from which they were taken. Most isolations occured in mussels taken from heavily polluted areas (stations 7, 12, 24) which receive untreated sewage from urban and industrial landwards (see also Fig. 1). In two samples of seawater and in two samples of mussels Salmonella strains were also isolated.

Moreover, two cytopathic agents were isolated from the very clean waters of station 27 which was placed in a shellfish area about half a mile away from a little outfall usually treated by chlorination during the bathing season.

All but one (Coxsackie B3) of the viruses isolated were identified as poliovirus of vaccinal type on the basis of the temperature-sensitivity marker.

Fig. 1. – Virus sampling points on coastal seawaters of the Gulf of Trieste.



EXAMINED BY	No.	POSITIVE	
		No.	%
E L U T I O N	120	6	5
ULTRAFILTRATION (eluate negative)	70	2	2.8
TOTAL SAMPLES	120	8	6.7

Tab. I. – Isolation of viruses from homogenized tissue of mussels by elution and ultrafiltration methods.

Discussion

The results of this preliminary survey, an approach to the epidemiological and methodological problems of viral pollution of the marine environment, seem to point to some conclusions of a certain interest. From the methodological point of view, it should be stressed that although the eluation of viruses from organic matter of mussel tissues appears to be a reliable technique which, in a very simple way, makes possible a good recovery rate of viruses a suitable concentration method should be combined with it to increase the sensitivity. In fact only by means of such an improved method was it possible to isolate both a poliovirus from mussels taken from shellfish breeding areas and a Coxsackie B3 strain, whose isolation seems rarely to occur.

The ultrafiltration device employed in the present survey was chosen mainly because it is cheap and requires no particular facilities. Nevertheless, this method appears difficult to use because the membranes quickly clog and so they must often be changed and cleaned for reusing. We are searching now for a better method of an ultrafiltration device which allows an effective control of membrane polarization.

As in some reports of epidemiological surveys carried out in developed countries, in this area also most isolations from mussel taken in seawater receiving urban sawage were identified ad vaccinal poliovirus which, more frequently than other enteroviruses, circulate among the community; moreover the isolation of a Coxsackie B3 virus seems to support the possibility of correlating the data of marine pollution to human pathology and epidemiology. There are different ways of explaining the small number of viruses isolated during this survey. We hypothesize that there may be a low circulation of enteroviruses in the landward considered, or that these may be a peculiar behaviour and fate of the viruses entering the seawaters from which the mussels examined had been harvested. Alternately, the methodology used may not have been sensitive enough. The latter hypothesis, however, seems quite unlikely if we take into account the fact that we were able to isolate viruses from mussels taken from clean waters where pollution is probably low or intermittent.

On this point, one must emphasize that the isolation of viruses from mussels picked up from clean waters as evaluated by means of fecal indicators, supports the necessity of a monitoring extended to viruses and other pathogens when a correct evaluation of the sanitary condition of seafood and generally of the marine environment must be carried out.

Tab. 2. – Virus isolations from mussels haversted from coastal seawater of Trieste Gulf.

SAMPLING STATION	DATE	COLIFORMS IN WATER * (100ml)	SALMONELLA IN WATER*	COLIFORMS IN MYTILUS (g/omog)	SALMONELLA IN MYTILUS	V I R U S
7	27.5.77	10^6	–	$5x10^3$	–	polio 3
7	13.6.77	10^6	–	$2.1x10^4$	–	polio 1
12	11.7.77	$7.5x10^5$	+	$2.2x10^5$	+	Coxsackie B3
12	19.9.77	$9x10^5$	+	$1.6x10^3$	–	polio 1
12	24.10.77	$1.8x10^6$	–	$1.2x10^5$	+	polio 1
24	6.6.77	$9x10^3$	–	$1.5x10^3$	–	polio 1
27	5.9.77	ø	–	ø	–	polio 3
27	24.10.77	ø	–	ø	–	polio 1

* Isolation by filtration of 5 liters of water and/or from gauze pad.

** Total coliforms.

Bibliography

1. MAJORI L., C. CAMPELLO & E. CREVATIN — Salmonella Pollution of the Gulf of Trieste. I Epidemiological Observations. *Rev. Int. Océanogr. Med.*, **47**, 181, 1977.
2. SOBSEY M.D., C. WALLIS & J.L. MELNICK — Development of a simple method for concentrating enteroviruses from oysters. *Appl. Microbiol.*, **29**, 21, 1975.

1967 - 1977, dix ans de contrôle de la qualité des eaux marines de Monaco — Première Analyse —

par

Michel BOISSON, Raymond VAISSIÈRE, Evelyne SCHOMMERS et Jacques SÉMÉRIA

Centre Scientifique de Monaco, MC - Monte-Carlo (Principauté de Monaco)

Abstract

Results of 10 years of systematic bacteriological survey of coastal waters on 11 stations are studied taking into account the effects of a new 47 m deep domestic sewage effluent.

From 1971, date of installation of this effluent, appears an annual pollution cycle with summer and winter periods. The role of the seasonal thermocline is confirmed by temperatures measurements. Sanitary conditions of surface waters in summer are linked with the meteorological conditions creating thermocline.

*
* *

La ville de Monaco, située au pied d'un bassin versant, est traversée par les eaux de ruissellement de ce bassin et reçoit dans son réseau d'assainissement les effluents en provenance des agglomérations voisines. C'est donc un volume d'eau usée correspondant hors saison à environ 45.000 habitants qui est dirigé dans le collecteur principal, lequel avant 1971, se déversait près de la côte, sous la surface.

En juillet 1971, le collecteur fut prolongé de 450 mètres et son ouverture placée à 47 mètres de profondeur.

Un programme de surveillance bactériologique ayant été appliqué, au domaine marin, dès 1967, il a été possible par comparaison des résultats d'analyses des dix dernières années de mettre en évidence les effets de la restructuration du réseau d'assainissement.

Choix des stations, technique et regroupement des résultats

Les stations de prélèvement ont été choisies compte tenu de la nature, portuaire ou balnéaire, des eaux surveillées et des sources éventuelles d'éléments polluants.

Les échantillons de surface ont été recueillis chaque semaine sauf pendant les périodes de très mauvais temps. Les analyses des germes furent conduites par filtration sur membrane et incubation sur milieu de culture approprié (OMS, 1977). La température a été mesurée au moyen de thermomètres de surface ou à renversement et les conditions météorologiques relevées lors de chaque sortie.

Les enregistrements systématiques de température effectués, antérieurement à notre étude, entre 0 et 100 mètres dans la région, par divers auteurs (RICHARD, OXNER & SIRVENT, 1923; HELA *et coll.*, 1964) sont comparés avec les résultats des mesures faites dans le cadre d'une collaboration avec le réseau

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 517-521, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

national d'observation de la qualité du milieu marin entre juin 1976 et décembre 1977.

Enfin, les résultats des analyses d'*Escherichia coli* sont regroupés en deux périodes, l'une de janvier 1967 à juillet 1971, l'autre après cette date jusqu'à décembre 1977. Afin de mettre en évidence l'effet probable de la thermocline saisonnière sur la diffusion des rejets pollués, la dernière période a été subdivisée en deux sous-périodes : la première, qu'il a été convenu d'appeler "été" s'étend du début du mois de mai au début du mois d'octobre, la deuxième nommée "hiver" du début d'octobre à fin avril.

Dans chacune de ces périodes les résultats ont été séparés en neuf groupes répondant aux conditions de vent le jour du prélèvement et ordonnés en classes définies suivant une croissance logarithmique de pas 1,48. Ces classes sont :

Classe	Valeurs	Classe	Valeurs
0	< 2	5	47 à 70
1	2 à 4	6	70 à 103
1	4 à 8	7	103 à 155
1	8 à 14	8	155 à 225
2	14 à 22	9	225 à 330
7	22 à 32	10	330 à 500
4	32 à 47	11	> 500

Pour chaque station, la fréquence relative des différentes classes est alors calculée. Dans chaque période et par secteur de vent, ces fréquences relatives sont ensuite rassemblées dans un tableau.

Résultats

La comparaison des températures (Fig. 1) montre qu'un écart entre la température de surface et celle à 40 mètres de profondeur apparaît à la fin du mois d'avril, augmente progressivement jusqu'en juillet, se maintient en août, puis décroit lentement pour disparaître en octobre. A 40 m, la température évolue peu présentant un maximum de 17°C au mois d'août.

Donc, dans la région, une thermocline saisonnière existe entre le début de mai et le début d'octobre. L'isotherme de valeur la plus élevée qui la délimite se situe le plus souvent au-dessus de l'isobathe 50, alors que l'isotherme 15°C, peut atteindre le niveau 75 mètres.

La comparaison des périodes hiver et été (après juillet 1971) permet de constater que :

- quelles que soient les conditions de vent, les fréquences relatives maximales aux stations Eg, 2, 3 passent des classes de valeurs proches de 500 germes pour 100 ml aux classes inférieures à 12 germes pour 100 ml en "été",

- pour toutes les stations, les maximums secondaires dispersés dans de nombreuses classes se regroupent dans les classes de valeurs inférieures à 12 germes pour 100 ml en été.

Ces variations saisonnières sont bien mises en évidence dans le cas des vents de secteur SE, SW et Nul (Fig. 2) pour lesquels le nombre d'observations est relativement grand.

Cet assainissement général des eaux côtières de mai à octobre coïncide donc bien avec la présence de la thermocline saisonnière. Les résultats du 1er août 1977 sont significatifs à cet égard. Une homogénéisation temporaire des eaux de surface, indiquée par les courbes de température, est à l'origine de résultats comparables à la période hivernale.

Cependant, si l'effet de la thermocline est indiscutable, les conditions hydrologiques au point de rejet contribuent pour une grande part à la dispersion des polluants. L'étude des courants de fonds au cours de la période estivale indique qu'ils sont dans 49,8% des cas orientés vers le large.

Une grande ressemblance existe entre les analyses de la saison hiver postérieure à 1971 et celles acquises avant cette date. Quelques différences doivent, cependant, être mentionnées.

- aux stations Eg et 2, origines respectives des éléments polluants avant et après juillet 1971, les fréquences relatives maximales se déplacent d'une classe et diminuent de valeurs ;

- aux stations 1, 4 et 5, ces mêmes fréquences se regroupent vers les classes de valeurs inférieures à 12 germes/100 ml, en hiver. Dans ces dernières, la valeur de la fréquence augmente en fonction de l'éloignement des stations vis à vis de la sortie du collecteur principal, à l'exception des stations 7a et 8 où existent des sources intermittentes d'éléments polluants (déversoir d'orage et vallon non collecté);

- après juillet 1971, le nombre de résultats négatifs d'analyses, quasi-inexistantes dans la période antérieure, augmente sensiblement à toutes les stations.

Ces différences illustrées par vent Nul à la Fig. 3 résultent de l'éloignement de la source polluante par rapport aux stations de prélèvement.

Enfin, les tableaux établis dans la période avant 1971 pour des vents de secteur Est et Sud-Ouest, indiquent une tendance des polluants à se déplacer vers le Sud lorsque les vents sont de secteur Est et vers le Nord lorsqu'ils sont de secteur Sud-Ouest, avec, dans ce cas une accumulation à la station 1. Ce déplacement, équivalent à celui de flotteurs de surface, dans les mêmes conditions de vent, semble encore prévaloir en hiver après 1971 à cause d'une remontée rapide d'une partie des eaux usées.

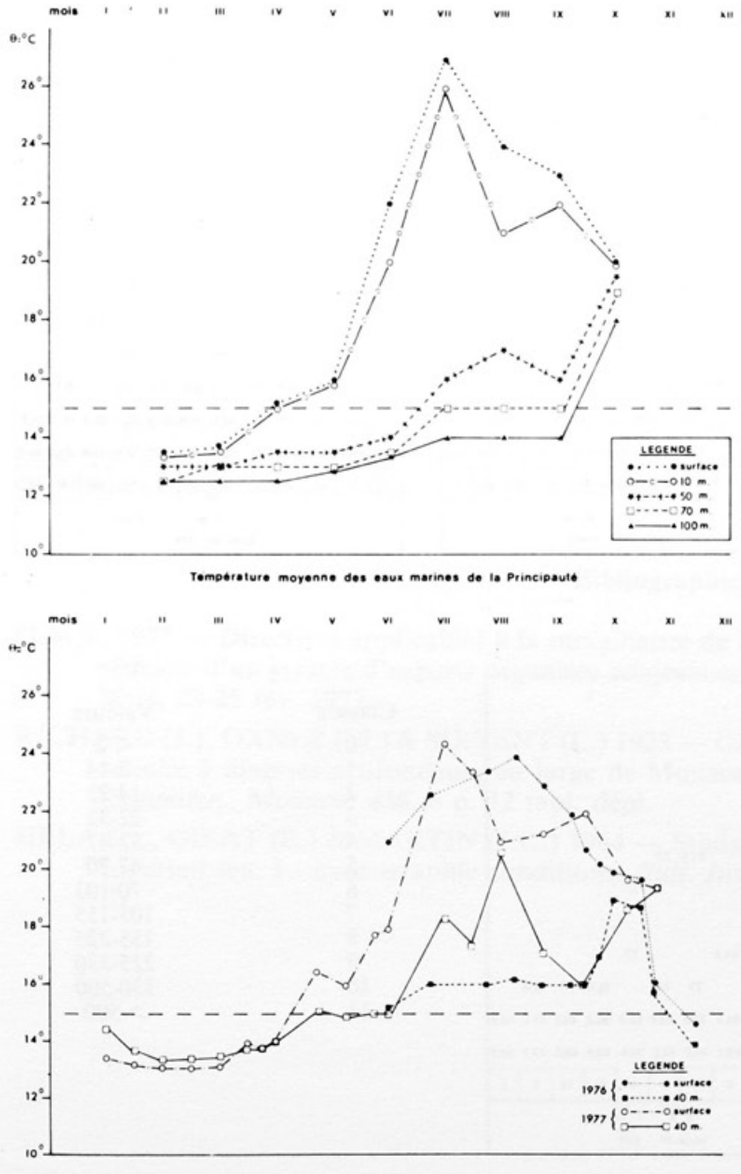
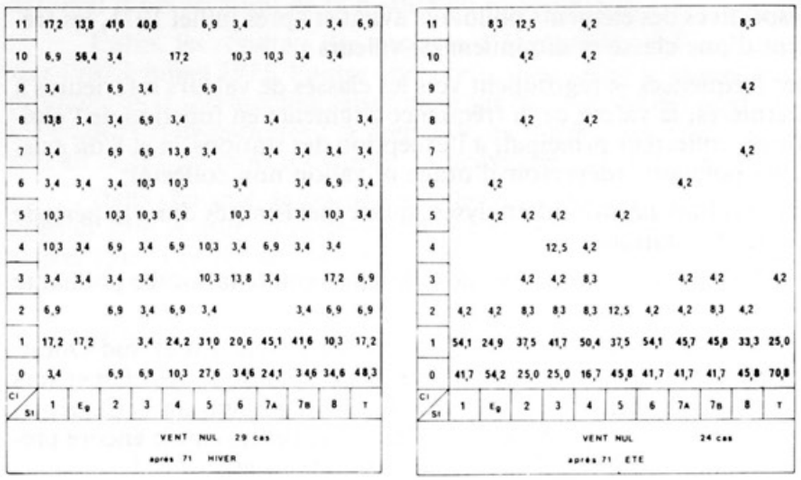


Fig. 1. – Évolution annuelle saisonnière de la température des eaux marines de la Principauté de Monaco à différentes profondeurs.

Graphiques supérieurs : Valeurs moyennes des températures à 4 profondeurs différentes à partir des mesures de Richard & Coll., 1923 et de Hela & Coll., 1964.

Graphiques inférieurs : Évolution des températures en surface et à l'isobathe 40 m pour deux années de mesures consécutives 1976 et 1977.



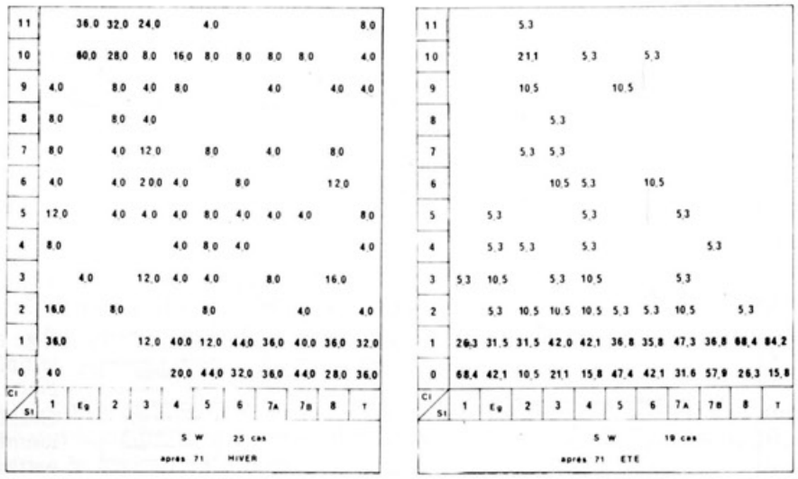
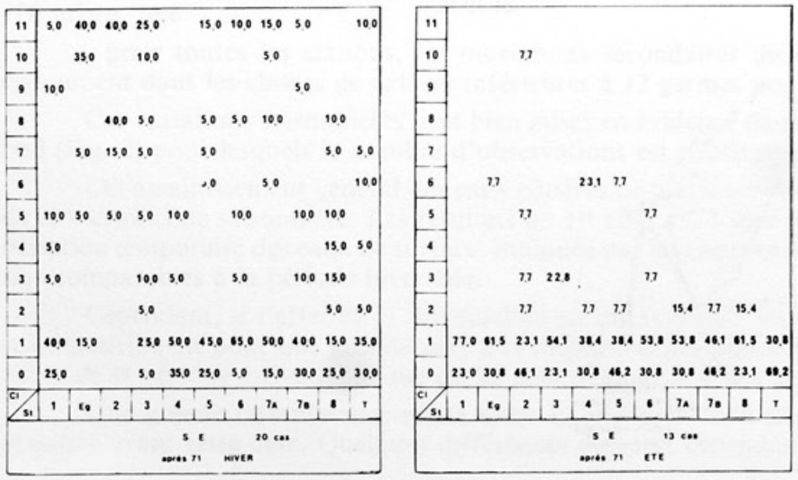


Fig. 2. – Tableaux regroupant les fréquences d'apparition d'une classe exprimée en pourcentage pour deux périodes «Hiver» et «Été» dans trois conditions de vents différents.

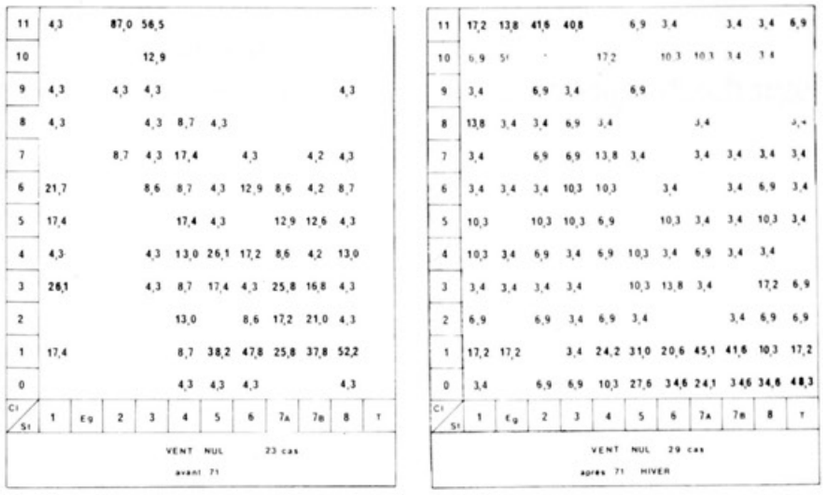
Le regroupement des % maxima en classe 0 et 1 s'explique par la présence d'une thermocline saisonnière.



Classes	Valeurs
0	< 2
1	2-14
2	14-22
3	22-32
4	32-47
5	47-70
6	70-103
7	103-155
8	155-225
9	225-330
10	330-500
11	> 500

Fig. 3. – Tableaux des fréquences d'apparition d'une classe exprimée en pourcentage pour les périodes avant et après juillet 1971 par vent Nul. Le déplacement des pourcentages maxima aux stations 2, 3 est la conséquence de l'éloignement (déplacement et immersion) de la source de pollution par rapport aux stations de prélèvements.

Classes	Valeurs
0	< 2
1	2-14
2	14-22
3	22-32
4	32-47
5	47-70
6	70-103
7	103-155
8	155-225
9	225-330
10	330-500
11	> 500



La comparaison des résultats d'analyses bactériologiques montre que la restructuration du réseau d'assainissement se traduit dans les eaux côtières de surface par un cycle annuel des polluants se composant d'une phase hivernale (octobre à avril) et d'une phase estivale (mai à septembre).

En hiver, la légère diminution de la concentration de polluants en surface résulte de l'immersion du collecteur principal, l'éloignement du point de rejet ayant l'effet prépondérant par rapport aux gradients thermiques.

En été, l'amélioration de la qualité des eaux côtières provient principalement de l'existence d'une thermocline saisonnière au-dessus de l'orifice du collecteur principal.

Cependant, lors de variations inhabituelles de conditions météorologiques, il a été constaté que les modifications thermiques des masses d'eau qui en résultent, conduisent en surface à des concentrations de polluants analogues à ceux de la phase hivernale.

Bibliographie

O.M.S. 1977 — Directives applicables à la surveillance de la qualité des eaux littorales : Rapport d 'une réunion d'un groupe d'experts organisée conjointement par l'OMS et le PNUE, Rovinj, Yougoslavie, 23-25 fév. 1977.

RICHARD (J.), OXNER (M.) & SIRVENT (L.) 1923 — Observations méthodiques de température et de salinité à diverses profondeurs au large de Monaco, de décembre 1907 à mars 1914. *Bull. Inst Océanogr., Monaco,* **436,** 6 p. 12 tabl. dépl.

HELA (I)., GILAT (E.) & MARTIN (J.C.) 1964 — Study of an ecosystem in the coastal waters of the Ligurian sea. I - hydrographic conditions. *Bull. Inst. Océanogr., Monaco,* **63,** n°1306, 20 p. 24 fig.

– Coastal Water Quality Control –
Study of the state of Pollution of Alexandria Beaches due to Sewage discharge

by

Fahmy EL-SHARKAWI

High Institute of Public Health, University of Alexandria (Egypt)

Alexandria is the principal summer resort of Egypt. The resident population of the city is about 2.5 million and it receives about half a million tourists in summer who come to use its beaches for recreation.

Part of the city's sewage is being discharged into the sea through outfalls along the coast as shown on the map.

A major outfall 735 meters long and 16 meters deep discharges on the average about 200,000 cubic meters/day is located at Kait Bay.

There are also 18 minor outfalls, that serve as emergency relief for the sewerage system along the coast. These are designed primarily for rain water disposal during the rainy season in winter. Although it is forbidden to discharge sewage into the sea through any but the main outfall at Kait Bay, due to the overloaded condition of the sewerage system, these minor outfalls carry sewage in summer to prevent flooding of sewers.

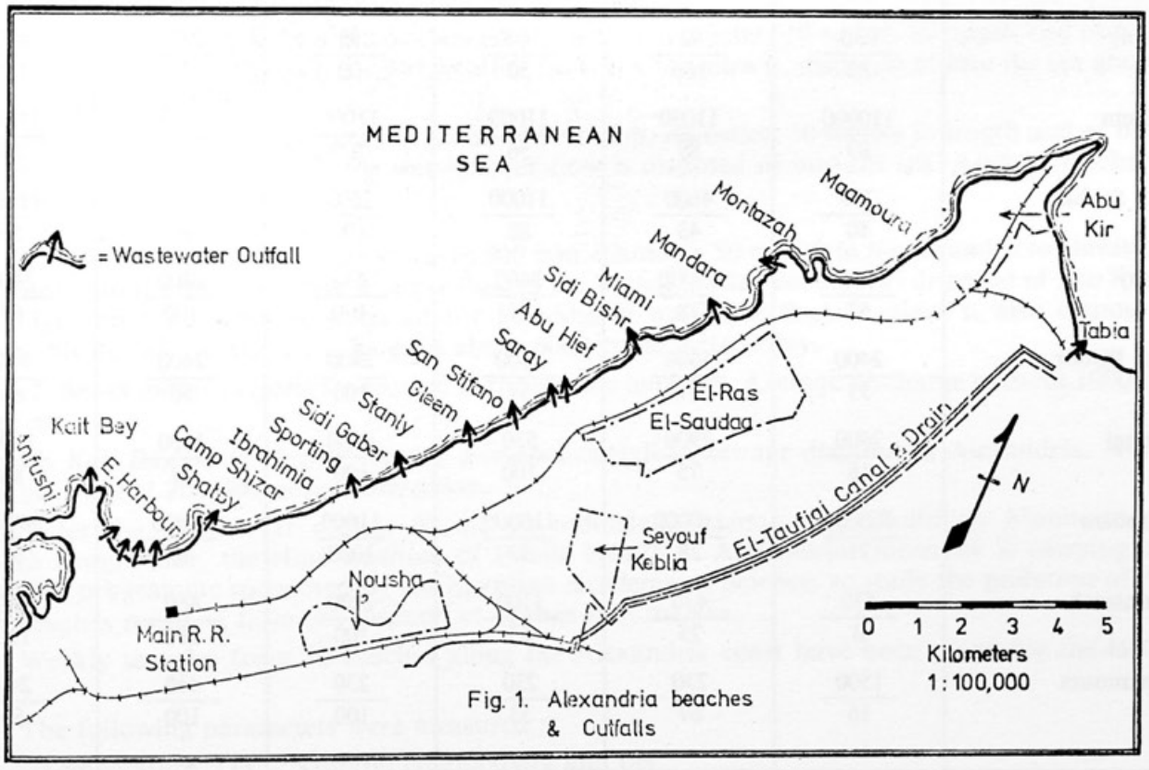


Fig. 1. Alexandria beaches & Outfalls

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 523-526, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Average Bact. Counts of Beach Water Samples/100 ml during Summer 1977.

	June		July		August	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Anfoushi	11000 / 67	4600 / 86	2900 / 75	11000 / 67	4600 / 86	2400 / 67
E.Harbour	11000 / 89	11000 / 100	4600 / 100	4600 / 86	11000 / 100	210 / 100
Shatby	4600 / 86	4600 / 71	11000 / 78	2400 / 67	11000 / 78	11000 / 100
Ibrahimia	430 / 100	240 / 100	2100 / 89	4600 / 100	2400 / 100	750 / 100
Camp Shizer	150 / 83	930 / 100	4600 / 86	2400 / 100	2400 / 100	430 / 75
Sporting	23000 / 67	4300 / 100	11000 / 88	11000 / 75	11000 / 78	11000 / 100
Sidi Gaber	930 / 80	1500 / 100	750 / 20	1100 / 89	930 / 100	750 / 60
Stanly	930 / 80	93 / 100	2400 / 50	93 / 00	2300 / 33	430 / 100
Gleem	110000 / 89	11000 / 89	11000 / 56	11000 / 100	11000 / 56	11000 / 89
San Stefano	750 / 40	4600 / 43	11000 / 88	1600 / 100	11000 / 67	11000 / 56
Saray	11000 / 67	11000 / 78	2400 / 67	430 / 100	2400 / 100	2400 / 67
Sidi Bisher	2400 / 33	4600 / 71	2100 / 57	2400 / 100	2400 / 50	930 / 80
Miami	2400 / 16	2900 / 75	530 / 100	4600 / 100	1100 / 67	1100 / 88
Mandara	460000 / 71	110000 / 78	110000 / 33	11000 / 1000	93000 / 80	24000 / 67
Montazah	430 / 0	430 / 25	1100 / 63	1200 / 100	460 / 100	460 / 100
Maamoura	1500 / 16	230 / 67	230 / 33	230 / 100	430 / 100	240 / 50

(1) avec.coliform counts./100 ml. / % fecal

(2) ave.streptococci/100 ml. / %fecal

The system of minor sea outfalls is distributed geographically along the sea shore as follows :

1 - *The minor outfall at Montazah Palace.* is a pressure sewer of 250 mm. diameter and 40 meters in length. THis outfal discharges at an elevation of + 0.4 meter. Through this outfall, the wet weather flow of Montazah pumping station is disposed of into the sea. Average discharge is about 1000 cubic meters/-day.

2. *Mandara outfall :* is a pressure sewer of 500 mm. diameter through which the wet weather flow of the eastern pumping stations number 1 and 2 is disposed of into the sea 40 meters from shore. The elevation of the outfall bottom is zero. Average discharge is about 5,000 cubic meters/day.

3. *Beer Masoud outfall :* is a pressure sewer of 550 mm. diameter, 38 m in length. The elevation of the bottom is + 1.0 meter. Through this outfall the wet weather flow of eastern pumping stations number 3 and 5 are disposed of into the sea. Average discharge is about 4000 cubic meters/day.

4. *Abou Haif outfall :* is a gravity sewer of 250 mm. diameter, through which sewage is disposed of directly onto the beach in case of emergency problems of the failure of sub-pumping station number 5. This outfall is rarely used, and in 1978 was only operated for 3 days, in November.

5. *Saray outfall :* is a pressure sewer of 400 mm. diameter, 22 meters length, the elevation of the bottom being 0.5 meter. Through this outfall, the wet weather flow of the earstern pumping station number 6 is disposed of into the sea. Average discharge is about 1000 cubic meters/day.

6. *Tharwat outfall :* is a gravity sewer of 1000 mm. diameter, 18 meters in length. The elevation of the bottom is 0.1 meter. Through this outfall the wet weather flow of the San Stefano collector is disposed of into the sea. Average discharge is about 100 cubic meters/day.

7. *Gleem outfall :* is a gravity sewer of 1300 mm. diameter, 50 meters in length and zero meter elevation of bottom, through which the wet weather flow of the Siuof Bolky and Bakous collectors are disposed of into the sea. Average discharge is about 6000 cubic meters/day.

8. *Moasker El-Romany outfall :* is a gravity sewer of 350 mm. diameter, 20 meters in length with bottom elevation of + 0.1 meter through which the wet weather flow of Sidi-Gaber is disposed of into the sea. Average discharge is about 1000 cubis meters/day.

9. *Cleopatra outfall :* is a gravity sewer of 300 mm. diameter, 10 meters in length and of bottom elevation of zero, through which the wet weather flow of Cleopatra is, disposed of into the sea and none in summer time.

10. *Sporting outfall :* is a gravity sewer of 1100 mm. diameter, 50 meters in length and of bottom elevation of - 0.4 through which the wet weather flow is disposed of into the sea. Average discharge is about 5000 cubic meters/day.

11. *Selsela outfall :* is a gravity sewer of 800 mm. diameter, 50 meters in length and zero elevation of the bottom, through which the wet weather flow of the Moharem Bay collector is disposed of into the sea. The sludge and filter washing water of the Bad-Sharki water purification plant is also disposed of through this outfall. Average discharge is about 6000 cubic meters/day.

12. *Seven minor outfalls* are located in the eastern harbour. Average discharge is about 1000 cubic meters/day.

13. *Kait Bay Main Outfall :* is the principal outfall of sewage disposal in Alexandria. Average discharge is about 200,000 cubic meters/day.

Under the MED. VII project of the Co-ordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme, the High Institute of Public Health at Alexandria University is carrying out a monitoring programme sponsored by the Egyptian Academy of Science, to study the pollution of Alexandria beaches resulting from the disposal of sewage into the sea.

Weekly samples from 20 beaches along the Alexandria coast have been taken for the last two years.

The following parameters were measured :

- Temperature, D.O., salinity, conductivity and pH.
- Total coliforms, fecal coliform (E. coli), fecal. Streptococci (enterococci).
- Hydrographic studies : currents (speed and direction and wind (speed and direction).

- Quantity and characteristics of the discharged sewage.

Most of the beaches showed high coliform counts and also high streptococci counts which indicate that they are heavily polluted as shown in the table.

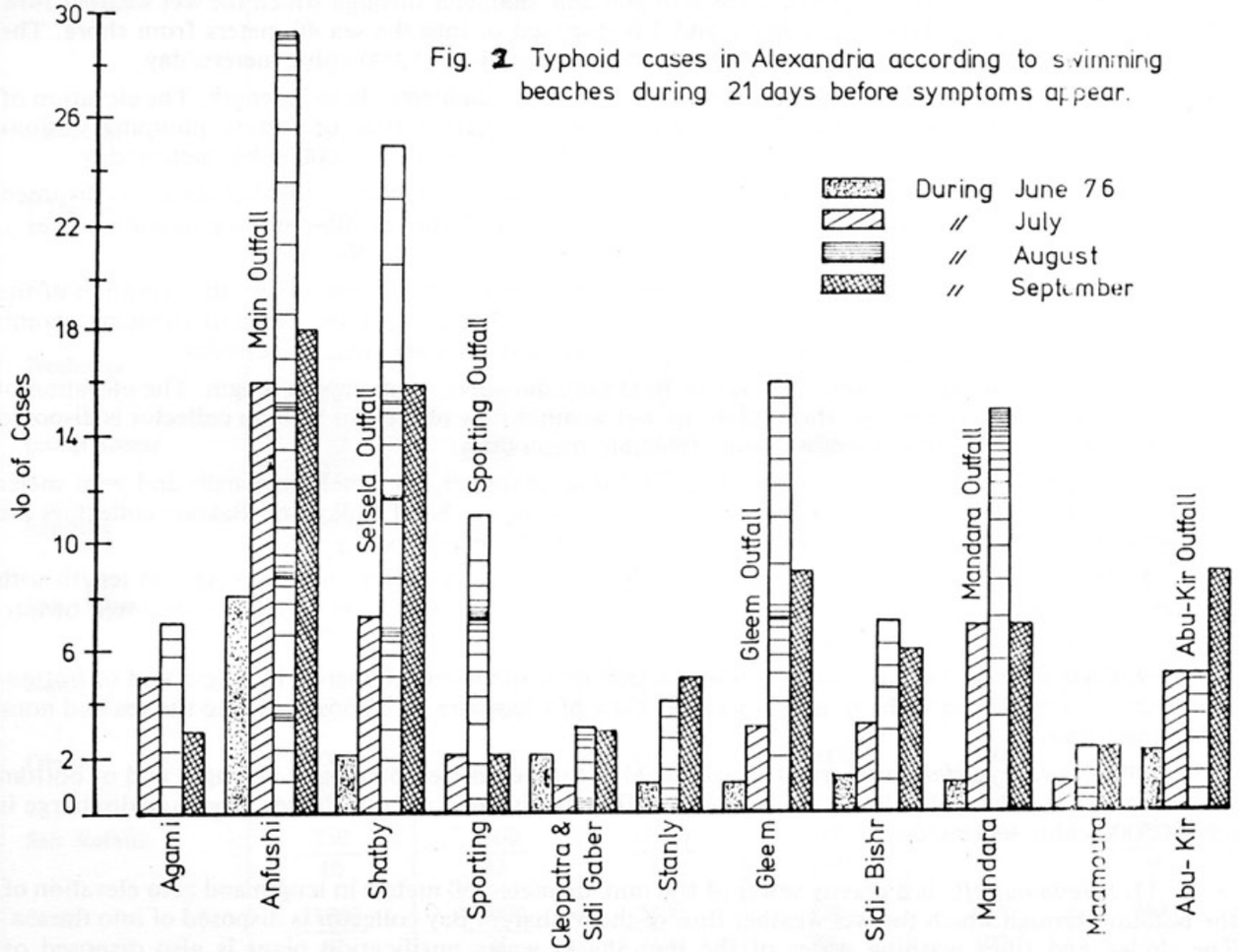


Fig. 1 Typhoid cases in Alexandria according to swimming beaches during 21 days before symptoms appear.

Epidemiological Studies

A retrospective study carried out in an effort to find out if there is a relation shit between the state of pollution of the beaches and the occurrence of typhoid and skin diseases among bathers.

The results of this study showed that there is a significant risk of contracting typhoid from bathin in the polluted water and the young age group was the most affected. The minor outfalls discharge directly into the beach waters, resulting in close contact between the bathers and the fecal matter.

This study proved that these minor outfalls are real hazards to the health of those frequenting the beach. (Fig. 2). Therefore, it was recommended that these outfalls should be closed immediately to protect the public health.

Contribution à l'étude de la pollution microbiologique du littoral Algérois*

par

L. BURBAN*, Z. GUECHI*, F. AID** et F.L. SAMSON**

* *Laboratoire d'Analyse des Eaux, Institut Pasteur, Alger (Algérie)*

** *Centre de recherche océanographique et des pêches, Alger (Algérie)*

Introduction

L'importance de la pollution microbienne des eaux du littoral méditerranéen est un fait maintenant établi. Les auteurs d'études menées sur ce sujet dans les pays riverains insistent dans leurs conclusions, sur l'urgence des mesures à prendre pour l'assainissement du littoral. (I et 2).

En Algérie, JUILLAN M., TYSSET C. & ESPINASSE J. (7), dans un travail effectué en 1960-1961 sur la baie et le port d'Alger, avaient mis en évidence une forte pollution bactériologique et souligné son incidence sur la santé publique. Dans le même ordre d'idée nous avons entrepris d'effectuer une estimation de la pollution actuelle des côtes de l'Algérois. Du fait de la non répétition des prélèvements en chaque point, ce travail ne constitue qu'une image de la pollution à un moment donné, et non une étude exhaustive de la pollution.

Cette estimation de la pollution microbienne a consisté, selon les recommandations de l'O.M.S. (9), à dénombrer les germes tests de contamination fécale et à rechercher les germes pathogènes du genre *Salmonella et Vibrio.*

Matériel et méthodes

1) ***Méthodes de prélèvement :*** 89 prélèvements ont été effectués de mars à juillet 1977 sur la côte algéroise.

- 38 prélèvements sur le rivage à 1m. bord.
- 51 prélèvements en Baie d'Alger à 1m. de la surface de l'eau.

Pour chaque prélèvement, 2 flacons stériles de 1 litre ont été utilisés. Les échantillons qui n'ont pu être analysés dès leur arrivée au laboratoire ont été placés à l'obscurité + 4°C.

2) ***Technique d'Etudes :*** Les coliformes ont été dénombrés en milieu liquide (MPN) sur milieu lactosé au pourpre de bromocrésol, incubé à 37°C, d'après Buttiaux (4).

- *Les Eschericha coli* par confirmation sur milieu indolmanitol de Schubert modifié par Fennel H, (5) incubé à 44°C.

Pour les *Salmonella,* nous avons soit incubé directement le milieu d'enrichissement suivant la méthode au PMN (échantillons de 1 à 20) soit filtré à 800 ml d'eau et placé la membrane dans le milieu d'enrichissement. Dans les deux cas, le milieu utilisé a été le bouillon au sélénité de sodium (0,5% de sélé-

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 527-533, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

nité de sodium acide) incubé à 7°C. Dès l'apparition d'une culture, un deuxième enrichissement a été pratiqué sur un nouveau bouillon au sélénité à 2% et incubé à 37°C. A partir des enrichissements I et II, des isolements ont été effectués sur gélose au désoxycholate citrate lactose saccharose et sur gélose Hektohen. Les colonies suspectes ont été soumises aux tests d'identification biochimiques et antigéniques classiques pour entérobactéries.

- Les Streptocoques fécaux ont été mis en évidence sur milieu de ROTHE puis de LISKY, incubé à 37°C, d'après BUTTIAUX (4).

L'étude des vibrions cholériques s'est faite en ensemençant 450 ml d'eau de mer dans un flacon contenant 50 ml d'eau peptonée (2%) alcaline (ph 8,6) 10 fois conçentré (EPA 10). Après une nuit d'incubation à 37°C, un deuxième enrichissement à partir de l'EPA 10 a été pratiqué sur eau peptonée alcaline simple concentration (EPA.S) incubée également à 37°C durant 6 à 8 heures. A partir des enrichissements I et II, des isolements ont été effectués sur gélose nutritive alcaline (ph 8,6) et biliée (0,2%) GNAB). Après 24 heures d'incubation à 37° C, les colonies suspectes ont été repiquées et identifiées selon les techniques classiques. Pour la recherche des *Vibrio parahaemoliticus*, nous avons ensemencé 7 ml d'eau peptonée salée à 3% (EPS) à l'aide d'une demi pipette Pasteur d'eau de mer. Après 24 heures d'incubation à 37°C (EPS), nous avons procédé à un isolement sur thiosulfate citrate bille-salt-saccharose agar (TCBS "Eiken") et sur milieu PTB agar d'AKIYAMA *et coll.* (10).

Un deuxième enrichissement suivi d'isolement sur les mêmes milieux a été pratiqué. Les tubes d'EPS et les boîtes d'isolement ont été incubés à 37° C pendant une nuit. Après repiquage sur tube de triple sugar (TSI), l'identification des colonies suspectes s'est faite en recherchant particulièrement l'oxydase, l'absence de culture en eau peptonnée sans NaCL, la réaction VP - LDC - L'OCD - L'ADH, la production d'indole. Les milieux sont ceux d'usage courant pour l'identification des entérobactrations de 3% (10).

II - Résultats et discussion

Il résulte de l'analyse des résultats (tableau 1) que :

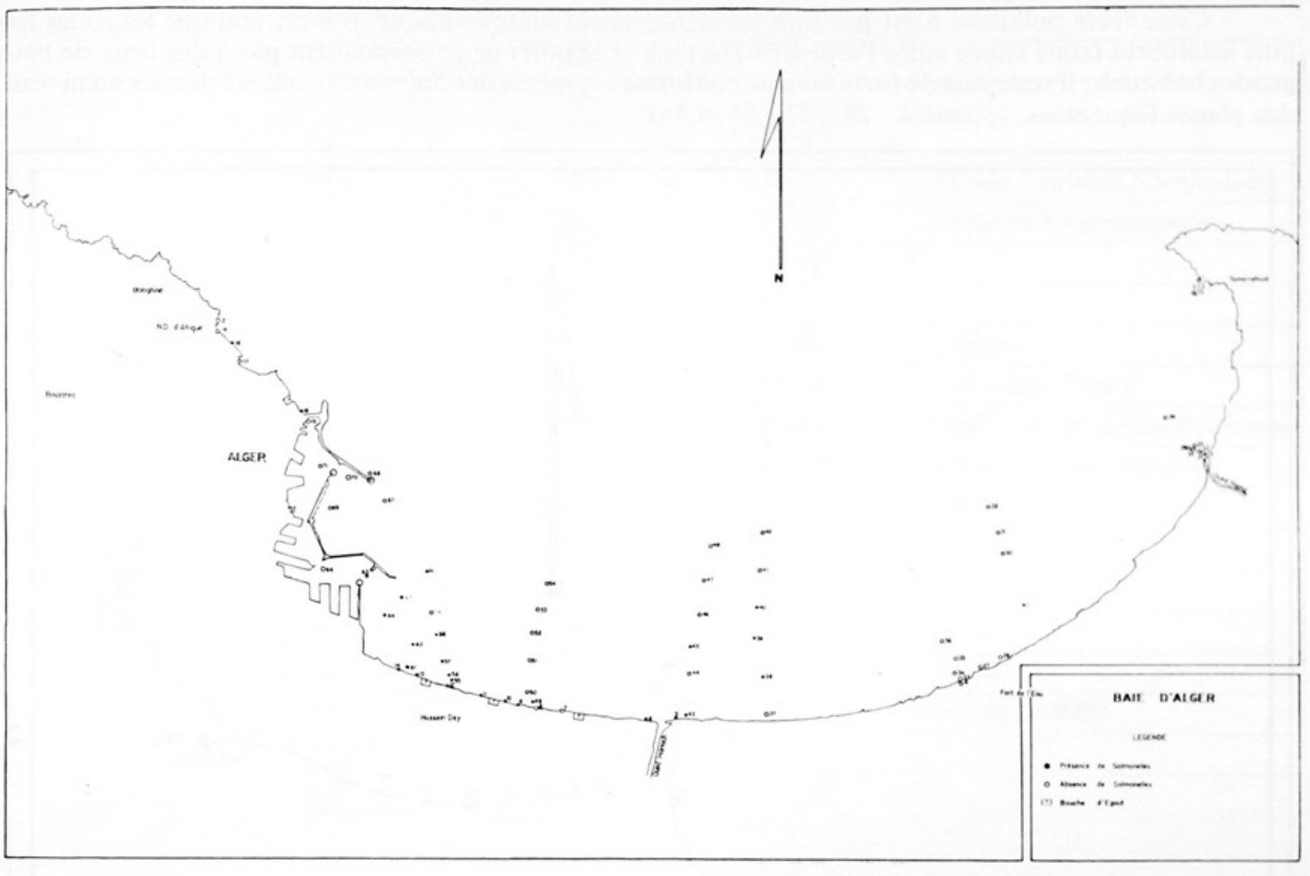
1. Une importante pollution microbienne affecte une partie du littoral algérois. En effet, sur 89 échantillons analysés 49 ont été positifs en collibacilles et en streptocoques fécaux, soit environ la moitié. Les taux enregistrés sont en moyenne élevés.

Nombres de collibacilles/100 ml	*Nombre d'échantillons*
De 0 à 10	***2***
De 10 à 100	***22***
De 100 à 1000	***17***
De 1000 à 10.000	***13***
De 10.000 à 100.000	***11***
> 100.000	***7***

D'autre part, nous avons isolé des *Salmonella* dans 29 des échantillons et des *vibrio* non-agglutinables (vibrion NAG) dans 2 échantillons. On peut s'étonner de ce faible nombre de *Vibrio* isolés dans la mesure où certains prélèvements ont été effectués à proximité d'émissaires d'eaux usées. Cela s'explique par le fait que notre travail a été entrepris en dehors de la période habituelle des flambées épidémiques de choléra en Algérie.

2. La pollution atteint son plus haut niveau dans la baie d'Alger et plus particulièrement dans la partie comprise entre le port et l'embouchure de l'Oued-El-Harrach. Dans cette zone sont situés 22 des 29 points positifs en *Salmonella* et plus particulièrement les 5 points où *Salmonella typhi* a été isolée.

3. Des traces de pollution sont décelables assez loin du rivage en des points où la profondeur enregistrée est voisine des 25 m. (points 32 - 41 - 60 - 67 - 68 sur la carte).
Le faible degré de pollution relative aux points 50 à 54 pourrait être dû à des phénomènes courantologiques importants.



4. En ce qui concerne la localisation des points les plus pollués, nos résultats sont conformes à ceux que l'on pouvait prévoir par la seule connaissance de la répartition de l'habitat le long de la côte et de la localisation des émissaires d'eaux usées. En effet, c'est dans la zone comprise entre le port et l'Oued-El-Harrach que se déversent les plus gros émissaires d'égouts de la ville d'Alger. Dans la partie relativement moins polluée, située à l'Est de l'Oued-El-Harrach, les apports en eaux usées sont très faibles du fait d'un habitat beaucoup moins dense.

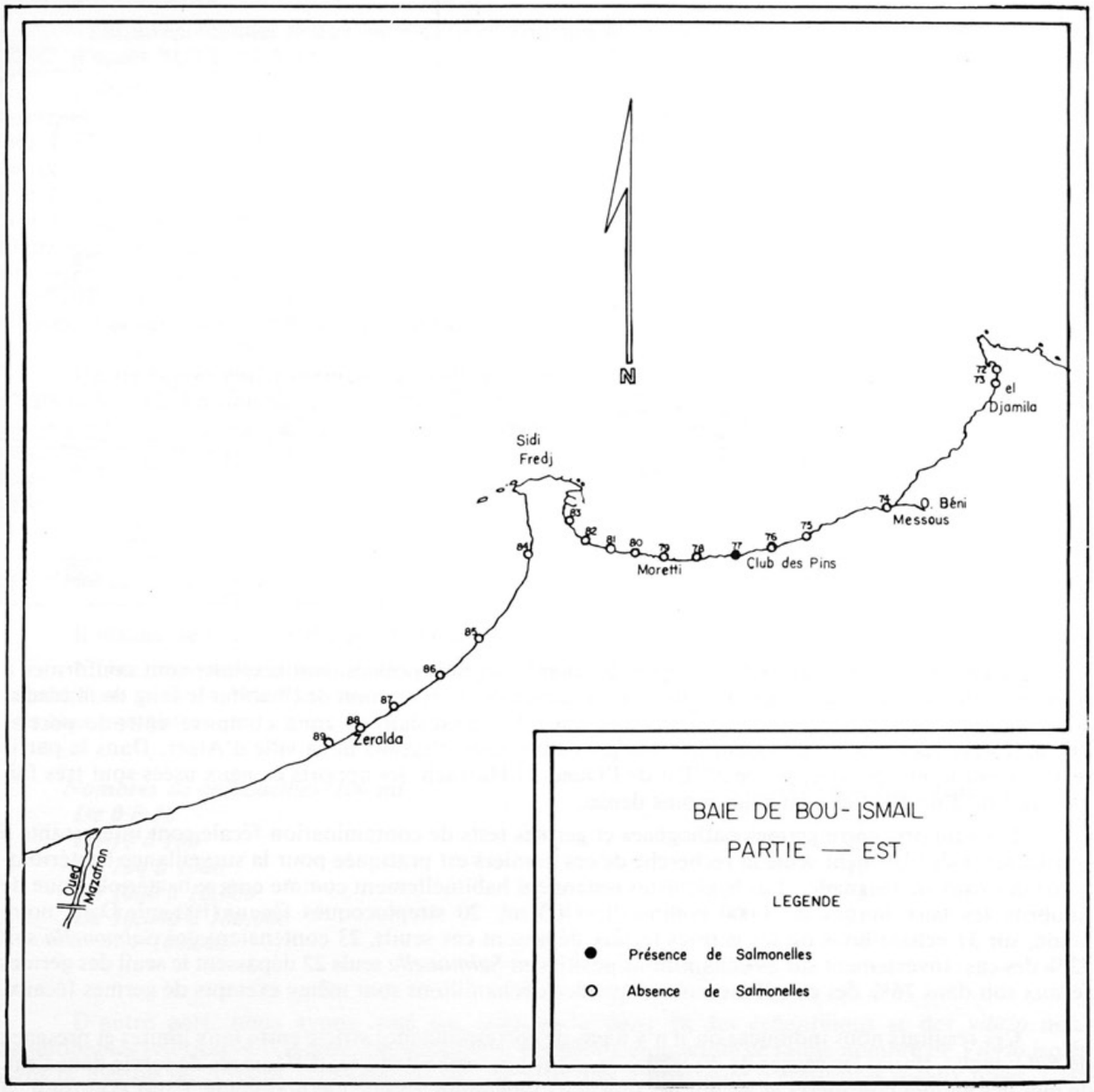
Les rapports entre germes pathogènes et germes tests de contamination fécale sont intéressants à considérer. Généralement seule la recherche de ces derniers est pratiquée pour la surveillance bactériologique des eaux de baignades. Les hygiénistes retiennent habituellement comme critère bactériologique de salubrité les taux limités de 1.000 collibacilles/100 ml, 20 streptocoques fécaux/100 ml. Dans notre étude, sur 31 échantillons où les germes fécaux dépassent ces seuils, 23 contenaient des *Salmonella* soit 73% des cas. Inversement sur 29 échantillons positifs en *Salmonella* seuls 22 dépassent le seuil des germes fécaux soit dans 76% des cas. Il est à noter que deux échantillons sont même exempts de germes fécaux.

Ces résultats nous indiquent qu'il n'y a pas de correspondance stricte entre taux limites et présence de *Salmonella*. Parmi les causes de discordance, nous pouvons retenir les différences de servie dans l'eau de mer des germes considérés et les marges d'erreurs inhérentes à toute méthodologie. C'est pourquoi, si l'on doit tester la salubrité d'une eau de baignade uniquement d'après les germes fécaux qu'elle contient, il serait préférable de le faire sur la base d'analyses répétées interprétées statistiquement suivant les critères de BONDE par exemple (8).

III - Conclusion

Les résultats de notre travail concernant la pollution bactérienne de la Baie d'Alger rejoignent ceux obtenus en 1962 par JUILLAN M., TYSSET C. & ESPINASSE J.

Cette forte pollution n'est pas sans incidence sur la santé publique. S'il est vrai que les zones les plus insalubres (zone située entre l'Oued-El-Harrach et le port) ne correspondent pas à des lieux de baignades habituels, il reste que de forts taux de coliformes et même des *Salmonella* ont été décelés au niveau des plages féquentées. (points 4 - 29 - 77 - 84 et 85).



Le problème posé par la consommation de coquillages ramassés en eau insalubre ne se pose pas avec acuité dans la mesure où il n'existe pas de commercialisation structurée.

A propos du pouvoir épurateur de l'eau de mer, sans entrer dans le débat concernant son existance les taux élevés de germes fécaux et la présence de *Salmonella* en certains points, nous suggèrent que ce pouvoir épurateur a une action insuffisante face à de très importantes pollutions comme c'est le cas dans la Baie d'Alger.

Ce travail ne constitue qu'une approche globale et préliminaire des problèmes de la pollution dans la Baie d'Alger. Il est nécessaire de la compléter et de l'approfondir par une série d'analyses bactériologiques et des paramètres physico-chimiques afin d'établir la dynamique de la pollution.

TABLEAU I

Résultat du dénombrement des germes fécaux et de la Recherche des germes pathogènes.

Pt de prél.	Coliformes /100 ml	Colibaciles /100 ml	Str. fécaux /100 ml	*Salmonella* et Vibrions
1	0	0	0	
2	0	0	0	
3	230	40	0	
4	14.000	14.000	15.000	
5	140.000	140.000	93.000	*S.Typhi.S.Infantis.S.Senftenberg*
6	140.000	140.000	43.000	*S.Infantis.S.Typhimurium*
7	140.000	93.000	9.000	
8	140.000	140.000	140.000	
9	140.000	140.000	140.000	*S.Infantis*
10	43.000	23.000	24.000	*S.Infantis.S.Para.B*
11	140.000	140.000	140.000	*S.Inf.S.Senftenb.S.Para.B.S.Insangi*
12	140.000	140.000	140.000	*S.Wien.S.Typhi.S.Infantis*
13	9.000	9.000	40	*S.Wien*
14	9.000	9.000	40	*S.Wien*
15	430	230	90	
16	140.000	140.000	46.000	*S.Wien*
17	230	0	230	*V.NAG*
18	46.000	46.000	7.500	*S.Isangi.V.NAG*
19	2.400	2.400	150	
20	230	230	90	
21	930	430	0	
22	0	0	0	
23	230	230	0	
24	0	0	40	
25	0	0	0	
26	0	0	0	
27	150	70	0	
28	90	40	0	
29	0	0	0	*S.Infantis*
30	40	40	0	
31	40	0	0	
32	40	40	0	
33	230	40	0	
34	230	230	0	
35	40	40	0	
36	230	230	0	
37	230	40	40	
38	430	40	0	*S.Isangi*
39	430	70	70	*S.Wien*
40	7.500	2.400	430	*S.Infantis.S.Saint Paul*
41	2.400	430	40	
42	0	0	0	
43	39.000	4.600	2.400	*S.Saint Paul*

Pt de prél.	Coliformes /100 ml	Colibaciles /100 ml	Str. fécaux /100 ml	*Salmonella* et Vibrions
44	430	430	230	
45	230	0	90	*S.Isangi*
46	230	230	90	
47	90	90	0	
48	0	0	0	
49	4.600	750	1.500	*S.Typhi.S.Senft.S.Muenster.S. Bovis morbificans*
50	2.400	150	210	
51	230	230	0	
52	40	40	0	
53	0	0	0	
54	0	0	0	
55	14.000	11.000	2.100	*S.Typhi.S.Para.B.S.Infantis*
56	110.000	46.000	4.600	*S.Typhi.S.Wien.S.Infantis*
57	4.600	2.400	14.000	*S.Infantis*
58	4.600	2.400	930	*S.Infantis*
59	4.600	4.600	300	
60	4.600	4.600	40	
61	11.000	1.500	210	*S.Wien*
62	2.400	930	4	*S.Infantis.S.Senftenberg*
63	11.000	2.400	150	*S.Infantis.S.Isangi*
64	14.000	14.000	46.000	*S.Infantis.S.Isangi*
65	46.000	14.000	11.000	*S.Infantis*
66	230	0	0	
67	40	40	0	
68	40	40	0	
69	40	0	0	
70	210	200	0	
71	40	0	0	
72	43	43	7	
73	11.000	430	460	
74	240	11	4	
75	93	23	7	
76	43	23	150	
77	14.000	14.000	150	*S.Infantis*
78	1.100	1.100	93	
79	14.000	14.000	11.000	
80	9	9	0	
81	150	93	4	
82	1.200	93	21	
83	240	240	260	
84	14.000	4.600	750	
85	11.000	11.000	930	
86	240	43	0	
87	150	15	0	
88	240	240	0	
89	93	4	0	

Les chiffres 140.000 expriment un minimum, la numération n'ayant pas été poussée au-delà.

Bibliography

AUBERT M. AUBERT J. & GAMBAROTTA J.P. 1968 — Inventaire national de la pollution bactérienne des eaux du littoral. *Revue internationale d'Océanographie Médicale.* Suppl.

AUBERT M. LEBOUT H. & AUBERT J. 1974 — Etude de la situation hydrologique et bactériologique de la partie ouest de la Baie des Anges. *Cahier du C.E.R.B.O.M.* 1964, **14**

BRISOU J. 1965 – Mesures à prendre en vue d'assurer la salubrité du littoral Méditerranéen. Aspects sanitaires de la pollution. *Cahier de la santé publique* **62**, C.M.S.

BUTTIAUX R. – Méthodes de dosages bactériologiques J.C. de la République Française 1960 le 15 Mars.

FENNEL H. 1972 – A single tube confirmatory test for E. Coli at 44° C. *Proc. Soc. Wat. Trem. Exam.* 1972. **21** 13-19.

GUECH Z. & MERED B. – Quelques aspects de l'évolution du Choléra en Algérie de 1971 à 1975. A paraître dans les *Archives de l'Institut Pasteur Algérie.*

JUILLAN M., TYSSET C. ET ESPINASSE 1962 – Étude bactériologique des eaux du port et la baie d'Alger. *Archives de l'Institut Pasteur d'Algérie.* **40** n° 1 Mars 1962.

OGER C., PHILIPPO A. ET LECLERC H. 1974 – Sur la pollution microbienne des plages de la mer du Nord et de la Manche. *Ann. Microbiol (Institut Pasteur) 1974.* **125** B, 513-527.

O.M.S. Rapport de la consultation OMS/PNUE sur le programme de contrôle de la qualité des eaux côtières en Méditerranée. Genève, 15-19 Décembre.

RICHARD C., GIAMMACO G. ET POPOFF M. 1974 – Vibrio parahaemolitieus. Isolement et diagnostic bactériologique *Ann. biol. Clin., 1974.* **32**, 33-40.

Towards an understanding of shelf dynamics along the Southern Coast of Turkey

by

Ü.A. ÜNLÜATA, M.A. LATIF, F. BENGÜ and H. AKAY

Marine Science Department, Middle East Technical University, Erdemli-Içel (Turkey).

Abstract

Measurements of currents in the Mediterranean off the coast of Erdemli show significant low-frequency oscillations in the long-shore velocity component. These oscillations are found to be highly correlated with the passage of cyclonic disturbances over the ocean.

1. Introduction

Very little is known about the dynamics of the deep and the shallow waters along the southern coast of Turkey. This is especially unfortunate because the region extending from the Bay of Iskenderun in the east to Anamur in the west is heavily industrialized undergoing rapid change.

The meagerness of the knowledge about the aforementioned waters is particularly evident regarding characteristics of currents, including both spatial and temporal variability. In view of the mounting environmental questions concerning the Mediterranean in general and coastal transport of pollutants in particular, the situation is quite dismaying. With regard to the transportation of pollutants in coastal waters, attempts should clearly by made, commencing, perhaps, with investigations directed towards the understanding of shelf dynamics.

As a first step, a measurement programme involving a sequence of observational experiments is being carried out to investigate the characteristics of currents and of the mass field in coastal waters 40 km west of Mersin where M.E.T.U.'s Marine Science Department is situated. Reported herewith is the first of the observational experiments designed for the sole purpose of investigating the temporal variability of the currents over the shelf. This experiment is being carried out in relatively shallow waters and future experiments will involve the successive establishement of current meter mooring stations some distance from shore.

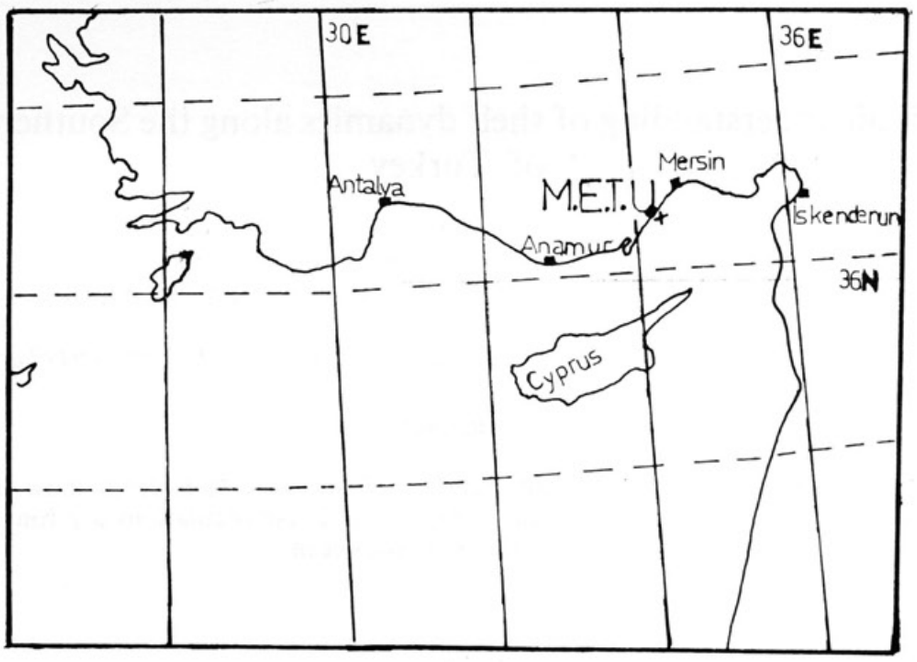
The first observational experiment indicates the presence of significant shore-parallel, low-frequency ($f < 0.02$ cpn) motions which can be attributed to the cyclonic disturbances that frequently pass over the area (TREWARTHA, 1961). Semi-diurnal tidal as well as sea-breeze forced diurnal motions of small energy levels are also found but the attention is focused on the low-frequency motions because of their energy content and the crucial importance they have in shelf dynamics (NEILLER, 1975).

2. The Experiment.

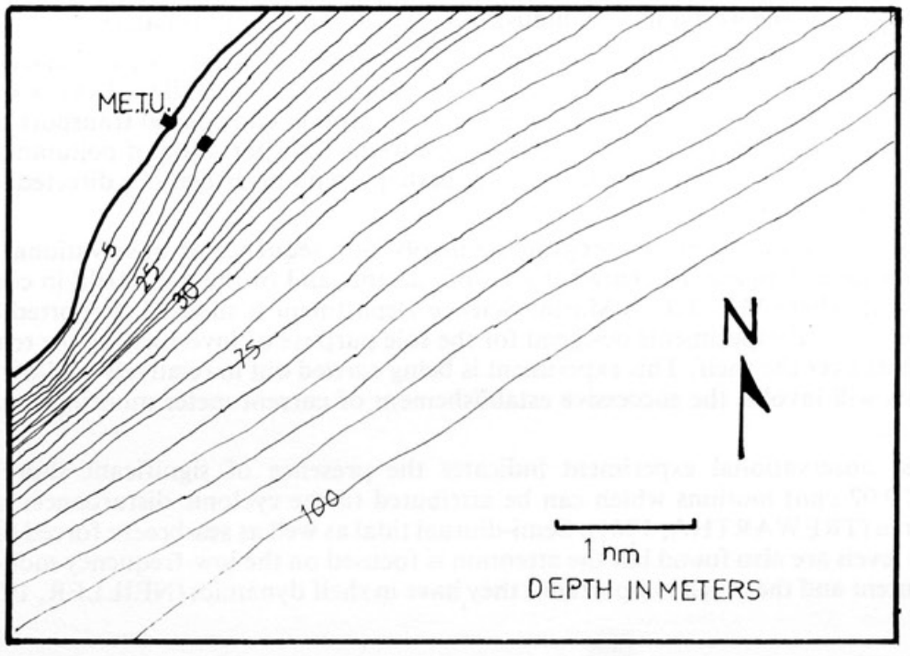
a. *Field Measurements*

Fig. 1 shows the area at large and the various locations referred to below. Fig. 1. b. is a close-up of the region where observations were made. The principal bathymetric features of the near shore region are also shown in Fig. 1. b.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 535-542, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).



(a)



(b)

Fig.1 Location maps

From March 2 to April 6 1978, a vertical array of two current meters was maintened in about 20 m of water off the Erdemli campus of M.E.T.U. A taut-mooring system was employed, with the current meters being located at 5 and 10 m from the surface. The current meter mooring station is indicated in Fig. 1. b. by a solid square. The current meters are savonious rotor instruments of the type Aanderra RCM-4 ; both instruments were set to record current speed, direction and temperature at 5 minutes intervals.

The wind and atmospheric pressure data for Anamur and Mersin were provided by the Turkish Meteorological Office.

Sea level measurements are made but the data were discarded due to an instrument mal function. It is worth noting however that the sea level measurements at the locality during other periods of the year indicate semi-diurnal tidal fluctuations up to 45 cm.

b. *The Data.*

The bathymetry in the region of the observational experiment is such that the orientation of the depth contours is approximately towards NE45°. On addition, the results indicate that the direction of the low frequency motions with higher energy levels coincides with this orientation. The current meter data were thus transformed into its vector components with essentially a longshore component (: v) toward NE45° and an onshore component (: u) toward NW315°. After this breakdown, the values of the velocity components as well as the temperature in 5 min. intervals were averaged over an hour to convert the time series into one with one-hour intervals. The time series thus constructed is shown in Fig. 2 and 3.

Wind and atmospheric pressure data were provided in one-hour intervals. The wind-stress components (τx, τy) were computed using.

$$\vec{\tau} = 3.2 \times 10^{-2} \times \vec{w} / \vec{w} \text{- dyn-cm}^2$$

wherein $\vec{w}$ is the wind velocity in units of m/sec (NEUMAN and PIERSON, 1966). Fig. 3 shows the components of the vector $\vec{w}/\vec{w}/$ for the observation period.

c. *Data processing*

The digital time-series were frequency broken down by Fast Fourier Transform (FFT) techniques (BRIGHAM, 1974) to obtain the autospectra, cross-spectra, coherency and phase (not presented here) of the various variables under consideration. Prior to FFT computations, the averages were removed and the correlation functions were windowed by the cosine bell window. Smoothed spectral estimates did not differ significantly from the raw estimates. Only the raw spectral estimates are given here. The resolution of the spectral estimates is 3×10^{-2} cph, and the nyquist frequency is 0.5 cph. The standard deviations of the variables are also computed. The cross-spectra have been normalized by the mean-square of each variable correlated.

3. Results

A cursory examination of the time-series for the velocity component, (Fig 2) shows that, both at 5 and 10 m depths, the order of magnitude of the longshore velocity (u) is larger than that of the onshore velocity (v). The time series for the longshore velocities at two different depths are essentially the same and, more significantly, shows low frequency oscillations with time scales greater than 2 days. No such oscillations are evident in the onshore component which shows irregular oscillations with periods of up to 50 hrs.

These higher frequency oscillations are also evident in the longshore velocity. It can be seen in Fig. 2 that no net motion occurs in the off-shore directions, while the longshore velocities have a mean component directed towards south-east. These observations are quantified in the following table and Fig. 4 where the spectra of the velocity components are shown.

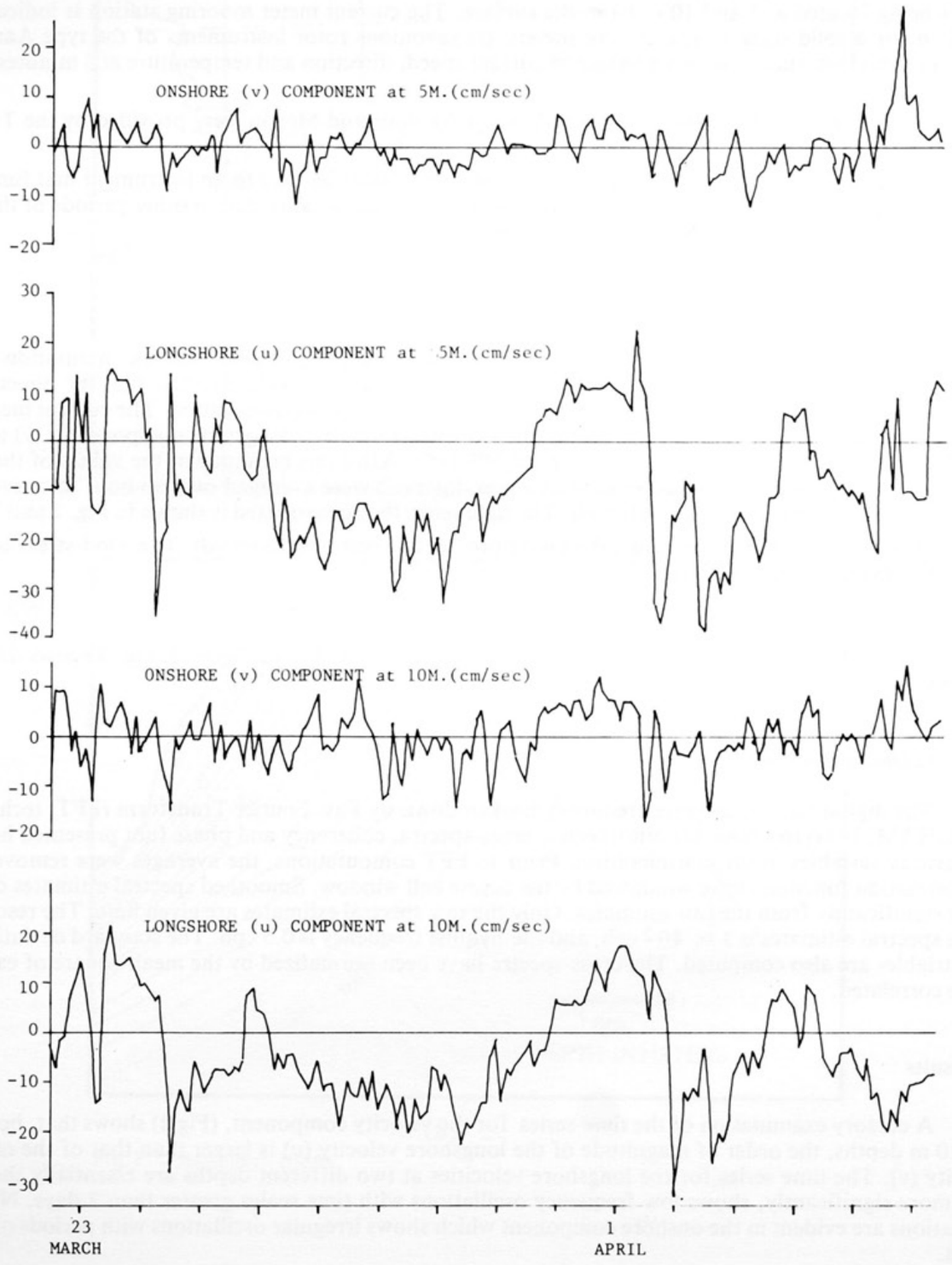


Fig.2. Time history of current components

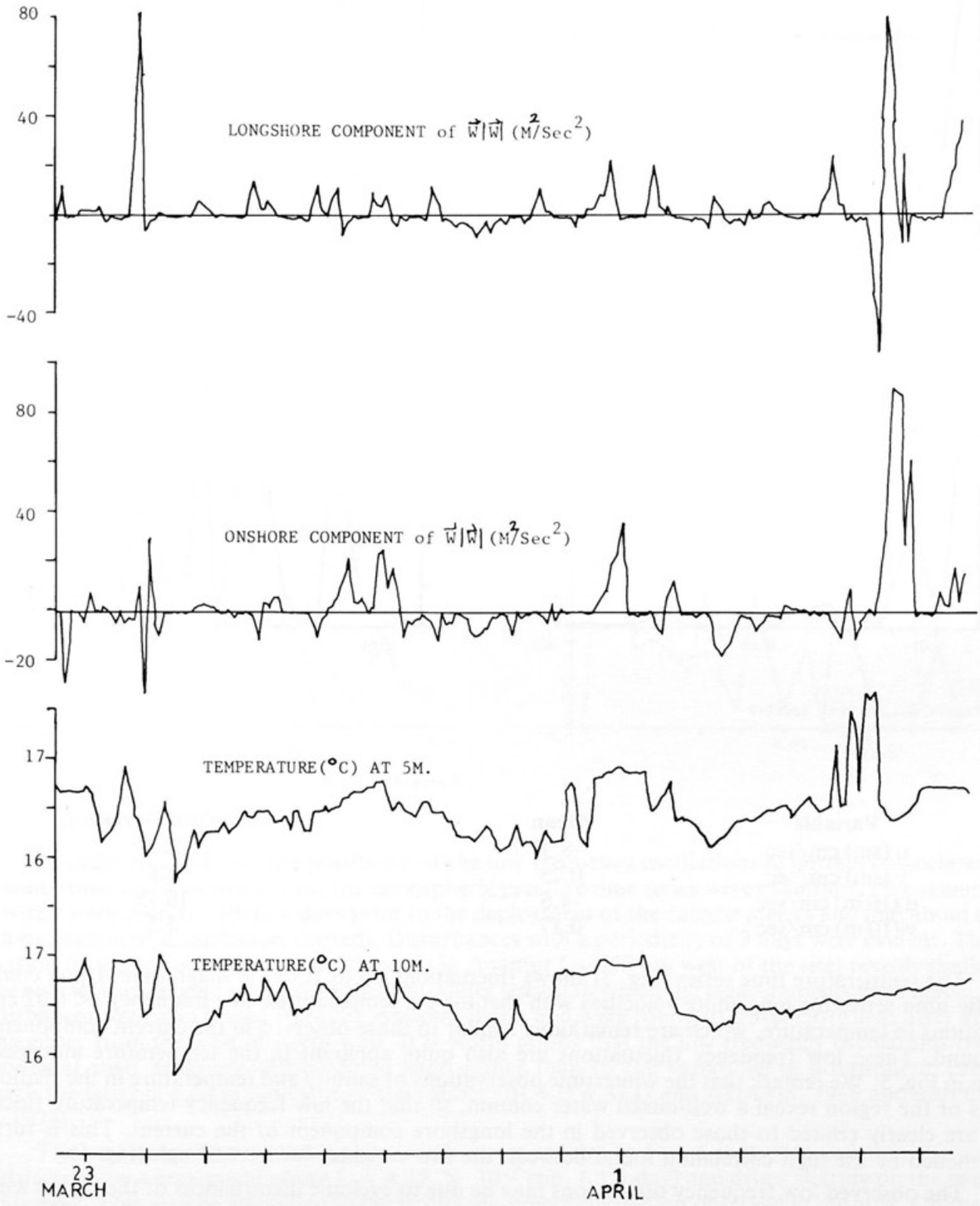


Fig.3. Time history of wind-stress and temperature. When multiplied by $3x10^{-2}$ the upper two curves gives wind stress in dyne/cm^2.

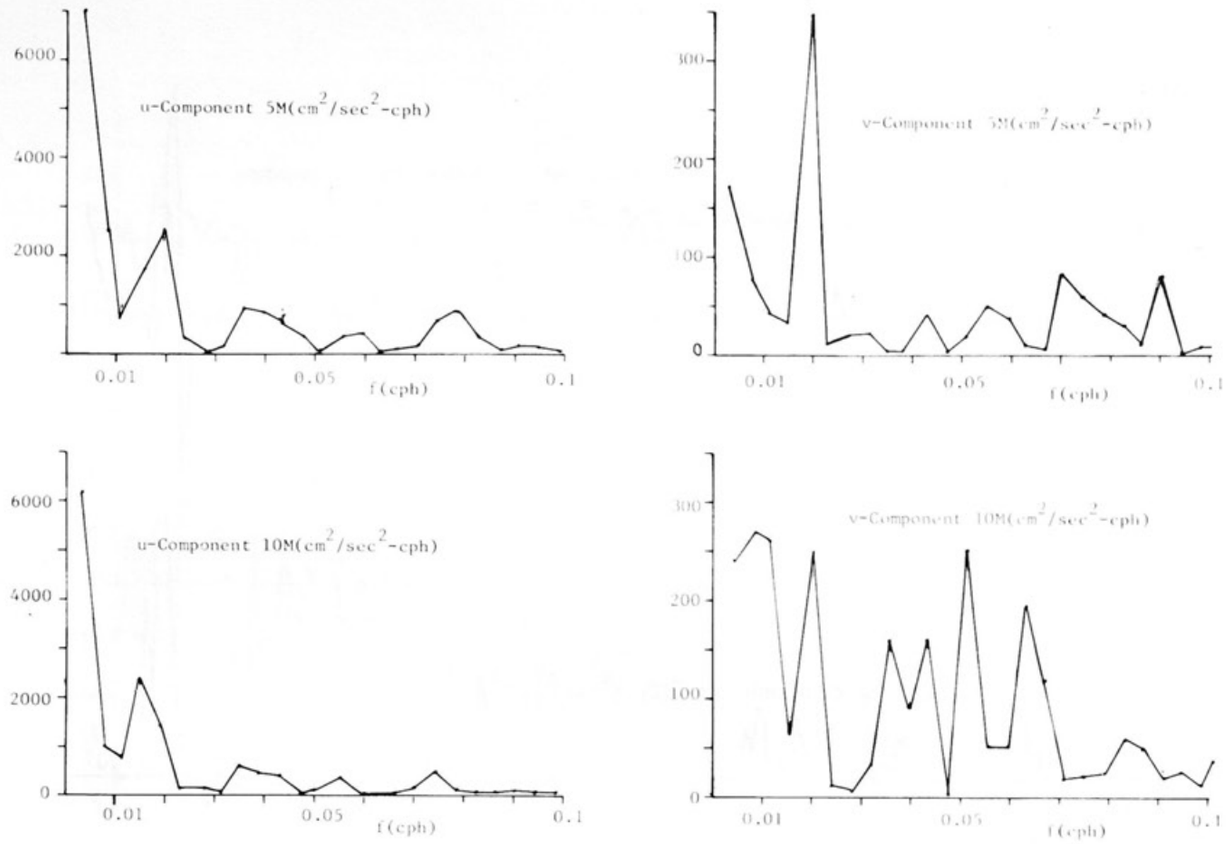


Figure 4. Current Spectra

Variable	Mean	Standard Deviation
u (sm) cm/sec	-8.3	12.9
v (sm) cm/sec	0.25	5.6
u (10 m) cm/sec	-4.6	10.75
v (10 m) cm/sec	0.17	5.5

The temperature time series (Fig. 3) shows fluctuations up to 1.5°C in magnitude. Upon comparing the time series for long shore velocities with that for the temperatures, low frequency (< 0.02 cph) oscillations in temperature, which are remarkably similar to those observed in the current component u. are found. These low frequency fluctuations are also quite apparent in the temperature autospectra shown in Fig. 5. We remark that the wintertime observations of salinity and temperature in the shallower depths of the region reveal a well-mixed water column, so that the low frequency temperature fluctuations are clearly related to those observed in the longshore component of the current. This is further strengthened by the high correlation found between the two variables for f <0.02 cph (Fig. 6).

The observed low frequency oscillations may be due to cyclonic disturbances of the global winds, travelling in an easterly direction and having a significant effect on the oceans with a periodic of between 3 to 10 days (NEILER, 1975). Indeed, in wintertime the region of the Mediterranean where the observations were made is subjected to cyclonic disturbances with a periodicy greater than or equal to 2 days. This is supported by analysis of synoptic maps of the region, and by data given in TREWARTHA (1961), which shows that the western basin of the Mediterranean has relatively the highest frequency of occurrence of cyclones. These disturbances typically follow an easterly path along the longitudinal axis of the Mediterranean passing through the region of observation.

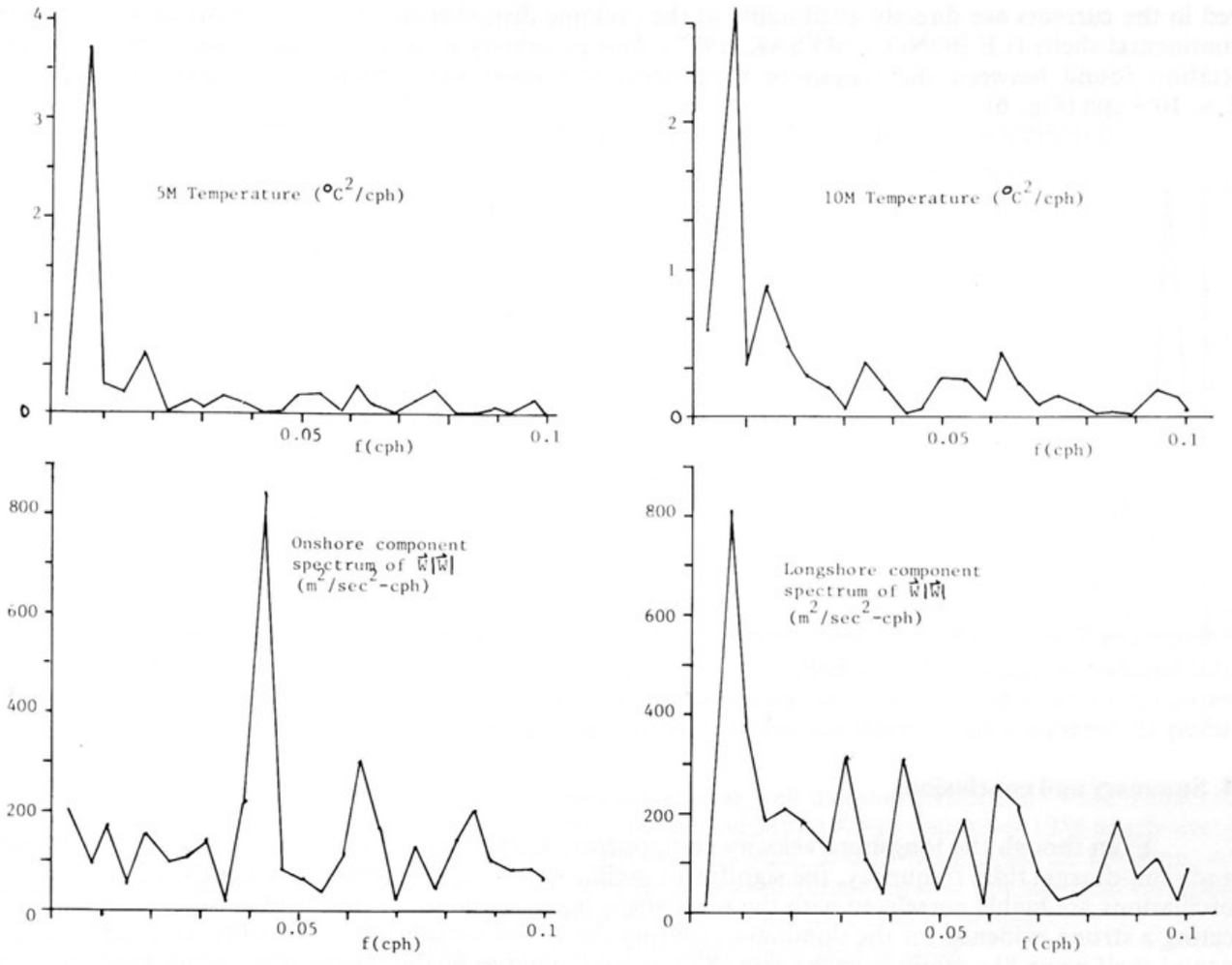


Figure 5.

In order to check out the possibility of the low frequency oscillations in currents associated with the wintertime cyclones in the area, the atmospheric pressure time series were examined. (We remark that the winds were calm for about 6 days prior to the deployment of the current meters and that about this time a succession of disturbances started). Disturbances with a periodicity of 3 days were evident. The examination of the atmospheric pressure records in Anamur ($\sim$ 150 km west of the site) reveals similar disturbances in atmospheric pressure during the winter season in which the measurements were made. These disturbances were also traced from the synoptic charts and were found to travel eastwards after approaching either from the west or north-west. It is worth noting that the low frequency oscillations over the continental shelf areas are attributed to wind rather than to the variations in atmospheric pressure, though the latter is a good indicator of the former (BUCHWALD and ADAMS, 1968 and also CLARKE, 1977).

Thus turning our attention to the winds stress spectra in Fig. 5 it is observed that the onshore windstress show a maxima of about $f = 4.25 \times 10^{-2}$ cph, (± 1 day) and drops sharply on the two sides of this peak. This may be attributed to the strong sea-breeze circulation observed in the area. On the other hand the spectra of the longshore wind-stress component increase rapidly toward the low frequencies for $f < 2 \times 2 \times 10^{-2}$ cph, attaining a maximum at $f = 7 \times 10^{-3}$ cph.

The significant longshore wind-stress for periods greater than 2 days found in the presence of passing cyclonic disturbances indicates that an intimate relation between the two exists. More significantly the low frequency oscillations observed in the currents are directly the low frequency oscillations obser-

ved in the currents are directly attribuable to the cyclonic disturbances. This is also the case over other continental shelfs (LE BOND & MYSAK, 1977). This possibility is further strengthened by the high correlation found between the longshore wind-stress and longshore velocity for frequencies less than 2×10^{-2} cph (Fig. 6)

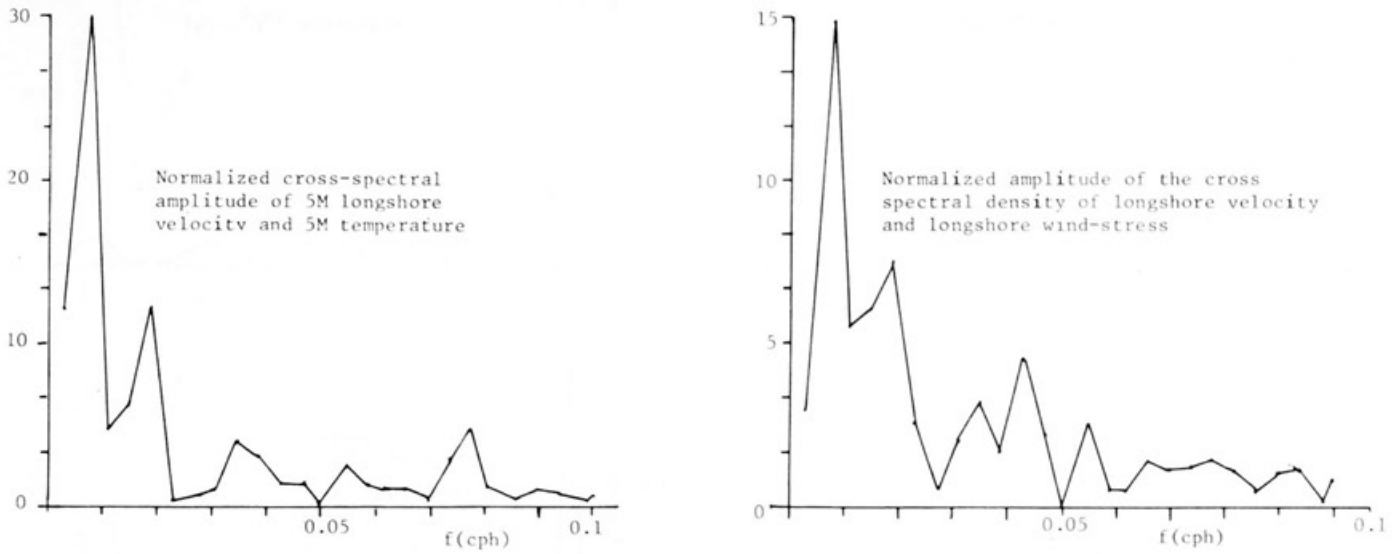


Fig. 6

4. Summary and conclusions

Even though the longshore velocity components contain energy near diurnal (sea-breeze forcing) and semi-diurnal tidal frequency, the significant oscillations occur for periods greater than 2 days. These oscillations are highly correlated with the wind-stress input of the wintertime cyclonic disturbances, indicating a strong evidence for the dominance (during the winter season) of the possibly baratrophic continental shelf wave-like motions in the area. This is also found to be the case in study being conducted 100 km west of the locations where current measurements have been continuing for a year.

Attention is now being paid to the deeper region by establishing progressively off-shore current meter mooring stations. These experiments will be described at a date later. Additional experiments are being designed for the simultaneous monitoring of currents at selected stations along the coast for the detection of low frequency wave motions.

References

ADAMS, J.K., BUCHWALD, V.T. — ''The generation of continental shelf waves ''. *J. Fluid Mech,* Vol. **35,** pp. 815-826, 1969.

BRIGHAM, D.E. — The Fast Fourier Transform, Prentice-Hall, New Jersey, 1974.

CLARKE, A.J. — '' Observational and numerical evidence for wind-forced coastal trapped long waves '', *J. Phys Oceanogr.,* VOL. **7,** pp. 231-247, 1977.

LEBLOND, P.H., MYSAK, L.A. — ''Trapped coastal waves and their role in shelf dynamics '', *The Sea,* Vol **6.** pp. 459-495, 1977.

NEILER, P.P. — '' A report on the continental shelf circulation and coastal upwelling '', *Reviews of Geophysics and Space Physics,* Vol. **13.**, N° 3, pp. 609-614, 1975.

NEUMANN, G., PIERSON, W.S. — Principles of Physical Oceanography, Prentice-Hall, New Jersey, 1966.

TREWARTHA, GLENN T. — The Earth's Problem Climates. The University of Wisconsin Press, Madison, Wis., 1961.

Hydrographic structure and circulation patterns as a measure for the extent of pollution along Alexandria Coast

by

S.M. SHARAF EL DIN, A.M. ABDALLAH and F.M. EL-SHARKAWI

Oceanography Department, Faculty of Science, Alexandria University (Egypt), High Institute of Public Health, Alexandria University (Egypt).

Pollution discharged into the sea along the beaches of Alexandria can be divided into three groups : domestic sewage, industrial wastes and oil. A project was initiated to study the effect of pollution on aquatic life, to indicate some of the various kinds of pollutants currently being introduced into the system, to make some conjectural assessment of the possible present situation. The study in this paper will be confined to the effect of hydrographic structure and circulation patterns on the extent of pollution along the Alexandria coast.

Temperature, salinity, dissolved oxygen and currents as well as other parameters were measured along the Alexandria coast to a depht of 40 m. during the period May 1975 to december 1976 nearly every month. Seven sections were taken along the coast between El-Max, and El-Maamoura 22 km long. At each section, the measurements were taken from three stations at different depths. The seasonal variation of the hydrographic structure and circulation pattern along the coast were studied in detail.

The circulation pattern along Alexandria coast is mainly controlled by wind.

*
* *

Introduction

As long as we continue to get rid of wastes by discharging them into the sea, it is important that we understand their physical, chemical and biological behaviour in the environment into which they are introduced.

Along the Alexandria coast, fifteen outfalls are spread out from Anfuski to Mentazah (Fig. 1).

A complete oceanographic survey including temperature, salinity, dissolved oxygen and currents, were carried along the Alexandria coast to a depth of 40 m, during the period May 1975 to December 1976, nearly every month. Five to seven sections were taken along the coast between El-Maamoura (Fig. 1) and El-Max. At each section the measurements were taken from three stations at different depths. This paper is mainly to study the seasonal variations of the hydrographic structure and circulation patterns along the coast from which the extent of pollution can be predicted.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 543-549, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

The seasonal variation of the hydrographic structure along the Alexandria coast.

From the hydrographic observations taken in the area of investigation (Alexandria beach) the salinity and temperature profiles along the different sections are given in the different seasons. Few conclusions can be drown from these graphs. Often, stations within a few kilometers off shore have considerably reduced salinity values in the top 5 to 10 m depth, which is attributed to freshwater discharges such as the Max canal and Wastewater overflow points spreading out over the ocean surface. The pattern of the isohaline clearly shows lenses of reduced salinity near the surface. Away from the coast the salinity increased in the horizontal and vertical directions. The temperature and salinity varies from one season to the other due to meteorological factors and freshwater discharges. Warming occurs by the downward progression of the thermocline between February and August, and cooling occurs homogeneously throughout and overturning, well-mixed water column (at least in the upper 50 m) measured between September and January.

The dissolved oxygen values measured along the coast have confirmed that there is generally sufficient oxygen in the ocean off Alexandria to assimilate the anticipated wastewater discharges. Transparency varied along the coast according to the distance from the outfall openings and to the amount of suspended matter in the wastewater. In general, transparency values increase in the seaward direction and away from the outfall openings.

Fig. 1.

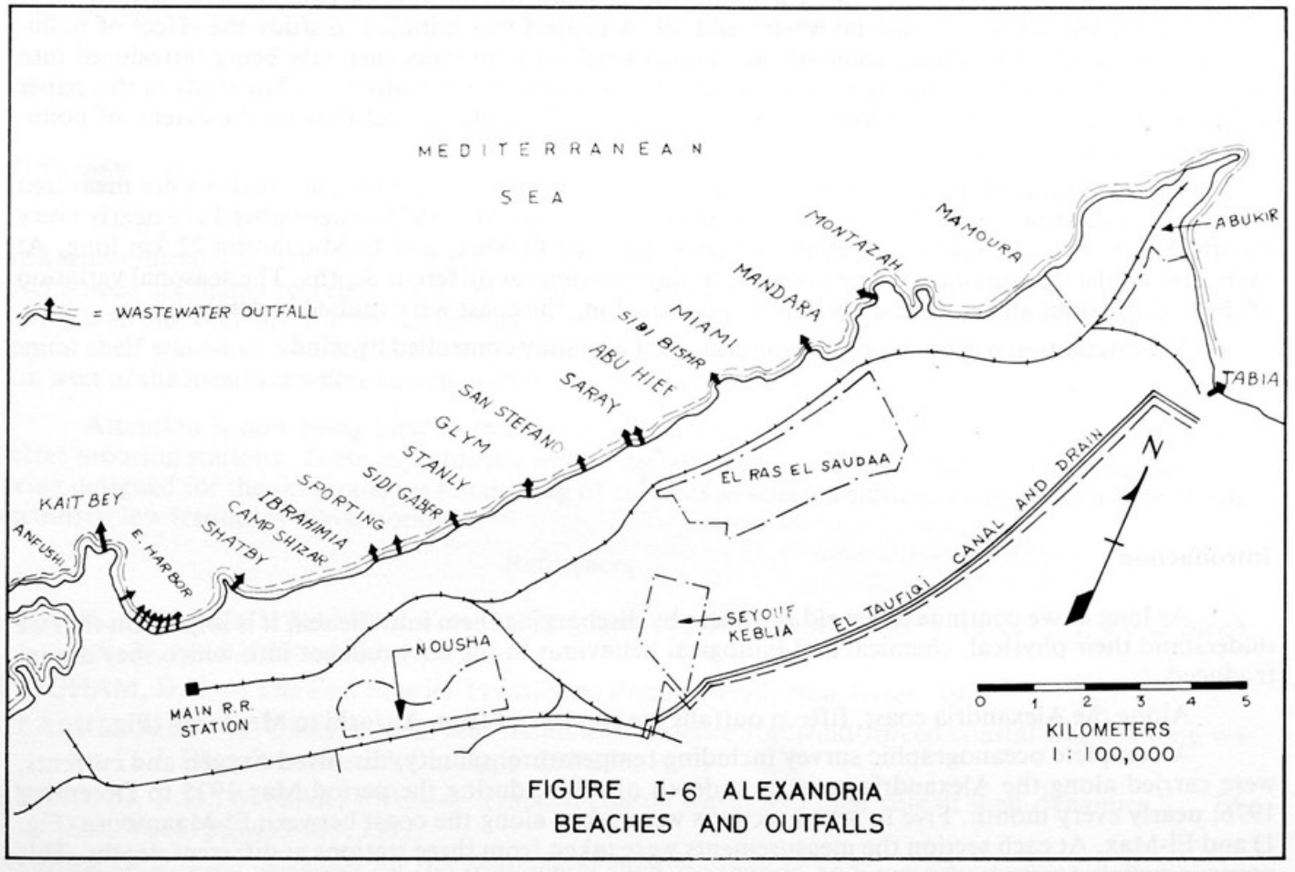


FIGURE I-6 ALEXANDRIA BEACHES AND OUTFALLS

Current regime along the Alexandria coast

The movement of the nearshore waters along Alexandria coast is dependant in a complex fashion on bathymetry, wind and horizontal and vertical density gradients. From the current survey made from May 1975 to December 1976, the current patterns at the surface and 10 m. depth representing the four seasons are given in Figs. 2-5.

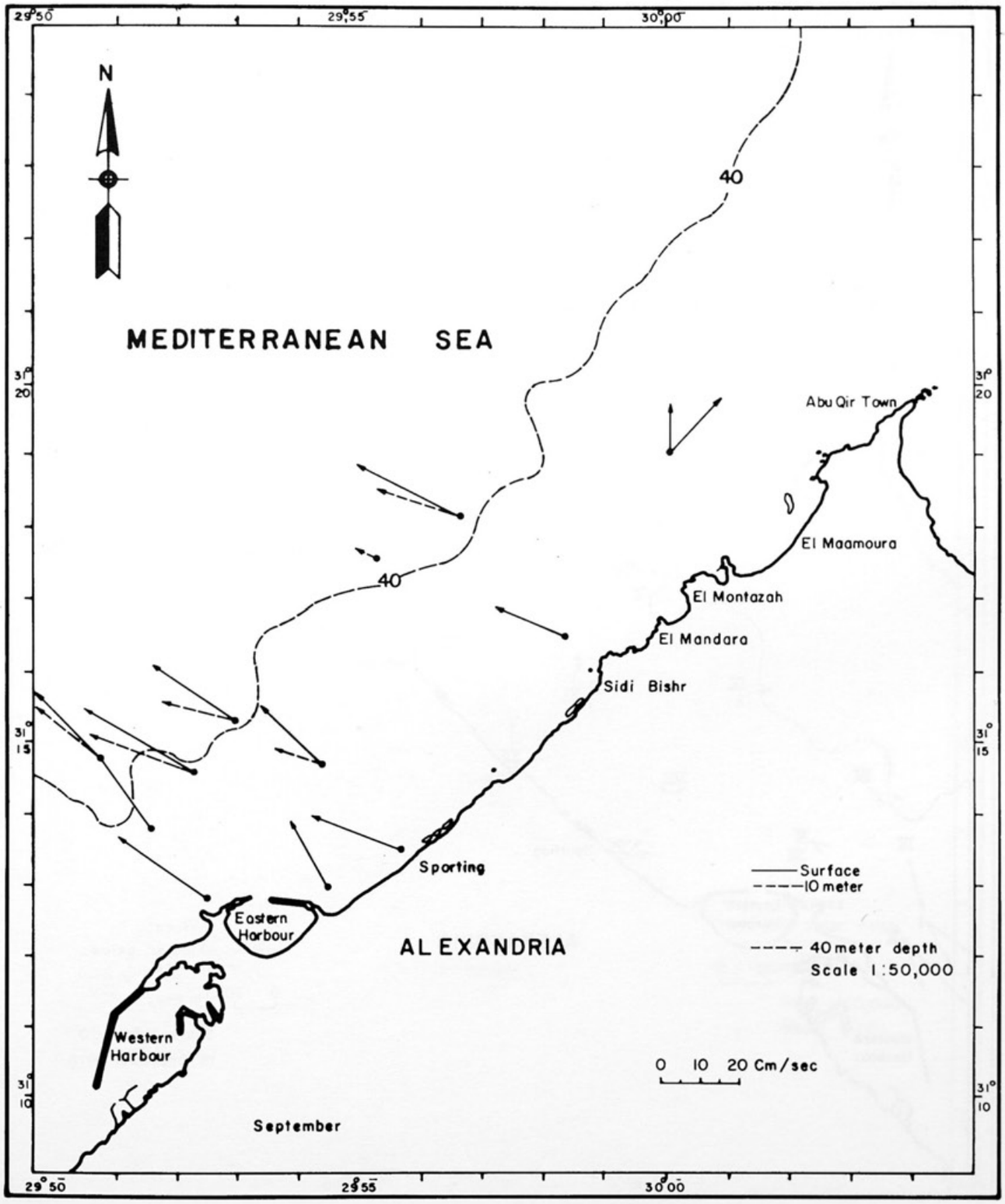

29°50
29°55
30°00
N
40
MEDITERRANEAN SEA
40
Abu Qir Town
El Maamoura
El Montazah
El Mandara
Sidi Bishr
Sporting
Surface
10 meter
Eastern Harbour
AL EXANDRIA
40 meter depth
Scale 1:50,000
Western Harbour
0 10 20 Cm/sec
September
31° 20
31° 15
31° 10

Fig. 2.

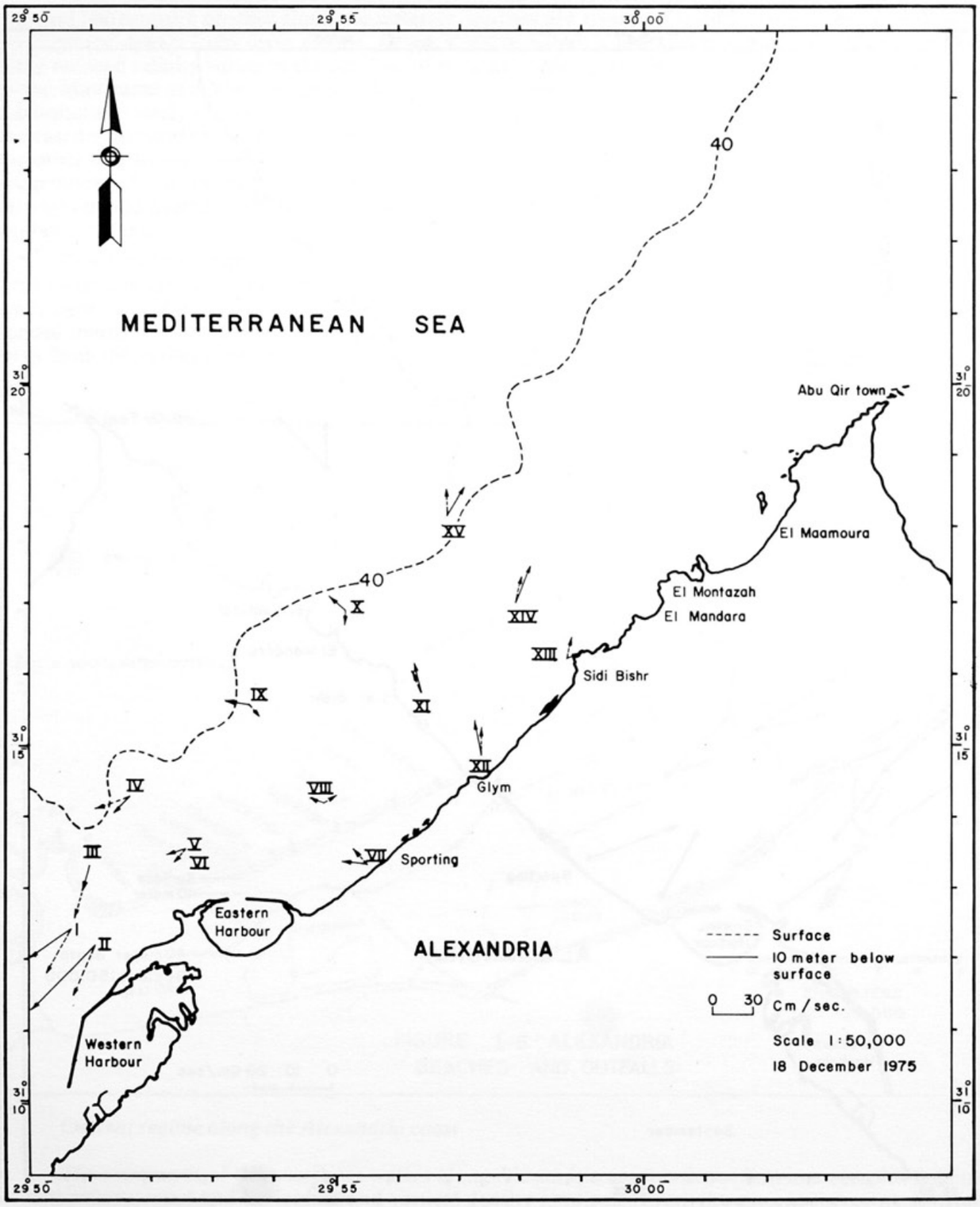

29° 50'
29° 55'
30° 00'
31° 20'
31° 15'
31° 10'
40
MEDITERRANEAN SEA
Abu Qir town
El Maamoura
El Montazah
El Mandara
Sidi Bishr
Glym
Sporting
Eastern Harbour
ALEXANDRIA
Western Harbour
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
Surface
10 meter below surface
0 30 Cm / sec.
Scale 1:50,000
18 December 1975

Fig. 3.

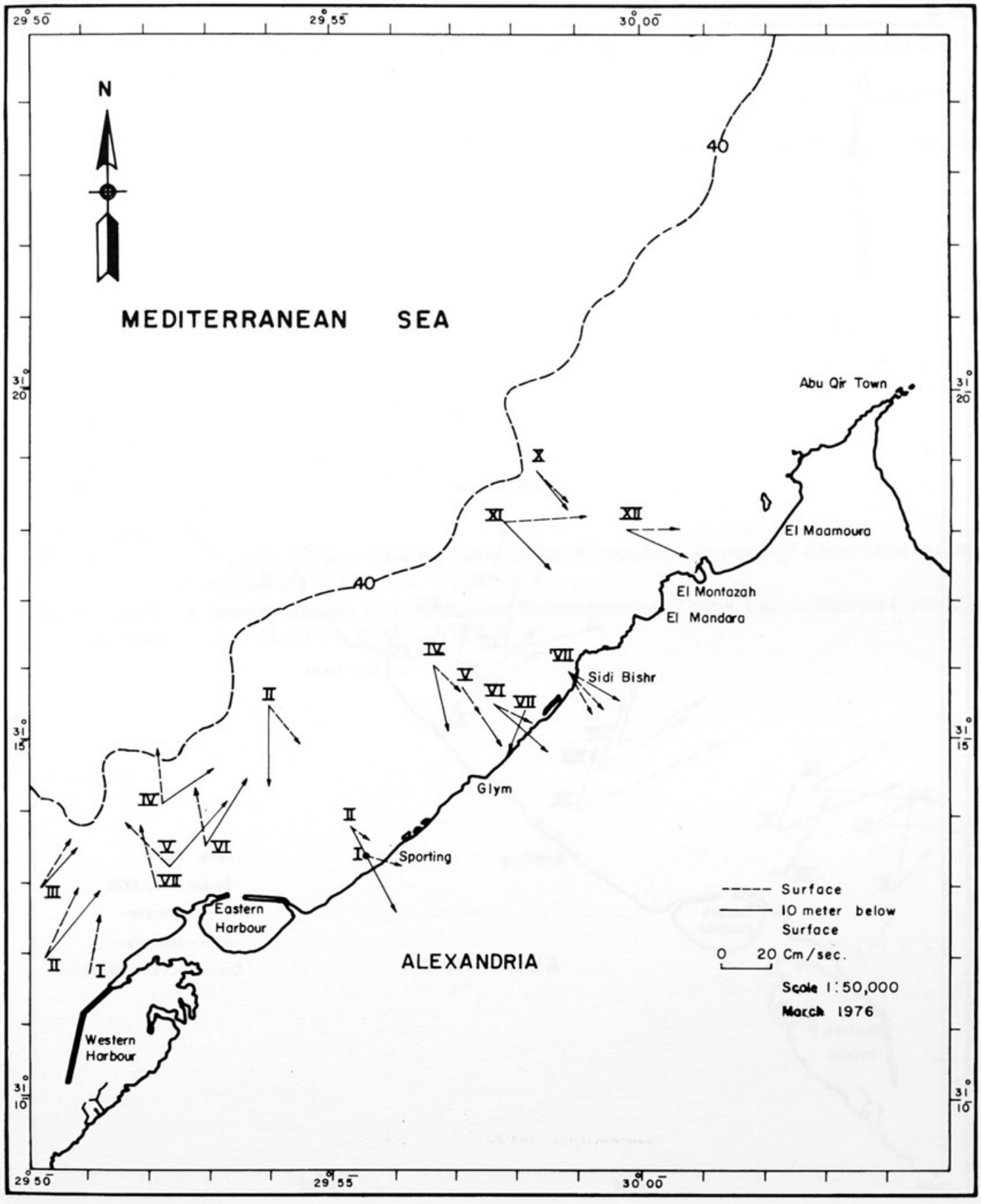

29° 50'
29° 55'
30° 00'
N
MEDITERRANEAN SEA
40
40
31° 20'
31° 15'
31° 10'
Abu Qir Town
El Maamoura
El Montazah
El Mandara
Sidi Bishr
Glym
Sporting
Eastern Harbour
Western Harbour
ALEXANDRIA
Surface
10 meter below Surface
0 20 Cm/sec.
Scale 1:50,000
March 1976

Fig. 4.

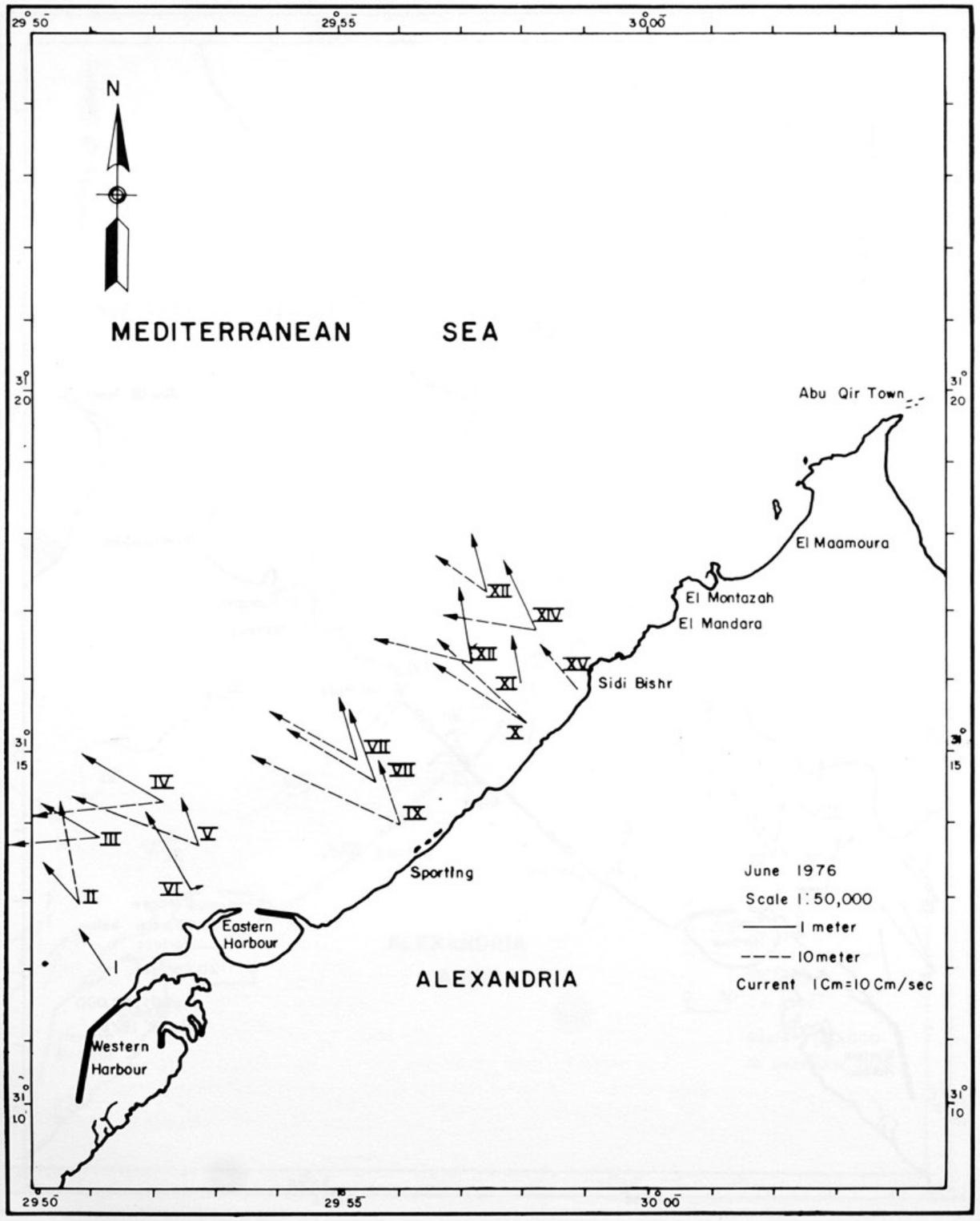

29° 50
29,55
30,00
N
MEDITERRANEAN SEA
31° 20
31° 15
31° 10
Abu Qir Town
El Maamoura
El Montazah
El Mandara
Sidi Bishr
Sporting
Eastern Harbour
Western Harbour
ALEXANDRIA
I
II
III
IV
V
VI
VII
VII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
June 1976
Scale 1:50,000
1 meter
10 meter
Current 1Cm=10Cm/sec

Fig. 5.

In general, the current patterns vary from one season to another depending mainly on the wind regime in each season. Also, the surface currents in the area between Maamoura and El-Shatby (Fig. 1), are directed towards the coast most of the time, while in the Kait Bay area, the majority of the currents flow away from the coast. In the Kait Bay area the current is sometimes directed eastwards and at other times westwards.

From another survey along the Alexandria coast, (2) using a continuous recording current meter, a few points were observed :

1. The principal current directions are 50° -60° and 230° -240° *, i.e. north-easterly parallel to the coast or north-westerly parallel to the coast.

2. For all meters, speeds are greatest in the 50°-60° direction in July and August, but are greatest in the 230°-240° direction in late Septembre and early October.

Conclusions

Temperature and salinity profiles were obtained in the various seasons at sections perpendicular to the Alexandria coast to present a clear picture of low salinity and temperature varied during the year.

This type of profile can be used to determine the extent and direction of these wastewater discharges. The circulation pattern along the Alexandria coast is mainly controlled by the wind. For a better understanding of the current regime off Alexandria, the oceanographic programme must include current meter deployment, drogue studies and dye studies.

References

1. SHARAF EL DIN, S.H. 1976.— Marine pollution at Alexandria. *Journal of Alexandria maritime transport Academy,* July 1976, vol. **2.** N° 1, p. 3-9.

2. Arab Republic of Egypt, Ministry of Housing and Reconstructing, Cairo, Egypt. Interim Oceanographic study, April 1978. CDM, MAIN, ATECO.

Hydrographic and Hydrodynamic characteristics of Rijeka Bay

by

D. DEGOBBIS, D. ILIC, L. JEFTIC, I. NOZINA, N. SMODLAKA, and Z. VUCAK

Center for Marine Research Rovinj-Zagreb, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb, (Yugoslavia) and Hydrographic Institute of Navy, Split (Yugoslavia)

Abstract

Since June 1976 a complex ecological study of the Rijeka Bay has been carried out. Within this programme, part of which has been included in the MED VI project, hydrographic and hydrodynamic characteristics of the Rijeka Bay have been studied.:

Conclusions on these characteristics of Rijeka Bay have been drawn on the basis of temperature, salinity and current measurements.

Introduction

Hydrographic data collected during the 1913-1914 and 1973-1974 *Vila Velebita* cruises showed a rather complex horizontal and vertical distribution of physical and chemical characteristics of Rijeka Bay. A complex ecological study of Rijeka Bay started in June 1976 and since then 10 cruises have been undertaken. About 40 parameters were measured, including hydrographic and meteorological parameters, current measurements, nutrients, heavy metals, organic pollutants, primary production, phytoplankton, zooplankton, benthic communities, microbiology and fisheries. In addition, thermal plume modelling and ecological modelling have been done. A survey of all industrial, touristic and urban developments has been made to get as clear a picture as possible of the sources and amounts of pollution from human activities. A grid of 23 stations was used to collect data. The number of sampling stations and sampling depths varied, depending on the parameter to be measured. In this paper hydrographic and hydrodynamic characteristics of Rijeka Bay will be discussed on the basis of temperature, salinity and sea current measurements.

Background information on Rijeka Bay

Rijeka Bay area is mesosoic, karstic limestone with some dolomites in the northern-most part.

It is located between the Istrian Peninsula, the mainland, Krk island and Cres island and is connected to adjacent waters through three channels : Vela Vrata, Srednja Vrata and Tihi Kanal, with corresponding cross-section areas of 250 000, 265 000 and 20 000 m^2. The area of Rijeka Bay is 450 km^2, its volume of water is 27 km^3 and the average depth is about 60 m.

The only river worth mentioning is the Rijecina with a very variable flow of water averaging 10-50 m^3/sec. Along the northern shore of Rijeka Bay are a number of sea-bottom freshwater springs and their activity is very variable, with the most active periods in the late spring and late autumn.

The prevailing winds are from NE (41 %) and SW (11 %).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 551-554, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Methodology

Measurements of temperature, salinity and other hydrographic parameters were made using standard methodology.

Simultaneously with the measurements of hydrographic, chemical and biological parameters, measurements of currents were made using three techniques : autonomous current meters, drifters and driftcards. Measurements with autonomous current meters were made at two or three depths for a period of 25 to 72 hours with five minutes recording intervals. At stations with two levels, measurements were made at 3 metres form the surface and 3 m from the bottom. At stations with three levels, measurements in the thermocline were added. A driftcard experiment in Rijeka Bay will be presented in another paper at this meeting.

Hydrographic and hydrodynamic characteristics of Rijeka Bay

Rijeka Bay is a basin with very complex and variable hydrographic and hydrodynamic characteristics, both in time and space.

The hydrographic characteristics of Rijeka Bay depend on the seasonal thermohaline cycle, inflow of freshwater, currents, and meteorological conditions. It was noticed that changes in the surface layer are much more pronounced than in the bottom layer. The intermediate layer is characterized by the thermocline in the summer period which stratifies the surface layer from the bottom layer. The bottom layer has much more homogeneous characteristics, both geographical and seasonal. For instance, during the summer, when bottom currents are of the lowest intensity, the temperature, salinity and density of the bottom layer vary little.

In winter, because of convective mixing, the temperature tends to equalize in the water column. On the other hand, at this time of the year, the inflow of fresh water form numerous bottom-wells, located in Bakar Bay and on the northern coast of Rijeka Bay, is most intensive. For that reason, stratification of the water column in the winter period is determined by differences in salinity.

The currents in all three channels that connect Rijeka Bay with adjacent waters are of similar intensities. Since the cross-section of Vela and Srednja Vrata is ten times greater then the cross-section of

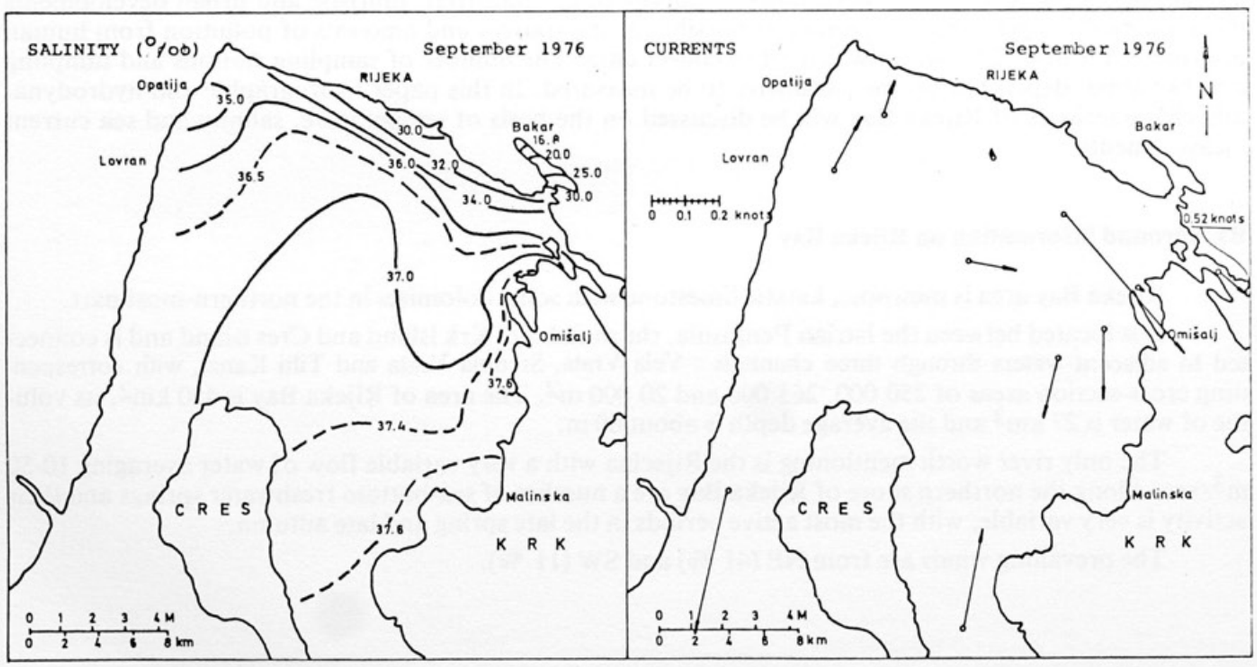


FIG. 1. — Salinity (0 m) and currents (3 m) in Rijeka Bay measured in September 1976.

Tihi Kanal, the contribution of water exchange through Tihi Kanal is negligible in comparison to the exchange through Vela and Srednja Varata.

Within the restricted limits of this paper we cannot discuss all available results and therefore only a selection will be given as examples.

Figure I gives results of the salinity (0 m) and average currents (3 m) both measured in September 1976. The area of low salinity water, which is due to the penetration of fresh waters from Bakar Bay, is limited to the northern part of Rijeka Bay because of the rather strong incoming current through Srednja Vrata. Meanwhile, in the NE part of the Bay, currents flowing south-east and south bring low salinity water against the incoming current, and thus allow the penetration of fresh waters toward the south. On the contrary, in the coastal region between Rijeka and Lovran, surface currents flowing in a northerly direction confine low salinity waters in the coastal region.

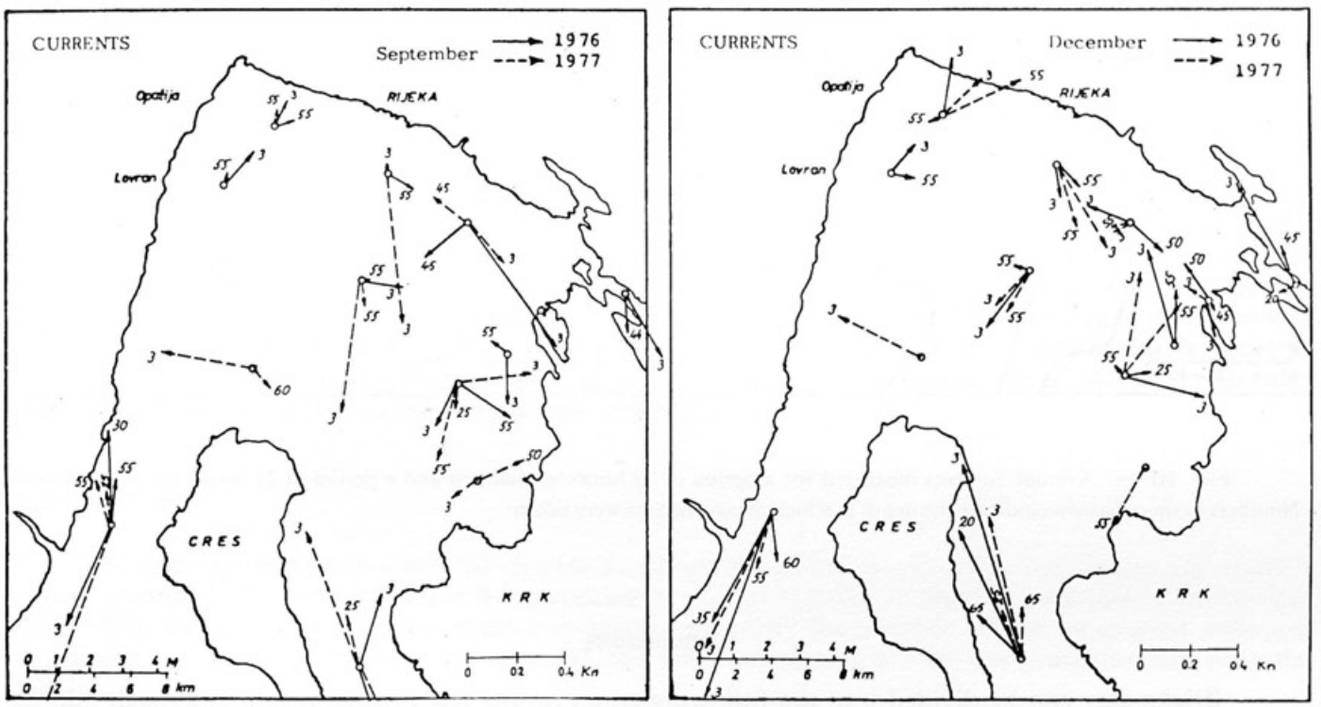


FIG. II. — Salinity (0 m) and currents (3 m) in Rijeka Bay measured in December 1976.

Figure II shows the situation in the winter period (December 1976) when most of Rijeka Bay is covered with a low salinity layer. Lowest salinity values were recorded in the Bakar Bay (16.5 ‰). Such a distribution is due to the increased inflow of fresh waters in this period together with the same current pattern as in September. Higher salinity water penetrates through the Srednja Vrata towards the centre of the Bay and along Krk Island towards O misalj Bay and then, with the transversal current, flows through Vela Vrata out of the Bay.

From the results shown in figures I and II, it is evident that the similarity between hydrographic and currents data exists and the same similarity exists in results from other cruises not given in this paper. The same similarity exists for bottom layers too.

Examples of average currents in summer and winter periods are given in figure III. The basic characteristic of these results is that, in winter, water masses enter the Bay through the whole water column by way of the Srednja Vrata and flow out through the Vela Vrata. In this period there is no stratification in the whole of Rijeka Bay. On the contrary, in the summer there is pronounced stratification. The similarity of the results obtained in 1976 and 1977 is striking.

The intensity of currents decreases in Rijeka Bay by the factor of 5 from the surface ot the bottom and from all three channels to the centre of the Bay. Maximal values of instantaneous currents in the surface layer were recorded as 1.65 knots and they were obtained in both summer and winter periods.

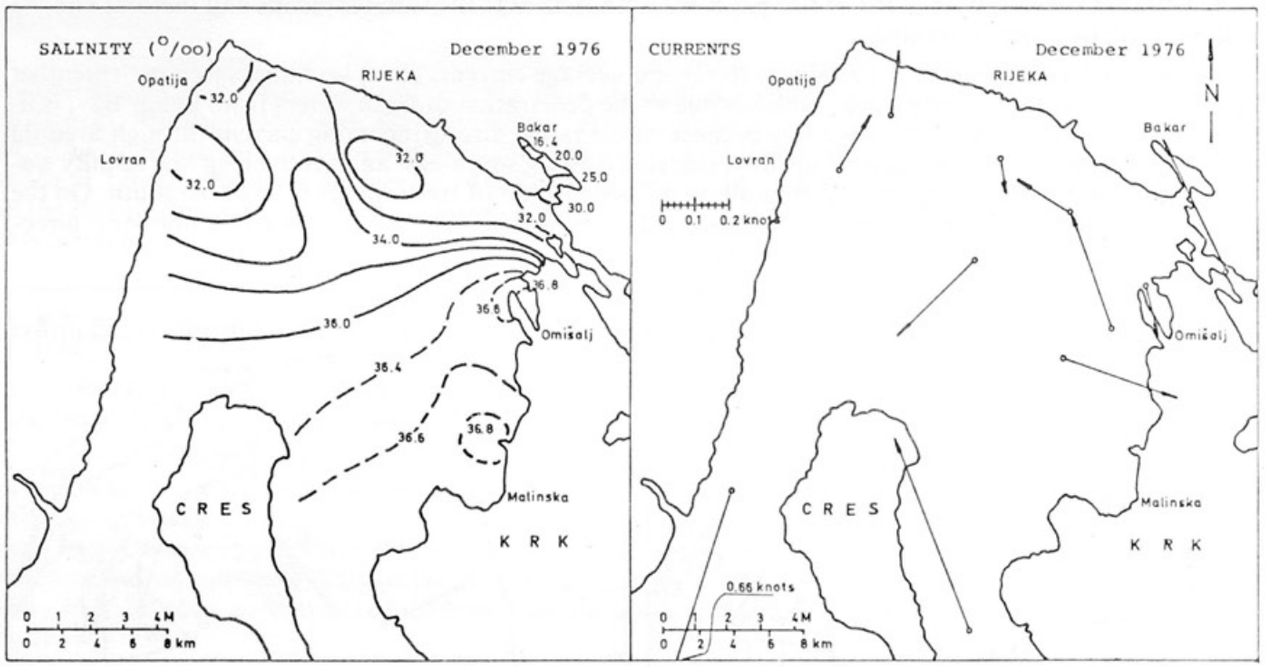


FIG. III. — Average currents measured for a period of 72 hours in channels and a period of 25 hours for other stations. Numbers at tips of arrows indicate the depth at which measurements were taken.

Conclusions

Rijeka Bay can be divided into the following zones on the basis of the results obtained, and its hydrographic and hydrodynamic characteristics :

— The Vela and Srednja Vrata channels and the southern part of the Bay have the most intensive exchange of water masses and the more homogeneous hydrographic characteristics. Between Vela Vrata and Srednja Vrata there is a water circulation system working either clockwise or counterclockwise ;

— The part of the Bay next to Krk Island and the central part of the Bay is fairly often under the influence of inflowing currents from Srednja Vrata, resulting in higher salinity. This zone of higher salinity, depending on the currents, can extend as far as the city of Rijeka ;

— The northern part of Rijeka Bay is under the complex and variable influence of fresh waters from bottom springs, the river Rijecina and sewage outlets. The currents in this zone are most of the time of circular behaviour and it is here that the most pronounced variations in hydrographic characteristics are to be found, especially in the surface layer ;

— Bakar Bay is an autonomous entity. It is under the strong influence of fresh waters from precipitation and bottom springs. This influence is also evident in the vicinity of Tihi Kanal and in the northern-most part of Rijeka Bay.

The Study of the Problems of the Coastal Transport of Pollutants in Maltese Coastal Waters

by

D.A. HAVARD

Dept of Physics, Old University, Malta.

Abstract

The results of word on the coastal circulation and stratification show that during the winter months the water mass is well mixed to depths in excess of 50 m by the winter storms which also influence the coastal circulation. Under gale conditions coastal currents in excess of 3 m/s have been indicated by an indirected method. This may be compared with the value of 0.2 m/s for the southe-easterly current, in calm summer conditions, which is due to the flow of water from the western to eastern basins. Remote sensed data recorded in spring shows large surface eddy systems to the north-east of Malta. Similar eddy systems probably also occur in the coastal region of Malta.

Introduction

In order to help understand the coastal transport of pollutants, the water circulation and stratification around the Maltese Islands is being studied as part of the IOC/UNEP co-ordinated pilot project (MED VI). Before discussing the results it is useful to identify the possible sources of coastal pollution which can be divided into local and external, the latter presenting the greater problems and potential threat.

The only significant local sources are the effluent outfalls. The effluent is mainly domestic in character. The Grand Harbour may also be considered as a minor source due to the concentration of shipping and the presence of the drydocks. Agricultural runoff is insignificant as there are no rivers to concentrate runoff ; also the area under cultivation is small compared to the total coastline.

Coastal water and coastline pollution from external sources present a greater problem. The pollutants that reach the coastal region in a still relatively concentrated form are oil products. Tar balls may be washed up anywhere along the coastline ; whilst a potential threat to Malta is that of a large oil slick reaching the coast, since tourism is very important to the economy, providing more than a tenth of the foreign exchange earnings. The Maltese Islands are relatively small and it would not require a very large spill to damage a large proportion of the coastline. It is interesting to note that the area of the suspected oil spill west of Malta mentioned by STUMPF and STRONG (1974) is nearly as large as Malta.

Coastal circulation and stratification

There are strong seasonal variations in both the coastal circulation and stratification due mainly to the influence of meteorological conditions on the water mass.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 555-557, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

A series of bathythermograph measurements clearly shows the seasonal change in thermal structure. In calm summer conditions strong thermoclines are established in the first 30 m, with a total temperature difference between surface and bottom often in excess of 10° C. During the winter months the water mass is well mixed to depths in excess of 50 m by the winter storms. The results correlate well with BT, XBT and station data for an area around Malta extracted from data banks. The station data also clearly shows the stratification due to the flow of surface water from the western to eastern basins and the reverse flow of the levantine intermediate water, at depth, south of Malta (see MOREL 1972).

Current measurements have been conducted off the east coast of Malta. A recording current meter (Aanderraa RCM 4) was stationed 800 m off shore, at the location of the submarine outfall (35° 54.O'N - 14° 32.7'E). The meter was moored 25 m from the surface, in a total depth of 35 m, using a subsurface taut mooring. The meter was installed and serviced by divers. The data for May and June 1978 shows diurnal variations of the current. During periods of light surface winds (less than 10 knots) the current sets along the coast to the south-east for the greater part of the day (about 16 hours) and reverses with weak currents for the rest of the day. During periods of stronger north-eastely winds (more than 20 knots) the current sets always to the south-east with a maximum velocity of 0.5 m/s, the diurnal variation showing as a change in speed but not direction. An increase in temperature of about 5° C was also recorded during these periods of stronger south-eastly currents due to the storm mixing of surface and subsurface waters.

The data from a drift card experiment, using vertically floating cards (25 cm × 12 cm), was analysed for the (MED VI) project. The experiment was conducted in August 1973 off the east coast of Malta. The results show a coastal surface water transport, in the range 0.1 - 0.2 m/s over a period of a couple of days, to the south-east along the coast turning south at the south-eastern end of the Island, despite light surface winds in other directions.

The changes in coastal currents off the east coast have also been estimated by an indirect method. There are several obsolete submarine telegraph cables running from St Julians, Malta. Some of these are broken in the coastal region. The potential difference between five cable ends and a reference earth is time sampled and recorded potentiometrically. The technique is capable of indicating large-scale changes in the coastal currents. The results indicate that often the current system exhibits only small variations over periods of several days; whilst on other occasions, particularly in winter, changes of the order ± 0.5 m/s may occur in a few hours in the North-South component of the current east of Malta (between Malta and the Hurd Bank). It is sometimes, but not always, possible to associate these with strong winds. The greatest change recorded was during a period of persistent north-westerly gales when this method indicated coastal water transport in excess of 3 m/s setting to the south-east.

Previous current data for the area around Malta is available from ships drift measurements. This data cannot be well localised or very accurate but it does show a high degree of variabilily in the estimated current particularly during the winter months. The mean of a large number of readings over several years gives a value for the current in the range 0.1 - 0.2 m/s setting to the south-east.

Subsurface currents measured in September 1972, 50 miles south-east of Malta, reported by OZTURGUT (1975), have velocities in the range 0.1 - 0.2 m/s setting to the south-east. The data reported are not inconsistent with diurnal current variations.

Remote sensed data from Landsat 2 recorded on 28th March 1975 (ERTS E-2065- 08555 - 4) show large surface eddy systems north-east of Malta. The complex character of the surface water in this area, observed by aircraft and shipping has been previously reported by BRISCOE *et al* (1972). It is highly probable that similar eddy systems also effect the coastal currents around Malta. It is expected that the presence of the Maltese Islands in the flow of surface water from the western to eastern basin will generate eddies to the south-east of the Islands and in the area of the channels between the Islands.

Conclusion

The immediate problem, that of localised coastal water pollution from the major effluent outfalls, has been solved by the construction of submarine outlets. The effluent is now rapidly dispersed into a large body of water. This should however, be regarded as only a large body of water. Treatment of the effluent, with re-use of waste water and muds, should now be considered.

The potential threat to Malta of an oil slick being transported on to the coast is serious. The coastal current system is so variable, particularly in winter, that no section of the coastline may be considered safe from this potential source of pollution.

References

BRISCOE M.G. *et al.* – The Maltese Oceanic front : a surface description by ship and aircraft. In : Allen *et al* (eds) *Oceanography of the Strait of Sicily.* SACLANTCEN Conf. Proc. 7, La Spezia, Italy. p. 153-175 (1972).

MOREL A. — The hydrological characteristics of the waters exchanged between the eastern and western basins of the Mediterranean. In : - Allen *et al* (eds) *Oceanography of the Strait of Sicily.* SACLANTCEN Conf. Proc. 7, La Spezia, Italy, p. 11-37 (1972).

OZTURGUT E. — Temporal and Spatial variability of water masses : the Strait of Sicily (MEDMILOC 72) SACLANTCEN SM-65, La Spezia, Italy (1975).

STUMPF H.G. & STRONG A.E. — ERTS-1 Views ans Oil slick. *Remote Sensing of the Environment.* **3,** 87-90 (1974).

Notes

a. The Maltese Islands (pop. 300 000) have an area of 316 sq km and are oriented N.W.-S.E. being about 45 km by 15 km. To the west of Malta, the Malta Graben reaches depths of over 1700 m, whilst to the east lies the Hurd Bank which shallows to less than 50 m.

b. The effluent from most of Malta is discharged via a newly constructed submarine outfall off Wied Ghammieq (35° 54'N 14° 33'E). The diffuser pipe is 800 m offshore at a depth of 35 m. The dry weather flow estimated from water consumption is 40,000 m^3 per day. The effluent is rapidly dispersed as it rises, mixes with the denser sea-water and is transported by the coastal current predominantly to the south-east away from the Island.

The effluent from most of Gozo (about 4,000 m^3 per day) is discharged via a submarine outfall off Ras il-Hobz, an area with strong coastal currents where depths reach over 100 m.

c. The supply of the meter by IOC/UNEP is gratefully acknowledged.

d. Data for July, August and September are being processed.

e. Malta has a seasonal water shortage problem.

Courants généraux dans la mer Catalane en automne

par

J. FONT

Institudo de Investigaciones Pesqueras, Barcelone (Espagne)

Summary

Geostrophic computations for the region limited by the Catalan coast, the Balearic Islands, meridian 5° E and parallel 42° 30' N, covered by a cruise carried on in October 1976 on board the B/0 *Cornide de Saavedra* are presented. Dynamic topographies for the surfaces of 0, 50 and 100 db, with reference level at 500 db, are given and some specific features of the circulation commented.

Introduction

La circulation dans la mer Catalane, contrairement à certains autres aspects de l'océanographie, a été jusqu'à présent très peu étudiée. Nous ne connaissons que quelques études locales et des calculs géostrophiques réalisés par ALLAIN avec les données prises en juin-juillet 1957 sur le *Président-Théodore-Tissier.* D'autre part, on ne peut pas utiliser, pour la détermination de courants, les publications sur mesures de courants de surface réalisées avec des flotteurs, à cause de leur valeur quantitative nulle.

En octobre 1976, le B/O *Cornide de Saavedra* a effectué une croisière le long de la côte méditerranéenne espagnole du cap de Creus à la mer d'Alboran, comprenant les îles Baléares. Les données correspondantes à la mer Catalane (figure 1) ont été utilisées pour faire un calcul de la composante géostrophi-

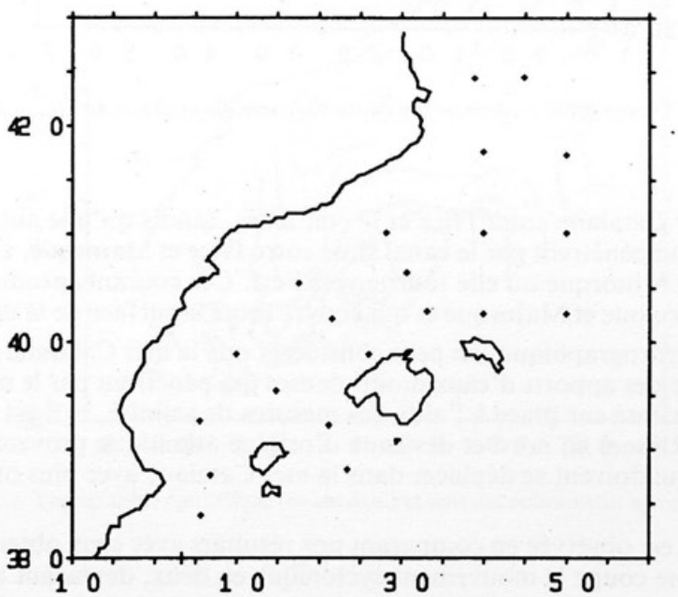


FIG. 1. — Situation des stations hydrologiques utilisées pour les calculs géostrophiques.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 559-562, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

que de la vitesse. Malgré la longue période de temps employé pour le parcours (6-30 octobre), et les variations météorologiques importantes subies pendant la croisière, nous avons tracé des topographies dynamiques uniques pour toute la mer Catalane.

Le choix de la surface de référence a été fait suivant le critère de DEFANT (1941), et pour unifier les petites différences d'une partie de la région à l'autre nous avons choisi 500 décibars comme niveau de référence commun.

Résultats

L'étude de la surface de 0 db (figure 2) montre l'existence d'un courant parallèle à la côte (NE - SO) provenant du golfe du Lion et qui, à la hauteur du delta de l'Ebre, s'incline vers le sud. Une partie de

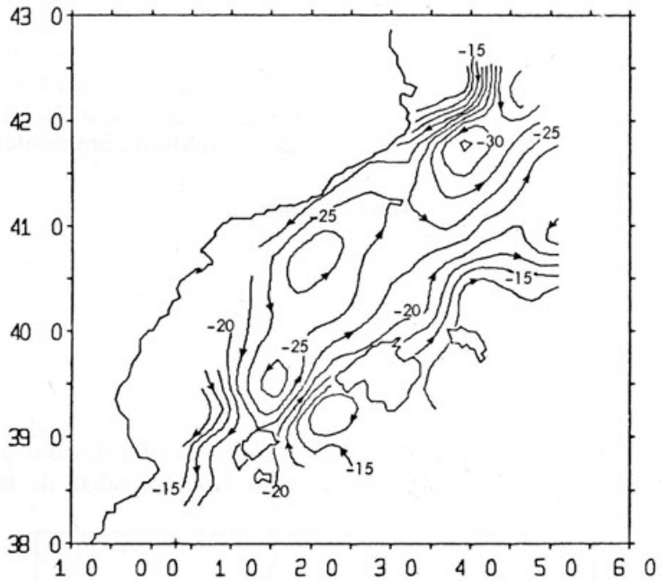


FIG. 2. — Topographie dynamique (en cm dyn.) et sens des courants au niveau de 0 db

ce courant sort de la mer Catalane entre Ivice et le continent, tandis qu'une autre partie remonte vers le NE entraînant des eaux qui pénètrent par le canal situé entre Ivice et Majorque. Cette branche suit le bord des îles jusqu'au nord de Minorque où elle tourne vers l'est. Ces courants produisent un mouvement cyclonique centré entre Barcelone et Majorque et qui couvre toute la surface de la mer Catalane.

Du point de vue hydrographique, on peut considérer que la mer Catalane contient, en surface, une eau méditerranéenne avec des apports d'eaux moins denses qui pénètrent par le nord et le sud-est. Ce dernier aspect a déjà été constaté sur place à l'aide des mesures de salinité, et il est probablement causé par des eaux continentales (Rhône) au nord et des eaux d'origine atlantique provenant de la mer d'Alboran par le sud et sud-est, et qui doivent se déplacer dans la mer Catalane avec plus ou moins d'intensité selon l'époque de l'année.

Cette dépendance est observée en comparant nos résultats avec ceux obtenus par ALLAIN au début de l'été où l'eau atlantique coupe le mouvement cyclonique en deux, déplaçant le noyau principal vers le nord-est. D'autres aspects de cette variabilité de la circulation sont analysés par FONT & MIRALLES (1978) qui présentent la topographie dynamique de la mer Catalane en mars 1977 et l'évolution pendant un an et demi de la vélocité géostrophique près de Barcelone.

L'étude des surfaces de 50 et 100 db (figures 3et 4) montre un affaiblissement des courants et également ce qui pourrait être une plus grande pénétration des eaux atlantiques avec une accélération du

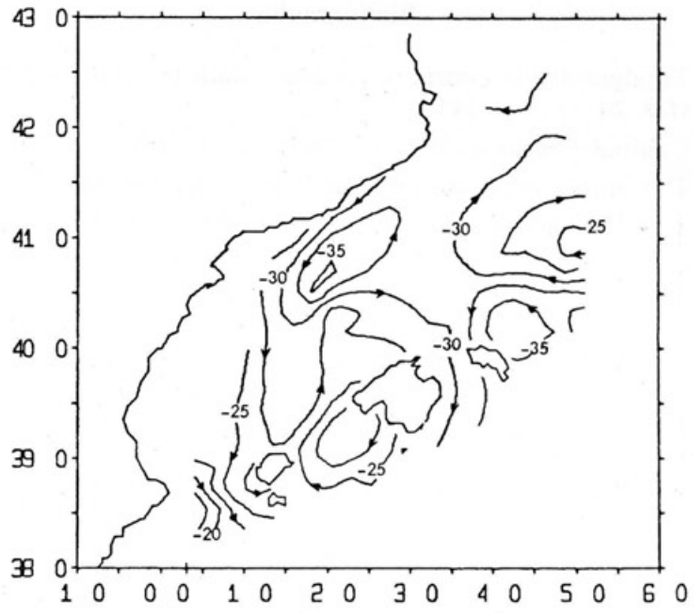


FIG. 3. — Topographie dynamique (en cm dyn.) et sens des courants au niveau de 50 db

centre du tourbillon cyclonique et l'apparition d'un mouvement anticyclonique sur la côte orientale de la région. Ce mouvement produit une divergence au nord de Minorque, ce qui paraît aussi en relation avec le renversement du sens de la circulation dans le canal situé entre Mallorque et Minorque.

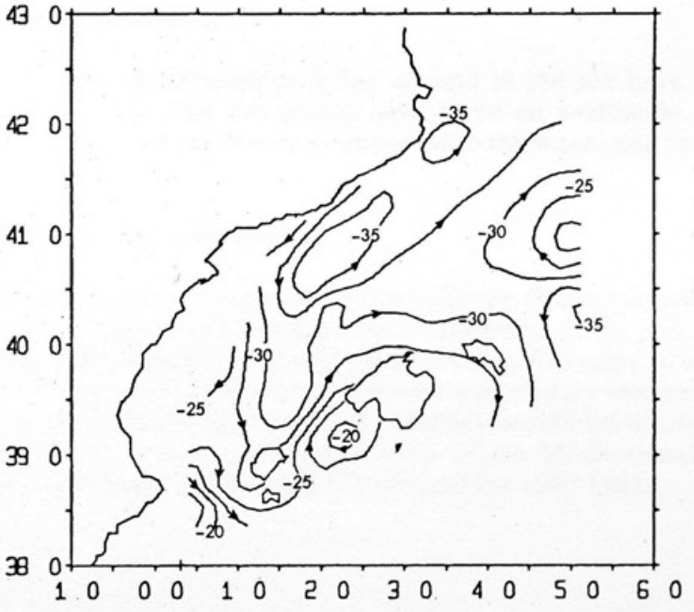


FIG. 4. — Topographie dynamique (en cm dyn.) et sens des courants au niveau de 100 db

Conclusion

Nos données confirment la présence d'un tourbillon cyclonique dominant la circulation générale de la mer Catalane en surface. Ce tourbillon se transmet vers le font et subit des modifications qui configurent sa structure en fonction des conditions des eaux de la Méditerranée, et ses mouvements. Il faudrait continuer les études pour déterminer le caractère saisonnier ou pas de ces modifications temporelles et leurs limites.

Bibliographie

ALLAIN, C. 1960. — Topographie et courants généraux dans le bassin occidental de la Méditerranée. *R. Trav. Inst. P. Mar.* **24** (1) : 121-145.

ANONYME. 1978. — Campana oceanográfica Mediterraneo I. *Datos Inf. Inst. Inv. Pesq. (sous presse).*

DEFANT, A. 1941. – Die absolute Topographie des physikalischen Meeresniveaus und der Druckflächen, sowie die Wasserbewegungen im Atlantischen Ozean. *Meteor-Werk* **6** (2) 5 : 191-260.

FONT, J. & L. MIRALLES 1978. — Circulación geostrófica en el mar Catalán. *Res. Exp. Cient. B/O Cornide,* **7** (sous presse).

Driftcard experiment in Rijeka Bay

by

D. ILIC*, L. JEFTIC*, I. NOZINA* and T. SMIRCIC*

* *Hydrographic Institute of Navy, Split (Yugoslavia)*

** *Center for Marine Research Rovinj-Zagreb, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb (Yugoslavia)*

Abstract

Since December 1976 a driftcard experiment has been under way in Rijeka Bay. Driftcards were launched five times a year, at 9-12 stations, 100 at each station. They were of four colours : white, red, orange and yellow and 25 of each were released at each station.

Simultaneously with the driftcard experiment, measurements of currents by current meters and drifters, and measurements of physical, chemical and biological parameters in Rijeka Bay, have been made.

This paper gives the methodology of measurement and analysis as well as the results of the driftcard experiment. It also gives the correlation of the driftcard experiment with current measurements by current meters and drifters.

*
* *

Introduction

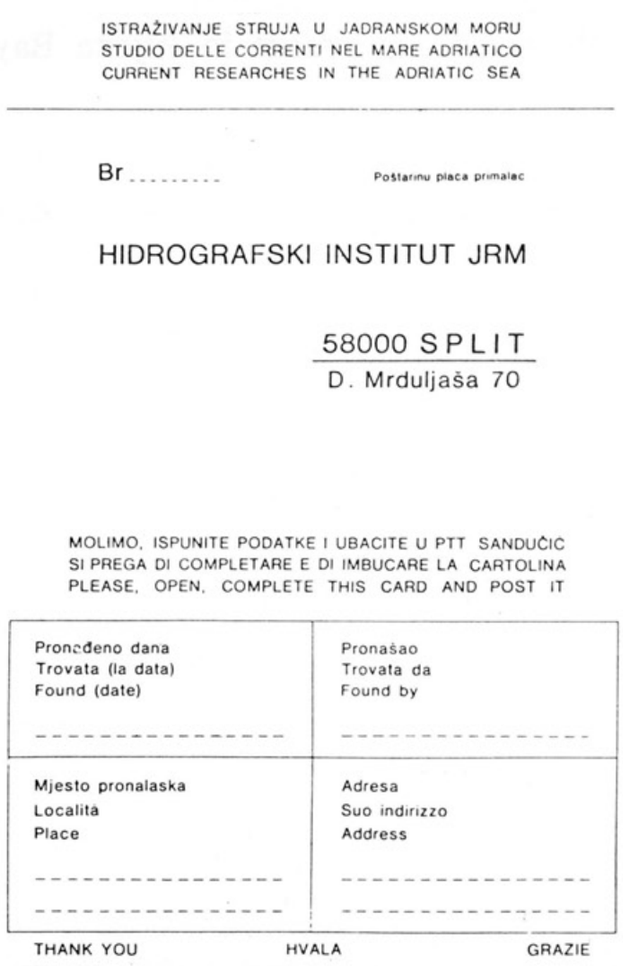
A complex ecological study of the Rijeka Bay has been carried out since June 1976. As part of this study, the investigation of surface currents by driftcards started in December 1976. The main reason for this experiment is to acquire a better understanding of the characteristics of the surface layer movements in Rijeka Bay. At a same time as the driftcard experiment, currents were measured in the whole water column, using current meters, and in the surface layer using drifters. In this paper the methodology of measurements and analysis, as well as results of the driftcard experiment, will be given together with its correlation with current measurements by current meters and drifters.

Methodology

Driftcards of 125 by 90 mm in size, sealed in polythene transparent envelopes of 135 by 95 mm were used. The paper used for drifcards is of the 180 gram type ; the weight of the card is 2 grams and of the sealed envelope including card and floater 7.4 grams. A floater was used to ensure the buoyancy of the card. Every card has its identification number. Figure 1 shows the front and back of a driftcard. In the

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 567-571, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

first phase of the experiment the text on the cards was in Croatian, Italian and English. Later, text in German was added because of the great number of German and Austrian tourists on the Adriatic coast in the summer period.


ISTRAŽIVANJE STRUJA U JADRANSKOM MORU
STUDIO DELLE CORRENTI NEL MARE ADRIATICO
CURRENT RESEARCHES IN THE ADRIATIC SEA

Br .....

Poštarinu plaća primalac

HIDROGRAFSKI INSTITUT JRM

58000 SPLIT
D. Mrduljaša 70

MOLIMO, ISPUNITE PODATKE I UBACITE U PTT SANDUČIC
SI PREGA DI COMPLETARE E DI IMBUCARE LA CARTOLINA
PLEASE, OPEN, COMPLETE THIS CARD AND POST IT

Pronađeno dana Trovata (la data) Found (date) _____	Pronašao Trovata da Found by _____
Mjesto pronalaska Localita Place _____ _____	Adresa Suo indirizzo Address _____ _____

THANK YOU HVALA GRAZIE

FIG. 1. — Copy of the front and reverse side of a driftcard.

In the first phase, cards were launched at 12 stations, 100 cards per station, and on the basis of preliminary results the number of stations has been reduced to 9. The location of the stations is given in figure 2.

In the first phase at every station 25 cards of each of the following colours were launched : white, red, orange and yellow. On the basis of preliminary results, it was concluded that the percentage of cards recovered did not depend on the colour of the card and, therefore, in the later phase of the experiment, only one colour was used on a particular cruise. The colour of the cards was changed from cruise to cruise, and this was found to be very practical for identification purposes.

During the launching period, meteorological observations were made every three hours from the research vessel. Meteorological conditions in the Rijeka Bay region were followed continuously from the meteorological station at Rijeka.

Simultaneously with the driftcard experiment, measurements of surface currents by drifters and current meters (3 m depth) have been taken.

During the launching period announcements about the experiment were repeated several times a day through the local radio broadcasting stations.

During the experiment, launching and recovery log forms have been used. In these forms the following information was recorded ; number of the station, date and time of launching, colour of the card,

number of the card, meteorological observations, date and place of recovery.

Cards which have arrived at the Institute have been identified through their identification numbers and the date and place of recovery were inserted in the log forms mentioned above.

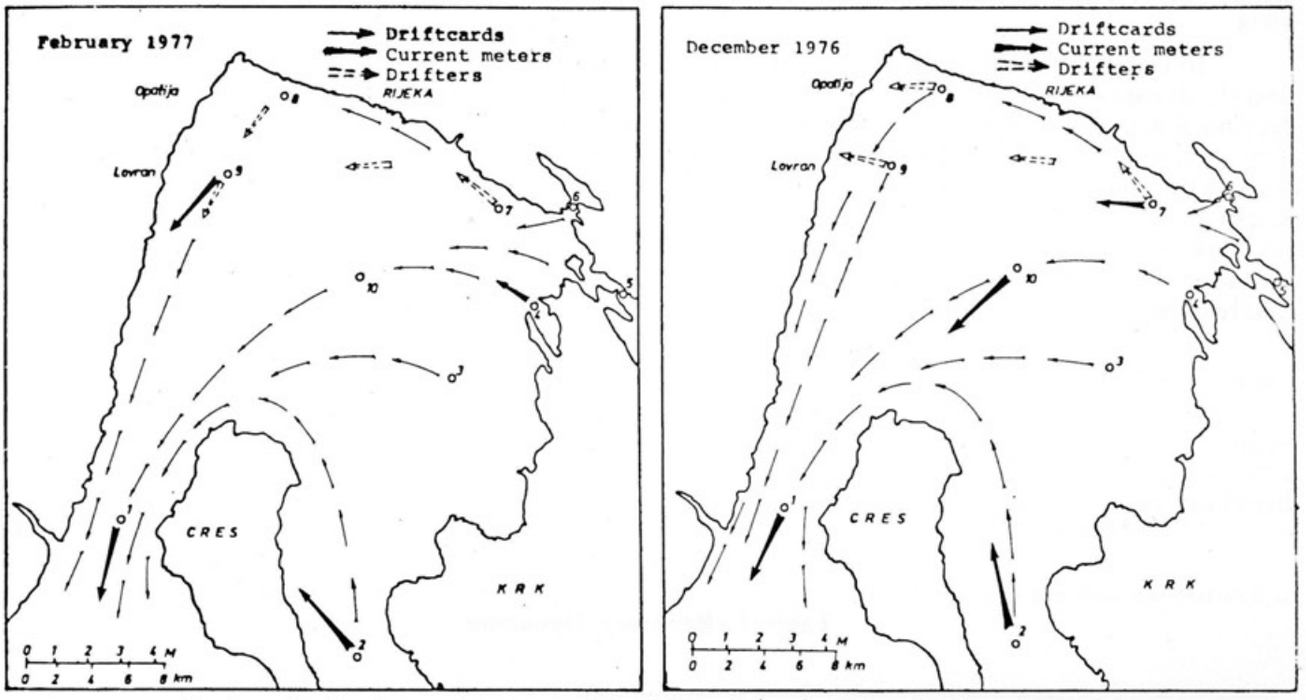


Fig. 2. Results of current measurements by driftcards (⟶), drifters (⟹), and current meters (➡). Current metre measurements were made at 3 m depth for periods of 24 to 72 hours.

For every launching a summary table has been prepared which has been used for statistical analysis.

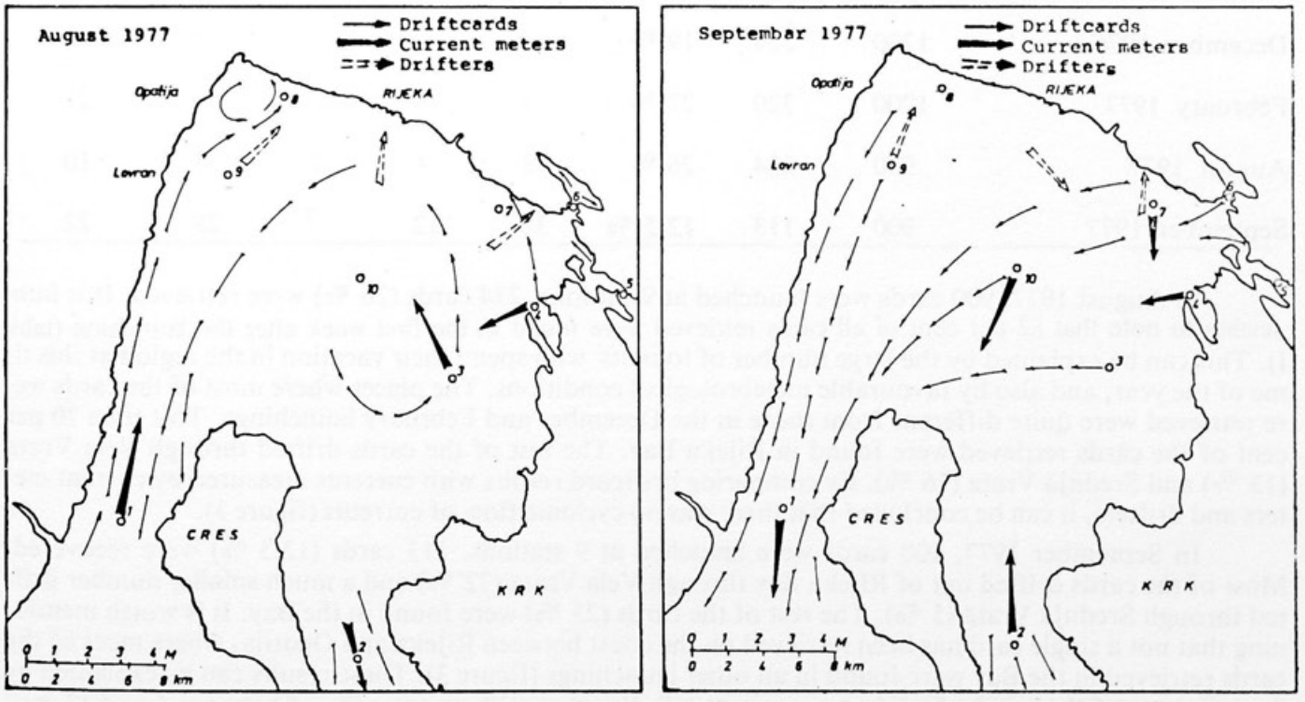


Fig. 3. Results of current measurements by driftcards (⟶), drifters (⟹), and current meters (➡). Current meter measurements were made at 3 m depth for periods of 24 to 72 hours.

Results

This paper discusses results from four launchings : December 1976, February, August, and September 1977. The experiment has been continued with launchings in December 1977, March and June 1978.

In December 1976, 1200 cards in all were launched at 12 stations. 224 cards (19 %) were recovered and the dynamics of recovery are given in table I. Of all recovered cards 88 per cent were recovered in the Northern Adriatic, which means that they drifted out of the Rijeka Bay through Vela Vrata (figure 2). This fact, as well as the results of sea current measurements by current meters at three metres depth, and surface currents measurements with drifters, indicate a cyclonic flow of currents in the surface layer of Rijeka Bay (figure 2). A significant number of cards which drifted through Vela Vrata were recovered on the West Adriatic coast between Venice and Brindisi. A small number of cards were found on the West Istrian coast. Of the cards recovered in Rijeka Bay (12 %) most had been launched at stations 4, 5, and 6 and recovered on the west coast of the Bay proving the existence of cyclonic currents.

From February 25 to 28, 1977, 1200 cards were launched at the same stations as in December. 320 cards (27 %) were found and the retrieval dynamics are given in table I. As in the first launching, most of the cards (80 %) drifted through Vela Vrata into Kvarner. A comparison with results from December also shows a cyclonic flow of currents that are identical with currents measured by current meters and drifters (figure 2). As in December, cards found in Rijeka Bay were found on the northern coast and had been launched at stations 5,6, and 7.

Table I. Recovery Dynamics

Launching date	Cards			Recovery Dynamics (weeks) in %				
	Launched	Retrieved		I	II	III	IV	after IV
December 1976	1200	224	19 %	24	4	3	7	62
February 1977	1200	320	27 %	36	19	8	10	27
August 1977	900	234	26 %	82	6	1	1	10
September 1977	900	113	12,5 %	31	12	7	28	22

In August 1977, 900 cards were launched at 9 stations. 234 cards (26 %) were retrieved. It is interesting to note that 82 per cent of all cards retrieved were found in the first week after the launching (table I). This can be explained by the large number of tourists who spend their vacation in the region at this time of the year, and also by favourable meteorological conditions. The places where most of the cards were retrieved were quite different from those in the December and February launchings. This time 70 per cent of the cards retrieved were found in Rijeka Bay. The rest of the cards drifted through Vela Vrata (13 %) and Srednja Vrata (16 %). By comparing driftcard results with currents measured by current meters and drifters, it can be concluded that there was no cyclonic flow of currents (figure 3).

In September 1977, 900 cards were launched at 9 stations. 113 cards (12.5 %) were recovered. Most of the cards drifted out of Rijeka Bay through Vela Vrata (72 %) and a much smaller number drifted through Srednja Vrata (5 %). The rest of the cards (23 %) were found in the Bay. It is worth mentioning that not a single card has been retrieved on the coast between Rijeka and Opatija, where most of the cards retrieved in the Bay were found in all other launchings (figure 3). These results can be explained by the influence of the wind which had a constant NE direction with an intensity of between 5 and 13 ms^{-1} during the launching period.

Preliminary results from launchings in December 1977 and February 1978 show characteristics that are similar to corresponding launchings of one year earlier.

Conclusions

On the basis of the results obtained the following can be concluded :

— An investigation of surface currents with driftcards is a pratical, informative, and cheap experiment ;

— The value of the experiment has been proved by the great similarity of results obtained by driftcards, current meters and drifters ;

— The colour of the driftcards does not play a role in the percentage of recovery ;

— The drawback of such an experiment is the inability to measure the real speed of currents in the surface layer ;

— For practical reasons, it is advisable to carry out each launching with cards of differents colours ;

— In the winter period (December 1976-February 1977) in Rijeka Bay, there exists a cyclonic flow of currents in the surface layer ;

— In the summer period (August 1977) a rotatory flow of currents prevailed, especially in the N and NW part of Rijeka Bay ;

— In September 1977 the wind was an important factor in the formation of the current pattern in Rijeka Bay.

Trajectories and Speeds of surface currents near the Egyptian Mediterranean Coast as deduced from the Movement of surface Drifters

by

Makram A. GERGES

Institute of Oceanography and Fisheries, Alexandria, (Egypt)

Abstract

To study the coastal water transport, monthly releases of plastic Woodhead surface, drifters were carried out at various stations along the Egyptian Mediterranean coast, for a period of two consecutive years. A total of 2,664 drifters were released, and an average return rate of about 20 % was obtained. The results indicated the influence of the main eastward flow, circulating the Eastern Mediterranean, on the surface water movement at the offshore stations. Meanwhile, a tendency for strong onshore components of surface drift was revealed at the nearshore stations, with great variabilities of speed and direction, depending upon the prevailing wind conditions.

*
* *

Introduction

The investigation of the surface circulation in the Mediterranean is obviously of great importance to the problem of coastal transport of pollutants. Most pollutants are either floating on the sea surface or existing in a mixed state within the upper surface layer of water. The transport of such pollutants is therefore affected by the surface circulation. For example, the fresh waters discharged from rivers and coastal lakes are usually heavily polluted by different types and quantities of pesticides. This fresh-polluted water mass, before it gets mixed with sea water offshore, spreads along the coast in the direction of the nearshore surface currents. The same holds true for the other pollutants of industrial origin. Furthermore, oil, in its different forms such as oil slicks, tar balls, particulate residues and dissolved hydrocarbons, being particularly light, would spread, drift and disperse under the direct action of the wind and surface currents.

Thus, for the Mediterranean coasts in general, and for the Egyptian coast in particular, where different sources of pollution exist, precise knowledge of the surface coastal currents, and a better understanding of their seasonal variability in relation to wind action, and of their role in the exchange of water between the coastal and offshore regions of the sea are essential.

In a previous study (GERGES, 1976), the different methods used to investigate surface currents, employing various types of drifters and drift cards were reviewed. Preliminary results of the first experiments carried out in the Egyptian Mediterranean waters using surface drifters were presented and discussed. The concern of the present study is to give further details of the results obtained from these experiments after they have been continued for a period of two years (1976-1977), and covered a larger area of the Egyptian Mediterranean waters. The main objective was to arrive at some conclusions on the coastal transport of pollutants by surface circulation, through investigating the surface currents in the investigate area, and their seasonal variability in relation to the prevailing wind conditions in the region.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 573-587, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Area of investigation

The area covered by the drifter's experiments extends over most of the Egyptian continental shelf of the Mediterranean Sea. However, the present study concentrates mainly on the results obtained from the release experiments carried out within an area extending from Sidi Krair (about 30 kms west of Alexandria), in the west, to Rosetta in the East (Figure 1). This area, which covers about 80 kilometres of the Egyptian Mediterranean coast, countains almost all the main sources of pollution discharging into the Mediterranean.

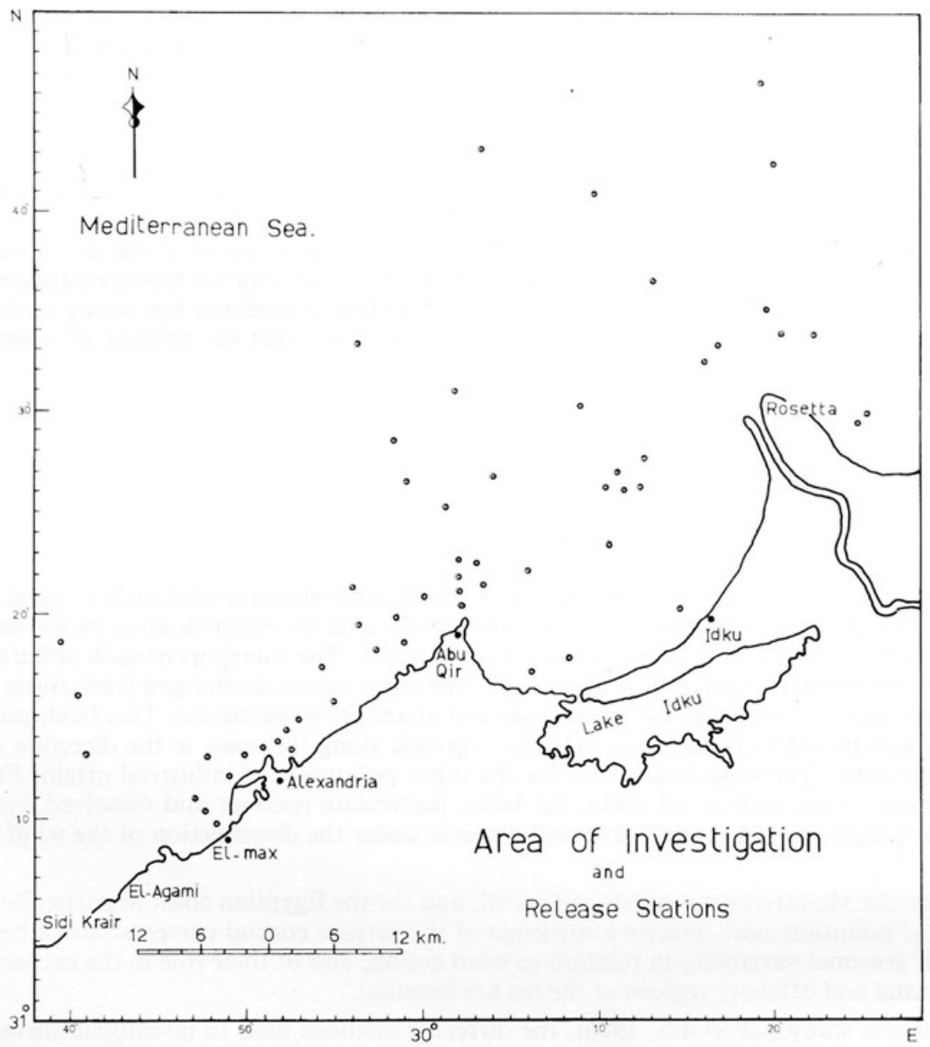


Fig.1.

The prevailing wind conditions over the investigated area indicate that northwest to west-northwesterly winds prevail during the greater part of the year. Nevertheless, wind sometimes veers to the north or north-east and even sometimes to the opposite southwest directions, but for shorter periods. Figure (2) presents the monthly wind roses, indicating the prevailing wind directions during 1977 at Abu Qir, which is located almost mid-way between Alexandria and Rosetta.

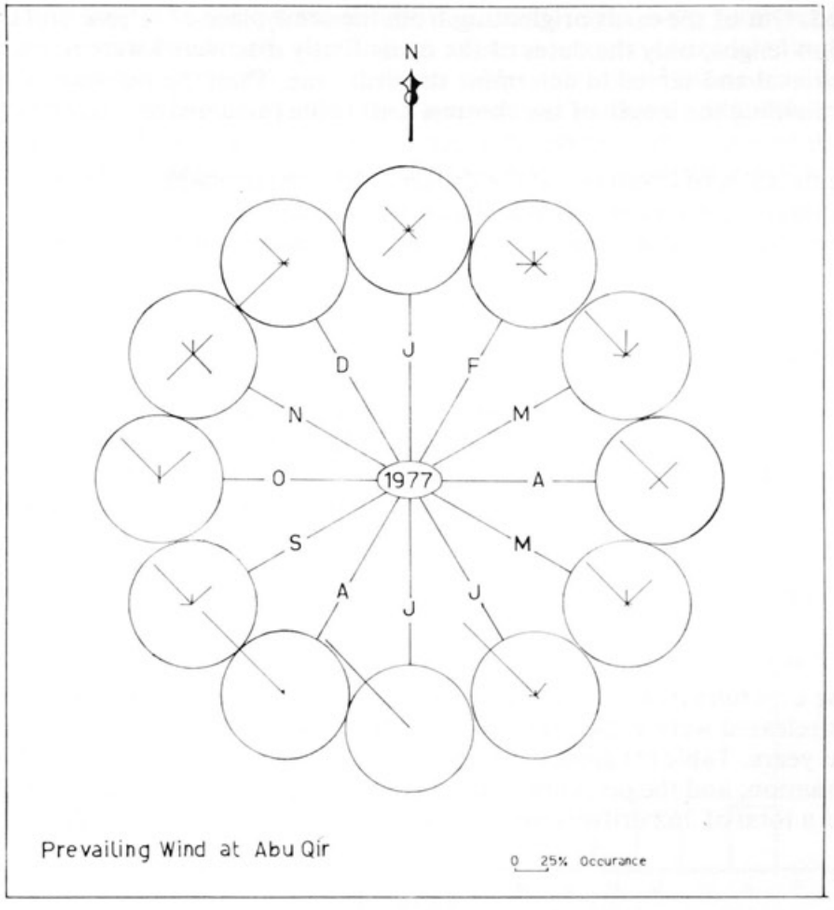


Fig. 2.

Methods

Surface Woodhead-type drifters described previously in details by GERGES (1976) were employed in the stydy. The drifter, in its standard form, consists of a red polyethylene saucer-like disk (20 cm in diameter) forming the cap, which is attached to a white stem (55 cm in lenght) with a small lead weight crimped to its end. The weight is adjusted so that the drifter would have slight positive buoyancy ; the stem acts as a rudder and causes the drifter to float mostly submerged rather than on the surface. In this way, the drifter is travelling within the upper 50-60 cm layer of the water which is moving mainly under the influence of wind. To the cap, a driftcard in a plastic envelope with a message to the finder in both Arabic and English, was carefully stapled and then fastened by a strong synthetic thread.

Batches of ten separate drifters were prepared with serial numbers. The 10 drifters were released separately but simultaneously, at each of the 57 release stations indicated in Figure (1)

As the primary purpose of the drifters' experiments was to investigate the surface circulation pattern along aSea, releases have also taken place at stations located outside the area shown in Figure (1). Data of these releases were considered, and are included in the recovery statistics of the whole 2-years experiment.

At the time of each release, the sea state was observed and wind speed and direction were recorded.

The accurate evaluation of drifters' data is complicated by several factors. Firstly, there is always an uncertainty about the path followed by a drifter, and the recovery of a drifter on a shore presupposes an onshore drift of current. Secondly, the recovery rate is highly dependent on the population density and distribution along the coast as well as the type of coastline. An associated problem is the uncertainty as to the time elapsed between the stranding of a drifter and its subsequent recovery. However, the latter pro-

blem was minimized. Out of the cards originating from the same place of release and discoverd in a coastal strip of say 10 km lenght, only the dates of the cards firstly discovered were in such cases assumed as the real dates of retrieval and served to determine the drift time. Then the net surface drift velocity is calculated, simply by dividing the length of the shortest drift route (assumed as a straight line) by the drift time.

In deducing the rates of transport of the drifters, the most probable paths have been assumed. Obviously, velocity estimates are very sensitive to the inferred trajectories, but with our knowledge of the general features of the circulation in the area concerned, it is believed that the order of values is sometime dependable.

Results and discussion

The results obtained from the drifters' experiments carried out during the two years 1976 and 1977 have been analysed and interpreted. For the evaluation of the whole experiment, recovery statistics are given below and are based on the two-year results. However, the trajectories of the surface drift are illustrated merely for 1977 and our discussions are confined only to the area concerned in this study.

a) Release and Recovery Statistics

i - *Return rates*

Eight release experiments were made in 1976, while in 1977 ten experiments were carried out. The number of drifters released were 1,246 and 1,418 for 1976 and 1977 respectively, giving a total of 2,664 drifters for the two years. Table (1) gives the number of drifters released, the number of driftcards returned with full information, and the percentage of return of each month of the two years. This table and figure 3-A show that a total of 262 drifters were recovered in 1976 and 263 in 1977, giving recovery percen-

Table (1)

Release and Recovery Statistics of Drifters Experiments along the Egyptian Mediterranean Coast during 1976-1977

Month	No. of drifters released		No. of cards received		% of return	
	1976	1977	1976	1977	1976	1977
January	80	183	—	24	0.00	13.11
February	—	220	—	45	—	20.45
March	48	189	10	47	20.83	24.87
April	—	109	—	22	—	20.18
May	138	254	48	30	34.78	11.80
June	227	78	64	6	28.19	7.70
July	90	—	14	—	15.56	—
August	199	65	66	6	33.17	9.23
September	—	93	—	31	—	33.33
October	—	40	—	6	—	15.00
November	234	187	44	46	18.80	24.60
December	230	—	16	—	6.96	
Total	1246	1418	262	263	21.03	18.55

tages of 21.03 and 18.55 respectively. Of these returned cards, eight were received from outside the country. Furthermore, the table indicates that higher rates of recovery were obtained during two periods : the first is from February to April, i.e., late winter-early spring ; and the second is from September to November, i.e., in the autumn. This could be explained either as due to relatively moderate weather conditions during these periods giving greater opportunities of recovery, or as due to prevalence of wind direction giving rise to stronger onshore currents and consequently favouring a water transport toward the coast.

ii - *Recovery frequency*

As drifters were released on an almost monthly basis to investigate the seasonal variability of surface drift along the coast, it was considered possible that an analysis of the time of subsequent recovery of the drifters might show certain trends. Accordingly, recovery histograms were illustrated (Figure 3-B) for the two years 1976 and 1977 separately. Considering the returns from all the release experiments during each year, the histograms were constructed to show the distribution of the dirfters recovered during each day after release.

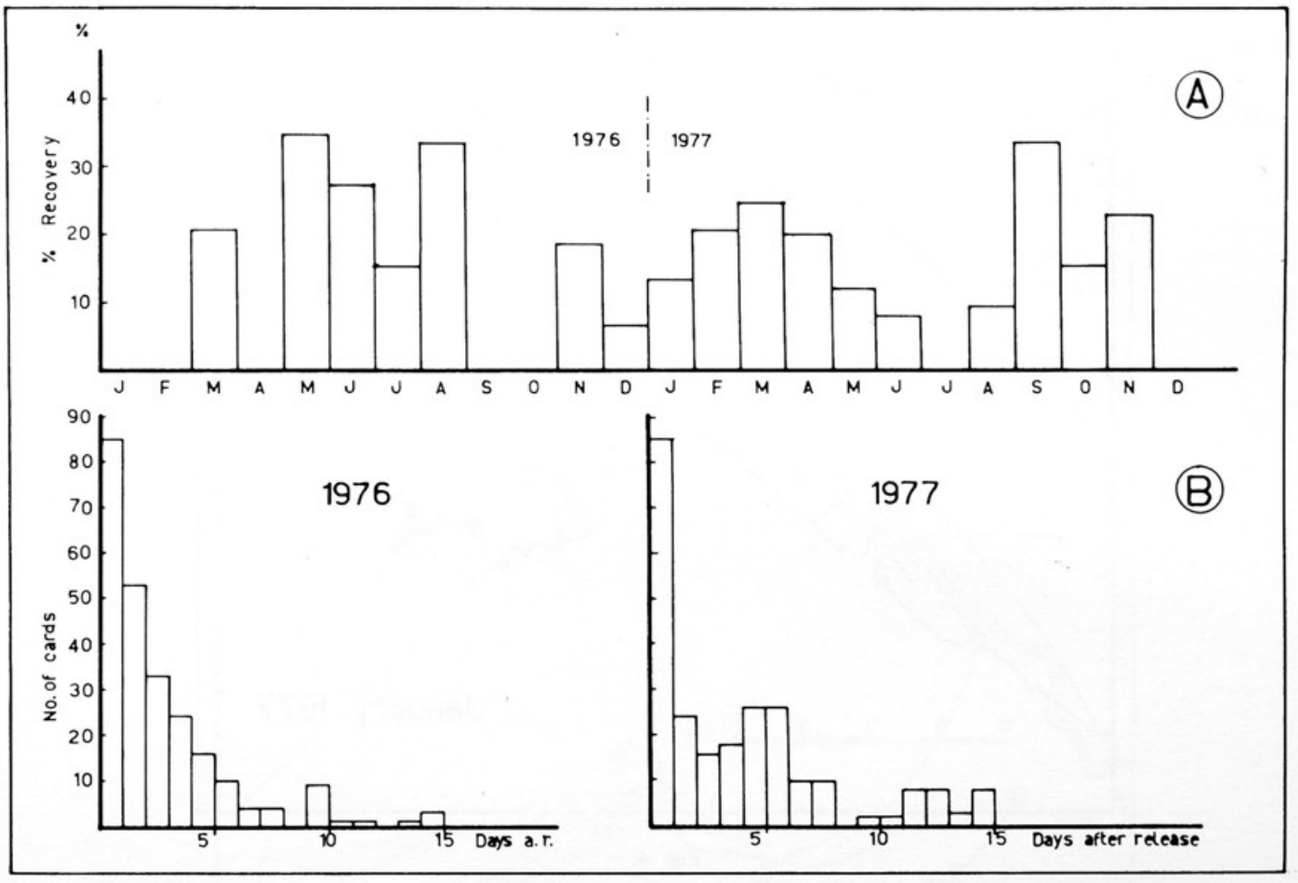


Fig. 3.

From these histograms it has been noticed that the maximum recoveries were obtained during the first and the second days after the launching of drifters. The recovery rate then starts to decrease to about half during the third day, and less afterwards. However, the recovery continues, but at a very low rate, during the rest of the first month after which a very limited number of recoveries was recorded. In a few cases only, some cards were received after three or four months. These late recoveries were either due to a long period of stranding on a beach before the drifters were found, or due to travelling realy long distances. When the latter was the case, the information received on the cards was carefully examined and particular attention was given to the estimation of the transport rate, taking into consideration all the factors possibly involved throughout such a long trip.

b - ***Estimation of the Direction and Rate of Transport***

The data obtained from the driftcard returns were systematically analysed. For each drifter, the most probable trajectory of its movement between the release station and the location of recovery was drawn, and the time elapsed was calculated. Consequently, the surface current velocity was estimated on the basis of this information, to awive at the rate of transport of each drifter.

Figures (4) through (10) represent the trajectories and the number of drifters recovered from each set of ten drifters released at each respective station for the different months of 1977.

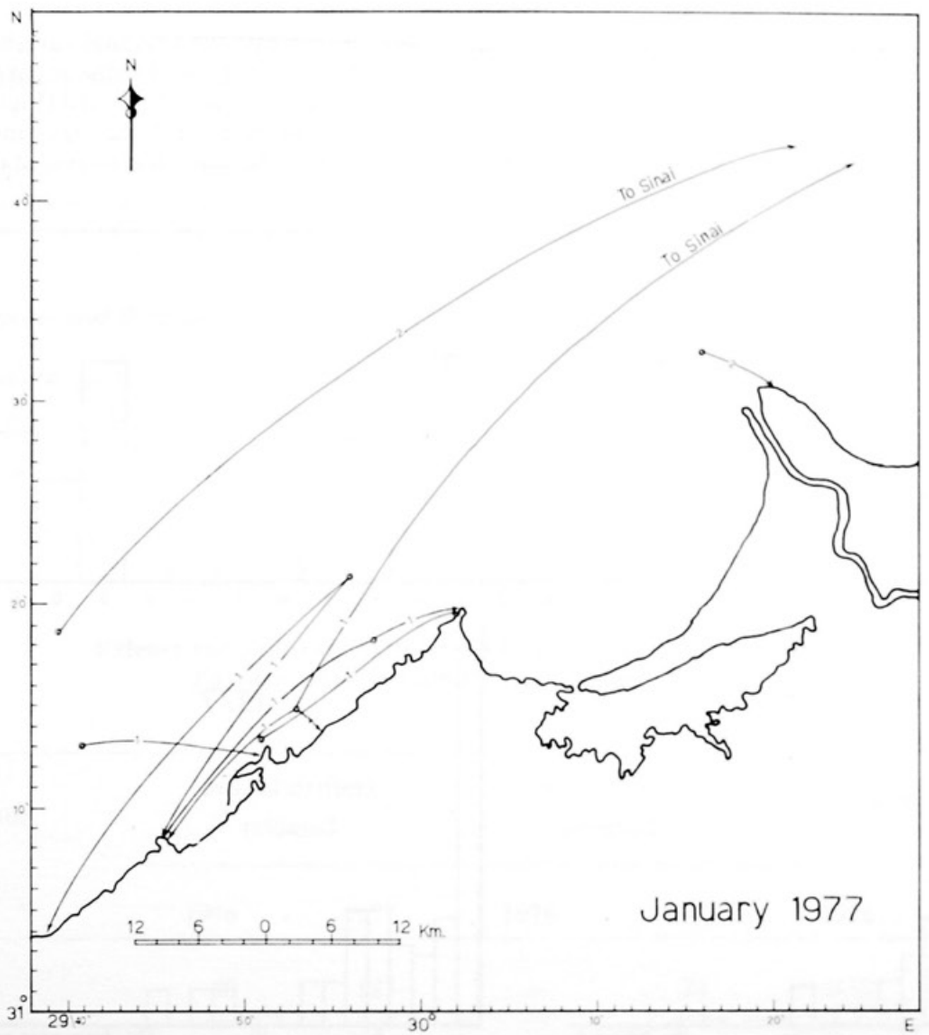


Fig. 4.

In the following, a general description of the results obtained is given and the characteristic features of the surface drift are outlined, whenever enough information is available. Thus, first impressions on the coastal transport of pollutants within the studied area could be revealed for the months of January, February, March, April, May, June, September and November 1977. For these months, recovery percentages and the information received were adequate enough to draw conclusions on the transport and its rate as given below for each month individually.

January 1977

The drifters released at the off-shore stations (20-25 kms from coast) were transported long distances toward the east. They travelled for about 400 kilometers until they were stranded on the coast of Sinai.

This indicates the existence of an eastward surface current of an estimated average velocity of 13 cm/sec. In the meantime, the drifters released closer to the coast slowly drifted westwards, indicating the existence of a weak coastal current in that direction with an average velocity ranging from 3 to 6 cm/sec. The existence of such a patern of transport could be explained as due to the fact that the wind prevailing in this month over the investigated area has three main directions with higher percentages of occurence. These are the new (25.8 %), the NE (16.1 %) and the SW (29.0 %). The wind blowing from the first two directions would cause the transport to be toward the east or the west respectively but, in either case with a strong onshore component. This was clearly observed in the nearshore area. However when wind blows from the SW, the transport would be towards the open sea, but with a dominant eastward tendency as was observed in the offshore area. The average wind speed in that direction (SW), was about 6 knots, which explains the long distances travelled, and the higher rate of transport toward the east. In addition, the of-shore area is influenced by the main eastward flow circulating the Eastern Mediterranean, which apparently reinforces the eastward transport in this parot of the coastal waster.

February 1977

The surface transport in this mont (Fig. 5) is almost similar to that observed in January (Figure 4), where we have an offshore eastward current and nearshore westward currents.

The only drifter which has been transported outside the area concerned in this study was recovered

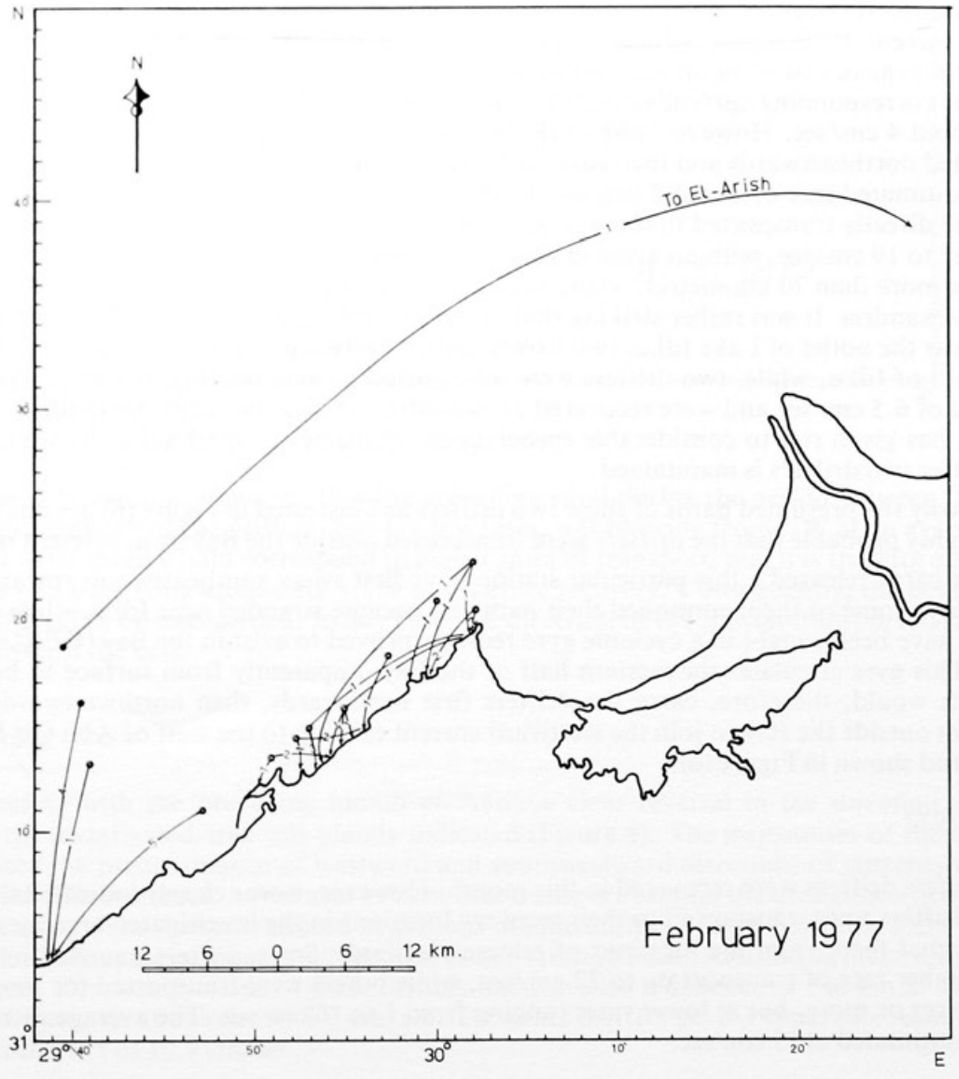


Fig. 5.

at El-Arish on the most eastern boundary of the Egyptian Mediterranean coast. This drifter was originally released at El-Agami, west of Alexandria, at a station located some 15 kilometres offshore. The trajectory of this drifter is, therefore not totally illustrated in the Figure (5). However, the distance travelled has been estimated at 450 kilometres, covered in about 32 days, indicating an average transport rate of about 16 cm/sec. The drifter would apparently have reached the recovery position by following the main easward flow of the Eastern Mediterranean, under the action of the prevailing wind,as described below.

On the other hand, the westward nearshore transport has been indicated by the movement of several drifters, which have drifted in that direction at a rate ranging from 2 cm/sec to 9 cm/sec, with an average of 4.2 cm/sec.

The wind conditions are also similar to those prevailing in January. The components with a higher percentage of occurence were the NW (28.6 %), the NE (14.3 %) and the SE (14.3 %). The wind blowing from the last two directions would favour transport westwards, as observed in most cases of nearshore transport. In the meantime, westerly and southwesterly winds start to prevail, though for shorter directions of the time (14.3 % and 10.4 % respectively). Nevertheless, wind from these directions, together with the wind blowing from the SE direction would help the drifters to move toward the open sea, where they subsequently merged into the main Eastern Mediterranean flow circulating the basin cyclonically and passing off the Egyptian coast (GERGES, 1976a).

March 1977

The inferred trajectories of the drifters' movement in this month indicates the existence of an eastward surface current in the region between Abu Qir Head and Rosetta. This eastward current is obviously related to the prevalence of wind blowing from NW for 48.4 % of the time, at an average wind speed of 6.5 knots. The corresponding current velocities ranged between 2 cm/sec and 20 cm/sec, with an average velocity of about 4 cm/sec. However, one of the drifters released at the outer boundary of Abu Qir Bay was transported northeastwards and then eastwards and reached Port Said after travelling some 250 kilometres at an estimated rate of about 2 cm/sec. In the meantime, the drifters released to the west of Abu Qir Head were directly transported to the west, indicating westward coastal currents of velocities ranging from 3 cm/sec to 19 cm/sec, with an average velocity of about 9 cm/sec. Some of these drifters travelled westwards for more than 70 kilometres, where they were stranded on the beaches of Arab's Gulf some 35 km west of Alexandria. It was rather striking that of ten drifters simultaneously released in Abu Qir Bay, at a station near the outlet of Lake Idku, two slowly drifted eastwards were stranded and recovered in the neighbourhood of Idku, while, two drifters were transported outside the Bay, travelled westwards at an average speed of 6.5 cm/sec and were recovered at two different localities near Alexandria. This pattern, in particular, has given rise to considerable speculations regarding the mechanism by which such transport of the latter two drifters is maintained.

Obviously the presumed paths of these two drifters as illustrated in Figure (6) are unlikely, and it is considered highly probable that the drifters were transported outside the Bay by a different mechanism.

All the cards released a this particular station have first swept southeastwards towards the shores of Abu Qir Bay. Some of them continued their path and became stranded near Idku, while others would subsequently have been caught in a cyclonic gyre recently proved to exist in the Bay (GERGES & SALAMA, 1978). This gyre circulates the western half of the Bay, apparently from surface to bottom all the year round. It would, therefore, carry the drifters first northwards, then northwestwards and finally transport them outside the Bay to join the westward current existing to the west of Abu Qir Head as indicated earlier and shown in Figure (6).

April 1977

Only a few drifters were recovered in this month. However, it was clearly indicated that the majority of these drifters were transported to their recovery locations in the investigated area by a coastal current which carried them from the locations of release eastwards. Some drifters travelled relatively short distances at higher rate of transport up to 22 cm/sec, while others were transported for longer distances of 100 kilometres or more, but at lower rates ranging from 1 to 16 cm/sec. The average rate of transport was therefore estimated at 13 cm/sec.

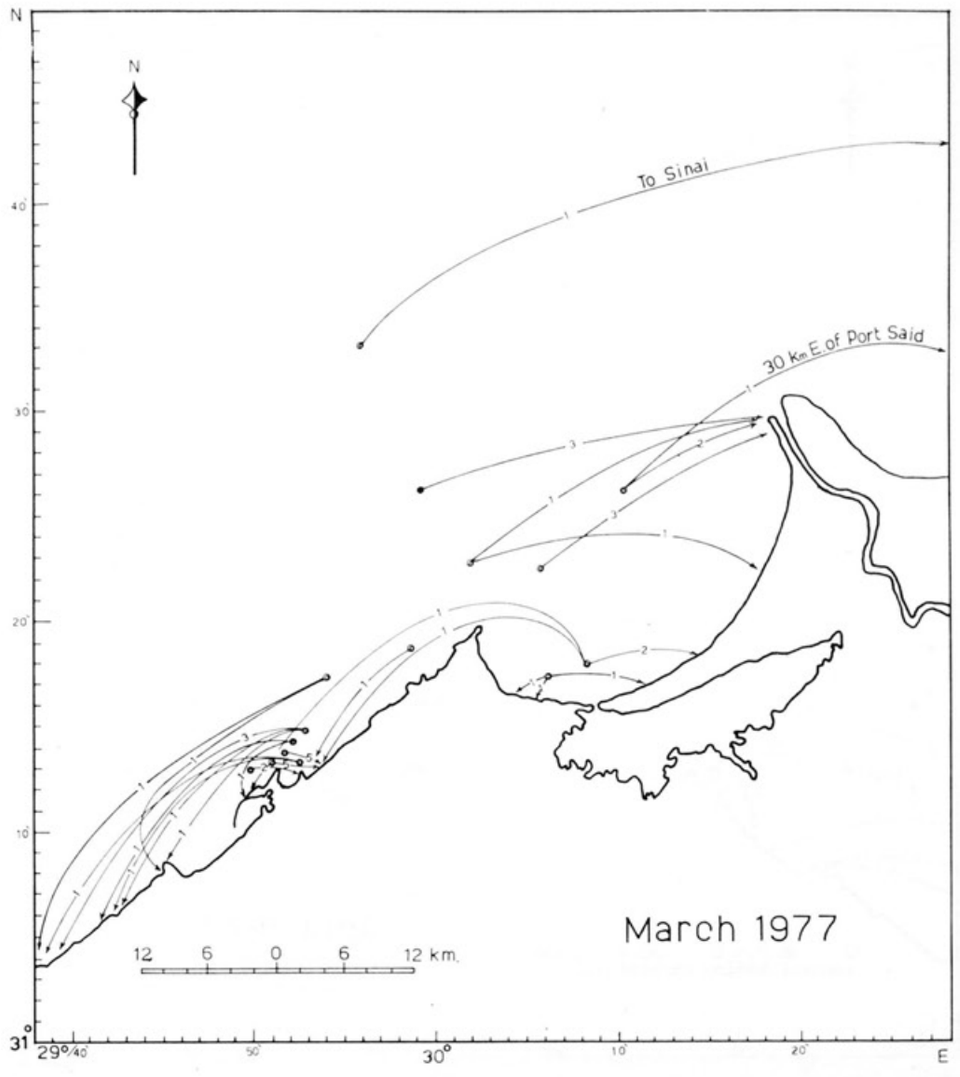


Fig. 6.

It should be noticed, however, that the prevailing wind during the period between the release and the subsequent recovery of the drifters showing low rates, was blowing from NW at an average speed of 6 knots.Such a wind speed would correspond to higher rates of transport, and it is therefore concluded that these drifters had been lying around for some time before recovery. Consequently, the deduced low rates are suspect and could be disregarded. In any case, the direction of the coastal transport in this month was persistently toward the east.

May 1977

Comparing with the preceding month of April, a clear reversal in the direction of the surface transport in the investigated area was plainly indicated (Figure 8). The trajectories of the drifters'movements indicated the predominance of westward and southwestward directions of currents with relatively larger velocities. Furthermore, it was also evident that transport beyond the area concerned had a general westward direction. The drifters released at stations off the outlet of Lake Burullus, some 60 kilometres ot the East of Rosetta, were transported westwards and stranded near Alexandria and even to the west of it in some cases. For example, one of these drifters had travelled a distance of 140 km in 17 days, indicating a westward transport of velocity 9.7 cm/sec. The other drifters gave comparable results with an average rate of transport of 10.9 cm/sec.

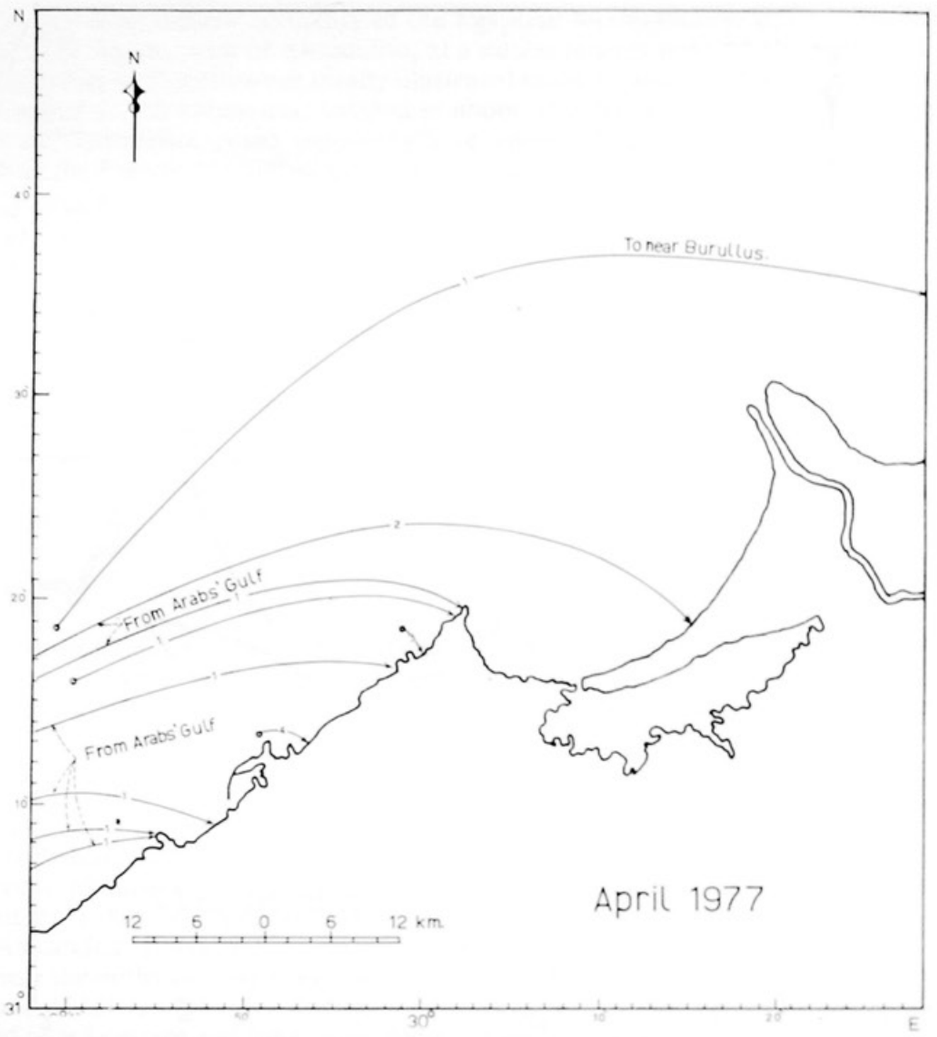


Fig. 7.

The prevailing wind during the period of the experiment was mainly from NW (45.2 %), with a secondary prevailing direction from NE (29 %). However this secondary direction of wind was apparently of greater speed and hence caused the transport to be dominantly westwards. The only exception was one drifter released at about 8 km to the North of Rosetta mouth. This drifter was transported eastwards. It moved under a northwesterly wind which was prevailing in this region during this particular period. It was thus transported for about 45 kilometers to the east of Rosetta at an estimated rate of 2.7 cm/sec. This eastward transport was apparently due to the combined effort of both the wind and the fresh water discharge from Rosetta month of the Nile River, known to be moving now in that direction. GERGES & SALAMA (1978) concluded a similar direction for bottom transport in this region.

It should also be mentioned that the above-described pattern of transport is in good agreement with that obtained previously for the month of May of the preceding year. During the May 1976 experiment, all the recovered drifters except one, indicated a general westward surface current which transported them for distances of up to 100 kms, and they were recovered at some localities west of Alexandria. The estimated rate of transport then ranged from 7 t o10 cm/sec, which is also in remarkable agreement with the 1977 values.

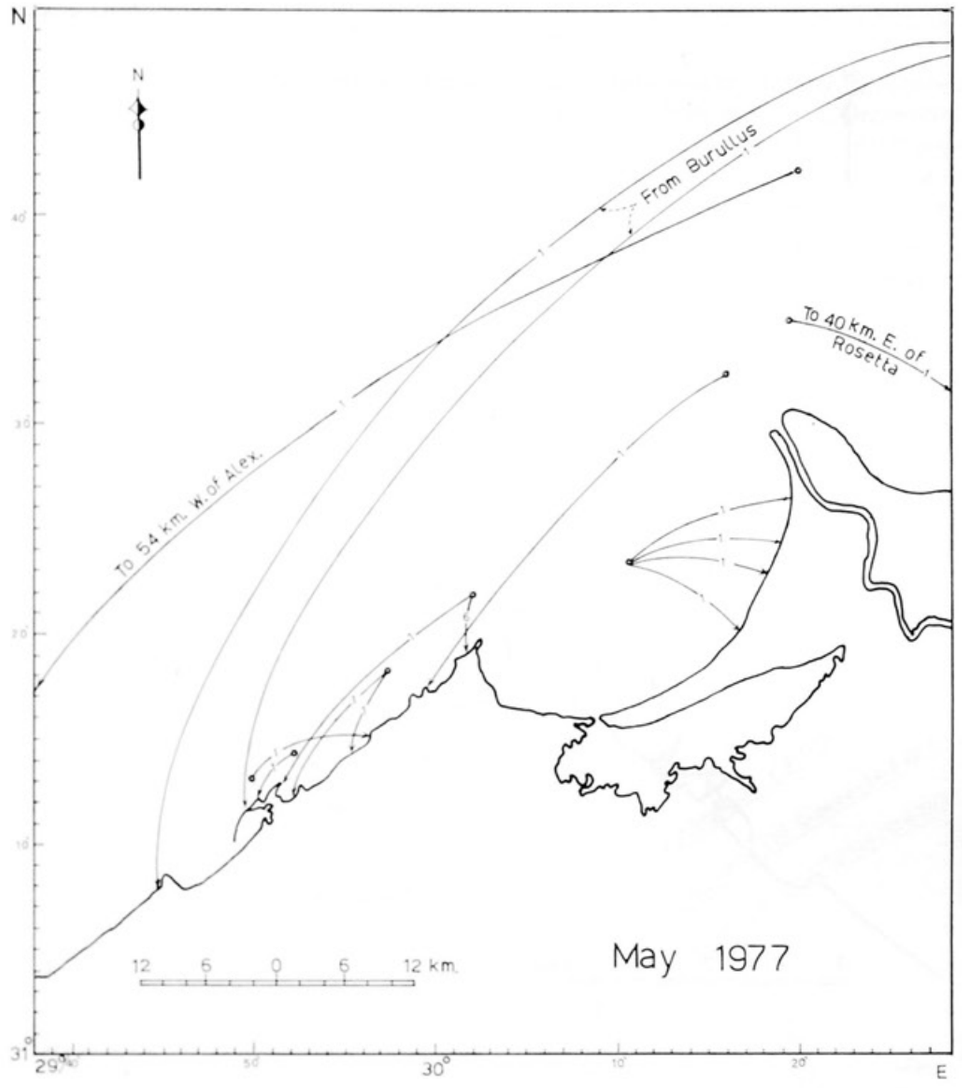


Fig. 8.

June 1977

The percentage recovery for this month was only 7.7 which is particularly low, actually the lowest in the whole year. Therefore, the available recovery information was not enough to draw any general conclusion regarding the coastal transport in this month as for the preceding months. However, the very few returns of drift cards indicated the existence of a westward current in the region between Rosetta and Alexandria. In the meantime, there was an indication that a strong onshore component of surface drift exists and influences the transport in the area to the west of Abu Qir Head, where drifters were washed ashore within a few hours after release.

September 1977

The majority of drifters recovered in this month were principally from the coastal area included between Alexandria and Abu Qir (Figure 9). However, only one drifter, released almost mid-way between Alexandria and Abu Qir at station about 6 km offshore, was recovered at Rosetta.

It had been transported eastwards for about 45 kilometres at an estimated velocity of 3 cm/sec which is rather low. This particular transport was apparently under the action of the NW wind, prevailing

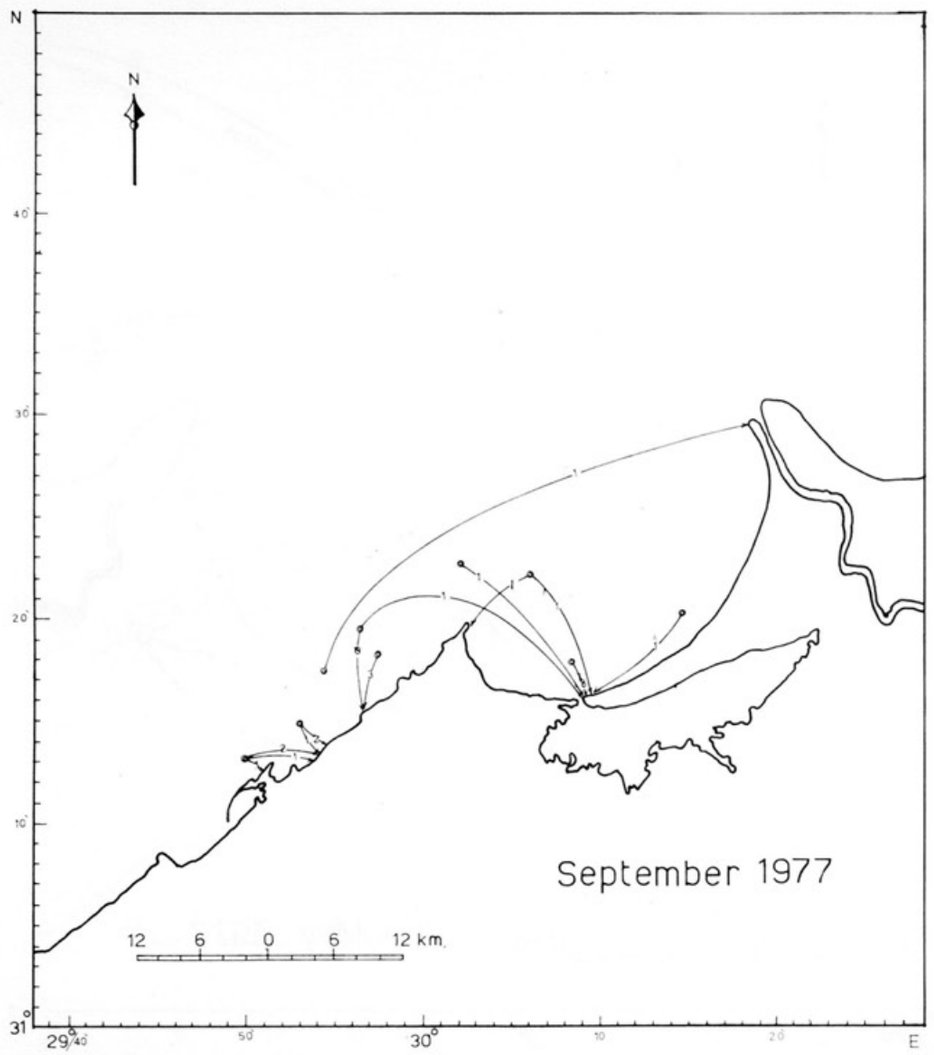


Fig. 9.

for 46.5 % of the time during this month. The movements of all the other drifters were confined to shorter distances, but at relatively higher velocities. In most cases there was clear evidence of a strong onshore component of the coastal currents which transported the drifters towards the shore with a small south-eastward or south-westward drift. The rate of transport ranged between 10 and 21 cm/sec. Furthermore, it was notice that most of drifters released west of Abu Qir showed a tendency to westward movement, apparently under the action of the wind blowing from the NE direction which had a secondary percentage of occurence (20.0 %) during the month.

October 1977

The rather limited number of drifters recovered could give only a very rough information on the coastal surface currents and their rate of transport in this month.

Out of the six drift cards received, only one indicated the existence of an eastward current of mean transport rate of 25.6 cm/sec. The other five cards drifter westwards within a limited area of 12 kilometres maximum at an average velocity of about 6 cm/sec. The main prevailing wind directions in this month were the NW (48.4 %) and the NE (32.3 %), which obviously affected the direction of the transport so that it was eastwards in some cases and westwards in the others.

November 1977

The results obtained for this month were particularly interesting. Firstly, a reasonable percentage of recovery (about 25 %) was obtained. Secondly, the returned drift cards were received from different localities, well distributed along the Egyptian coast. In addition, interesting recoveries were made at some coastal localities in non-Egyptian waters. This enabled us to draw several important conclusions relevant to both the near-shore and off-shore transports, and to make some observations in this respect.

Regarding the near-shore coastal transport, it was obvious that within three to four kilometres from the coast, especially in the region from west of Abu Qir to Alexandria, there exists a westward transport of velocity ranging from 4 to 22 cm/sec., with an average transport rate of 8 cm/sec. In a few cases only, a slow transport towards the coast was indicated at a rate of 4 cm/sec. Furthermore, drifters released at two near-shore stations in Abu Qir, not far from the outlet of Lake Idku, were spread inside and outside the Bay. From each station, one drifter was transported toward Rosetta at velocities of 6.3 cm/sec and 8.8. cm/sec. Meanwhile, another drifter from each station was transported outside the Bay towards Alexandria at velocities 5.9 and 4.5 cm/sec respectively. Apparently, the first two drifters were transported by a surface current sweeping the coastline of the Bay and carrying the fresh water discharged from the lake towards the east. The other two drifters were transported outside the Bay by a mechanism similar to that observed in March and explained earlier.

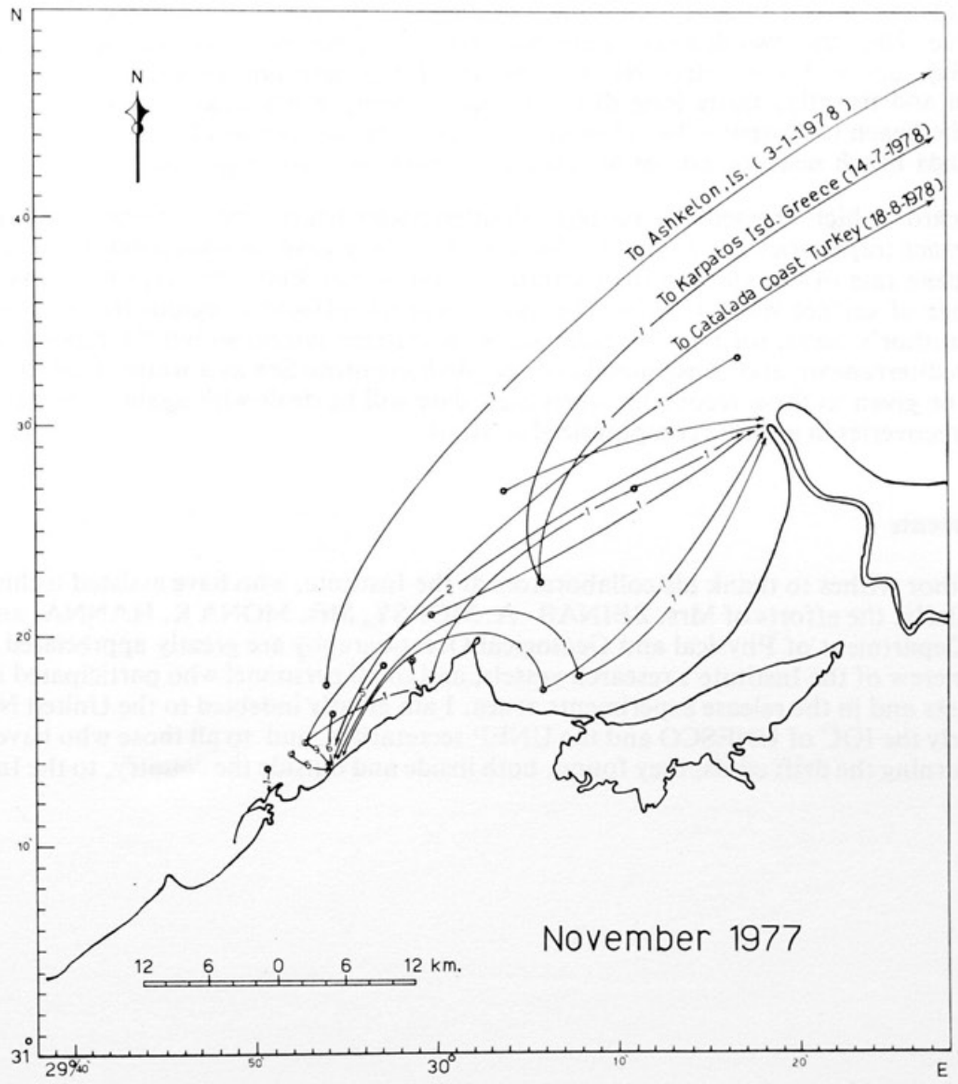


Fig. 10.

As regards the off-shore transport, there was a clear indication that eastward transport dominates the surface water beyond the near-shore area defined above. Drifters released at the off-shore stations (5 km from the coast or more), particularly in Abu Qir region, mostly drifted eastwards, and a good percentage of them were stranded on the beach of Rosetta. The rate of this eastward transport ranged from 3 to 20 cm/sec, with an average rate of about 7 cm/sec.

As the wind conditions during the month of November are known to be unstable due to the considerable variation of the wind direction and speed (Figure 2), experiments were made to investigate the degree of response of the surface transport to these variations. The experiments proved that this response is rather significant. During these experiments, releases of drifters were repeated at the same station within a certain time period. As the wind condition varies between the subsequent releases, the drifters released at the same station were transported in different directions each time, depending mainly on the direction of the prevailing wind. The experiment also indicated the widely divergent paths drifters from the same release station can follow under varying wind conditions.

Particularly interesting were those recoveries made along coasts or in Mediterranean waters outside the Egyptian territories. Three of the drifters released in this month were transported by surface currents towards the open sea, evidently merged into the main Eastern Mediterranean flow circulating the basin, and finally ended up in three different localities in the Eastern Mediterranean. One of these drifters, released at a mid-way station between Alexandria and Abu Qir at about 7 kilometeres off the coast was transported to a point near Ashkelon on the Israeli coast. This drifter had travelled an approximate distance of 480 kilometers in 45 days, indicating a mean transport rate of 12.9 cm/sec, which seems a very reasonable value. The other two drifters, originating from the same release station on the outer boundary of Abu Qir Bay, about 7 kilometres NE of Abu Qir Head, had presumably circulated the Eastern Mediterranean and travelled fairly long distances before being washed ashore. One was recovered on July 14th on the beach of Karpatos Island of Greece, while the second was found later, on August 18th, lying on Catalada beach near the city of Mugla on the Turkish coast of the Mediterranean Sea.

These cards which crossed the Eastern Mediterranean basin are of rather great interest even though their exact trajectories are uncertain. Nevertheless, they gave an indication of the general direction and the mean rate of transport in the Eastern Mediterranean. Furthermore, they proved the significant interchange of surface water between the coastal and the off-shore regions by the coastal currents which, in the author's views, form an integral part of the current system within the general circulation of the Eastern Mediterranean, and consequently of the Mediterranean Sea as a whole.Therefore, particular attention will be given to these recoveries when their date will be dealt with again, together with similar long-distance recoveries in a future computerized analysis.

Acknowledgements

The author wishes to thank his collaborators at the Institute, who have assisted technically in this study. Parcitularly, the efforts of Mrs. ZEINAB A. MORSY, Mrs. MONA K. HANNA, and Mr. M.A. SAID of the Department of Physical and Geological Oceanography are greatly appreciated. Thanks are also due to the crew of the Institute's research vessels, and to all personnel who participated in the preparation of drifters and in the release experiments at sea. I am greatly indebted to the United Nations agencies, particularly the IOC of UNESCO and the UNEP secretariats, and to all those who have kindly cooperated by returning the drift cards, they found, both inside and outside the country, to the Institute.

Bibliography

GERGES, M.A. (1976 *a*). — Drift methods for studying surface currents and some preliminary results of Egyptian experiments in the Mediterranean. IOC/UNEP/ICSEM *ad hoc* Meeting on a driftcard Experiment in the Mediterranean Sea, Split. (Doc. IOC-UNEP/DRIFTEX-ad hoc-1/3, *unpublis-hed).*

GERGES, M.A. — (1976 *b*). — Preliminary results of a numerical model of circulation using the density field in teh Eastern Mediterranean. Sympos. on the Eastern Mediterranean, Malta, 1973, *Acta Adriatica,* **18** : 164-76.

GERGES, M.A. & SALAMA, M.S. (1978). On the mechanism of sediment transport on the western part of the Mediterranean shelf off the Nile Delta. ICSEM, 26th Congress and Plenary Assembly-Marine Geology and Geophysics Comm., Antalya.

Processing the "DRIFTEX" Data

by

Antonio CRUZADO

Instituto de Investigaciones Pesqueras, Barcelona (Espagne)

Abstract

Cette communication propose une méthode pour l'analyse des données obtenues pendant des expériences préliminaires réalisées dans la Mer Méditerranée pour l'étude des courants de surface par moyen de cartes-flotteur, sous les auspices du Programme MED POL. La méthode consiste à considérer que les trajectoires décrites par les cartes ne sont pas indépendantes et que, par une série d'itérations, il est possible de définir un champ de vélocités qui aurait une certaine probabilité. Des limitations existeraient en ce qui concerne la durabilité des cartes-flotteur et leur récupérabilité une fois qu'elles sont arrivées à certains points de la côte.

*
* *

Introduction

At the Expert Consultation held in Malta (IOC, 1974), a recommendation was put forward on the use of drift-cards and drifters as a means to study the general surface circulation of the Mediterranean Sea within the framework of MED POL. During the last ICSEM meeting at Split, an *ad hoc* group planned a preliminary phase of such a general study (DRIFTEX) at three locations around the Mediterranean region : Ligurian Sea, Levantine Sea and Adriatic Sea (Rijeka Bay).

The experiment began at the end of April 1977 with 5000 drift-cards launched by scientists from the Gruppo di Ricerca Oceanologica di Genova, the Centre Scientifique de Monaco, and the Station Marine de Villefranche-sur-mer. The Centre Scientifique was in charge of receiving the cards and worked out the translation of their toponymical information into computer-readable geographic coordinates. The IOC, through the RAC-VI, was charged with the overall coordination.

At the MED-VI mid-term review meeting held in Barcelona, scientists agreed that no further exercises should be planned unless the IOC could guarantee an adequate processing of the available information, carried on preferably by the Mediterranean scientists themselves, and in such a way that processing data from future exercises should also be carried out by the same computer program.

The present paper intends to put forward a set of ideas, some of them already tested in the course of the preliminary work carried out in the last month or so. It is also an invitation to the scientific community participating in MED POL to cooperate, through criticism, in the further development of method for processing the information gathered during the preliminary phase of DRIFTEX, in order to evaluate its outcome, a pre-requisite for the planning of further drift-card experiments.

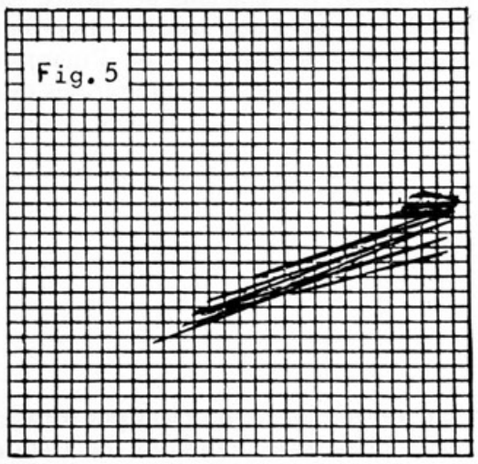
IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 589-593, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Acknowledgements

Although I have unsuccessfully tried not to use real data for this paper, I whish to thank Mr. A. VATRICAN from the Centre Scientifique de Monaco and the IOC for their cooperation on making available the data produced in the Ligurian Sea experiment. I also wish to acknowledge the usefulness of the concepts expressed by Dr. M.A. GERGES in his review paper (GERGES, 1977), the most recent and thorough analysis of drift methods and of the behaviour of the various drifters.

Background

A number of papers available in the literature aim to describe by means of drift-card exercises the surface currents of the Mediterranean Sea. They all have in common an extremely unsophisticated method for processing the results, consisting in drawing straight lines between the launching site and the location of recovery and computing the minimum velocity plus some simple statistics. Only one paper has, so far, come to my attention (PASQUAY, 1976) that uses some scientific knowledge for computing, on the basis of known winds and currents, a number of independent trajectories and for selecting, through trial and error aproximations, the one containing the recovery point.



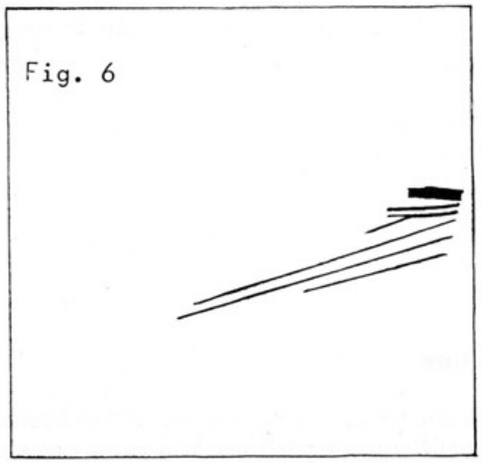


FIG. 1. — Schematic drawing of the Ligurian Sea coastline. Grid size 8 NM.

FIG. 2. — Computed trajectories for two drifters :
a) independent straight-line trajectory for drifter I. (1 launching point, 2 recovery point).
b) independent straight-line trajectory for drifter II. (1 launching point, 3 recovery point).
c) trajectory for drifter I affected by drifter II. (1 launching point, 2 recovery point).

When a number of identifiable drifters are released at a given location, the scientist is expecting a small fraction (5 to 30 %) to be recovered at various places along the nearby shores during a period of time not much longer than one month or so. He also expects that one or two of these drifters will come back with exotic stamps some time or others. But what he really knows in advance is that a large proportion of the drifters, in some cases all of them, will never reach his hands and, if he is conscious enough, that he will only be able to obtain at best a very rough estimate of the real circulation in a small region.

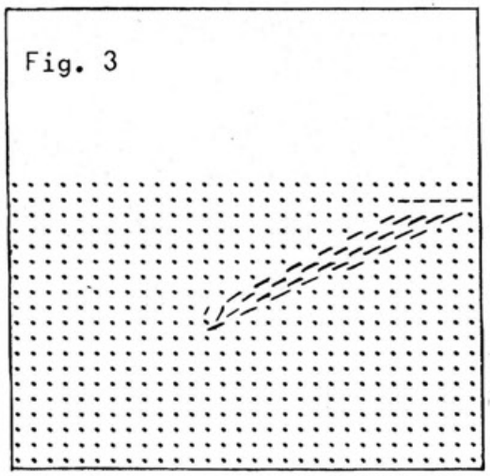
With all these reservations in mind, we should try and get the most we can from these not-so-cheap experiments, especially if they have already been carried out, as is the present case. But, how can we improve our findings if they are subject to so many uncertainties as have been described by GERGES (1977) and other authors? Only by making good use of our knowledge of the processes occurring at the sea/air and sea/land interfaces and of human behaviour.

Processes

Wind drift at the sea/air interface is bound to be a major driving force for a drifter, perhaps more so than for surface water. This, combined with water displacement caused by internal forces, controls most of the drifter motion while in the open waters.

When it approaches the sea/land interface, longshore transport generated by waves starts to play a major role in the definition of its trajectory.

Horizontal turbulence and shears caused by small-scale wind-whirls, in the open sea, and wave refraction and breaking, in the surf zone, are the main factors accounting for the dispersion of the drifters.



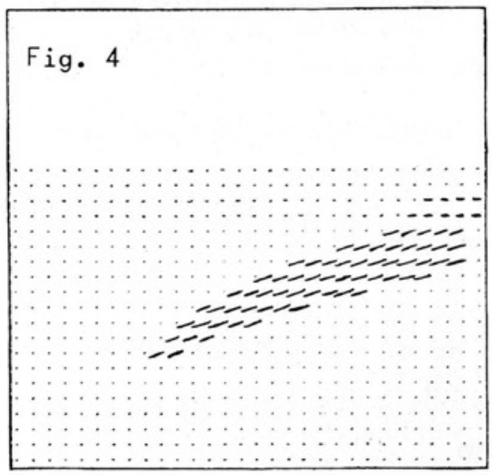


FIG. 3. — Velocity field with a wind-drift component in the background (0.2 kn, 315°) and total component in the boxes affected by trajectories *a*, *b* and *c* in Fig. 2.

FIG. 4. — Velocity field with zero background and total component in boxes affected by 280 straight-line trajectories represented in Fig. 5.

Loss of drifters is partly caused by mechanical or chemical damage, but most of the losses should be attributed to burial in sandy beaches, trapping in inaccessible rocks, escaping man's attention and, last but not least, their trajectories driving the drifters away from the adjacent shores.

Human behaviour

The final steps in these experiments are based on the finding of the drifters left stranded by some intelligent being. Although other animals might be of some help in locating drifters, to our knowledge only the behaviour of unskilled, sometimes even illiterate men is controlling the fate of the drifters.

The probability of a drifter closing the circuit depends on the probability of it being found and mailed as much as on the probability of it reaching a point on the shore. Drifter recovery may not be indicative of the most probable trajectory, but it certainly is of the social impact that a buoyant foreign object or material (e.g. oil slicks) released at some point in the sea, has on a human community.

The rules

Our computer algorithm is governed by the following set of rules :

1. Any trajectory must begin at the release point and end at the recovery point.
2. The total time employed by the trajectory to fulfil rule 1 must be less than or equal to the time limit imposed by the recovery.
3. All the trajectories corresponding to recovered drifters are possible.
4. Only other trajectories not opposing rule 3 are also possible.

5. The shortest trajectory in time is the most probable and contributes first to the definition of the velocity field contained in the trajectory.

As a consequence of these rules, trajectories cannot cross each other, largest velocities are more probable, and trajectories with a common starting point are coincident from this point to their first impact with the shore.

The method

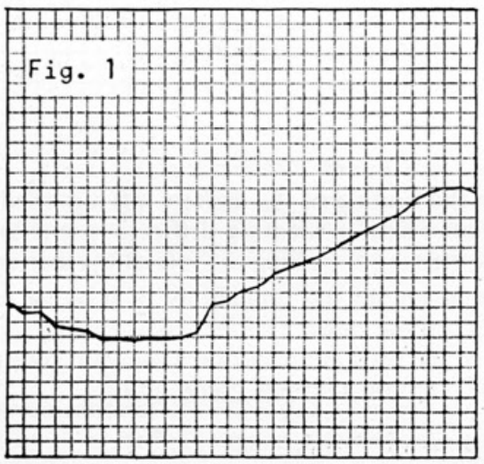
Taking into account that the sea is a highly fluctuating continuum, the way to disentangle the problem of several dependent trajectories is the solution of a set of stochastic differential equations, each corresponding to one of the drifters released during one exercise. The drifters recovered would provide two roots to their corresponding equation, while the lost ones would only have one.

This method sounds, however, quite unrealistic and, instead, a step-wise approach has been made :

1. Definition of the space and time scales of the experiment. Reject outliers.
2. Selection of the most probable trajectories on the basis of their average velocity. The first iteration is based on straight line trajectories.
3. Computation of trajectories following the rules given above. Definition of the overall velocity field.
4. Test for convergence.
5. Return to step 2, basing the most probable trajectories on the overall velocity field defined in step 3.

The results

I have been considering a rather schematic exercise, somewhere in the Ligurian Sea. Both the coastline and the velocity field have been discretized into square boxes with a size of about 8 NM. Every box has a velocity vector defined by the two components U_{ij} and V_{ij}. Boxes with coastline are like the others and the coastline is represented by a segment that crosses the box in any direction. The time unit is one hour.



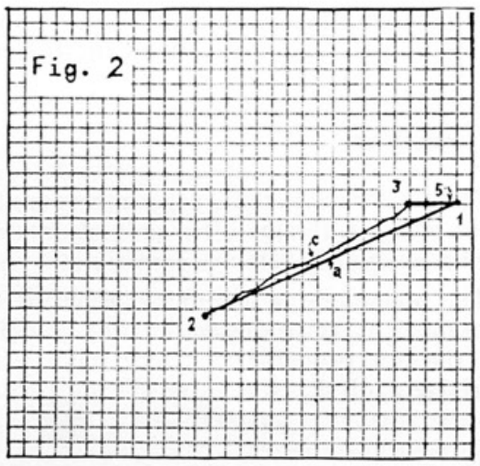


FIG. 5. — 280 independent straight-line trajectories.

FIG. 6. — Trajectories computed from the velocity field represented in Fig. 4, starting at the launching points of Fig. 5. Notice that every launching site has only one trajectory.

The drifter is one point in the X, Y space defined whith a resolution of 1/100 of the box size. It is subject to the velocity of the box in wich it is found at any time, except in the nearshore zone where the velocity has only a component parallel to the coastline. This nearshore zone is defined by a strip equal in width to the velocity modulus in knots.

Once the most probable recovery point has been selected, a trajectory is computed that follows the velocity field. Applying a correction to the velocity of the boxes affected by this first trajectory gives a new velocity field that allows a second trajectory to hit the coast at the place of recovery.

The next most probable drifter is then selected, the corresponding trajectory computed and the correction applied to the part not in common with the previous one. The common part is only corrected if the computed trajectory does not reach the recovery point in time.

I have used an initial velocity field equal to zero, this meaning that straight line trajectories are the result once the correction is applied. However, an initial velocity field given by the simple Ekman theory for pure wind drift, in an infinitely deep sea, with a constant wind blowing from the East, has also been tested.

Discussion

As the distance from the launching to the recovery point increases, the average velocity computed from the time of recovery increases too. This is due to the lesser importance of the time spent by the drifter on the shore. Therefore, long trajectories are more likely to be the most probable ones. On the other hand, long trajectories corresponding to groups of drifters recovered in a small number cannot be considered for the selection of the most probable drifter. Therefore, criteria for this selection should be established on the basis of overall recoveries, distance to launching point and average velocities.

Besides the definition of the velocity field, an important goal of drift-card experiments should be the estimation of the probability that, at a given time, a trajectory be described by a parcel of water or any object or material contained by this parcel. In terms of probabilities, the probability of a drifter being recovered P_i is the combination of the probability of the drifter surviving for some length of time Ps, of it following a trajectory that hits the shoreline P_t and of it being found and mailed by someone P_r. Assuming these three terms are independent

$$P_i = P_s(\text{time}) \cdot P_t \cdot P_r(\text{location})$$

The terms to the right-hand side are, in principle, unknown although they might be estimated. P_s, a function of the time spent by the drifter in the sea, might be determined through experimentation. P_r, a function of the location along the shores, cannot be estimated properly unless a thorough study is undertaken on the geomorphological and social characteristics of the shoreline. A possibility is open for a pragmatic approach by launching, regularly spaced along the shores, a number of drifters during the experiment. P_i for these particular drifters would be the best estimate for P_r.

The combined probabilities of all the trajectories, P_t (i), define the overall probability of the velocity field. The stet with which these trajectories might be computed should not be greater than the information contained in the data. For short-term experiments in which P_s is almost equal to 1, for enclosed, highly populated marine areas, in which P_r can be precisely determined, a highly sophisticated method such as the simultaneous solution of a set of stochastic differential equations might be adequate. But if recoveries are average to low, and P_s and P_r are poorly known, as is our case, then the less precise but more readily available method proposed above should fully satisfy our requirements.

References

GERGES, M.A. 1977. – Drift methods for studying surface currents, and some preliminary results of Egyptian experiments in the Mediterranean, IOC-UNEP/DRIFTEX-and hoc-1/3 (Paris, Jan. 20, 1977).

IOC, 1974. – Pollution in the Mediterranean Sea. Report of an Expert Consultation held at Msida (Malta), Sept. 1974. IOC + MPPP/3.

PASQUAY, J.N. 1976. – Utilisation des Cartes flotteurs pour l'étude des courants de surface. IOC/UNEP/DRIFTEX ad hoc 1/5. Unesco, Paris, 6 pages.

Mediterranean Intercalibration on Trace Element and Chlorinated Hydrocarbon Measurements

by

R. FUKAI, D.L. ELDER, B. OREGIONI, D. VAS, and J.P. VILLENEUVE

International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Musée Océanographique (Principality of Monaco)

Abstract

A summary of the results of the intercalibration exercises organized for Mediterranean research centers on the measurements of trace elements and chlorinated hydrocarbons is presented. Results of the intercalibration samples by Mediterranean research centers were compared with those of the world-wide intercalibration. Although not all of the research centers participated, the results in general are satisfactory.

Introduction

To assist the Mediterranean research centers with their projects on heavy metals and chlorinated hydrocarbons in marine organisms (UNEP MED POL projects, MED II and MED III), intercalibration exercises were organized by the International Laboratory of Marine Radioactivity in 1976-1978. Although these intercalibration exercises have not yet been completed, some general features have become apparent. A summary of the observations made on the intercalibration results is presented below.

Materials and participation

With UNEP support the following homogeneous samples were prepared for the purpose of the intercalibration exercises on trace element measurements :

— Oyster homogenate (MA-M-1)
— Sea plan homogenate (SP-M-1)
— Copepod homogenate (MA-A-1)
— Fish flesh homogenate (MA-A-2)

The samples for chlorinated hydrocarbons were prepared from the same starting material, but different procedures for the preparation were used to avoid contamination. Instead of the sea plant samples, a Mediterranean near-shore sediment sample (SD-M-1) was prepared for the chlorinated hydrocarbon measurements. Homogeneity of these samples was tested at the Monaco Laboratory with the assistance of some other laboratories. Bottle-to-bottle variations of the components concerned were in any case, less than ± 10 % in terms of lo standard deviation. For a number of trace components measured, the variations remained at a level of a few percent. After verification of the homogeneity, the samples were sent to

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 595-598, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

the Mediterranean research centers participating in the MED II (heavy metals) and MED III (chlorinated hydrocarbons). At about the same time, a similar programme was carried out on a world-wide basis using the same sample. In these world-wide intercalibration exercises approximately 100 laboratories from various countries participated in trace element measurements and 50 in chlorinated hydrocarbon measurements. The MA-M-1 (oyster) sample was distributed in 1976, the SP-M-1 (sea plant) and/or MA-A-1 (copepod) samples in 1977 and MA-A-2 (fish) samples in 1978. Present status of the operation is given in Table 1 (as of 30 september 1978). However, since our policy is that until a laboratory sends in the results of its measurements, it receives no additional sample(s), low reporting has considerably delayed the operation. Thus, the trace element measurements on the MA-M-1 (oyster) sample was completed in 1977, SP-M-1 (sea plant) and MA-A-1 (copepod) samples are near completion and MA-A-2 (fish) is in the result-reporting stage. Chlorinated hydrocarbon measurements have been received from 13 laboratories, although not all of these have completed the same number of samples. In fact, no research center has yet returned data on the sediment sample (SD-M-1).

Evaluation of the Results Reported

Trace element measurements

The reported results were compiled on a world-wide basis and the average values of the elements measured were calculated after rejecting outliers by applying statistical tests [1-5]. These average values were considered as the "consensus values". Since the statistical tests of the data do not always guarantee reasonable estimations of true concentrations of the element concerned, the "probable concentrations" of the elements were estimated on the basis of the data reported by about 20 laboratories, selected for their analytical reputation and performance. The "consensus value" and the "probable concentration" for an element, in general, are in agreement [6]. Based on uncertainties with the "probable concentrations" of the elements concerned, two standard deviation (2σ) and 1 standard deviation (1σ) are respectively regarded as "acceptable rage" and "good range". On this basis, the results reported by the Mediterranean research centers on Cu, Zn, Cd, Hg and Pb are evaluated in table 2. Similar evaluations for the world-wide intercalibration exercises are also included in the table.

Comparability of the measurements on the trace metals reported by the Mediterranean research centers is generally satisfactory (Table 2). However, some research centers continue to have difficulties in reporting the results as scheduled and the results of low level Pb measurements on some samples is unsatisfactory. To overcome this difficulty, the publication of a manual describing the precaution to be taken during the Pb analysis is considered important.

Chlorinated hydrocarbon measurements

The results reported from the world-wide as well as Mediterranean intercalibration exercises for chlorinated hydrocarbon measurements were compiled and treated statistically, similar to those for the trace element measurements [7]. The evaluation of the reported results on the oyster sample (MA-M-1/oc) are given in Table 3. The "probable concentrations" were estimated on the basis of the results obtained by about 7 experienced laboratories. Table 3 shows that the general analytical performance of the Mediterranean research centers does not differ significantly form that of the world-wide participating laboratories. For certain residues in the oyster sample, e.g. Arochlor-1254, the results of the Mediterranean intercalibration are encouraging. In this example, the standard deviation of the Mediterranean measurements was around $\pm$ 30 %. In general, $\pm$ 20 % is considered to be a "state-of-the-art" reproducibility for PCBs in environmental samples. Accordingly, the Mediterranean results may appear poor for this reason and additionally so, when compared to some other intercalibration exercises. For example, the ICES exercise, in which spiked corn oil was used as the sample, standard deviation for PCB measurements was $\pm$ 11 %. However, one must bear in mind that many Mediterranean research centers participating in the present exercise are just entering the field of chlorinated hydrocarbon measurements.

In addition, the samples used in the Mediterranean programme contained environmental levels of residues which are much lower than the levels ordinarily produced in spiked intercalibration samples, for

Table 2. Evaluation of the intercalibration results for trace metal measurements reported by the Mediterranean Research Centers

Region	Element	MA-M-1 (Oyster)			SP-M-1 (Sca plant)			MA-A-1 (copepod)		
		No. of results received	No. of "acceptable" results	No. of "good" results	No. of results received	No. of "acceptable" results	No. of "good" results	No. of results received	No. of "acceptable" results	No. of "good" results
Med.	Cu	11	10 (91 %)	8 (73 %)	11	11 (100 %)	9 (82 %)	13	13 (100 %)	11 (85 %)
	Zn	10	7 (70 %)	4 (40 %)	11	6 (55 %)	5 (45 %)	12	9 (75 %)	4 (33 %)
	Cd	13	12 (92 %)	9 (69 %)	13	8 (62 %)	3 (23 %)	12	9 (75 %)	5 (42 %)
	Hg	13	11 (85 %)	6 (46 %)	17	13 (76 %)	10 (59 %)	16	9 (56 %)	4 (25 %)
	Pb	8	5 (63 %)	2 (25 %)	9	7 (78 %)	6 (67 %)	11	6 (55 %)	3 (27 %)
World-wide	Cu	66	54 (82 %)	43 (65 %)	67	61 (91 %)	44 (66 %)	56	48 (86 %)	38 (68 %)
	Zn	77	58 (75 %)	43 (56 %)	75	54 (72 %)	42 (56 %)	66	57 (86 %)	41 (62 %)
	Cd	50	39 (78 %)	32 (64 %)	46	28 (61 %)	18 (39 %)	43	30 (70 %)	20 (47 %)
	Hg	44	34 (77 %)	26 (56 %)	51	38 (75 %)	25 (49 %)	43	26 (60 %)	14 (33 %)
	Pb	34	20 (59 %)	12 (35 %)	49	40 (82 %)	26 (53 %)	35	16 (46 %)	8 (23 %)

Table 3. Evaluation of the intercalibration results for chlorinated hydrocarbon measurements on the oyster homogenate (MA-M-1) reported by the Mediterranean Research Centers

Compound	Mediterranean			World-wide		
	No. of results received	No. of " acceptable " results	No. of " good " results	No. of results received	No. of „ acceptable " results	No. of " good " results
Ar 1254	11	10 (91 %)	7 (64 %)	26	22 (85 %)	15 (58 %)
DDT	12	12 (100 %)	11 (92 %)	34	32 (94 %)	20 (59 %)
DDD	11	6 (54 %)	3 (27 %)	30	20 (67 %)	7 (23 %)
DDE	12	10 (83 %)	7 (38 %)	36	31 (86 %)	24 (67 %)
Dieldrin	5	4 (80 %)	4 (80 %)	22	20 (91 %)	18 (82 %)
α BHC	3	3 (100 %)	2 (67 %)	14	8 (57 %)	7 (50 %)
γ BHC	4	4 (100 %)	3 (75 %)	25	14 (56 %)	9 (36 %)

example, the corn oil sample referred to above. Taking these points into account, it is considered that the chlorinated hydrocarbon measurements by the Mediterranean research centers has made a good start and better comparability of results is expected in future operations.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dr. L.A. RANCITELLI of Battelle Northwest Laboratories, USA and Dr. O. SUSCHNY of the Seibersdorf Laboratory, IAEA, for their assistance in the homogeneity tests of the samples. The work was supported by UNEP under contract N° FP/0503-75-04(979) and assisted by FAO.

The International Laboratory of Marine Radioactivity operates under a tripartite agreement between the International Atomic Energy Agency, the Government of the Principality of Monaco and the Oceanographic Institute at Monaco. Support for the present work is gratefully acknowledged.

References

[1] International Laboratory of Marine Radioactivity, Progress Report on Intercalibration of Analytical MetMethods on Marine Environmental Samples, n° 13 (June 1976)

[2] Ibid N ° 15 (June 1977)

[3] Ibid. N ° 16 (March 1978)

[4] Ibid. N ° 18 (October 1978)

[5] Ibid N ° 19 (November 1978)

[6] R. FUKAI, B. OREGIONI, & D. VAS. – Interlaboratory comparability of measurements of trace elements in marine organisms : Results of intercalibration exercise on oyster homogenate, *Oceanol. Acta* **1** (1978) pp. 391-396.

[7] International Laboratory of Marine Radioactivity, Progress Report on Intercalibration of Organochlorine Compound Measurements in Marine Environmental Samples N° 1 (May 1976).

Table 1. Participation of the Mediterranean Research Centers in the intercalibration exercises for trace metals and chlorinated hydrocarbon measurements

(30 September 1978)

Measurements	Sample sending & results reporting	MA-M-1 (oyster)	SP-M-1 (sea plant)	MA-A-1 (copepod)	MA-A-2 (fish)
Trace metals	No. of samples sent	19	31	31	20
	No. of results received	17	20	20	9
Chlorinated hydrocarbons	No. of samples sent	25	—	13	9
	No. of results reported	10	—	7	5

Utilization of Concentrating Organisms (*Mytilus galloprovincialis* Lmk) for the Survey and Control of Marine Pollution*

by

L. MAJORI, G. NEDOCLAN, G.B. MODONUTTI and F. DARIS.

Institute of Hygiene, University of Trieste (Italy)

Summary

In our studies on metal accumulation phenomena in *Mytilus galloprovincialis* in the course of several years we have conducted numerous experiments both in the laboratory and in the field. The results obtained allow us to envisage the creation of a monitoring network using the *Mytilus galloprovincialis* as a "biological sampler" in research on pollution of seawater by metals.

*
* *

Introduction

The accumulation of persistent toxic substances (such as heavy metals, pesticides and PCBs) in marine organisms has been examined in numerous studies from several different standpoints, i.e. hygienic-sanitary, ecological, toxicological, etc.

An interesting example of a methodological approach towards under standing this phenomenon is the possibility of using some marine organisms which can concentrate in their tissues various polluting substances, especially those found in very low concentrations in seawater, as "biological samplers" of micropollutants. This makes the analytical detection of such substances easier, and renders it possible to overcome some analytical difficulties related to dosage and to obtain some useful information on the degree of pollution in the marine environment.

Benthic algae (FUGE *et al.*, 1974 ; SEELIGER *et al.*, 1977), copepods (ZAFIROPOULOS, 1977), tunicates (PAPADOPOULOU, 1977), fish (DIX, 1975, GREIG, 1977) and molluscs (BOYDEN, 1975; WATLING, 1976 *b*; PESH, 1977) have all proved suitable for revealing heavy metal pollution. GOLDBERG (1975) suggests that the *Mytilus* in particular be used for a preliminary examination, extended to all the seas, of such pollutants as heavy metals, hydrocarbons, DDT, PCBs, and transuranic elements. The ubiquity and special characteristics of this species make it, for various reasons, one of the most suitable indicators for the implementation of a monitoring programme in the marine environment, (BAYNE, 1976).

FOSSATO (1974), for example, has used the mussel as an indicator of HC pollution and also studied its elemination velocity (FOSSATO, 1975); MARCHAND (1976), YOUNG (1976), and RISEBROUGH (1976) have studied the phenomenon of PCB and DDT accumulation in mussels ; ALEXANDER (1976), FOWLER (1976), TALBOT (1976), WATLING (1976) and DAVIES (1978) have used the mussel to study metal pollution.

---

*This study was carried out in connection with the oriented programme "Environment" of C.N.R., Italy.

IVes *Journées Étud. Pollutions,* pp. 599-604, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Research outline

For years our Institute has studied heavy metal marine pollution, and starting from the ideas sketched in the introduction, we have been studying the possibility of using concentrating marine organisms as "biological samplers" of trace pollutants.

For various reasons, from the very beginning our choice has been oriented towards molluscs of the Mytilus species. These are ubiquitous organisms found in all the seas of the Northern and Southern hemispheres ; they are sessile organisms, and hence are certain to reflect the environmental conditions of the area and depth at which they are found ; they can be collected and transported with great ease. Their character as filters means that when these mussels come into contact with large volumes of water they are able to concentrate any metals present in the water environment.

The particular purpose of this study is to confirm that these concentrating organisms can be used as a methodological aid in studying marine metal pollution. It is common knowledge that in water heavy metals are usually present in such low concentrations that their dosage poses considerable analytical problems, inasmuch as it is necessary to resort to very sophisticated methodologies, which also involve laborious pre-treating and sample concentration procedures. Moreover, a study of marine pollution would require the taking of numerous and frequent water samples,related to the changing meteo-mareographic conditions to reach an evaluation of the average degree of pollution of a given body of water.

The fact that mussels accumulate metals from the environment can allow us to overcome some methodological difficulties in the study of marine metal pollution. The higher concentrations of metals in the mussels than in the surrounding water can be observed with relatively simpler analytical methods ; moreover, the metal, whose concentration in the water varies according to the meteo-mareographic conditions, is accumulated and fixed in the filter feeders, which integrate its concentrations over a relatively long period of time.

This means that even with less frequent samples we can check on the general state of pollution in a marine area.

Experimental verification

In verifying these concepts in the course of our researches we relied on *Mytilus galloprovincialis* LmK. At first we used it in laboratory experiments on artificially created metal pollution.

These experiments showed that the mussel, when exposed to variable concentrations of metal in seawater, accumulates these pollutants until they reach an equilibrium which, within certain limits, is proportional to the degree of pollution (MAJORI L., *et al.,* 1973). Later the research programme was carried on in the natural environment, by the study of a sample geographic area, and the urban and industrial settlements adjacent to it. We also studied the distribution of metals in the coastal sediments as reported in a previous paper of ours, and defined a preliminary distribution of the possible sources of pollution (MAJORI L., *et al.,* 1976a). Then the presence of metals in *Mytilus galloprovincialis* LmK was monitored by collecting mussels from numerous stations along the coast where they grow spontaneously. In this way we acquired a basic knowledge of the pollution levels to be found in the mussels of this area, verifying the presence or absence of contamination of the biota and identifying some of the areas of greater metal pollution (as we observed for Pb and Hg) (MAJORI L., *et al.,* 1976b). Once we had defined the geographic distribution of metals in the water basin under study we could make an appropriate choice of four representative stations. At these stations we followed the metal pollution trends in mussels over time and in considerable detail, in order to deeppen our knowledge of the biological organism we wish to propose and use as a pollution indicator by estimating the variability over time of the concentration levels found in them (MAJORI L., *et al.,* 1978). We also experimented with transferring mussels from a controlled area with a low level of pollution to a relatively more polluted area. In this way, we examined the possibility that, by taking advantage of the phenomenon of bioaccumulation, one can use these concentrating organisms as a methodological aid in studying metal pollution even in marine areas where the mussels don't grow naturally, through appropriate transplants of the molluscs. Thus it would be possible to extend the monitoring network even into the open sea (MAJORI L., *et al.,* 1976c).

The results of some of the experiments carried out (illustrated in figs. 1 and 2) show that mussels, when transferred from a control area with a low level of pollution (Lazzaretto) to another more polluted

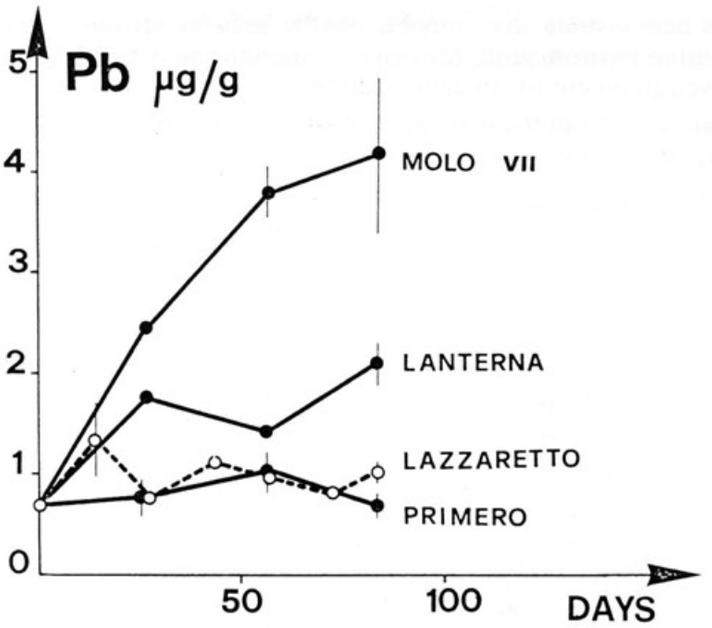


Fig. 1 - Accumulation experiments of Pb (µg/g on wet weight) in mussels trasplanted from reference station of Lazzaretto (not polluted) to the station of Molo VII, Lanterna, Primero.

area, continue to accumulate metals, in this case Pb and Hg, until they achieve a balanced concentration similar to that found in the local mussels. The converse experiment (fig. 2) shows also that, for mercury, levels characteristic of the local station are reached, although it takes longer for mussels transplanted from a more polluted station to a less polluted one to lose metals than it does to acquire them.

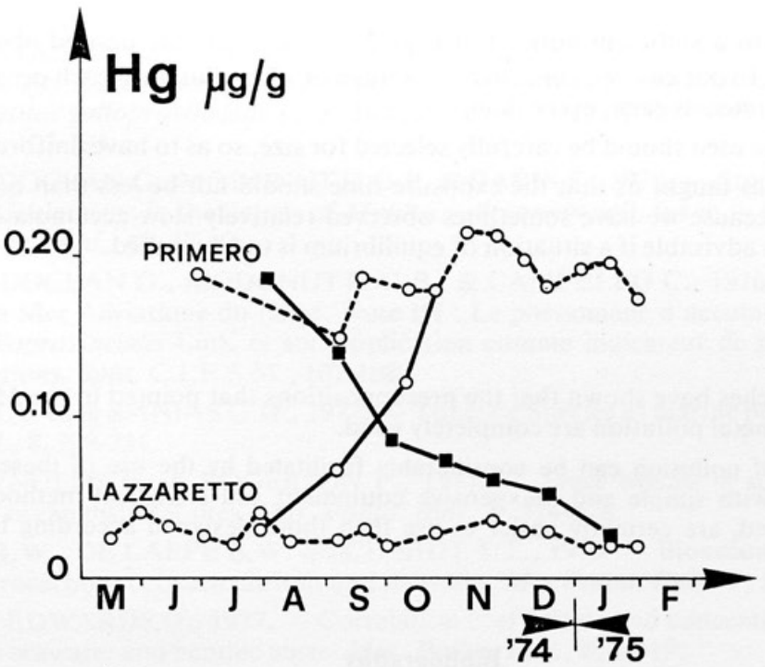


Fig. 2 - Accumulation experiment and depletion experiment of mercury (µg/g on wet weight) in mussels transplanted from Lazzaretto to Primero and vice versa.

These experiments demonstrate that mussels can be used as sensitive "biological samplers" of polluting metals in the marine environment. Moreover, a monitoring network using the *Mytilus* requires only simple and inexpensive equipment for its actualization.

Fig. 3 shows how we carried out the first experiment in transplanting molluscs to areas far from the coast, where no natural support for their growth exists.

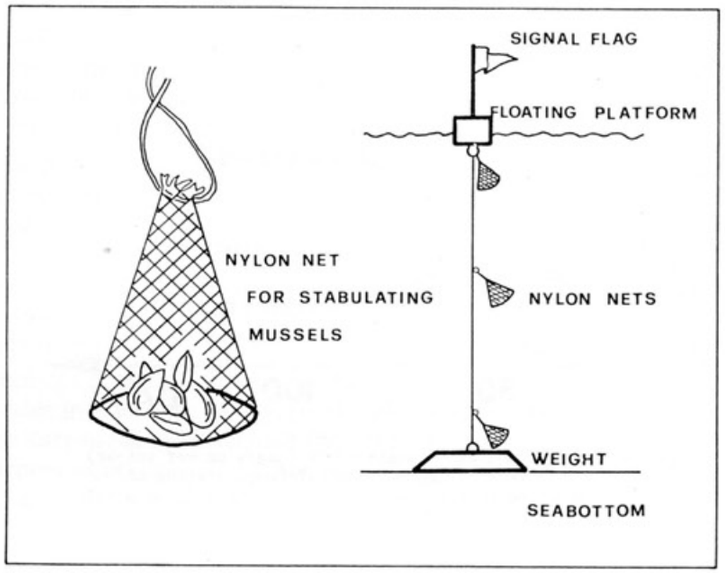


Fig. 3 - Stabulation system of the"biological samplers" (mussels) for monitoring metals in the open sea.

The mussels are stored in nylon nets ; no metal objects are used. At the depth desired the nets are made fast to a nylon pole anchored to the seabottom by a weight ad to a floating platform marked with a signal flag.

Each net countains a sufficient number of mussels to complete the desired observations (usually from 50 to 100 mussels). In our case we collected an average of 12 molluscs on each occasion, so as to have three samples of four mussels each, every time.

The molluscs to be used should be carefully selected for size, so as to have uniform samples.

Our experience has taught us that the exposure time should not be less than one month, and, if possible, even longer, because we have sometimes observed relatively slow accumulation kinetics. This prolonged observation is advisable if a situation of equilibrium is to be reached.

Conclusions

So far our researches have shown that the presuppositions that pointed to the *Mytilus* as a possible indicator of marine metal pollution are completely valid.

Thus the study of pollution can be considerably facilitated by the use of these "biological samplers" and carried out with simple and inexpensive equipment and analytical methodologies which, if appropriately standardized, are certainly easier to use than those designed according to classic research shemes.

Bibliography

ALEXANDER G., & YOUNG D.R., 1976. — Trace metals in Southern Californian mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 7-9.

BAYNE B., 1976. — Watch on mussel. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 217-218.

BOYDEN C.R., 1975. — Distribution of some trace metals in Poole Harbour, Dorset. *Mar. Pollut. Bull.*, **6**, 180-186.

DAVIES I.M., & PIRIE J.M., 1978. – The mussel *Mytilus edulis* as a bio-assay organism for mercury in seawaters. *Mar. Pollut. Bull.*, **9**, 128-132.

DIX T.G., MARTIN A., AYLING G.M., WILSON K.C., and RATKOWSKY D. A., 1975. — Sand flathead *(Platycephalus bassensis)*, an indicator species for mercury pollution in Tasmanian Waters. *Mar. Pollut. Bull.*, **6**, 142-143.

DUNN B.P. & YOUNG D.R., 1976. — Baseline levels of benzo(a) pyrene in Southern California mussels. *Mar. Pollut. Bull.* **7**, 231-234.

FOSSATO V. U. & SIVIERO E.. 1974. — Oil pollution monitoring in the Lagoon of Venice using the mussel *Mytilus galloprovincialis. Mar. Biol.*, **24**, 1-6.

FOSSATO V.U., 1975. — Elimination of hydrocarbons by mussels. *Mar. Pollut.* Bull., **6**, 7-10.

FOWLER S.W. & OREGIONI B., 1976. – Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 26-29.

FUGE R. & JAMES K.H., 1974. – Trace metal concentration in fucus from the Bristol Channel. *Mar. Pollut. Bull.*, **5**, 9-12.

GOLDBERG E.D., 1975. — The mussel watch. A first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, **6**, 111.

GRIEG R. A., & WENZLOFF D.R., 1977. — Trace metals finfish from the New York Bight and Long Island Sound. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 198-200.

MARCHAND M., VAS D. & DUURSMA E.K., 1976. — Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 65-69.

MAJORI L. & PETRONIO F., 1973. — Marine pollution by metals and their accumulation by biological indicators (accumulation factor). *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, **32**, 55-90.

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B. & CAMPELLO C., 1976 a. — Pollution par métaux dans la Mer Adriatique du Nord. Note I : Etude sur les sédiments superficiels du Golfe de Trieste. *IIIes Journées Etud. Pollutions, Split* C.I.E.S.M., 99-101:

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B. & CAMPELLO C., 1976 b. — Pollution par les métaux dans la Mer Adriatique du Nord, Note II : Etude sur la distribution de quelques éléments traces dans *Mytilus galloprovincialis* LmK du Golfe de Trieste. *IIIes Journées Etud. Pollutions, Split,* C.I.E.S.M., 103-105.

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B. & DARIS F., 1978. — Study of seasonal variations of some trace elements in the tissues of *Mytilus galloprovincialis* taken in the Gulf of Trieste. *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, **49**, 37-40.

MAJORI L., NEDOCLAN G., MODONUTTI G.B., & CAMPELLO C., 1976 *c.* — Pollution par métaux dans la Mer Adriatique du Nord. Note III : Le phénomène d'accumulation des métaux dans *Mytilus galloprovincialis* LmK et son application comme indicateur de pollution. *IIIes Journées Etud. Pollutions, Split,* C.I.E.S.M., 107-108.

PAPADOPOULOU C. & KANIAS G.D., 1977. — Tunicate Species as marine pollution indicators. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 229-231.

PESCH G., REYNOLDS B., & ROGERSON P., 1977. — Trace Metals in scallops from within and around two ocean disposal sites. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 224-228.

RISEBROUGH R.W., DE LAPPE B.W. & SCHMIDT T.T., 1976. — Bioaccumulation factors of chlorinated hydrocarbons between mussels and seawater. *Mar Pollut. Bull.*, **7**, 12, 225-228.

SEELIGER U. & EDWARDS D., 1977. — Correlation coefficients and concentration factors of Copper and Lead in seawater and benthic algae. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 16-19.

TALBOT V.W., MAGEE R.J., & HUSSAIN M., 1976 *(a).* — Cadmium in Port Phillips Bay mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 84-86.

TALBOT V., MAGEE R.J. & HUSSAIN M., 1976 *(b)*. — Lead in Port Phillips Bay mussels. *Mar. Pollut. Bull.* **7**, 234-237.

WATLING H.R., & WATLING R.J., 1976 *(a)*. — Trace metals in *Choromytilus meridionalis*. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 91-94.

WATLING H.R., & WATLING R.J., 1976 *(b)*. – Trace metals in oysters from Knysna estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 45-48.

YOUNG D.R., HEESEN T.C., & Mc DERMOTT D.J., 1976. — An offshore biomonitoring system for chlorinated hydrocarbons. *Mar. Pollut. Bull.*, **7**, 156-159.

ZAFIPOPOULOS D., & GRIMANIS A.P., 1977. — Trace elements in *Acartia clausi* from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. *Mar. Pollut. Bull.*, **8**, 79-81.

Microanalyse locale des systèmes biominéralisés : intérêt pour l'étude des variations dans le temps des concentrations chimiques du milieu marin.

par

R. LEFEVRE et P. GALLE

*Centre de microanalyse de Créteil (France)**

Les êtres vivants ont besoin pour l'édification et le fonctionnement de leur organisme de puiser dans le milieu ambiant des matériaux minéraux et organiques. Il en résulte au sein de ces organismes une concentration en certains éléments chimiques bien supérieure à celle du milieu ambiant, tant en ce qui concerne les tissus purement organiques (parties molles des animaux et des plantes) que les tissus minéralisés (tissus durs, squelettes, coquilles). Si beaucoup de travaux ont été consacrés aux concentrations des éléments majeurs et mineurs dans ces tissus mous, par contre, peu ont intéressé les tissus durs (en dehors cependant de la dent et de l'os humains pour des raisons médicales). Cette disparité des travaux d'analyse chimique globale portant sur tissus mous et tissus durs est encore plus flagrante quand il s'agit de travaux de microanalyse localisée. Pourtant, les biominéralisations sont probablement un matériau de choix pour l'application de ces méthodes aux problèmes de la pollution marine. En effet, les systèmes biominéralisés constituent des édifices stables tout au long de la vie de l'individu, qui conserveront en mémoire des événements qu'ils ont enregistrés par exemple au niveau de leurs stries d'accroissement. Comme il est généralement facile de distinguer parties anciennes et parties récentes par de simples repères morphologiques, il est envisageable de lire une *histoire chimique de l'individu* au niveau de ses biominéralisations.

Cet aspect historique peut de plus s'envisager non pas au niveau de l'individu mais à celui de l'*histoire chimique de l'espèce étendue sur des périodes séculaires, voire géologiques* car, après la mort de l'individu, seules subsistent dans leur intégrité morphologique ses parties minéralisées qui viennent participer à la sédimentation marine. Si l'on est capable de récolter de tels spécimens datant de périodes antérieures à l'ère industrielle, il devient possible d'interpréter leur chimie et d'apprécier, par comparaison avec les individus actuels, la contribution de la pollution moderne.

I. - Les méthodes de microanalyse locale applicables aux biominéralisations.

1. - Méthodes utilisées

Deux méthodes sont principalement utilisées : la microanalyse par sonde électronique et l'analyse par émission ionique secondaire.

La microanalyse par sonde électronique (1) permet d'étudier en pratique avec une bonne sensibilité tous les éléments de la classification périodique dont le numéro atomique est supérieur à 10. La dimension

* Laboratoire travaillant avec l'aide du C.N.R.S. et de l'I.S.E.R.M., Faculté de Médecine, 6, rue du Général Sarrail, 94000 - Créteil (France)

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 605-610, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

des volumes étudiés est de l'ordre du micron cube sur les coupes épaisses de tissus et du centième de micron cube sur les coupes ultra-fines ; suivant les cas un microscope optique ou un microscope électronique permettent de localiser avec précision la région analysée au sein des tissus. Les concentrations minima détectables sont de l'ordre de 100 pp m.

L'analyse par émission ionique secondaire (2) a permis d'étendre ces applications à l'étude de tous les éléments existants, y compris les plus légers et de séparer entre eux les différents isotopes d'un même élément ; de plus, pour un très grand nombre d'éléments, la sensibilité de la méthode permet l'étude des éléments présents à l'état de trace (de l'ordre du pp m) ; enfin les images de distribution d'un élément donné au sein des tissus peuvent être obtenues ici avec une meilleure résolution.

2. — Problèmes spécifiques aux biominéralisations

Les biominéralisations, tissus durs mais friables, se prêtent mal aux techniques classiques de microtomie : quant on parvient à les couper, non sans risque pour les instruments, ils se délitent dans les bains à la surface desquels on recueille les coupes. Si certains chercheurs ont réussi de telles préparations sur des biominéralisations la méthode est loin d'être généralisée. Aussi est-il actuellement encore nécessaire dans la plupart des cas de pratiquer les microanalyses de tissus durs sur échantillons massifs, soigneusement polis à la poudre diamantée. Dans ces conditions, la résolution latérale obtenue à la sonde électronique est très inférieure à celle du microanalyseur ionique.

Une autre difficulté apparaît quand on étudie les biominéralisations : leur caractère isolant. Cela oblige à métalliser leur surface polie avant leur analyse : avec un film continu (Au, C....) pour la microanalyse électronique, une grille (Al) pour la microanalyse ionique.

II. - Microanalyse ionique de quelques biominéralisations

Quelques exemples de microanalyses réalisées sur des biominéralisations marines actuelles ou anciennes, carbonatées ou silicieuses sont ici présentés.

1. - *Un Foraminifère benthique littoral et actuel :* Ammonia beccarii (L) *(Pl. 1) (3).*

La croissance de cet organisme se fait par adjonction de loges successives de plus en plus grandes. Ces loges ont une paroi double formée par l'accolement d'une muraille interne qui tapisse tout l'intérieur de la loge formée, et d'une muraille externe qui vient en plus recouvrir toutes les loges précédemment formées. Il en résulte que la paroi des loges va croissant en épaisseur des plus récentes aux plus anciennes. Des variations de teneur en Na, Mg et Sr sont ainsi mises en évidence tout au long de la vie de l'individu et peuvent être facilement datées par comptage des loges.

Le minéral sécrété par le Foraminifère pour élaborer son test est un carbonate de calcium. Les diagrammes de diffraction des rayson X obtenus à partir de broyats de tests entiers révèlent à côté des raies de la calcite (rhomboédrique), la présence d'aragonite (orthorhombique). On sait que le réseau cristallin de l'aragonite est plus tolérant que celui de la calcite vis-à-vis des ions Sr^{2+}, alors que cette dernière est plus tolérante pour les ions Mg^{2+}. Une méthode de diffraction locale, la *microdiffraction électronique* permettrait de son côté de localiser et de caractériser les phases minérales présentes dans le test du Foraminifère et ainsi de mettre en relation directe les variations chimiques et les variations minéralogiques. Cette *microdiffraction* électronique devant se réaliser par *transmission* des électrons, il devient nécessaire de la réaliser non plus sur des coupes épaisses ou des échantillons massifs mais sur des coupes ultra-fines. Nous avons évoqué ci-dessus les problèmes que ces préparations soulèvent.

2. — Une Algue solénopore fossile (Pl. 1) (4).

Dans cette espèce triasique à rapprocher des Rhodophycées actuelles, on voit se développer à partir d'une membrane cellulaire magnésienne, un remplissage où alternent Sr, Mg et Na, remplissage qui a probablement débuté du vivant de la plante et qui s'est poursuivi après sa mort. La distinction est donc difficile à faire entre ce qui revient à la chimie du milieu de vie et à celle du milieu d'évolution géologique.

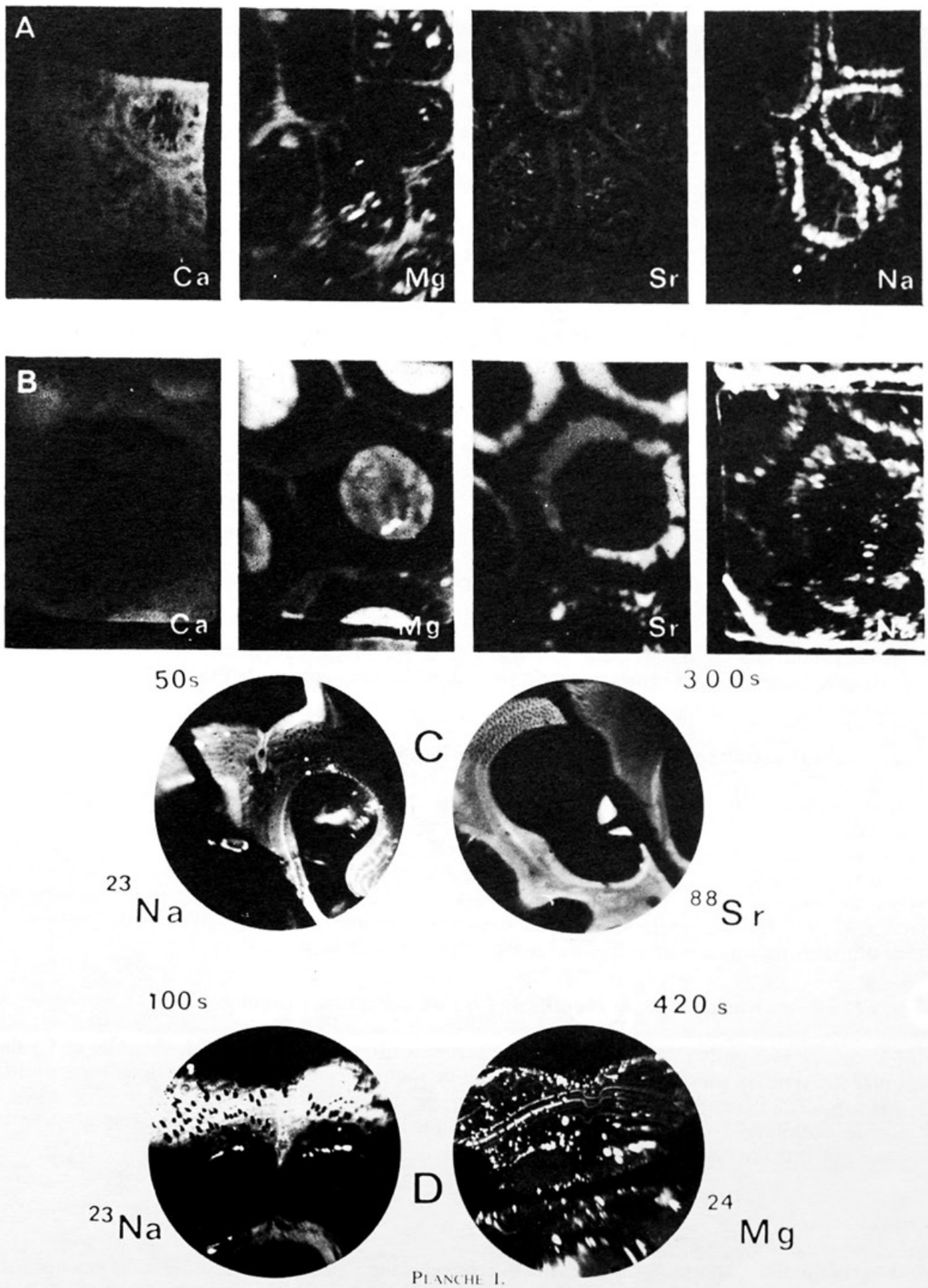


PLANCHE I.

A et B. — Microanalyse ionique d'une *Algue solénopore triasique* (Nappes d'Antalya, Turquie). Extrait de (4) - Temps de pose respectifs : A. Ca : 0,1 s; Mg : 100 s; Sr : 20 s; Na : 20 s; B. Ca : 0,2 s; Mg : 100 s; Sr : 100 s; Na : 20 s. Bombardement primaire O_2^+ - Ions secondaires positifs - Champ imagé : 150 µm.

C et D. – Microanalyse ionique d'un Foraminifère actuel *Ammonia beccarii* (L.). Extrait de (3) - Champ imagé : 250 mµ.

On est toutefois aidé par des considérations de stabilité minéralogique : habituellement l'aragonite sécrétée par l'être vivant est instable à sa mort et se transforme en calcite avec impulsion de certains ions tel le Sr^{2+}.

Cet exemple montre bien tout l'intérêt que présentent les méthodes de microanalyse localisée pour la comparaison des conditions de vie actuelles et passées de façon à mettre en évidence une contribution de la pollution industrielle à l'incorporation d'ions dans les biominéralisations. Une telle comparaison n'est possible que si l'on exclue toute migration ou accumulation post-morteur dans les tests. Cette intégrité des biominéralisations anciennes ne sera démontrée que par la connaissance des processus d'évolution diagénétique des biominéralisations entraînées dans les sédiments marins, et aussi par la connaissance précise des phases minérales (aragonite et calcite dans le cas présent) qui alternent dans les squelettes tant animaux que végétaux, car on sait bien que les divers réseaux cristallins n'ont pas la même tolérance.

3 . — Une biominéralisation siliceuse : Radiolaires de nodules sous marins (Pl. 2) (5).

Les Radiolaires possèdent un squelette siliceux qui contribue à la formation de sédiments océaniques (Radiolarites, argiles rouges) largement répandus dans les grands fonds sous la « surface de compensation des carbonates » qui limite vers la profondeur la possibilité d'existence des carbonates à l'état solide. L'exemple présenté montre la possibilité de substitution de la silice originelle des squelettes par des ions métalliques que l'on peut mettre en relation soit avec des venues volcaniques sous-marines, soit avec une concentration à partir des éléments dissous normalement dans l'eau de mer. Cet exemple fossile montre toute la prudence nécessaire à l'interprétation de concentrations métalliques actuelles.

III. - Biominéralisation et pollution : quelques exemples d'application possible des méthodes d'analyse locale

Nous prendrons volontairement seulement deux exemples dans la littérature pour montrer tout l'intérêt des méthodes de microanalyse locale appliquées aux problèmes de pollution dans le cas des biominéralisations.

1. - L'enrichissement en Pb des coquilles de Mytilus edulis *(6)*

Dans le but de localiser l'accumulation *in vitro* du Pb dans la coquille selon ses concentrations dans l'eau de mer. U. STURESSON sépare macroscopiquement périostracum, carbonate contenant de la matrice organique et carbonate pur. Une série d'analyses chimiques globales de ces diverses fractions montre qu'il se produit une différenciation nette entre les différentes parties de la coquille qui accumulent le Pb dans des proportions variables. La microanalyse permettrait d'affiner l'échantillonnage et aussi de séparer les parties anciennes inertes, sur lesquelles se produit une absorption passive, des parties récentes résultant d'une sécrétion dans un milieu surchargé expérimentalement en Pb.

2. - Les métaux traces dans la coquille de l'Huitre Crassostrea virginiea

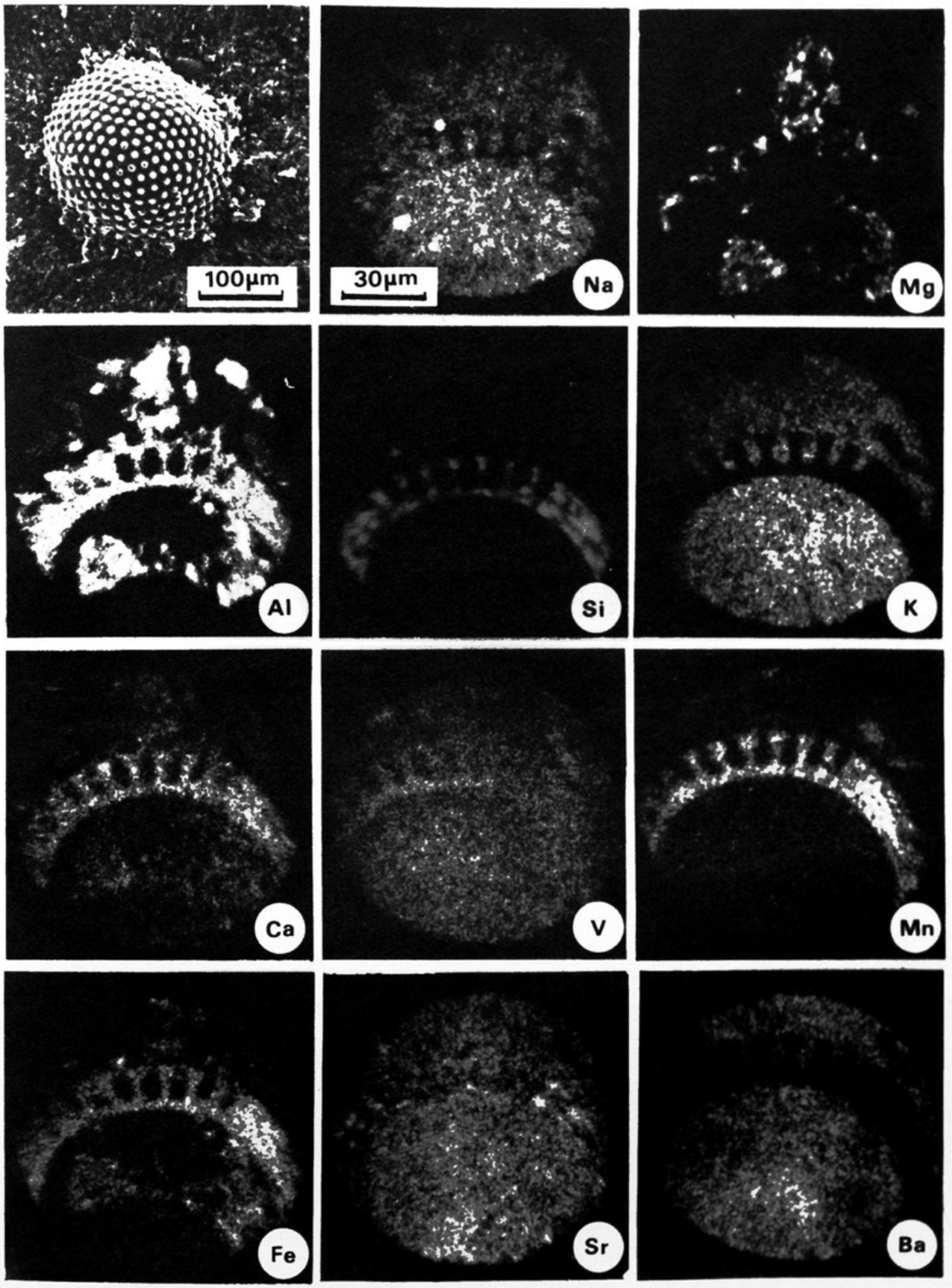
La mesure par absorption atomique des concentrations en Pb, Hg, Cd, Zn, Ca, et Cr dans les tests montre des teneurs supérieures à celles de l'eau de mer. Cependant, des déviations importantes sont notées par rapport aux résultats moyens des analyses, déviations attribuées à des hétérogénéités de répartition dans les coquilles. Il est évident sur cet exemple que la microanalyse locale pourrait apporter une réponse à cette incertitude.

Conclusion

Les méthodes d'analyse locale devraient trouver dans l'étude de l'accumulation des produits polluants au sein des biominéralisations un domaine d'application de choix. Les possibilités d'analyse quantitative de la sonde électronique combinées à la grande qualité des images fournies par l'analyseur ionique montrent bien que ces techniques sont complémentaires. De plus, l'introduction dans les élevages expérimentaux, puis la localisation par analyse ionique d'isotopes stables d'éléments majeurs (^{44} Ca, ^{25} Mg,

PLANCHE 2.

Microanalyse ionique de *Radiolaires* fossiles. (Nappes d'Antalya, Turquie). Bombardement primaire 0_2^+ - Ions secondaires positifs - Champ imagé : 250 µm.



etc...) permet d'imprimer dans les squelettes un repère datant l'introduction d'un élément pollueur. Les techniques d'érosion ionique appliquées aux biominéralisations (8) (9) devraient de leur côté permettre d'accéder facilement aux coupes ultra-fines dans ces matériaux durs et friables de façon à augmenter la résolution latérale des analyses par sonde électronique mais aussi de leur appliquer les méthodes de micro-diffraction électronique. Elles permettraient aussi à la microscopie électronique par transmission d'accéder à la matière organique intracristalline (membranes, inclusion de cytoplasme piégées dans les cristaux...), et d'appprécier son rôle dans l'accumulation observée dans les biominéralisations.

Bibliographie

[1] CASTAING R. (1951). — *Thèse,* ONERA, Ed., Paris.

[2] SLODZIAN G. (1964). — *Ann. de Physique,* **9,** 591.

[3] LEFEVRE R. & VENEC-PEYRE M.T. (1977). — *C.R. Ac. Sci.* Paris, **285,** D, 23.

[4] CUIF J.P. & LEFEVRE R. (1974). - *C.R. Ac. Sci.* Paris, **278,** D, 2263.

[5] LEFEVRE R., MARCOUX J. & CUIF J.P. (1978). – *Societ. Microsc. Spectros. Electr.* Vol. **3.,** n° 5.

[6] STURESSON U. (1976). — *Ambio.,* Vol. **5,** n° 5-6, 253.

[7] FERREL R.E., CARUILLE T.E. & MARTINEZ J.D. (1973). – *Environmental Letters,* **4,** (4) 311.

[8] TOWE K.M. & THOMPSON G.R. (1972). – *Calcif. Tissue Res.* **10,** 38.

[9] KEREBEL B., DACULSI G. & KEREBEL L.M. (1978). — *C.R. Ac. Sci. Paris,* **286,** D, 1903.

Investigation on Some Physico-Chemical Aspects of Distribution of Pollutants at the Sea Water/Air and the Sea Water/Sediment Interface

by

V. PRAVDIC, M. JURACIC, and Dj. DRAGCEVIC

Center for Marine Research, "Rudjer Boskovic" Institute, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Introduction

The present paper is a part of the investigation of the state of pollution of Rijeka Bay, but is mainly concerned with the research efforts within and beyond the mandatory exercise called for in the framework of MED I. The mandatory part including most of the results will be given elsewhere (AHEL and PICER, 1978).

In the research effort two major areas were covered : one, dealing with the sea water/air interface, using surface sampling techniques and measuring the surface tension of these samples. The second part of the investigations deals with the sea water/sediment interface in the same region.

Sediment samples were analysed on their surface properties considering them as the probable, ultimate depository for major pollutants. The energetics of adsorption of petroleum hydrocarbons on these interfaces will be reported here.

Results

1. An overview of monitoring results within the work of MED I.

Recently, data for the MED I monitoring programme for the period between June I, 1977 and April 12, 1978 for the Bay of Rijeka were released. Fig. 1. identifies the area and the location of sampling stations.

The inspection of the Log-forms of the MED I project, containing data for a typical cruise in September 1977, indicate that the dissolved hydrocarbons are of low concentration. Only 5 measurements out of 40 have shown any hydrocarbons in excess of 1 μ g/1, and 11 are 0.1 μ g/1 or less.

Measurements of tar on beaches, on the selected site, represented by the Jelenscica Bay (see Fig. 1.) shows only one incidence of tar diving onshore winds, and that was of 8.6 g/m.

While there are more data to be released shortly and contained and discussed within another paper (AHEL and PICER, 1978) the region, at present, can be considered as relatively clean.

Oil slicks have been observed in the period, although the incidence of observation was erratic. In a period of 76 days large oil slicks have been observed only twice. Once again, it seems that the area is not subject to large operational oil spills, but that the occasional appearance of slicks can be traced to minor accidents, deliberate minor disposals from shore, and some storm run-off from urban and industrial facilities.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 611-615, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Data are slowly emerging but they are still unsufficient in number to draw major conclusions.

Therefore, major attention within the complex frame of the environmental study of Rijeka Bay by the present authors, has been of the research type and will be described in the following subsections in more detail.

2. Research on the properties of films at the sea water - air interface in Rijeka Bay

Experiments were performed on samples collected from several stations (cf. Fig. 1) both from subsurface and from the surface by the screen method (GARRETT, 1965).

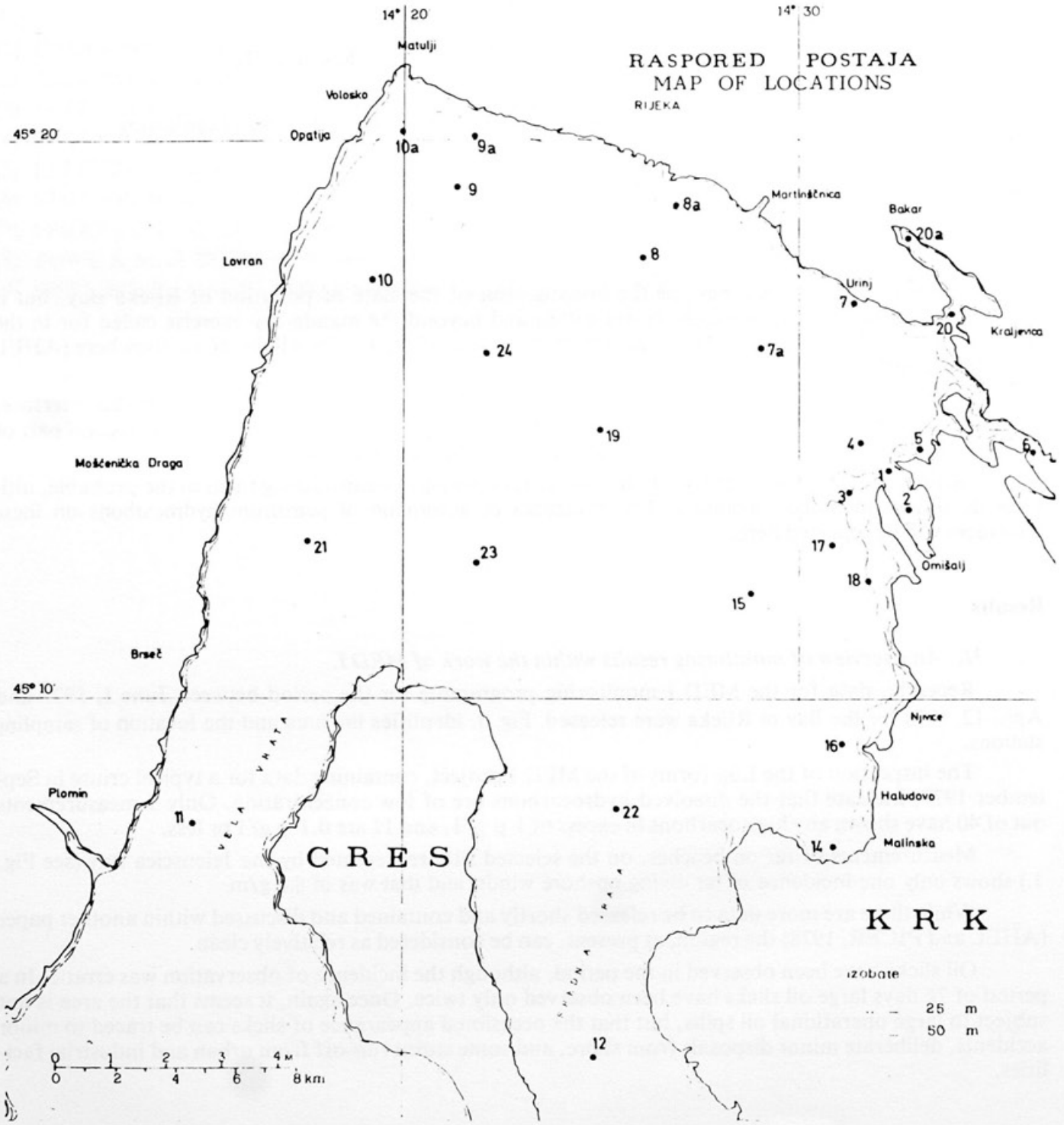


Fig. 1. – Location of sampling stations in Rijeka Bay. Note the location of the Jelenscica Bay on the western shore, a location used in tar-on-beach sampling.

The collected samples, mostly one litre in volume, were contained in a glass bottle and analysed by the methods of polarography (COSOVIC *et al.*, 1977) and by spectrophotometry (KOZARAC *et al.*, 1975) in the presence of surfactants. It should be noted, that the analysis comprised soluble surfactants and dissolved petroleum hydrocarbons, largely indiscriminate.

The method used here was described earlier (PRAVDIĆ & VUKOVIĆ, 1976 ; DRAGCEVIĆ, VUKOVIĆ, CUKMAN & PRAVDIĆ, 1978). It is the dynamic surface tension method using a Wilhelmy plate sensor in a Langmuir trough. The surface was swept at predetermined variable speeds and the response function of surface tension vs. surface area recorded.

The most important findings are the following :

2.1. There is a time-dependent diffusion of surface-active material towards the surface, with a characteristic time of 2 hours. Therefore in a mixed natural system there is little probability that the surface-active material will be accumulated only at the surface. However, there is also contradictory evidence.

2.2. The surface films observed in samples collected at the Rijeka Bay stations are, in their dynamics, undistinguishable from open sea slicks reported elsewhere (JARVIS, *et al.*, 1967). They are always of the '' expanded film '' type, represented by oleic acid. This type of surface film also shows that there are always mixtures present, and that, except for very heavy oil spills, the films will be soft, streading quite fastly to form continuous layers. The actual sea water/atmosphere surface might not be subject to continous films impairing gas transfer (LISS & MARTINELLI, 1977).

The rising air bubbles on the contrary would certainly be covered by an envelope if the concentration of surfactants and/or dissolved petroleum hydrocarbons were sufficiently large. Just what this '' sufficiently large '' concentration is, would be difficult to define. The following finding might serve for this purpose.

2.3. A sample taken from location (No. 6) at three different depths has been analysed. Fig. 2. shows the results. The water sample from 5 m depth shows surface pressure of only 0.04 mN/m, an insignificant influence. The middle curve, depicting a sample from 0.5 m depth shows a surface pressure of

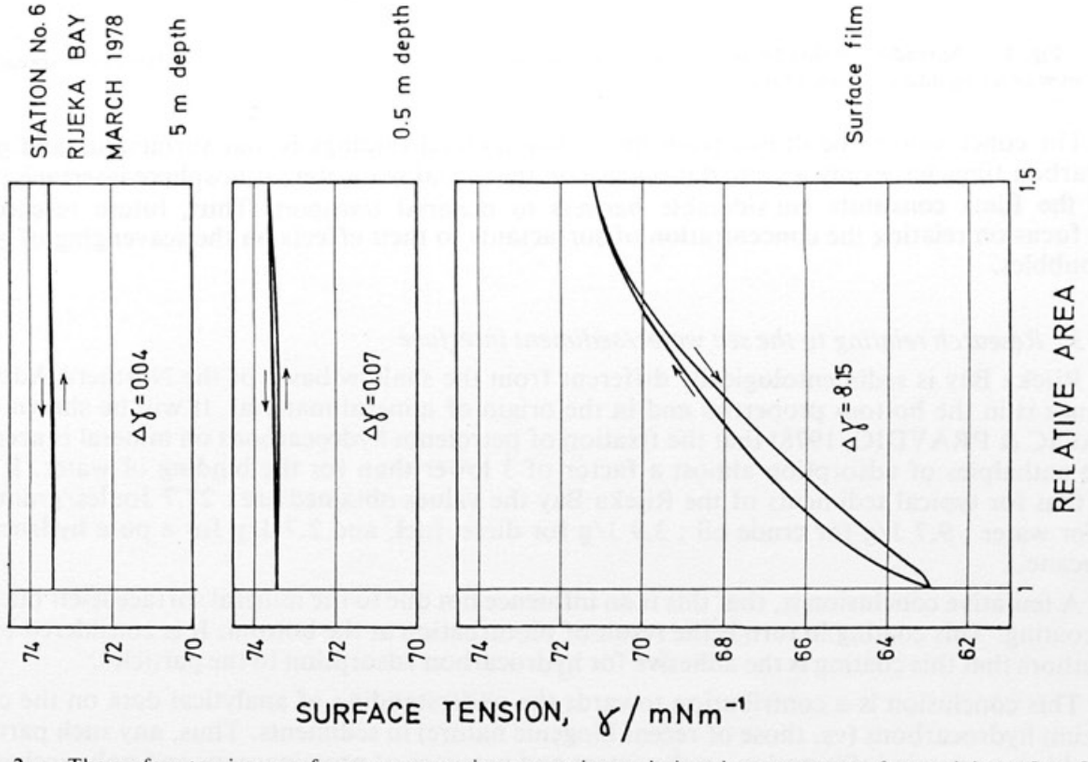


Fig. 2. — The surface tension - surface area curves in an experiment designed to measure surface activity at 5 m, 0.5 m depths and at the very surface for station No. 6.

0.07 mN/m, and the screen sample a surface pressure of 8.15 mN/m, and a type of response between a compressed and a soluble film. Analysis by polarography as reported gave the concentration of surfactants at 0.5 and 5 m at values quite similar : 0.4 ± 0.03 mg/l Triton-X-100 equivalent.

Thus, the analytical methods designed for the measurement of surfactants should definitely be based on surface screen sampling.

2.4. Another result is the measurement of the rate of spreading of oil films but with the indication of the time for an ordered film formation. Fig. 3 shows the potential surface measurement. The formation of a continuous film on a quiescent surface is of the order of 1 cm/100 sec, indicating a very slow process, although the initial disordered spreading is very fast.

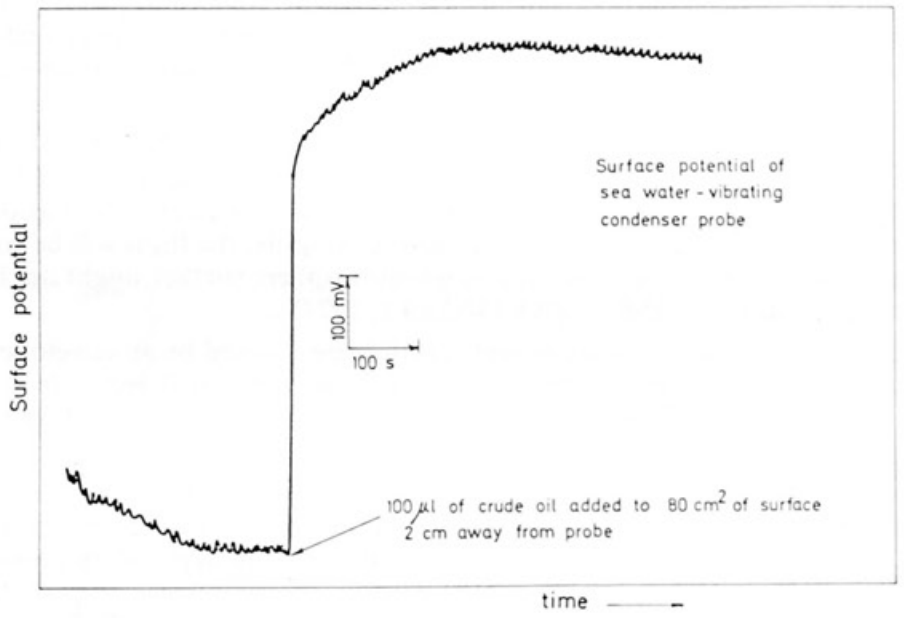


Fig. 3. — Spreading of thin films of crude oil measured by a surface potential probe. Note fast initial spreading and then slow ordering into a coherent film.

The conclusion to be drawn from these experimental findings is that surfactants and petroleum hydrocarbon films have only a limited influence on the actual sea-water/atmosphere interface ; the kinetics of the films constitute considerable barriers to material transport. Thus, future research efforts should focus on relating the concentration of surfactants to their effects on the scavenging of pollutants by air bubbles.

3. Research relating to the sea water/sediment interface

Rijeka Bay is sedimentologically different from the shallow basin of the Northern Adriatic. The difference is in the bottom properties and in the origin of mineral material. It will be shown elsewhere (JURACIC & PRAVDIC, 1978) that the fixation of petroleum hydrocarbons on mineral is accompanied by free enthalpies of adsorption almost a factor of 3 lower than for the binding of water. It has been found that for typical sediments of the Rijeka Bay the values obtained are : 27.7 Joules/gram dry sediment for water ; 9.7 J/g for crude oil ; 3.9 J/g for diesel fuel, and 2.7 J/g for a pure hydrocarbon, n-hexadecane.

A tentative conclusion is, that this is an influence not due to the mineral surface itself but to the organic coating. This coating in turn is the result of bioturbation at the bottom. It is considered by the present authors that this coating is the adhesive for hydrocarbon adsorption to the particles.

This conclusion is a contribution towards the understanding of analytical data on the content of petroleum hydrocarbons (vs. those of recent biogenic nature) in sediments. Thus, any such partial analysis should also contain information on the extent and presence of proteinaceous and polysaccharide organic material on sediment.

References

AHEL (M.) & PICER (M.), 1978. — Monitoring of Dissolved and Dispersed Petroleum Hydrocarbons in the Rijeka Bay. *This Meeting.*

ĆOSOVIĆ (B.), ZUTIĆ (V.), & KOZARAC (Z.), 1977. — Surface Active Substances in the Sea Surface Microlayer by Electrochemical Methods, *Croat. Chem. Acta* **50,** 229.

DRAGCEVIC (D.), VUKOVIĆ (M.). CUKMAN (D.) & PRAVDIĆ (V.), 1978. — Propertis of the Sea Water/Air Interface, submitted for publ. *Limnol. Oceanog.*

GARRETT (W.D.), 1965. – Collection of Slick-forming Material from the Sea Surface, *Limnol. Oceanog.* **10,** 602.

JARVIS (N.L.), GARRETT (W.D.), SCHEIMAN (M.A.) & TIMMONS (C.O.), 1967. Surface Chemical Characterization of Surface Active Material in Sea Water, *Limnol. Oceanog.* **12,** 88.

JURACIC (M.) & PRAVDIĆ (V.), 1978. — The Characterization of Sea Sediments in Marine Pollution Research. *This Meeting.*

KOZARAC (Z.), ĆOSOVIĆ (B.), & BRANICA (M.), 1975. – Spectrofotometric Determination of Anionic Surfactants in Sea Water, *Mar. Sci. Communications* **1,** 147.

PRAVDIĆ (V.) & VUKOVIĆ (M.), 1976. – The Dynamic Surface Tension of Sea Water as a Measure of Pollution. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.,* **23,** 39.

Méthode d'analyse quantitative par voie automatique des tensio-actifs anioniques en eau de mer

par

Roland PUCCI et Raymond VAISSIÈRE

Centre Scientifique de Monaco, Monte-Carlo (Principauté de Monaco)

Abstract

This paper deals with an adaptation to Technicon Analyzer II of SODERGREN automatic method (1966) for quantitative analysis of anionic surfactants in sea water, using a chloroformic extraction of a water insoluble complex of methylene blue and sulfonate ion (JONES, 1946).

The analytical circuit, as short as possible, is described in details as well as reagents.

Comparisons with atomic absorption spectrophotometry techniques show that this method is quite reliable for routine analysis of numerous sea water samples (especially from 10 micrograms to 50 micrograms by liter).

Attention has been paid to interferences due to organics and inorganics compounds.

Résumé

La méthode proposée est l'adaptation à l'autoAnalyzer Technicon II des premiers travaux de JONES (extraction chloroformique d'un complexe bleu de méthylène-tensioactif anionique insoluble dans l'eau, 1946) et de la première version automatisée de SODERGREN (1966).

Le circuit analytique est ici rendu le plus court possible. Après la description détaillée du système (appareillage et réactifs) une comparaison est établie avec une méthode manuelle fondée sur la mesure en absorption atomique d'un complexe tensioactif-sel cuivrique soluble dans la méthyl-iso-butyl-cétone.

Une attention particulière est portée aux interférences possibles.

*
* *

Le dosage des tensioactifs anioniques est fondé sur l'extraction chloroformique d'un complexe bleu de méthylène-tensioactif anionique insoluble dans l'eau.

La méthode, présentée dans cette note, est la version automatisée de la mesure originale de JONES (1) (1946) dont les résultats ne pouvaient s'appliquer qu'à des mesures en eau distillée. LONGWELL & MANIECE (2) (1955) puis ABBOTT (3) (1962) affinèrent et développèrent la technique.

Il est, ici, tenu tout particulièrement compte de la procédure manuelle utilisée par BRANICA (4) (1974) pour les mesures en eau de mer, de la première version automatisée de SODERGREN (5) (1966) et des travaux expérimentaux de BONNAFE (6) (1975).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 617-621, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

I - Principe du système et réactifs utilisés

1. ***Principe :*** l'échantillon est mélangé au bleu de méthylène en solution boratée à pH 9,2 pour éliminer l'interférence de composés organiques, en particulier des protéines en-dessous de leur point isoélectrique.

La phase chloroformique isolée est lavée dans une solution acide de bleu de méthylène afin de supprimer les interférences dues aux sels minéraux.

Après une deuxième séparation de phases l'extraction chloroformique circule dans la cuve du colorimètre.

Entre chaque échantillon le circuit est lavé par de l'eau de mer ayant été prélevée au large et en profondeur.

2. ***Réactifs et standards***

Chloroforme : pour spectroscopie MERCK-UVASOL (Art. 2447) ;

Solution tampon Borax : dissoudre dans l'eau distillée 3,81 g de tétraborate de sodium cristallisé pour analyse MERCK (Art. 6308). Compléter le volume de la solution à 1 litre avec de l'eau distillée. Le pH de l'eau distillée est compris entre 6,5 et 7,5 . Eviter d'exposer le borate à l'air , la solution étant décomposée par le CO_2 ;

Solution mère de bleu de méthylène : peser 125 mg de bleu de méthylène MERCK (Art. 6045) et les dissoudre dans 500 ml d'eau distillée (pH entre 6,5 et 7,5). Homogénéiser plusieurs heures sur agitateur magnétique ;

Bleu de méthylène neutre : utiliser 25 ml de la solution mère de bleu de méthylène. Compléter à 250 ml avec la solution tampon Borax. Après homogénéisation introduire les 250 ml dans une ampoule à décanter. Laver 3 fois avec 25 ml de chloroforme pour analyse. Eliminer les extractions de violet de méthylène obtenues. Introduire dans l'ampoule à décanter 25 ml d'éther de pétrole pour analyse afin de retirer toute trace de chloroforme ;

Bleu de méthylène acide : utiliser 25 ml de la solution mère de bleu de méthylène. Ajouter 20 ml de la solution de Borax. Compléter à 250 ml avec de l'eau distillée. Agiter pour homogénéiser. Les procédures de lavage et de filtration sont analogues à celles décrites pour la préparation du bleu neutre. Après lavage par l'éther de pétrole ajouter 1,56 ml d'acide sulfurique concentré p.a. La préparation des bleus neutre et acide doit être conduite avec un soin particulier. L'homogénéisation doit durer au moins 1 heure sur agitateur magnétique. Eviter les émulsions lors des lavages avec le chloroforme ;

Solution mère de standard : le standard utilisé est l'acide dodécane sulfonique - 1- sel de sodium (lauryl sulfate de sodium) de formule $CH_3(CH_2)_{11}$ - O - SO_3Na fourni par MERCK (Art. 12146). Il s'agit d'un alkyl sulfate linéaire primaire qui se classe, compte tenu de la norme française homologuée NF T 73-050 d'avril 1969, sous l'indice 200.000.000.1. Peser 100 mg de ce standard. Les dissoudre dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution contiendra 100 microgrammes de lauryl sulfate pour 1 ml de solution. Les solutions filles de standard seront préparées par dilutions successives pour éviter les « effets de parois », dans de l'eau de mer identique à celle constituant la solution de lavage.

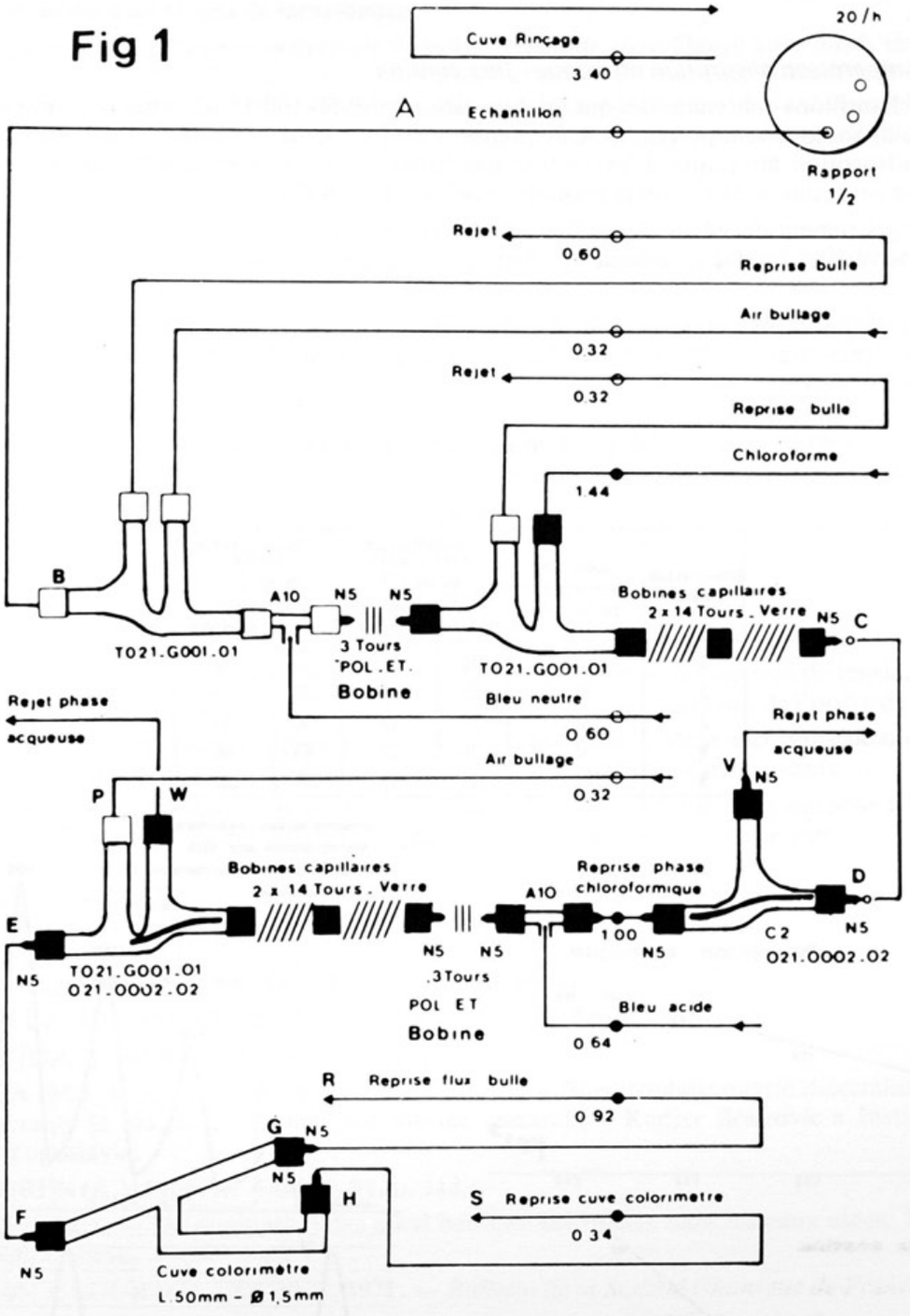
3. Remarque : les échantillons d'eau de mer ne sont pas filtrés afin d'éviter toute interférence pouvant être due à la matière chimique du filtre.

II - Montage et rythme de prélèvement

L'appareil est un Autoanalyzer II Technicon et le détail du montage est donné par la figure 1 et sa légende. Les tubes de pompe, particulièrement ceux en Acidflex, doivent être changés fréquemment. En ce qui concerne le rythme de prélèvement les résultats ont montré que la came 20.1/2 est la mieux adaptée permettant 2 minutes de rinçage pour 1 minute de prélèvement.

Le colorimètre, allumé une heure au moins avant la manipulation, fonctionne, dans le cas des plus faibles concentrations, entre les positions 7 et 8 du potentiomètre « standard calibration » et en position normal pour le « damp ».

Fig 1



LEGENDE DE LA FIGURE 1

- ▶ SENS DU FLUX
- ➡N5 "NIPPLE" DE RACCORDEMENT
- □ MANCHON EN CPV
- ■ MANCHON EN ACIDFLEX STANDARD
- ◦ MANCHON ACIDFLEX CONSTITUÉ PAR DU TUBE DE POMPE ACIDFLEX JAUNE/JAUNE
- ○ TUBE DE POMPE EN CPV. DÉBITS EN ML/MN SOUS LE SYMBOLE
- ● TUBE DE POMPE EN ACIDFLEX. DÉBITS EN ML/MN SOUS LE SYMBOLE

POL.ET POLY ETHYLENE

IL FAUT UTILISER DU TUBE DE LIAISON EN POLYÉTHYLÈNE POUR LES LIAISONS SUIVANTES : C-D, E-F, G-TUBE DE POMPE, H-TUBE DE POMPE, AU-DELÀ DE R, AU-DELÀ DE S.

IL FAUT UTILISER DU TUBE DE LIAISON EN ACIDFLEX STANDARD POUR LES LIAISONS SUIVANTES : X-TUBE DE POMPE, AU-DELÀ DE V, AU-DELÀ DE W.

LA LIAISON A-B EST LA PLUS COURTE POSSIBLE. L'ENSEMBLE COMPRIS ENTRE B ET C (ENSEMBLE QUI PEUT ÊTRE RENDU SOLIDAIRE) EST SITUÉ SUR LA POMPE OU LATÉRALEMENT À LA POMPE.

II - Résultats

1. Comparaison absorption atomique - flux continu

Des échantillons contenant des quantités croissantes (0-50-100-150-200 microgrammes par litre) de lauryl sulfate de sodium sont préparées. Une première droite (figure 2) traduit les résultats fournis par les mesures en adsorption atomique. L'extraction par MIBK d'un complexe tensioactif anionique - orthophenantroline cuivrique se fait selon la procédure de LE BIHAN (7).

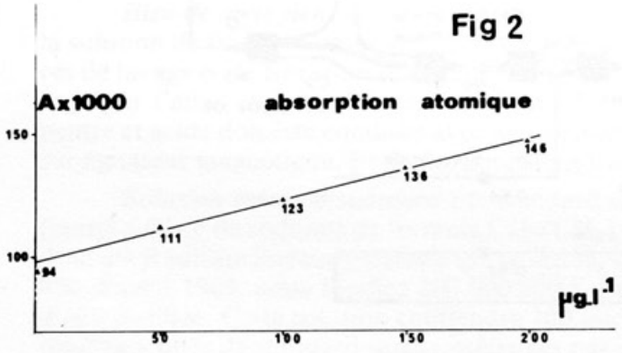
L'enregistrement des résultats en flux continu (figure 3) permet de tracer la droite correspondante (figure 4) et de vérifier ainsi que la loi de Lambert-Beer s'applique rigoureusement dans cette zone de mesure.

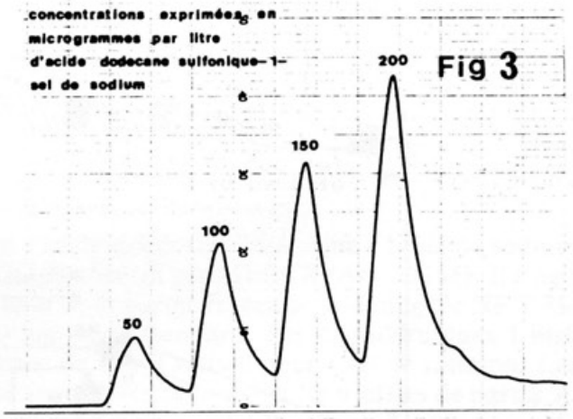
Dans les conditions indiquées, avec 2 minutes de lavage, des essais de contamination d'un échantillon de faible concentration ($10\mu.1^{-1}$) par l'échantillon précédent de concentration relativement élevée ($50\mu g.1^{-1}$) ont été négatifs (figure 5).

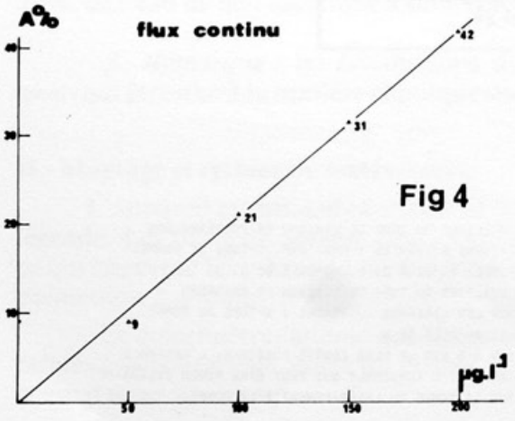
Au-delà de $50\mu g.1^{-1}$, quand le pic d'enregistrement présente une trainée, les échantillons suivants doivent être, par prudence, analysés de nouveau.

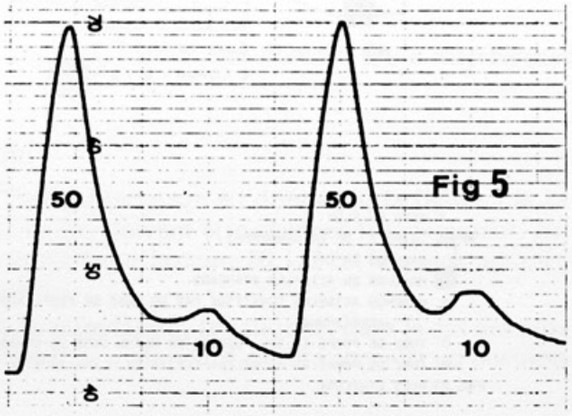
TABLEAU 1

ECHANTILLON NUMÉRO	AJOUT DE LAURYL-SULFATE EN µG.L-1	CONCENTRATION AVANT L'AJOUT EN µG.L-1		CONCENTRATION FINALE EN µG.L-1	
		FLUX CONTINU	ABSORPTION ATOMIQUE	FLUX CONTINU	ABSORPTION ATOMIQUE
1	0	< 10	< 10	< 10	< 10
2	10	< 10	< 10	10	10
3	20	< 10	10	30	35
4	50	10	10	65	60
5	100	< 10	< 10	120	110









2. Application à un réseau de surveillance

Cinq échantillons différents provenant de notre réseau de surveillance sont dosés simultanément en absorption atomique et en flux continu. Leurs concentrations en tensioactifs étant très faibles (inférieures ou égales à 10 microgrammes par litre) la technique des ajouts a été utilisée. Les résultats (tableau 1) montrent que la corrélation entre les deux méthodes peut être considérée comme acceptable pour les ajouts inférieurs à 100µg/l.

IV - Remarques sur les interférences possibles

Les travaux de DECKER (8) nous ont fait penser qu'une adsorption progressive du tensioactif par des molécules de type protidique pouvait se produire. Il s'agit là d'une interférence négative. Diverses molécules organiques (urine, sulfite et nitrate de sodium, etc.) interfèrent de manière positive (9). Il faut toutefois remarquer que ces molécules n'affectent le résultat de manière significative que par leur présence à des concentrations supérieures au milligramme par litre.

L'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), couramment utilisé pour la mesure des métaux lourds, interfère de manière positive ; c'est ainsi que certains échantillons d'eau de mer ne contenant pas de tensio-actifs mais ayant reçu un ajout de 100µg.l^{-1} d'ADPC ont présenté des pics d'enregistrement équivalent à 40µg.l^{-1} de lauryl sulfate.

Il ne nous a pas été possible cependant d'établir une relation linéaire entre la concentration d'ADPC et la réponse de l'appareil.

V - Conclusion

Cette méthode permet de mettre en évidence dans l'eau de mer des teneurs de tensioactifs anioniques au moins égales à 10µ.l^{-1} avec pour cette valeur un coefficient de variation de l'ordre de 30 %.

Lorsque des concentrations supérieures à 50µg.l^{-1} apparaissent, il est nécessaire de prendre de plus grandes précautions de rinçage afin d'éviter la contamination des échantillons suivants.

La longue expérience que nous avons maintenant de cette méthode nous autorise à la considérer comme fiable pour des analyses de routine en grande série d'échantillons d'eau de mer.

Bibliographie

[1] JONES (J.H.), 1945. — *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, **84**, p. 552.

[2] LONGWELL (J.) & MANIECE (W.D.), 1955.— *Analyst*, **80**, p. 167.

[3] ABBOTT (D.C.), 1962. — *Analyst.*, **87**, p. 286.

[4] BRANICA (M.), COSOVIC (B.) & KOZARAC (Z.). — Spectrophotometric determination of anionic surfactants in sea water. Center for marine research, « Rudjer Boskovic » Institute, Zagreb, Croatia, Yugoslavia.

[5] SODERGREN (A.), 1966. — *Analyst*, **91**, p. 113.

[6] BONNAFE (M.). — Détermination des alkyl benzène sulfonates dans les eaux usées. *Technicon International*, Genève.

[7] LE BIHAN & COURTOT-COUPEZ, 1971. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1**, p. 406.

[8] DECKER (R.V.) & LE FOSTER (J.F.), 1966. — *Biochemistry* (ACS), **5**, p. 1242.

[9] Conference on Automatic Chemical Analysis, New York, November 12th to 14th, 1959. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1960, **87**, pp. 609-951.

Contribution of sedimentology to the study of the state of health of the bottom along the Côte d'Azur (France)

by

F. FERNEX*, C. BAGLINIERE and C. SERRA

Laboratoire de Géodynamique sous-marime, Station Marine, Villefranche-sur-Mer.
**Lab. Ass. CNRS 197 « Environnements sédimentaires ».*

For many years, sedimentology has contributed greatly to the understanding of marine pollution problems. During the last three years our laboratory has participated in some studies on sea pollution and its evolution on the continental shelf along the Côte d'Azur (France). The region includes bays which are more or less protected by capes or little islands. The most important city, Nice, has been rapidly expanding for twenty years.

It was therefore necessary to organize our work according to the problems in hand, and according to the geographical and hydrological data at our disposal, and also to the financial imperatives and possibilities of the laboratory.

As a first step, we began with a general inventory in investigating the mercury linear distribution in the superficial sediments along the Côte d'Azur (RAPIN F., FERNEX F. *et al.*, 1978). A relatively important mercury content was found in the ports ; in particular in those of Cannes, Toulon, and Villefranche (more than 10 mg/kg of dried sediment).

As a second step, **a)** we also measured other parameters : Pb, Zn, Cu, Cd,... in the most interesting sectors ; **b)** by increasing the number of sampling stations, we could draw up a distribution map. That is what we did for Hg and Cd in the sediments of the Bay of Nice (VERNET J.P., RAPIN F. *et al.*, 1977). The distribution of mercury is a little different from that of other metals.

Before going into more detail about the geochemical research it would be useful to classify the parameters used in fonction of the information they supply.

A/ The measurements which help to define sediments basically for example granulometry, calcimetry, organic matter.

B/ The fundamental parameters of the contamination, for example Hg, pesticides. These are also used as tracers (sedimentary dynamics).

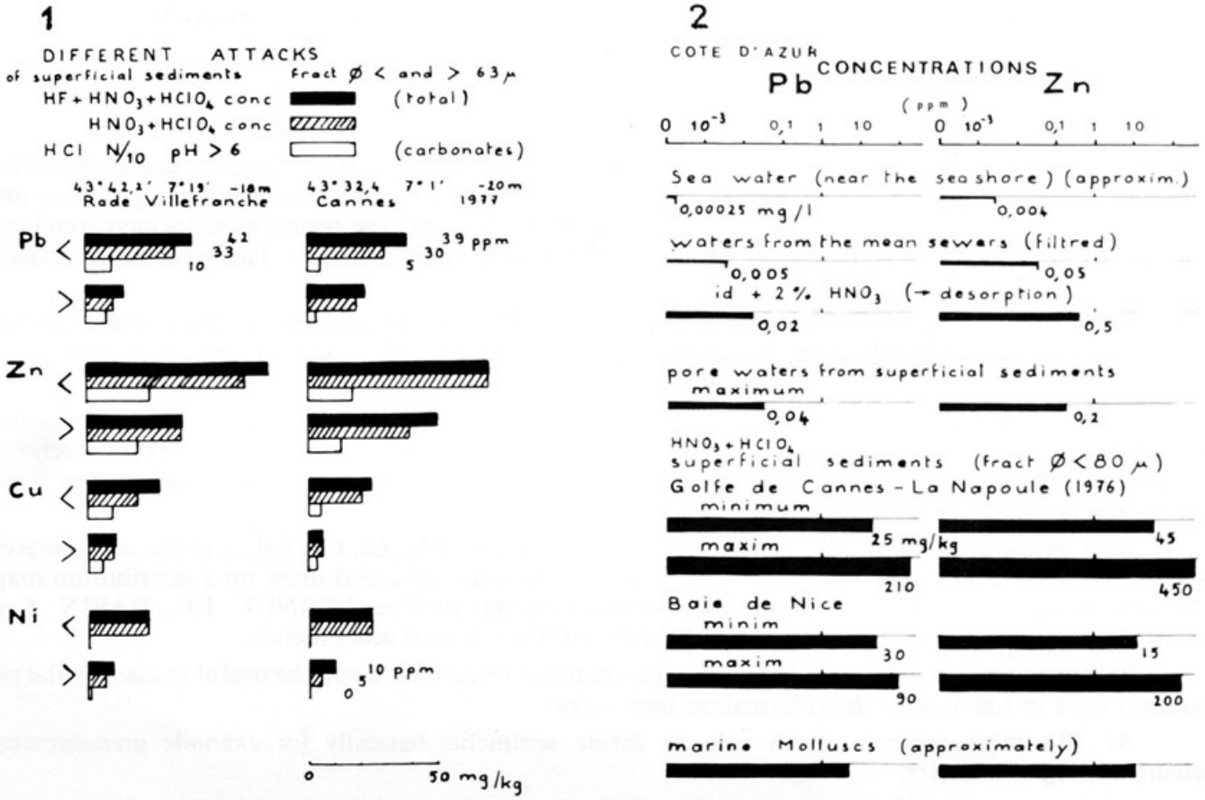
C/ The parameters which make it possible to define the state fo health of the mud-water interface ; namely those related to biological and microbiological activity : for example, sulphides and dissolved nutrients in the interstitial waters.

As a third step, **a)** it would be of interest to define the way in which pollutants are associated with sediments, which is generally substantialed by technical extractions (fig. 1). Like other geochemists (CHESTER & HUGUES...) we obtained different results for heavy metal counts by using different approaches : HF + HNO_3 + HC 10_4, concentrated HNO_3 + HC 10_4 diluted HCl (pH > 5). For example, we observed that there is no nickel in the carbonate fraction. We think that the greater part of this metal is of natural origin here. **b)** It seems necessary to repeat the measurements to see whether the concentrations vary with time. Our results show significant variations of concentrations for some metals in certain shallow sectors, in particular near Cannes and Villefranche. An annual cycle also seems to emerge, with a maximum in August-September (Pb, Cd). But to equivalent cycle for Ni was observed.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 623-628, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

However, it is not enough to know of the existence of these pollutants in sediments. We must also find ways of estimating the impact of the contamination on the marine environment.

We make one observation. We ascertained that superficial sediments contained approximately the same amount of heavy metal as the living organisms in the sector; while the concentrations in sea-water are much smaller. Such a case has been described by RENZONI *et al.* (1973) for Hgh. We observed the same pattern for Pb and Zn in the Côte d'Azur region (fig. 2). The ratio between the concentrations in the sea-water and in the sediments was higher than 100.000. In the interstitial waters and in the water near the bottom the contents were approximately 10 or 100 times higher than in the sea-water. But they were much weaker than those in the sediments or in the living organisms.



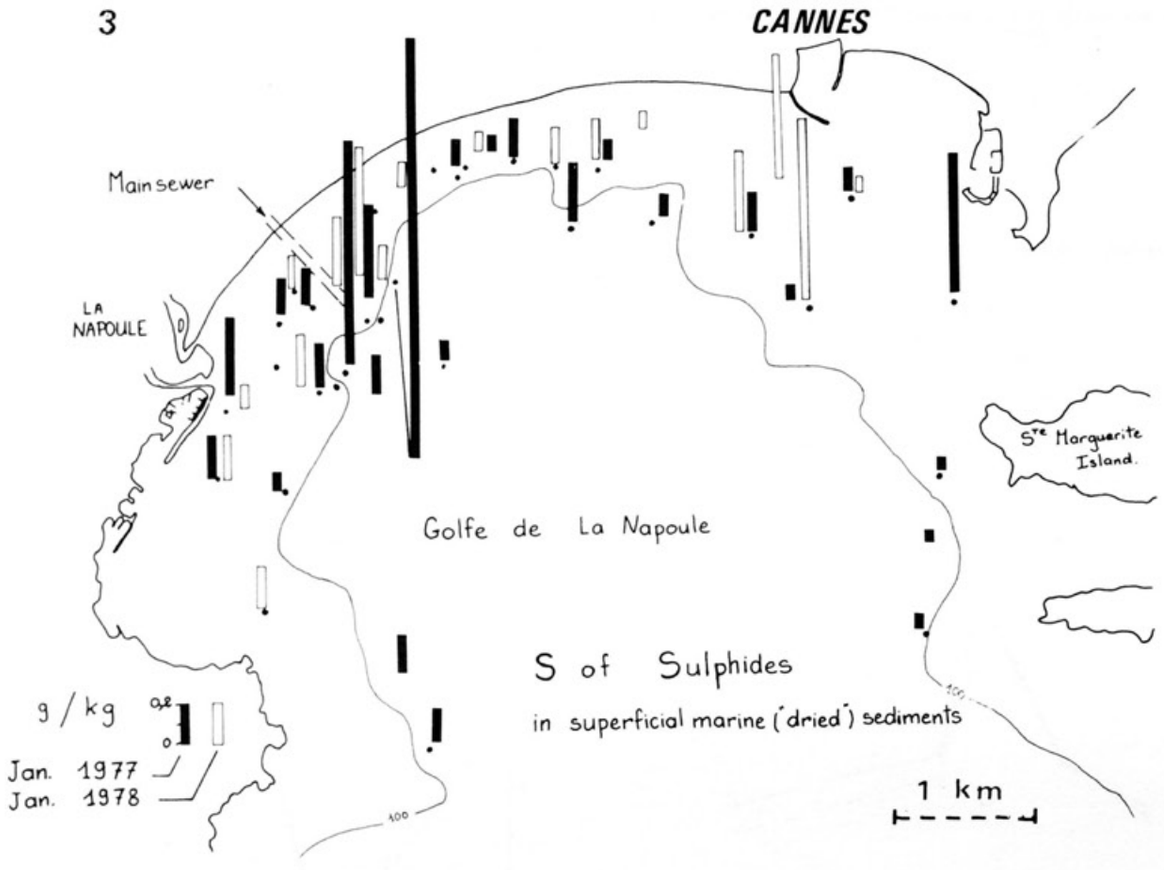
Fourth step. An approximate estimation of the impact of the contamination can be made by the measurements of several parameters. The sulphide contents in particular contribute to an indication of the state of degradation. There is a good correlation between the increase in sulphides and the decrease in the number of the benthic marine species. From this observation in the Cannes-La Napoule gulf, we did not notice any improvement since the operation of the sewage treatment in 1977 (fig. 3).

Fifth step, large amounts of dissolved nutrients are produced in the superficial sediments, which then become a source for the water column above. A very low content of dissolved nitrates can be an indication of abnormal activity in the sediments, or a low NO_3/NH_4 ratio.

We must observe the variations of the contents over a period of time. For nitrates, in the Cannes sector, we observed a regular annual cycle, with a maximum in May-June (fig. 4).

Conversely, in the sediments of the La Napoule and Villefranche sectors, where the effects of contamination are obvious, the cycles seemed less regular.

Similar annual cycle also exist for the other main nutrients salts. We ascertained that the annual cycles of phosphates and nitrites are also less regular in the La Napoule sector than in the Cannes area (fig. 5).

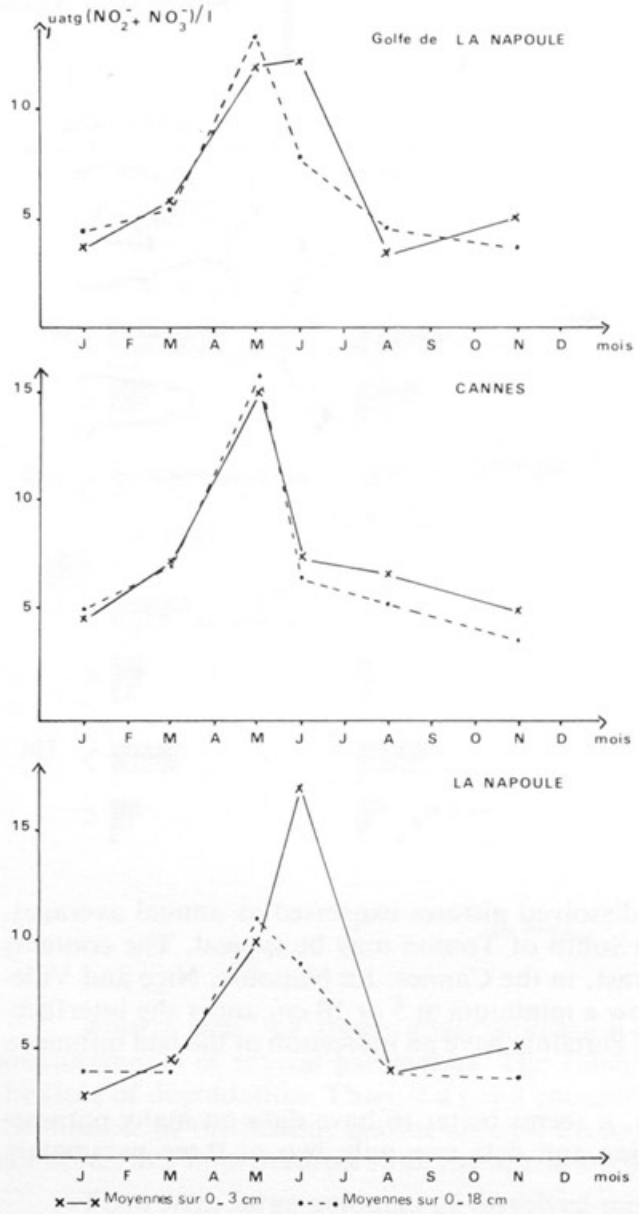


Let us consider now the vertical distribution of dissolved nitrates expressed as annual averages. The curve of the concentrations in the sediments to the South of Toulon may be typical. The contents decrease with depth under the interface (fig. 6). In contrast, in the Cannes, La Napoule, Nice and Villefranche regions. the values are weaker and the curves show a minimum at 5 or 10 cm under the interface. Nitrification is not normaly realized at those levels. These certainly have an indication of the bad influence of the sedimentary environment.

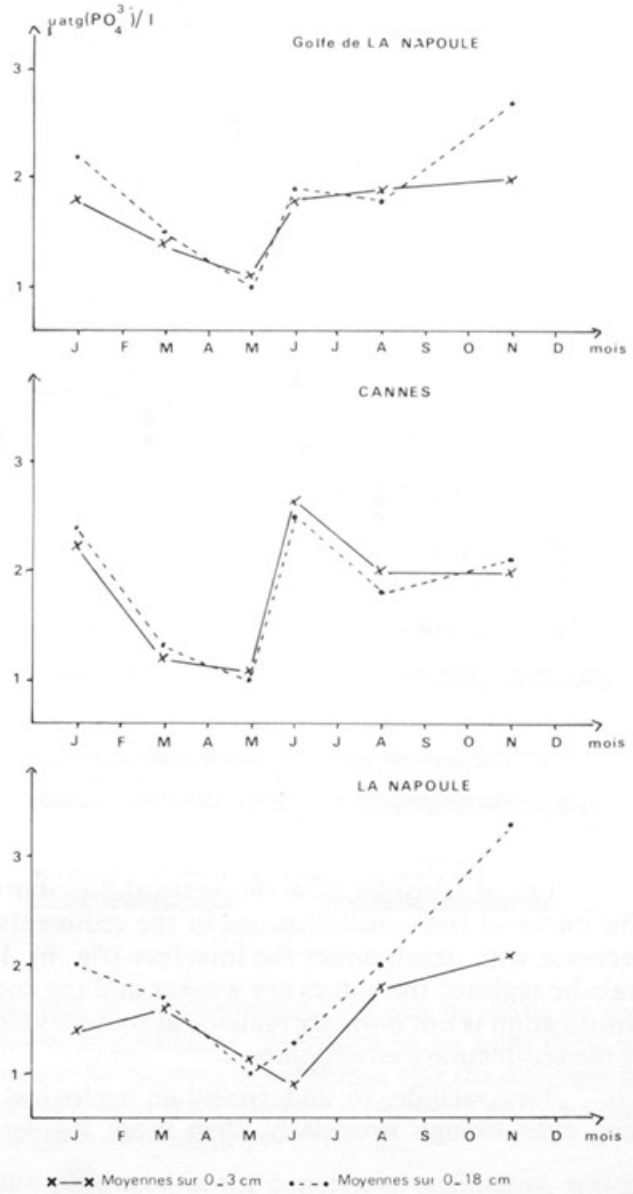
To conclude, to understand an ecological system, it seems better to have data on many parameters, even though irregularly, than more regular sampling and data one only two or three parameters.

The samplings were carried out with help of the N.O. *Catherine-Laurence* of the Station Marine de Villefranche.

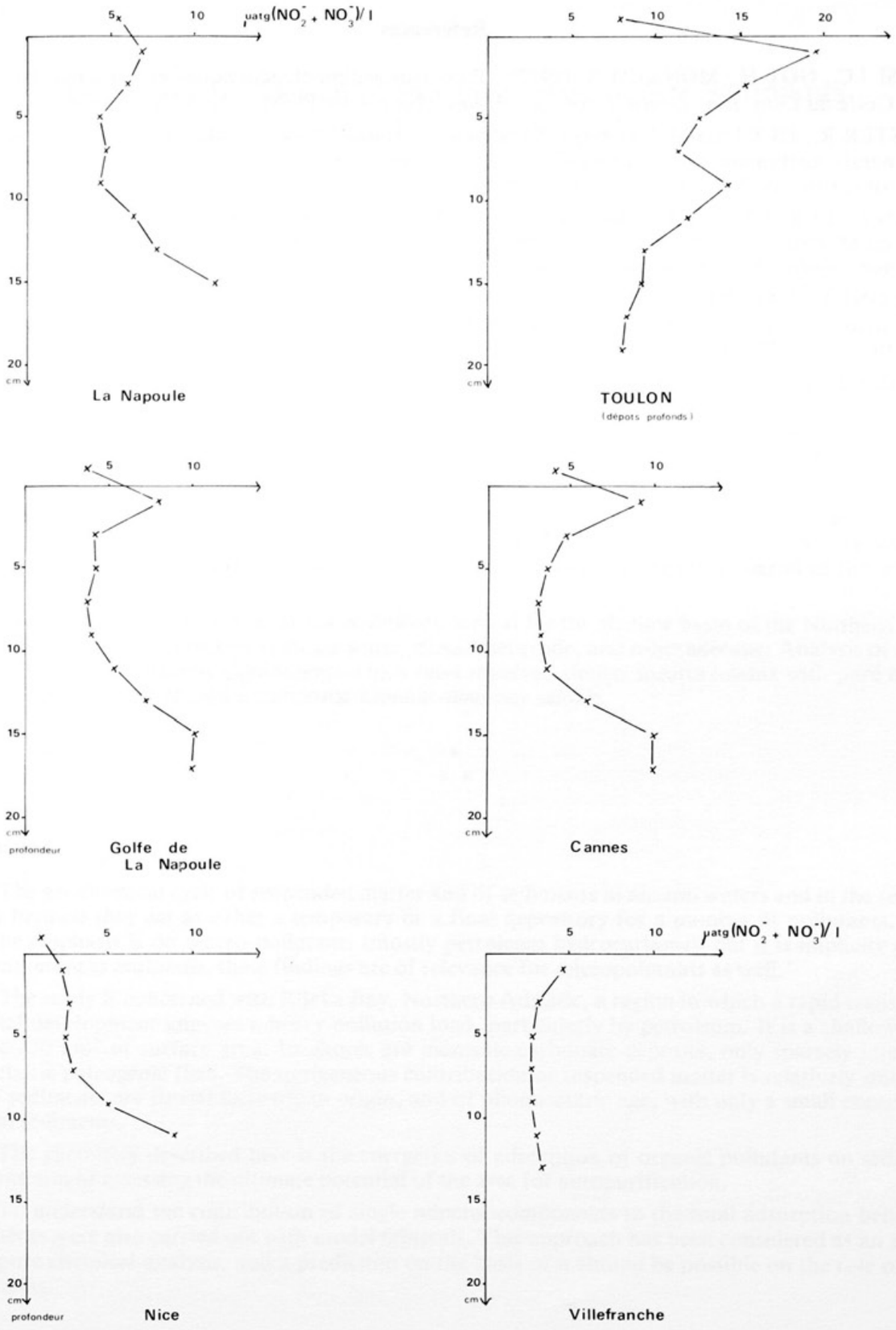
We thank our colleagues of the Laboratory of sedimentology of Geneva University, for their collaboration.



4 Evolution saisonnière des nitrates de l'eau interstitielle.



5 Evolution saisonnière des phosphates de l'eau interstitielle.



6 Répartition des nitrates de l'eau interstitielle dans les sédiments.
(moyennes par niveaux des valeurs obtenues pour l'ensemble des campagnes).

References

ALOISI J.C., GOT H., MONACO A. (1977) : Processus sédimentogénétiques et pollution. Exemple du Golfe du Lion. *Rev. Intern. Océanogr. Médic.,* Nice, CERBOM, t. XLVII, p. 73-78.

CHESTER R., HUGUES M.J. (1967) : A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and absorbed trace elements from pelagic sediments. Chemical petrology, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, p. 249-262.

RAPIN F., FERNEX F., FAVARGER P.Y., VERNET J.P., VAN DIEVOET E. (1978). — Répartition du Mercure dans les sédiments marins superficiels du littoral de la Côte d'Azur. *Rev. Intern. Océanogr. Médic.,* Nice, CERBOM, *(à paraître).*

RENZONI A., BACCI E., FALCIAI L., BRALIA A. (1973) : Mercury concentration in the water, sediments and faune of an area of the Tyrrhenian coast. *Rev. Intern. Océanogr. Médic.,* Nice, CERBOM, t. XXXI-XXXII, p. 17-45.

VERNET J.P., RAPIN F., FAVARGER P.Y., FERNEX F. (1967). — Contamination des sédiments marins (côte d'Azur) par les métaux lourds (Hg et Cd) : quelques problèmes méthodologiques. *Rev. Intern. Océanogr. Médic.,* Nice, CERBOM, t. XLVII, p. 91-95.

The Characterization of the Properties of Sea Sediments in Marine Pollution Research

by

M. JURACIC and V. PRAVDIĆ

Center for Marine Research, «Rudjer Boskovic» Institute, Zagreb, Croatia (Yugoslavia)

Abstract

The role of sediments as the major depository of pollutants in the marine environment has been studied. The approach described in this report is on the characterization of sediments in terms of their particle size, mineral composition, surface area, and adsorption energies for some macropollutants.

A relation between the particle size and the specific surface area of sediments, is only a perfunctory one. The relation between the specific surface area and the adsorption properties is once again dependent partly on the mineral composition, partly on the presence of organic material at the sediment surface.

Measurements are reported on sea sediments, typical for the shallow basin of the Northern Adriatic, for the adsorption interaction with sea water, diesel fuel crude, and n-hexadecane. Analysis of this interaction is also described by experiments which have involved similar measurements with pure mineral samples of kaolinite, calcite, and a composite kaolinite-illite clay sample.

*
* *

Introduction

The geochemical cycle of suspended matter and of sediments in natural waters and in the sea is important because they act as either a temporary or a final depository for a number of pollutants. In this study the emphasis is on macro-pollutants (mostly petroleum hydrocarbons), but it is implicity understood that, *mutatis mutandis,* these findings are of relevance for micropolutants as well.

The study is concerned with Rijeka Bay, Northern Adriatic, a region in which a rapid transition in industrial development imposes a heavy pollution load, particularly by petroleum. It is a shallow region of some 450 km^2 of surface area. Its shores are mesosoic carbonate deposits, only sparsely intermixed with a clastic paleogenic flish. The terrigeneous contribution of suspended matter is relatively small. The bottom sediments are fluvial-lacustric in origin, and of plioquartaric age, with only a small contribution of recent sediments.

The chemistry described here is the energetics of adsorption of organic pollutants on sediments, with some aim of assessing the ultimate potential of the area for autopurification.

To understand the contribution of single mineral components to the total adsorption behaviour, experiments were also carried out with model minerals. This approach has been considered as an alternative to pure chemical analysis, and a prediction on the basis of it should be possible on the role of single components.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 629-634, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Table I
Identification of Sea Sediments from Rijeka Bay

SEDIMENT SAMPLE	CHEMICAL ANALYSIS, % w/w				GRANULOMETRIC DATA		SPECIFIC SURFACE AREA[5] $mg^2\ g^{-1}$
	Silicate	Carbonate[1]	Organic matter[2]	Difference to 100%[3]	Median /um	Sorting[4] So	
R 1	45.42	35.48	8.70	10.20	17	1.81	6.3
R 4	49.47	33.66	7.15	9.72	18	1.41	9.9
R 7	55.84	27.76	8.44	7.96	15	1.81	9.6
R 7A	56.80	26.11	8.66	8.43	11.5	1.78	9.4
R 8	54.44	30.08	6.42	9.06	12	2.47	12.1
R 8A	62.46	22.52	7.33	7.69	11.0	2.30	8.5
R 9	53.11	32.14	6.59	8.16	10.0	2.46	8.4
R 9A	63.36	22.40	5.44	8.80	19	1.69	12.9
R 10	49.54	36.44	4.73	9.29	10.3	2.13	9.2
R 10A	64.52	16.47	8.25	10.76	8.5	2.44	10.5
R 19	50.48	35.78	5.77	7.97	9.7	2.83	10.6
R 22	39.56	44.16	8.64	7.64	19	2.31	6.7
MEAN	53.75 ± 7.48	30.25 ± 7.63	7.18 ± 1.39	8.80 ± 1.03	13.4 ± 3.9	2.14 ± 0.42	9.5 ± 1.9

(1) Total carbonate = calcite + dolomite; (2) Organic matter = loss of weight by treatment with H_2O_2 and heating to 450°C;
(3) Difference = unidentified oxides and hydroxides, major component ferric; (4) Sorting $So = (Q_3/Q_1)^{1/2}$. Q_i are granulometric quartiles; (5) Argon adsorption, BET calculation.

Materials and method

Samples

Sediments were collected by a Van Veen sampler in the period between 1977 and 1978, during the MED-POL cruises of the R/V *Vila Velebita*. Sediments were immediately frozen and transferred to the laboratory. Approximately 100 g was taken for granulometric analysis, using wet sieving, with standard sieves and the Coulter Counter (Counter Instruments, Co. England) for the smallest fraction.

Chemical analysis was done on organic matter, silicates, and carbonates (calcite and dolomite). Standard chemical techniques were used.

Model minerals. Kaolinite was pure ceramic grade material, proveniance «Premier», Czechoslovakia. It was used without further purification, ground to -63 μm, homogenized by mixing and stored as reference. Calcite was pure limestone an upper cretaceous rock from Jelensćica Bay, part of Rijeka Bay. It was ground to -63 μm, mixed, and stored.

The kaolinite-illite clay was a natural clay sample from the Blatusa mines, Northern Croatia. It was ground to -63 μm mixed, and stored. Artificial sea-water was prepared from analytically pure chemicals and distilled water. It corresponded to a salinity of 38 ppt and had a pH of 8.0 $\pm$ 0.01. Crude oil, and diesel fuel were of domestic origin (Zutica, Northern Croatia). n-Hexadecane was a pure chemical (Merck, Fed. Rep. of Germany).

Detailed characterization of mineral and liquids used will be given elsewhere (JURACIĆ, 1979).

Technics

The heat-of-immersion techniques were those described by ZETTLEMOYER (1965). A batch microcalorimeter capable of using only 4 ml of liquid, featuring a sensitive thermistor in a bridge arrangment with a microvoltmeter amplifier and recorder readout, was the same as used before (PRAVDIĆ, 1976). The measurement of the specific surface areas was made in a glass apparatus using argon adsorption (ΣAr = 0.168 mm^2) at liquid nitrogen temperatures and multipoint BET calculations (GREGG & SING, 1967).

The sediment samples were H_2O_2 treated, washed and dried in vacuo (10^{-6} torr.) at 450°C for 24 hours in small glass bulbs. After this, the surface area was measured, the same bulb sealed off and transferred into the microcalorimeter, temperature equilibrated, broken and heat evolved measured. The model mineral samples were treated accordingly omitting the H_2O_2 ans washing procedures.

Table II
Heats-of-immersion for sea water and some petroleum hydrocarbons, mean values

Sample	Specific surface area $m^2\ g^{-1}$	Sea water $J\ g^{-1}$	Crude oil $J\ g^{-1}$	Diesel fuel $J\ g^{-1}$	n-$C_{16}H_{34}$ $J\ g^{-1}$
SEA SEDIMENTS	9.5	27.7	9.6	3.9	2.7
CALCITE	1.8	0.8	0.3	0.3	0.6
KAOLINITE	13.9	11.4	2.8	5.3	2.7
CLAY (Kaolinite-illite)	12.4	8.3	3.9	3.2	3.3

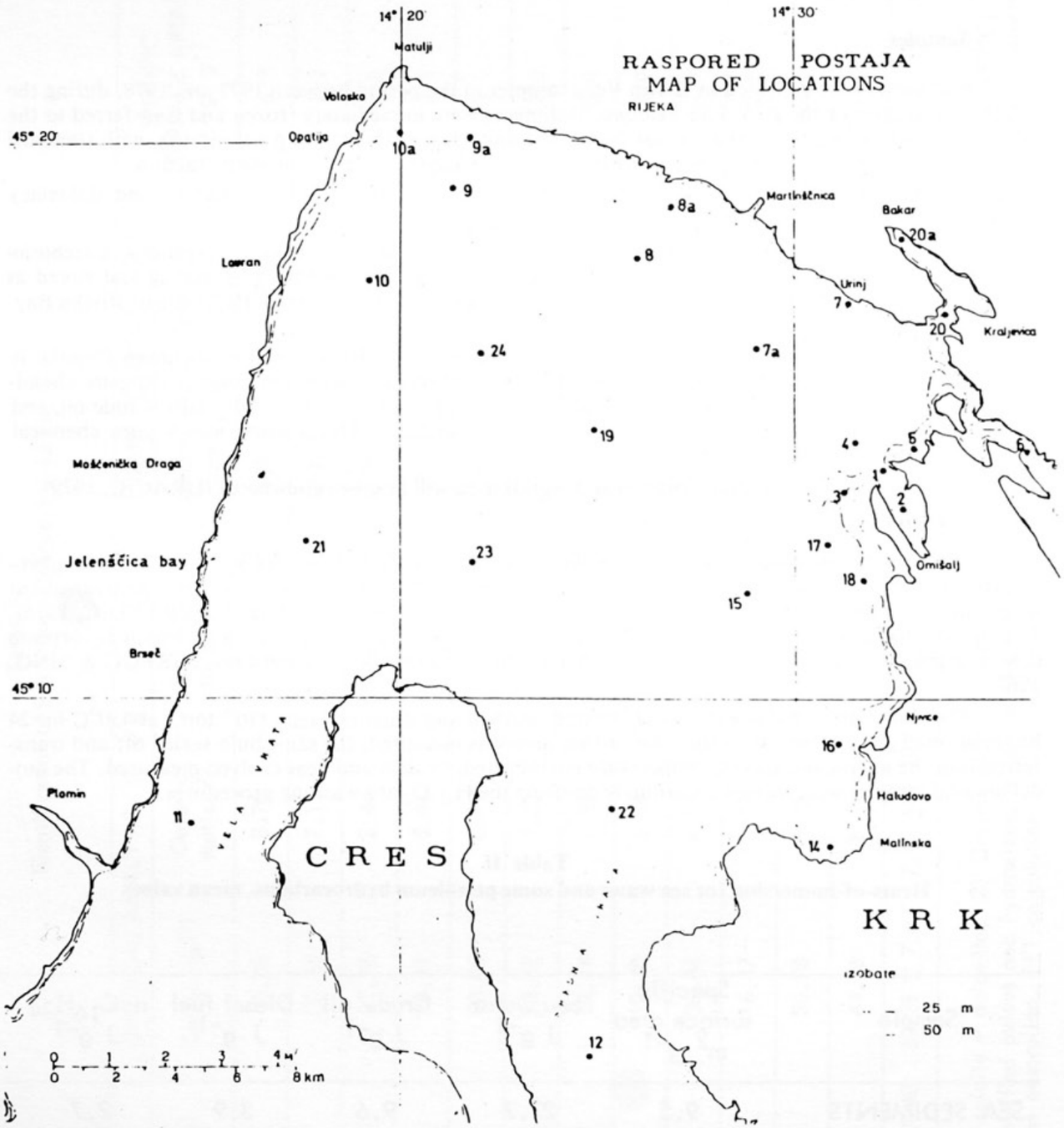


Fig. 1. — Location of sediment sampling stations in Rijeka Bay (Northerm Adriatic).

Results and discussion

The results of the chemical analysis of sediments taken at locations identified in Fig. 1 of the Rijeka Bay are given in Table I.

The sediments belong to the class of muddy silts, with some sand. The median size is between 10 and 20 μm, and the sorting. S_o is mostly medium. The predominance of the silicate components is up to 60 %. Carbonates, calcite and dolomite, vary between 20 and 30 %. Recent sediments are also characterized by an organic content of 5-8 %. Recent and constant contamination with urban and domestic sewage is thus being felt. Also, the specific surface areas of 7 to 12 m ^{2}/g are intermediate, considerably lower than those of the northern Adriatic, influenced by the river Po.

Table II. gives heats-of-immersion data for the average sediment (average of 12 different samples, each measured twice) and for the model minerals calcite, kaolinite and clay. The data indicate that the mineral surface interacts more strongly with sea water than with either of the hydrocarbon fractions. For sediments this heat-of-immersion is some 250 μJ/cm^2 or some 20-30 J/g). An inspection of the data obtained for model minerals indicate a lower interaction energy of clay minerals with water (an average representative value is 80 μJ/cm^2 or 10 J/g) in comparison with the native sediments. Interaction with oil fractions indicate a small, insignifiant interaction of calcite (the same was found in some experiments with quartz, JURACIĆ 1979), and the predominant contribution of clay. Incidentally, the data obtained for sediment and the kaolinite-illite clay are the same within the experimental error for n-hexadecane and diesel fuel. It has been this finding which prompted a correlation exercise shown in Fig. 2, where the heat-of-immersion in a light diesel fuel has been plotted vs. the silicate fraction of the sediment and the model minerals. Athough the correlation is not very good ($r = 0.789$) there is indication that the silicate component is the major adsorbent for the petroleum hydrocarbons.

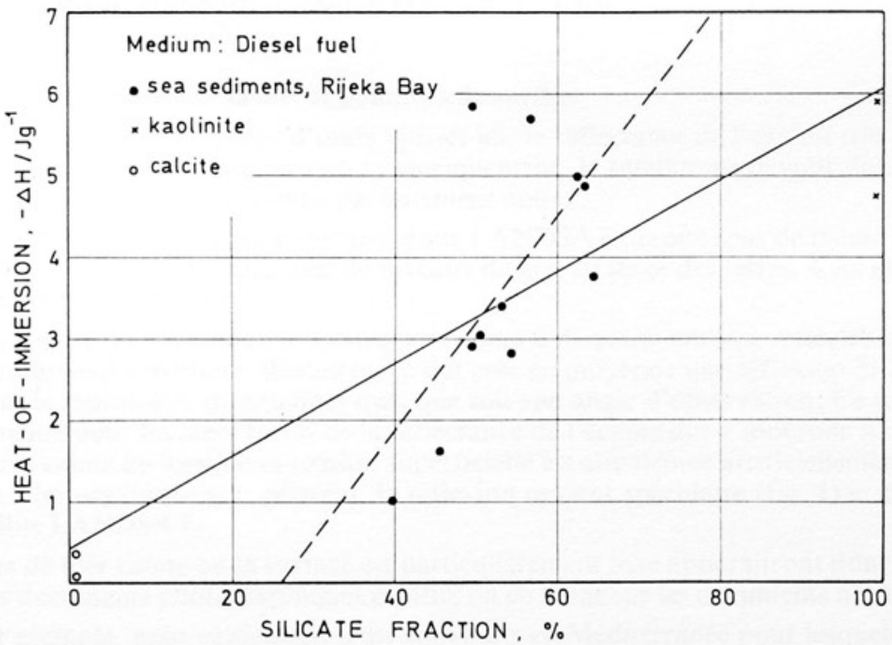


Fig. 2. — The correlations between the silicate content of marine sediments and the heat-of-immersion into diesel fuel. Dotted line . sediment samples only. Full line : sediments + calcite + kaolinite.

The major problem in the attempt to correlate the behaviour of model minerals and natural sediments in sea-water is in the organic coating on sediments (THENG, 1974). However, even if this coating is destroyed and removed, as in these experiments, the date are at odds when the interaction with sea-water is concerned. The answer is being sought in the contribution of ferric components, and in the understanding of its mineral form in the sediment.

The results also indicate that sediments will never be a final depository for petroleum hydrocarbons, even in the sense which neglects it as a substrate for microbial or oxidative degradation. Regions with a stronger impact of terrigeneous suspended silicate material will, apparently, show an increased ability for autopurification by absorptive removal of petroleum hydrocarbons.

References

GREG (S.J.) & SING (K.S.W.), 1967. Adsorption Surface Area and Porosity, *Academic Press, London*, p. 35 ff.

JURAČIĆ (M.), 1979. – M. Sc. Thesis, Univ. Zagreb. *To be submitted.*

PRAVDIĆ (V.), 1976. – The microcalorimetric measurement of interaction of sediments with sea water, *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, **23**, 65.

THENG (B.K.G.), 1974. – The Chemistry of Clay-organic Reactions,John Wiley and Sons, New York, pp. 18 and 128.

ZETTLEMOYER (A.C.), 1965. – Immersional wetting of solid surfaces, in *Chemistry and Physics of Interfaces. Amer. Chem. Soc.*, Washington, D.C., pp 137 ff.

Détection de la pollution de surface en Méditerranée par le satellite LANDSAT*

par

M. ALBUISSON et J.M. MONGET

Centre de Télédétection et Analyse des Milieux Naturels, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (France)

1 - Introduction

Depuis le lancement des satellites de la série LANDSAT, un certain nombre d'observations ont pu être réalisées en ce qui concerne les phénomènes océanographiques de surface.

Les plus spectaculaires sont certainement ceux obtenus sur les ondes périodiques de surface provoquées par les trains d'ondes internes se développant sur les plateaux continentaux (J. APEL *et al.* 1975). D'autres phénomènes ont aussi pu être observés, qu'il s'agisse de films organiques flottant à la surface (G. MAUL - H. GORDON - 1975) ou de la variation de l'état de la mer d'un côté à l'autre de la frontière ouest du Gulf Stream (A. STRONG - 1973).

Toutes ces observations ont un point commun : elles sont basées sur la variation de la réflectance de la mer dans les canaux MSS-6 (0.7 - 0.8μ) et MSS-7 (0.8 - 1.1μ).

2 - Variation de la réflectance de la mer et pollution de surface

Dans les domaines de longueur d'onde utilisés ici, la réflectance de l'eau est très faible et la pénétration de la lumière quasiment négligeable ; théoriquement, le satellite ne devrait donc recevoir aucun signal et l'image devrait apparaître comme parfaitement noire.

Or, la sensibilité du radiomètre embarqué sur LANDSAT permet tout de même d'observer, dans les canaux MSS-6 et MSS-7, des variations de niveaux de gris au large des terres. Ceci est essentiellement dû aux variations d'état de la mer.

En effet, les vagues capillaires se comportent comme de petits miroirs, réfléchissant la lumière solaire dans de nombreuses directions aléatoires, ce qui crée en moyenne une réflexion diffuse (fig. 1) dont une partie atteint le radiomètre du satellite, quel que soit son angle d'observation. Ce terme de réflexion diffuse est augmenté pour les mers fortes de la réflectance de l'écume des « moutons ». Par contre, lorsque la mer est très calme ou lorsque sa tension superficielle est augmentée artificiellement par la présence en surface d'un film organique (ex. pétrole), la réflexion devient spéculaire (fig. 1) et plus aucun signal n'atteint le satellite LANDSAT.

Les zones de mer calme où la surface est particulièrement lisse apparaitront donc en noir (absence de signal) sur les documents photographiques positifs ou en blanc sur les documents négatifs.

A titre d'exemple, nous présentons trois situations en Méditerranée pour lesquelles ces phénomènes sont particulièrement visibles.

Les images illustrant ce texte sont des développements négatifs de prises de vue LANDSAT correspondant aux canaux MSS-6 ou MSS-7. La clef d'interprétation de ces documents est la suivante :

— les domaines terrestres (îles, continents) ainsi que les nuages apparaissent en noir foncé

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 635-638, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

— les parties de la surface de la mer de faible réflectance (films organiques de surface) apparaissent comme des taches ou des filaments blancs se détachant sur un fond de gris représentatif d'eaux marines dont la surface plus agitée réfléchit de façon diffuse

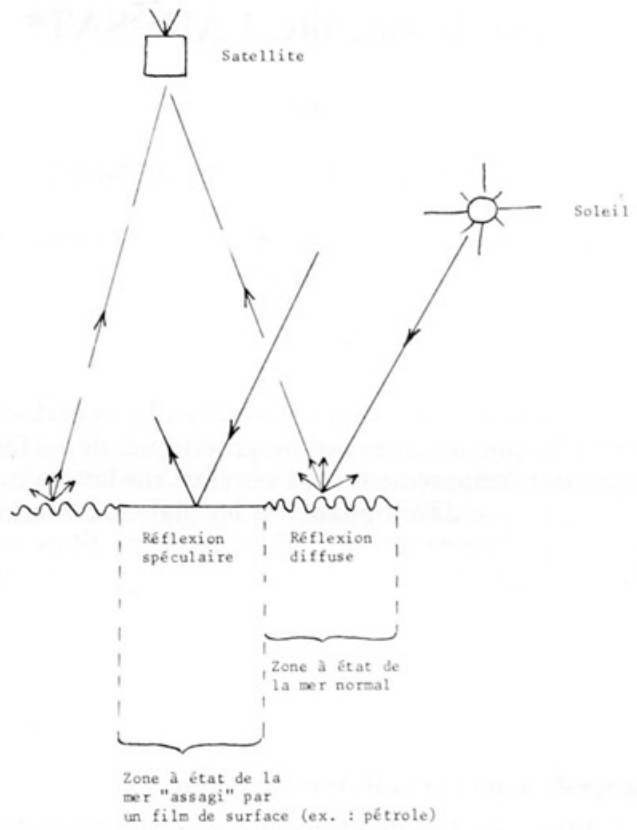


Fig. 1. – Influence de l'état de la mer sur la composante de réflexion solaire observée par le satellite.

— les ombres de nuages peuvent aussi apparaître en blanc mais les bordures des figures qu'elles dessinent sont beaucoup moins franches que celles occupées par les films de surface.

3 - Quelques cas précis de télédétection par Landsat

3-a Une grande tache d'huile au large de la Sicile :

L'image présentée (fig. 2) montre les objets terrestres suivants :

— dans le coin supérieur droit, une partie de la côte sud de la Sicile, au nord d'Agrigento

— sur la partie gauche et au milieu, l'île de Pantelleria

— dans la partie inférieure de l'image, l'île de Linosa

Deux taches blanches très contrastées se détachent très nettement dans le détroit de Sicile entre Linosa et la côte sud de la Sicile.

Il s'agit de taches d'huile dont la plus grande s'étend sur environ 28 km de long et occupe une surface d'environ 160 km^2.

3-b Au large de la Corse (12 août 1972)

L'image montre (fig. 3) les objets terrestres suivants :

— sur le côté gauche, la côte est de la Corse

— dans la partie haute de l'image, l'île d'Elbe et une partie de la côte de l'Italie de Porte S. Stefano.

Une discontinuité assez nette apparaît sur le côté droit de l'image entre des eaux chargées en particules en suspension (grises) et des eaux plus claires (blanches).

Se superposant à ces eaux de différentes couleurs, une zone correspondant à un film de surface dessine dans le bas de l'image un ombilic dont la longueur totale est environ de 40 km.

3-c Les conditions de sélection des documents

Comme nous venons de le voir sur les documents présentés, la détection des phénomènes de surface a demandé une photo-interprétation fine qui a pu être menée avec succès grâce aux conditions suivantes :

— consultation directe de la banque de données LANDSAT de la NOAA qui possède une copie des 70 mm originaux, développés de façon à saturer les parties terrestres et à laisser plus de dynamique aux parties marines de l'image

— les images visionnées étaient des négatifs sur lesquels le repérage des phénomènes de surface est plus aisé.



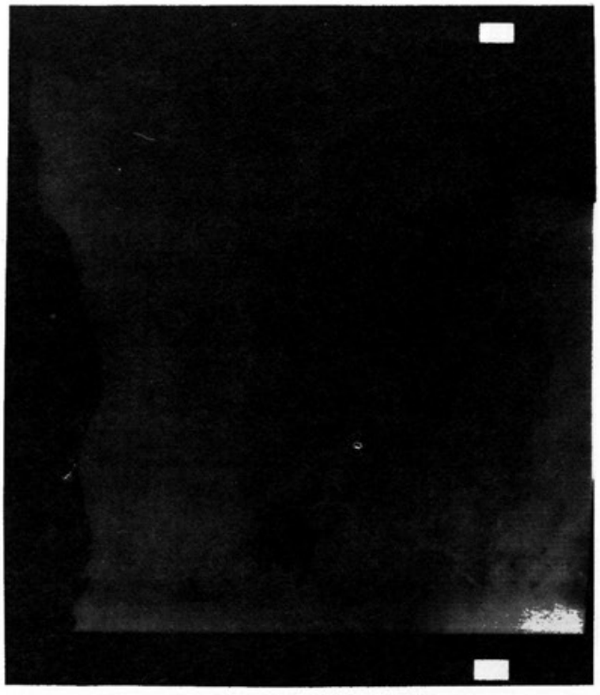


Fig. 2. – Une grande tache d'huile au large de la Sicile. Le 27 août 1972 (LANDSAT, MSS-7).
Fig. 3. – Phénomène de surface au large de la Corse. Le 12 août 1972 (LANDSAT, MSS 6).

4 - Liaison entre les résultats obtenus par Landsat et ceux obtenus par d'autres moyens de télédétection

La détection des nappes de mazout dans l'infra-rouge thermique à l'aide d'instruments aéroportés est entrée dans une phase opérationnelle, en Manche notamment. Elle ne permet cependant pas d'avoir une vision synoptique de grandes surfaces.

Dans le domaine du visible relatif à la couleur de l'océan (0.4- 0.6μ), la détection des hydrocarbures est encore expérimentale, mais laisse espérer dans l'avenir l'obtention de résultats quantitatifs. Dans l'immédiat, c'est le satellite NIMBUS-G qui opère dans ce domaine de longueur d'onde, mais sa faible résolution (800 m) laisse présager que la détection des « slicks » sera difficile.

C'est dans le domaine des micro-ondes que nous trouvons le plus de points communs avec les observations que nous avons faites dans LANDSAT. En effet, le radar latéral mesure essentiellement l'état

de surface et les problèmes de réflexion diffuse et spéculaire se présentent de façon identique à LANDSAT. La haute résolution de ces instruments (20 m pour SEASAT) permet une finesse de détection similaire à celle de LANDSAT ou de SPOT.

Les techniques d'interprétation et d'amélioration de contraste sont de même type, et il est à présager que dans l'avenir ces moyens de télédétection seront employés de façon complémentaire.

On peut donc penser qu'à long terme un système de traitement orienté état de surface LANDSAT ou SPOT pourrait aisément être converti à l'utilisation des micro-ondes.

Bibliographie

J. APEL, H.M. BYRNE, J.R. PRONI & R.L. CHARNELL, 1975. — Observations of Oceanic internal and surface waves from the Earth Resources Technology Satellite. *JGR - Oceans and Atmosphere* - Vol. **80,** n° 6, p. 865-871.

G.A. MAUL & H.R. GRODON, 1975. — On the use of the Earth Resources Technology Satellite (LANDSAT-l) in optical oceanography. *Remote Sensing of the Environment,* **4,** 95-128.

A.E. STRONG, 1973. – ERTS-1 Anormalous dark patches. *National Technical Information Service* NASA CR - 1333115.

The Application of Remote Sensing Data for Detection of Oil Pollution in the Marine Environment

by

Özcan ÖZMUMCU

Turkish Petroleum Corporation, Ankara (Turkey)

Abstract

The detection of oil on seawater is possible with a variety of sensors operating in several wavelength regions of the electromagnetic spectrum. Those sensors operating in the ultraviolet, thermal infrared and microwave regions exhibit quite good oil detection capabilities. At present, no remote sensing system is capable of providing accurate information on the type or thickness of an oil slick.

Résumé

La détection et la mesure de la pollution du pétrole dans les milieux marins attirent actuellement l'attention du monde entier. Les matériaux polluants peuvent être une cargaison d'huile brute, fuel-oil ou bien fuels de soutes qui coulent au moment des transportations marines. La détection du pétrole se trouvant à la surface de la mer est possible grâce aux différents récepteurs qui fonctionnent dans les régions à différentes longueurs d'ondes du spectre électromagnétique. Les récepteurs fonctionnant dans les secteurs ultraviolet, infrarouge thermique et micro-onde sont capables de faire une bonne détection du pétrole. A présent, le système de télédétection est incapable de déterminer l'épaisseur et la nature du pétrole étalé à la surface de l'eau de mer.

*
* *

Introduction

The detection and measurement of oil pollution in the marine environment are receiving more attention all over the world. The pollutant materials might be a cargo of crude oil, fuel oil or bunker oil spilled from vessels during transportation. Like other areas of the world the Mediterranean is also subject to similar spills.

The range of detection is the result of oil-water characteristics involving relative differences in reflectivity, emissivity, conductivity and dielectric constants.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 639-640, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Materials and methods

Ultraviolet sensors are primarily dependent on reflected radiation from the sun. Their use for sensing oil on water is therefore limited to daylight. It is also important that many beach materials are highly reflective in the ultraviolet rays, such as sands and shells in the shallow waters, and mask the appearance of oil spill.

Visible panchromatic photography does not produce a sufficiently high contrast ratio between oil and water.

Thermal infra-red-sensors image emitted radiation as well as reflected radiation. These systems provide both day and night operational capabilities. The greatest success has been obtained by the use of thermal infra-red imagery, as it can record the temperature difference between oil and seawater. But the atmospheric absorption by H_2O, CO_2, O_2 and O_3 limits the ability of sensors to obtain imagery in the thermal infra-red portion.

In the microwave portion of the electromagnetic spectrum, atmospheric attenuation is negligible. The microwave signature of an oil film is inversely proportional to sensor wavelength. The presence of oil film tends to modify the roughness of the ocean's surface. This is important as both microwave and radar sensing systems are more dependent on surface roughness than the other sensors. Microwave systems provide day and night operating capability as they image emitted radiation. They also have weather penetration capability.

Radar images are transformed into black and white photographs in the same way as with other systems. Oil spills on seawater are shown as the darker areas surrounded by a mottled pattern The dark areas are due to the skipping of the radar waves from the smoother oil surface.

References

ANON, 1971. — Oil Spill Control : A Hard Fight But Industry is Slowly Winning. *Oil and Gas Journal,* p. 69-87. (August 23, 1971).

ESTES, J.E. & L.W. SENGER, 1972. — *The Multispectral Concept as Applied to Marine Oil Spills; Remote Sensing of Environment,* **2**, p. 141-163.

Investigation of Water Pollution along the Mediterranean Coast of Turkey by the use of Remote Sensing Techniques

by

Nihal ATUK

Aerial photography and Remote Sensing Division, State Hydraulic Works, Ankara (Turkey).

Introduction

Throughout the world, including Turkey, research is now taking place into the prevention of the pollution of the seas, which is now a major problem.

Besides the pollution originating from the Turkish land mass, the Turkish coast is also greatly polluted by foreign sources due to the perculiarities of the geographical, morphological and hydrogeological features of the Turkish coast. These liquid and solid wastes are generally carried from the open seas either

— by the wind and sea currents directed towards our coasts or

— as a result of illegal discharge of ballast and bilge waters from many large tankers

or

— as a result of shipping traffic very close to our coasts.

In this study, the possibilities of the determination of the movment of liquid and solid wastes by Remote Sensing Techniques have been investigated.

Applied techniques

In this study, Remote Sensing Techniques have been applied with the purpose of finding a solution to the problem of water pollution economically and within a reasonable period of time. Coloured aerial photographs and four different banded Multispectral Aerial Photographs were taken from aircraft. These Multispectral photographs were converted into the form of false coloured photographs and/or the colour contrasts were increased by the use of specialized equipment.

In the regions which are known to have been polluted previously aerial photographs were taken and coastal controls were made, if necessary. A future programme of aerial photographic and sea controls was planned based on the previous results.

" LANDSAT " images were used in order to plan the aerial survey undertaken from aircraft.

Determining the regions to be investigated

It is known that the most important coastal pollutants are industrial (including radioactive materials) domestic, agricultural, mining and shipping wastes.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 641-643, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

Along the Aegean and Mediterranean coasts, pilot regions of differing pollution types were chosen. For example :

— Izmir Gulf
— Mediterranean coast to the south of Köycegiz Lake
— South of Fethiye Gulf
— Antalya Gulf and its surroundings.

Izmir Gulf

Resulting from previous research (i.e. analysis of water samples collected by foreign and domestic companies) the main causes of the solid and liquid pollutants existing in the Izmir Gulf are :

— Industry
— Incorrect land usage
— Insufficient capacity of domestic waste treatment systems.

Several solutions were proposed for the future prevention of pollution in this area.

By the use of the " LANDSAT " image obtained during December 1972 by Remote Sensing Techniques the main causes of the water pollution and also the diffusion at its boundary in the sea were determined.

In the LANDSAT image, the main pollution centres of Izmir Gulf can be determined. However, for detailed study, multispectral photographs (blue, greeen, red, and infra-red) were taken from aircraft during June 1978.

With these Multispectral photographs, it can be seen that besides the pollution caused by industrial and domestic wastes, there is also the problem of large tankers disposing of their ballast and bilge waters.

Mediterranean coasts to the south of Köycegiz

It is not possible to see by LANDSAT images the pollution caused by agricultural wastes in the Mediterranean coast of the south of Köycegiz. This region is polluted by waste water irrigation.

Waters of the Dalaman Stream, also polluted by local industrial wastes, and the polluted irrigation water returning from the irrigated area and re-entering the Dalaman Stream were investigated by Multispectral photographs.

Also determined was the location od the diffusion boundary of the pollution due to the erroded material present in the Dalaman stream which is carried to the Mediterranean Sea.

Only the green band of the Multispectral Photographs was investigated and the pollution boundaries that are indicated by the different colour tones were clearly shown.

South of the Fethiye Gulf (the area around the Olüdeniz Dead Sea)

In this region, pollution caused by industrial, agricultural and domestic wastes is not present.However, as indicated before, due to the geography of the coastline, wind and current directions, ballasts and bilge waters discharged by tankers and the sailing of ships close to the coast, layers of oil and liquid bitumen can be seen along the eastern coastline and in the open sea.

The pollution that can be seen in certain parts of our coastline by the naked eye can be determined easily by Multispectral photographs, pollution can be more easily determined. According to the habitants of this region every month a peak level of pollution is attained.

The Multispectral photographs which are taken periodically illustrate the changing shape of the pollution layers.

Oil layer can also be illustrated by space images (LANDSAT). For example, Morris DEUTSCH (a hydrologist working in the U.S. Geological Survey's National Center in Reston, Va, USA), has stated

that oil layers were indicated by LANDSAT Image :

— In August 1972 between Patelleria in Malta to the south of Sicily ,

— In July 1973 the coast of the Lebanon

and

— In September 1975, the coasts of Turkey (Petroleum Eng. Interna. periodical, July 1977).

Antalya Gulf and the surrounding region

Large volumes of ground water turbulently discharging from travertines into the Antalya Gulf prevent the accumulation of domestic wastes and coastal pollution. However, pollution can be seen in locations where due to he coastal features and to the winds and current coming from the west, the probability of pollution is greatly increased and where in the same location there is little or no ground water discharge.

Conclusions

The total length of the Turkish coastline is approximately 5972 km.

— Our very long coastline is not being used sufficiently for habitation, tourism and industrial purposes.

— Preventative measures have been taken for the control of pollution in the Aliaga Oil Refinery (Aegean Coast) and the Dörtyol Crude Oil Loading terminals, Turkish Petroleum Corporation (TPAO) on the Mediterranean Coast.

—To prevent the pollution of the sea, the Pipelines and Transportation Company (BOTAS) operates a waste treatment plant for the ballast and bilge waters discharges by tankers.

Although all these preventative measures have been taken, we cannot prevent the pollution of our coastline. This is because of

— the different geographical, morphological and hydrogeological features of the Turkish coastline ;

— the wind and sea currents which flows towards our coasts ;

— the illegal discharge of ballast and bilge waters from many large tankers.

According to the investigations made we may assume that by the periodic use of different methods of Remote Sensing Techniques, solutions to the above problems can be found economically and within a reasonable period of time.

An Application of Space-Time Multivariate Analysis in Marine Pollution Monitoring

by

Ettore D'ELIA*, Salvatore DE ROSA**, Eugenio FRESI***, Maria Pia PONTICELLI***, Maria RIGILLO* and Enzo SAGGIOMO***

**Instituto di Ingegneria Sanitaria dell'Università, Napoli (Italia)*

***Centro Studi Montedison, Napoli (Italia)*

****Laboratorio di Ecologia Marina della Stazione di Napoli, Ischia Porto (Italia)*

Résumé

On propose l'usage d'outils mathématiques, tels que l'Analyse en Composantes Principales et la Cluster Analysis pour une visualisation globale de la structure spatio-temporelle des données océanographiques dans les recherches de phénomènes de pollution marine. On donne aussi un exemple d'application de ces techniques à un évènement de pollution fécale dans le golfe de Naples.

*
* *

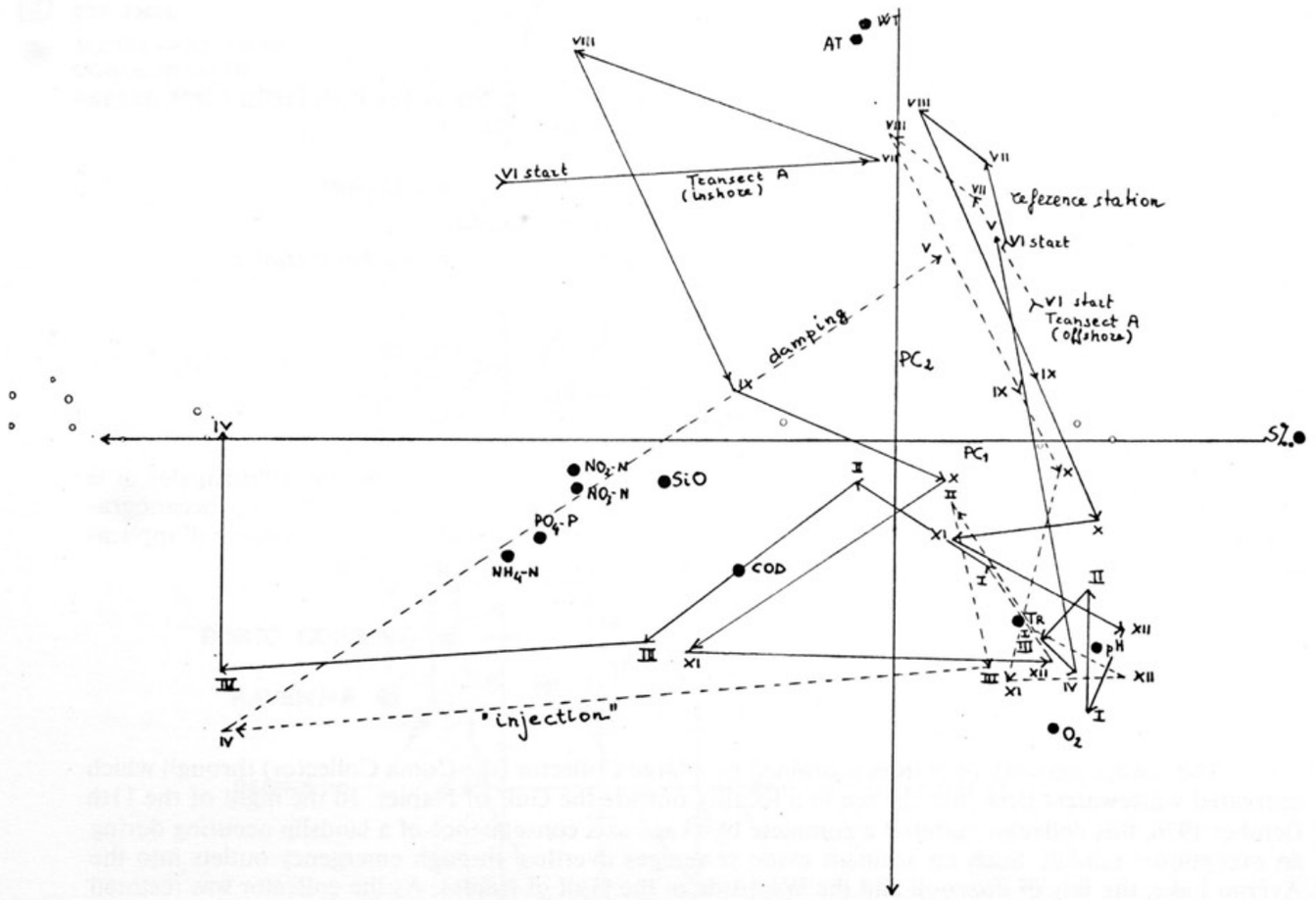
The sewage network of Naples is drained by a large Collector (the Cuma Collector) through which untreated wastewaters flow into the sea in a locality outside the Gulf of Naples. In the night of the 11th October 1976, this collector suffered a complete blockage as a consequence of a landslip occuring during an exceptional rainfall. Such an accident made sewerages overflow through emergency outlets into the Averno Lake, the Bay of Pozzuoli and the West side of the Gulf of Naples. As the collector was restored to working condition after six months, it can be calculated that the above water bodies received as much as 44.10^6 m^3 of untreated wastewater.

Such an event prompted us to undertake the investigation of the affected areas in order to monitor the evolution of the physico-chemical and biological phenomena that might have been induced. At the outset, we hoped for new ecological insight and, beyond that, we also hoped that additional knowledge might be gained about the best deployment of data analysis methods in such a particular field. This latter point is the central goas of this paper. Reference is made only to the analysis of a space-time series of physical and chemical data.

We have monitored a number of physical and chemical parameters (air and water temperature, water transparence, S ‰, pH, O_2, COD, BOD_5, PO_4 -P, NH_4 - N, NO_2 -N, NO_3 -N and SiO) in superficial seawater over 4 radial transects, each consisting of 5 samples taken at intervals of 100 m, in such a way that the one furthest inshore is at a distance of 100 m from the coastline. These transects were located in line with the Cuma Collector emergency outlets in the Bay of Pozzuoli. Three additional sampling stations

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 647-649, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

were established on the west side of the Bay of Pozzuoli. Three additional sampling stations were established on the west side of the Bay (Capo Miseno), at the centre of an ideal line joining the two extremities of the Bay itself and at an offshore point, called " Ammontatura ", that is traditionally taken as a " reference " station in Gulf of Naples oceanographic studies (CARRADA *et al.*, 1974). Monitoring was started immediately after Cuma Collector was again in working condition and continued for a year, with a monthly periodicity.



Ordination techniques and other multivariate analysis techniques are no longer exotic in marine ecological research and some applications of the analysis of time series have been made, with particular reference to species assemblage fluctuations (e.g. BARTELL *et al.* 1978). As far as chemical and physical variables are concerned, their usual form is that of a multivariate time series (KELLY, 1971) for the analysis of which the theroy of *Spectral Analysis* is available (KELLY, 1972*a*; KELLY, 1972*b*, JONES, 1970). *Factor Analysis*, however, seems a more straight-forward method for an immediate understanding of an oceanographic system (KELLY, 1972*b*) and can also provide a means for testing hypotheses about structural features of such a system. In addition to time series analysis, ordination can afford important information on space heterogeneity (and its causes) of a water body, particularly when small areas are investigated : this seems particularly interesting because, in presence of true patchiness, assumption on a weakly stationary multivariate stochastic process clearly fails (KELLY, 1972*b*).

In our approach, the analysis was performed on a global spece-time matrix, the colums of which represent the observations as well as their replications over 12 months. Data were conveniently reduced and centered. *Principal Component Analysis* was used (the distance measure being of euclidean form) oth in R and in Q mode. The contemporaneous projection in the factorial space of both variable - and obser-

vation points has also been performed (obviously implying an imperfectly symmetrical representation) in order to facilitate the identification of the axes. Such a compromise proved itself to be very effective and therefore, in the description of variables ordination, reference is made to the same axes system as for observations ordination. For practical reasons the global model has been split in such a way that it is more easily readable. Calculations were performed on a UNIVAC 1106 computer at the Centro di Calcolo dell'università di Napoli, on the ACOMP program written by N.C. LAURO & M.P. PONTICELLI.

The first three factors account for the 67,16 % of the total variance, individual values being PC_1 = 33,16 %, PC_2 = 22.33 % and PC_3 = 11.67 %. The variables ordination model shows that PC_1 isolates nutrients towards its negative pole and salinity towards the positive one. Air and water temperature are isolated at the positive pole of PC_2, opposed to a group of points comprising transparence, pH and O_2. Factors can thus be clearly explained, PC_1 as *space factor,* which could also be understood as *land input - dilution factor,* PC_2 as *seasonal factor.* The global space-time ordination of observations, shows two dense « galaxies » of points in the central portation of PC_1, that segregate along PC_2. A limited number of points is isolated towards the negative pole of PC_1 that consistently represent individual stations - almost always St. 1 and 2 - of transects A and B. With the exception of these " outliers ", superficial waters in the Bay of Pozzuoli seem to be surprisingly homogeneous and similar to those of the reference station. A small-scale heterogeneity only occasionally manifest itself. This is substantiated by the examination of the time trajectories of individual stations as they compare to that of the reference station (that is obviously rather « flat » in the space of PC_1). It is interesting to remark that none remain in the negative part of PC_1 for a long time as a « normal » situation is promptly restored. Such a fact can be explained, in our opinion, by accasional « injections » of sewage that temporarily alter the quality of the sea water along transects A and B. Plumes of these outflows are detectable in a range of 0.6 km offshore. As these phenomena are readily damped, a relatively high hydrodynamism is to be surmised for the innermost water strips as well. The seasonal cycle is obvious : it is interesting to note the abrupt transition between summer and autumn-winter-spring samples.

Although the model suggested little evidence for an inshore averagely polluted water strip, we searched for it by performing a *classification* of the observations in the space of variables. An agglomerative nucleate strategy of Cluster Analysis involving the use of Beale-Sparks algorythm was selected. Calculations were performed on the basis of CLUSNG programm written by LAURO & PONTICELLI. By this method we obtained two clusters only, the identification of additional clusters being significantly unjustified. Observations were found to be aggregated by season, CL_1 including « summer » samples (V-IX) and CL_2 including "winter" samples (X-IV).

References

BARTELL, S.M., T.F.H. ALLEN & J.F.KOONCE, 1978. – *Phycologia,* **17** (1), 1-11.

CARRADA, G.C., F. CINELLI, M. RIGILLO TRONCONE & V. SAGGIOMO, 1974. — *Fondazione Politecnica per il Mezzogiorno d'Italia.* Quaderno **92,** 3-16.

JONES, R.H., 1970. — *Biometrics,* **26,** 269-280.

KELLY, J.C., 1971. — *Invest. Pesq.,* **35,** 251-260.

KELLY, J.C., 1972*a*. — *Inves. Pesq.,* **36,** (1), 175-178.

KELLY, J.C., 1973*b*. — *Invest. Pesq.,* **36,** (1), 179-182.

Modélisation mathématique d'écoulements stratifiés en milieu marin à faibles marées*

par

F. BIESEL

Laboratoire central d'Hydraulique de France

Les zones de mélange d'eaux de provenance différentes jouent un rôle particulièrement important dans le milieu marin. Ce sont souvent des zones d'activité biologique particulièrement intense et, notamment dans le cas du mélange d'eaux fluviales et marines, elles sont à la fois cruciales pour la pollution et pour les phénomènes de sédimentation (floculation).

Lorsque les eaux en présence sont de densités différentes, par suite de salinités ou de températures différentes, les phénomènes hydrauliques y prennent un caractère très particulier. L'allure d'ensemble des écoulements peut être complètement différente de ce qu'elle serait pour un fluide homogène. Les masses d'eau de densités différentes semblent en effet suivre des lois presque indépendantes les unes des autres, avoir des sens d'écoulement opposés, par exemple, sans raison immédiatement apparente.

Les lois de l'hydrodynamique des fluides hétérogènes sont cependant aussi bien connues que pour les fluides homogènes. En première analyse, il ne devrait donc pas y avoir de difficulté particulière à introduire ces lois dans des modèles mathématiques hydrodynamiques de type classique. En fait, les choses ne sont pas si simples pour des raisons que nous allons essayer d'exposer rapidement.

Dans les écoulements " stratifiés " les phénomènes de turbulence peuvent être considérablement moins intenses que dans les écoulements homogènes, même lorsque les vitesses sont d'ordres de grandeur comparables. Or, la turbulence régit pratiquement la totalité des échanges de matière (diffusion au mélange) ou des échanges de " quantités de mouvements " (frottements internes). Ainsi les phénomènes de diffusion peuvent être très réduits dans les écoulements stratifiés et il peut subsister des zones de transition relativement brutales entre masses de fluide ayant des densités différentes et des compositions différentes (sel, gaz et polluants dissous, etc.).

Cet aspect de l'écoulement stratifié doit être conservé dans les modélisations mathématiques ou autres, car il est essentiel, tout d'abord pour une bonne représentation des formes d'écoulement réelles, et ensuite pour ce qui concerne l'impact biologique des fluctuations du milieu marin. Les zones de transition brutale peuvent, en effet, se déplacer sous l'influence de modifications des conditoins extérieures (vent, pression atmosphérique, seiches, houles, crues,etc...) et ainsi, en un point donné du fond, les propriétés de l'eau peuvent varier rapidement. Il peut donc y avoir des effets de « choc » (thermique, chimique, biologique) qui ne permettent pas aux organismes sessiles de s'adapter aux nouvelles conditions

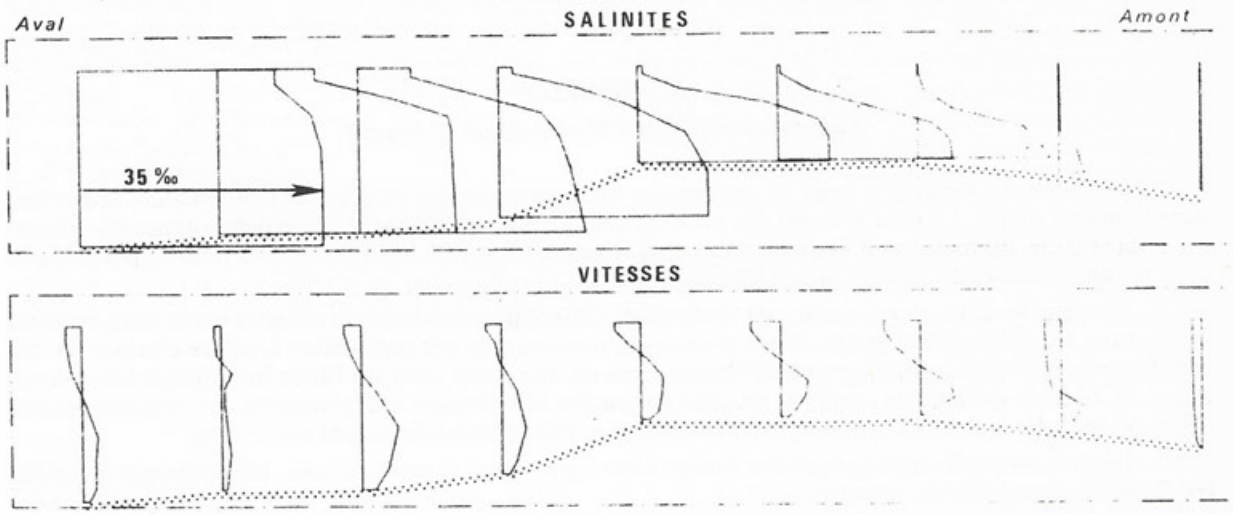
Le problème est différent pour des animaux mobiles, qui peuvent choisir leur zone d'évaluation et peuvent donc avoir intérêt à ce que les masses d'eau restent mieux individualisées.

Les modèles mathématiques hydrodynamiques classiques, qu'ils soient aux « différences finies » ou aux « éléments finis », utilisent un découpage fixe de l'espace et calculent les vitesses, pression, concentrations, etc... en des points fixes. C'est ce qu'on appelle utiliser un système de coordonnées Eulériennes. Un défaut commun à tous ces modèles est de mal reproduire les phénomènes de diffusion, qui sont considérablement exagérés. En fait, il s'introduit, en plus des diffusions réelles (que l'on spécifie dans le calcul par des " coefficients ") une diffusion additionnelle " parasite " appelée parfois " diffusion de calcul ".

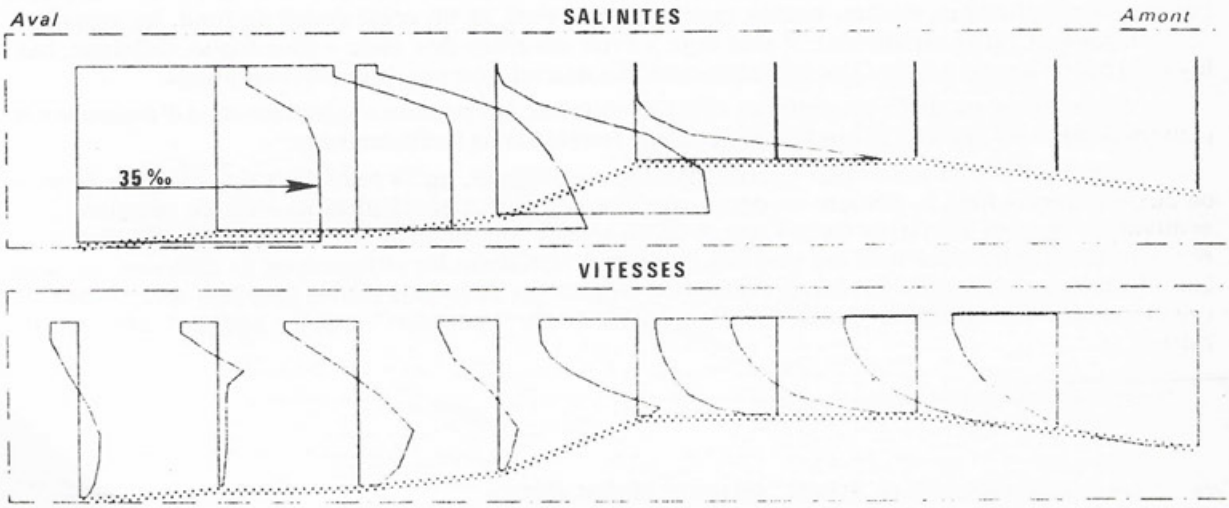
*Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 651-654, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

DEBIT : 70 m³/s



DEBIT : 2000 m³/s



Lorsque les vrais phénomènes de diffusion sont très intenses, comme c'est le cas en profondeur limitée dans les mers à fortes marées, on peut s'accomoder de ce défaut et même le compenser partiellement en diminuant les coefficients de diffusion donnés au modèle. Cependant, même dans ces cas, dès qu'une stratification sensible peut réapparaître (dans les estuaires par exemple) les erreurs introduites peuvent devenir considérables.

Si les diffusions de calcul restent gênantes dans les mers à fortes marées elles sont pratiquement toujours inadmissibles dans les mers à faibles marées. C'est pour corriger ce défaut que nous avons réalisé un nouveau type de modèle mathématique qui utilise simultanément des coordonnées Eulériennes et des coordonnées Lagrangiennes. Ces dernières ne sont plus relatives à des points fixes mais à des points qui se déplacent avec le fluide. On suit ainsi des « particules » liquides dont on calcule à chaque instant les coordonnées, les vitesses, etc. Dans un milieu où la diffusion serait parfaitement nulle, par exemple, la concentration en polluant (non auto-destructif), ou en sel, serait constante pour chaque particule, ce qui est évidemment une condition très facile à respecter rigoureusement dans la formulation du modèle. Cet exemple montre très schématiquement comment l'introduction des coordonnées de Lagrange permet de travailler sans diffusion de calcul. Pour en faire une démonstration plus complète, il serait nécessaire d'entrer dans des détails très spécifiques qui n'ont pas leur place ici. Notons toutefois que les particules Lagrangiennes ne peuvent être suivies pendant toute la durée du calcul, car leur distribution dans l'espace finit par devenir trop irrégulière, au gré des courants. Périodiquement, donc, on abandonne le jeu de particules en cours et on le remplace par un nouvel ensemble, régulièrement réparti dans l'espace du modèle. Au cours de cette opération, des interpolations sont nécessaires et, en toute rigueur, elles introduisent un peu de diffusion de calcul mais celle-ci reste négligeable par rapport à celle des modèles Eulériens, où elle résulte d'ailleurs d'interpolations analogues, maix exécutées à chaque pas de calcul.

Avant de donner quelques exemples de calcul sur notre modèle mathématique, il nous semble utile de préciser que ce modèle n'est pas une conception théorique et académique mais un outil pratique et industriel. Le " programme " informatique correspondant ne comprend pas que les aspects de calcul proprement dits, mais il englobe des modules d'entrée et de sortie graphiques qui permettent de construire rapidement un modèle déterminé à partir de données cartographiques, même très complexes, de procéder à son réglage par comparaison graphique instantanée (écran cathodique) entre les résultats de calcul et les mesures disponibles, et enfin de sortir graphiquement (écran cathodique + reprographe ou table traçante) tous les résultats utiles.

Ce modèle a été utilisé et réglé pour l'étude de problèmes de prorogation de sel en milieu estuarien, toutefois, il n'a pas encore été utilisé « industriellement » pour la Méditerranée ou pour d'autres sites à faibles marées. L'exemple que les figures ci-après illustrent est donc artificiel, quoique la topographie utilisée ne soit pas schématique, car elle correpond à des formes géographiques réalistes. Le modèle comporte notamment des changements de profondeur, de formes et de dimensions considérables d'une section à l'autre.

Il en résulte de très sensibles variations de vitesses avec le point kilométrique même en régime permanent, ainsi que cela peut s'observer sur les figures ci-jointes.

Il importe également de préciser que, dans un état actuel, le modèle est « bidimensionnel » (une dimension horizontale et une dimension verticale). Autrement dit, il ne s'applique qu'à des formes géographiques allongées (détroits, fleuves côtiers) où l'on peut admettre que les vitesses transversales sont faibles par rapport aux vitesses longitudinales et que les grandeurs physiques en cause (vitesses, concentrations) évoluent sensiblement de la même façon dans les sections transversales (à une même côte).

On peut aussi étudier avec une bonne approximation des phénomènes tridimensionnels mais de géométrie relativement simple tels que les auréoles en débouché de fleuves côtiers, en l'absence de courants littoraux.

Le caractère bidimensionnel du modèle n'en reste pas moins une limitation importante pour l'étude d'un grand nombre de cas. Un modèle tridimensionnel utilisant les mêmes méthodes est réalisable, mais son coût de construction et d'exploitation serait très élevé.

Les figures ci-après correspondent à des calculs fait pour la partie aval d'un fleuve côtier et pour deux débits, un étiage de 70m^3/s et une crue de 2.000m^3/s, les débuts étant supposés constants.

Le niveau est également constant à l'aval (mer sans marée). Il va sans dire que le modèle peut également traiter les cas de niveaux variables à l'aval et de débit variable à l'amont.

Les figures représentent des profils de vitesse et de salinité dans des sections espacées d'une dizaine de kilomètres, le découpage du modèle est plus fin mais seule une section sur quatre est dessinée pour ne pas trop embrouiller le graphique.

On remarquera notamment :

— Les très forts gradients verticaux de la salinité, qui illustrent l'absence de diffusion de calcul gênante.

— Les forts gradients de vitesse, et notamment les inversions du sens d'écoulement, qui accompagnent la présence de sel dans les couches profondes.

— Les variations considérables de vitesse d'une section à l'autre, variations qui reflètent les différences de forme du lit. La deuxième section, à partir de l'aval, correspond par exemple à une zone particulièrement large, où les vitesses sont nettement plus faibles.

— L'effet de chasse, exercé par la crue qui repousse le coin salé de plusieurs dizaines de kilomètres vers l'aval.

On conçoit quelle peut être l'importance de tous ces aspects caractéristiques des écoulements stratifiés. Il est donc essentiel de les représenter convenablement, et pour cela l'élimination des diffusions de calcul est tout à fait indispensable.

Méthodes et modèles de calcul pour les processus de dispersion des eaux usées dans la mer

par

V. CHIRIAC, G. RUSU et M. DINU

Institut pour l'Aménagement des Eaux, Bucarest (Roumanie)

D'après l'opinion de nombreux spécialistes, la meilleure solution de protection des eaux est de ne plus déverser d'eaux usées.

Bien que cette solution ait été adoptée dans la majorité des zones du littoral roumain de la mer Noire, où les eaux usées épurées sont utilisées pour les irrigations, on rencontre pourtant des situations, telles que celles en dehors de la saison balnéaire, quand les terrains agricoles n'ont pas besoin d'eau, ou dans d'autres zones, lorsque les effluents épurés sont déversés dans la mer. Donc, l'acceptation de la solution de déverser les eaux usées dans la mer est faite seulement après l'analyse préalable de toutes les possibilités de réduire au minimum ces eaux usées évacuées après l'épuration en les utilisant pour l'irrigation ou dans d'autres buts.

L'établissement des conditions de déversement, pour assurer la protection de l'eau marine, se réalise tant par la réduction de la charge en polluants et par une épuration adéquate, qu'en tenant compte également de la capacité limite d'assimilation du milieu marin.

Pour la protection du milieu marin, on assure, outre la qualité de l'eau de mer nécessaire pour la baignade, qui représente la principale utilisation du littoral roumain, les conditions nécessaires afin de conserver l'équilibre biologique et de maintenir la vie dans le milieu marin. Donc le problème essentiel de la gestion de la qualité de l'eau marine, réside dans la détermination du degré d'épuration adéquat et dans la possibilité de trouver l'endroit (respectivement la distance) le plus propice pour évacuer les eaux épurées, de telle manière qu'on réalise une dilution maximale. Ces problèmes ne peuvent pas être traités séparément, étant en étroite liaison et se déterminant réciproquement. Ainsi, la solution optimale du point de vue technico-économique ne peut être adoptée que par l'analyse comparative de différentes variantes combinées, d'épuration et d'évacuation (fig. 1).

Si, actuellement, l'acceptation d'une soution d'épuration avancée ne constitue pas un problème du point de vue des processus techniques de réalisation, l'établissement des conditions d'évacuation, comporte la connaissance détaillée de toutes les caractéristiques de la zone concernant les facteurs qui influencent la dispersion et le comportement des polluants dans le milieu marin, ainsi que la manière de réaliser la conduite d'évacuation.

En ce qui concerne les avantages de l'évacuation des eaux usées à plus grande distance, en pleine mer, ceux-ci sont nombreux et on peut mentionner les suivants :

- l'évacuation à distance de la ligne du rivage est faite dans une zone ayant une importance plus réduite par rapport à la zone de baignade ;
- si le système d'épuration n'est pas suffisant pour certaines catégories de polluants, l'évacuation à distance conduit à une réduction substantielle des concentrations ;
- l'évacuation à distance, à de hautes profondeurs, assure une dilution initiale importante pour toutes les catégories de polluants, ce qui augmente la capacité d'assimilation du milieu ;

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 655-661, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

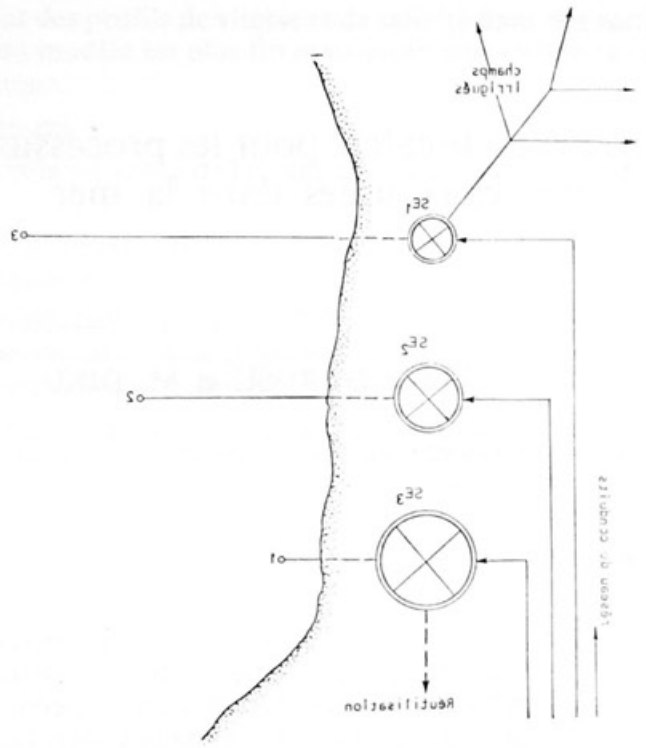


Fig. 1

– si des polluants d'origines inconnues, pour lesquels le processus d'épuration n'est pas adéquat, interviennent, l'évacuation à distance influence la réduction importante des concentrations des polluants par dilution.

La complexité particulière du mécanismes des processus de dispersion ses substances étrangères dans l'eau, impose leur étude par voies multiples. La corroboration des résultats obtenus à l'aide de différentes méthodes, devient ainsi un critère d'appréciation de la manière de les aborder, et en fin de compte de la concordance avec le phénomène naturel des essais de modélisation physique, mathématique ou analogique.

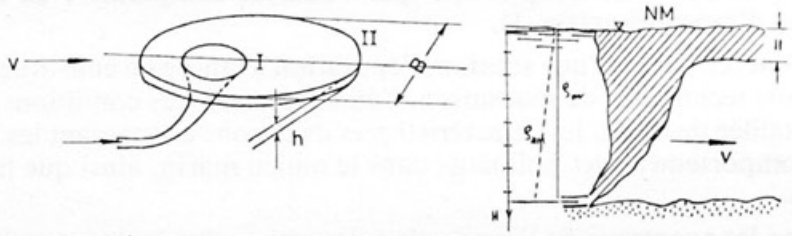


Fig.2

Les méthodes d'étude utilisées actuellement sont susceptibles d'être groupées sous trois grands types :

1. Méthode de simulation *in situ* en marquant du point de vue physique, chimique ou radioactif l'effluent dont la répartition dans la masse du fluide récepteur ne suppose pas une observation. Les expériences de ce genre sont en général coûteuses, mais elles peuvent devenir indispensables pour les émissaires ayant des morphologies plus compliquées, fournissant des informations difficiles à établir par d'autres moyens.

2. Simulations sur modèle physique des processus, dont la technique d'expérimentation est dépassée par d'autres recherches sur modèle hydraulique, à cause soit de certaines difficultés d'ordre théorique (impossibilité principale de réaliser la similitude de tous les paramètres de processus de dispersion) soit de certaines difficultés d'ordre pratique (difficultés de reproduire sur modèle toutes les conditions existantes dans la nature, où les facteurs aléatoires ont un poids important, difficiles à modeler, tels que : les vents et les flots).

3. Modélisation mathématique, réalisée par différentes méthodes :

a) Méthodes de prognose, s'appuyant sur la manière d'aborder, du point de vue stochastique, le phénomène physique, bien développées sous l'angle de la théorie mathématique, mais qui présentent l'inconvénient de nécessiter un grand volume de données de terrain, en général difficiles à obtenir sans des efforts financiers, techniques et humains considérables.

b) Méthodes déterministes basées en principe sur les équations fondamentales de l'hydrodynamique aux adaptations spécifiques aux conditions concrètes de déroulement des processus soumis à l'étude.

Sous l'aspect de champs de forces et des paramètres hydrodynamiques prédominants on distingue, en général, deux phases de processus de dilution :

a) ***Dilution initiale,*** phase où le mouvement de l'effluent a en général un caractère de jet simple ou multiple et se déroule dans un volume limité, dénommé habituellement - champ rapproché du mouvement.

b) ***Dilution ultérieure*** dominée par des processus moins violents que la diffusion moléculaire et la turbulence qui ont lieu dans un espace illimité-champ éloigné du mouvement.

En phase initiale les caractères prédominants du mouvement de l'effluent sont ceux d'un jet immergé, horizontal, soumis à une force d'ascension due à la différence de densité entre celui-ci et le fluide ambiant. Pour les caractéristiques données de l'évacuateur (forme, diamètre, profondeur) et du milieu marin (degré de densité courante) on poursuit la détermination du rapport existant entre la concentration qui se réalise au point où l'axe ascendant entrecroise la surface de la mer.

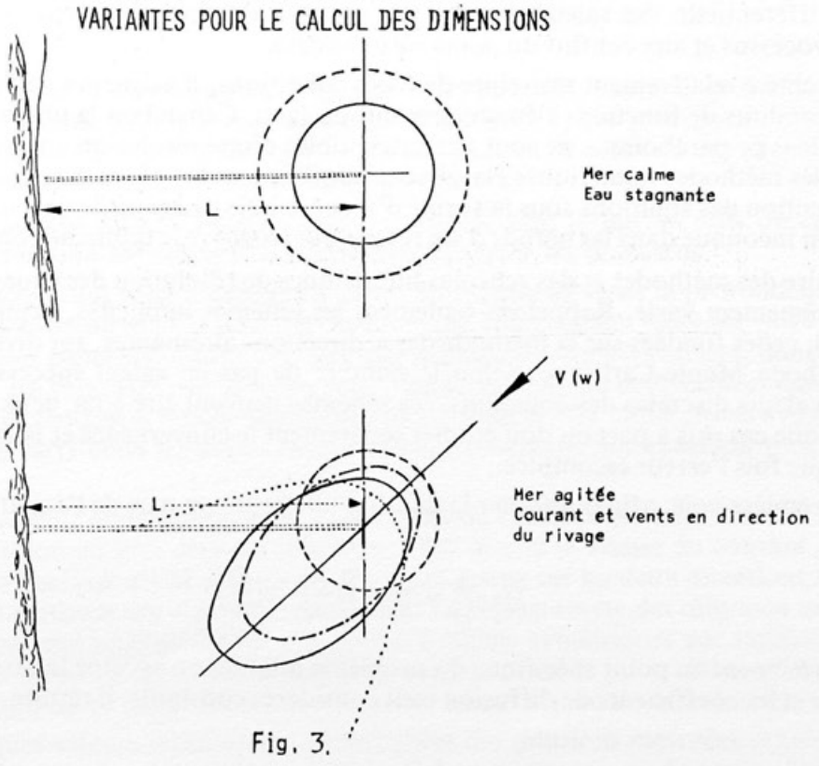


Fig. 3.

Pour la dilution initiale on a proposé de nombreuses formules, toutes à caractère semi empirique étant donné le grand nombre de paramètres et coefficients qui figurent dans les relations construites à l'ai-

de d'équations classiques de l'hydrodynamique, des éléments qui ne peuvent être établis que par des vérifications minutieuses en laboratoire. Les études expérimentales ont contenu des essais sur modèle hydraulique de plusieurs types de constructions d'évacuation effectuées autant à grande échelle dans une piscine d'eau de mer, l'effluent étant modelé à l'aide d'eau potable (fig. 3) qu'à l'échelle réduite dans un bassin placé sur la plateforme de l'institut, où le fluide récepteur était l'eau potable et les eaux usées ont été modelées par deux solutions différentes : l'une d'acétone et l'autre d'alcool éthylique dissoutes dans l'eau. La comparaison des différentes variantes constructives de l'évacuateur a montré que :

a) Le degré de dilution augmente de 4 à 8 fois dans le cas où l'on pratique dans la conduite des orifices de diffusion du courant.

b) La dilution initiale diminue rapidement avec l'augmentation de la vitesse dans la conduite. Ainsi, aux variations de la vitesse de 0,5 à 1,0 m/s, le degré de dilution est réduit de 24 à 25.

c) Les valeurs expérimentales de la dilution sont très rapprochées de celles obtenues par calcul ainsi que de celles fournies par les diagrammes tracés par le chercheur anglais WHITE.

d) Pour que la dilution initiale soit doublée, il faut employer le dispositif de diffusion à prédilution AGG et WHITE.

Malgré l'apport remarquable de la dilution initiale on doit mentionner que celle-ci est souvent insuffisante pour assurer la norme de qualité imposée. La dilution ultérieure, susceptible d'être abordée par deux voies : l'une basée sur les équations de l'hydrodynamique classique et l'autre sur la généralisation à l'aide de certaines formules mi-empiriques des données d'observation *in situ,* reste décisive.

Quoique différentes, selon les paramètres physiques pris en considération et selon les conditions initiales et sur frontières imposées, les équations qui décrivent les processus de dispersion d'une substance dans un milieu fluide appartiennent à une même classe de relations mathématiques. Elles sont,en fin de compte des équations à dérivées partielles de type parabolique.

La fonction recherchée (concentration de la substance respective dans un point à un moment donné) dépend généralement des coordonnées spatiales et temporelles, des qualités diffusives des deux fluides, porteur et récepteur, des conditions cinématiques (distribution des vitesses) et, comme toute solution d'une équation différentielle, des valeurs enregistrées par cette même fonction ou par ses dérivées au commencement du processus et aux confins du domaine considéré.

Pour une classe relativement restreinte de telles conditions, il existe des solutions analytiques, exprimées par des produits de fonctions élémentaires ou spéciales. Cependant la plupart des équations à dérivées partielles de type parabolique ne sont pas susceptibles d'une résolution analytique. Sans se prétendre exhaustives, les méthodes numériques élargissent sensiblement la sphère des équations intégrables, en permettant l'obtention des solutions sous la forme d'un ensemble ordonné de valeurs approximatives prises par la fonction inconnue dans les nœuds d'un réseau qui recouvre le domaine considéré.

L'inventaire des méthodes et des schémas numériques de résolution des équations paraboliques est aujourd'hui extrêmement varié. Rappelons seulement les schémas implicites, explicites, mixtes (de type Crank-Nicolson), celles fondées sur la méthode des « directions alternantes, sur diverses techniques itératives, sur la méthode Monte-Carlo etc. Selon le nombre de pas de calcul successifs impliqués dans la transcription en valeurs discrètes des équations, ces schémas peuvent être à un, deux ou trois niveaux temporels. Pour chaque cas pris à part on doit étudier séparément le convergence et la stabilité des méthodes, en estimant chaque fois l'erreur escomptée.

Pour la première voie, afin d'aborder la dilution ultérieure on part de l'équation générale de la dispersion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3} v_j \frac{\partial C}{\partial x_j} = \sum_{j=1}^{3} \frac{\partial C}{j=1} \left(D_j \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \qquad (1)$$

Si, conformément au point spécifique du problème discuté, on accetpe le caractère bidimensionnel du mouvement et si les coefficients de diffusion sont considérés constants, il résulte :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \qquad (2)$$

En choisissant le système de coordonnées de telle manière que l'axe des abscisses soit parallèle à la direction du courant ambiant, le terme qui reflète l'apport de la composante de la vitesse sur la direction disparaît.

Au point singulier du domaine du mouvement représenté à la bouche de déversement par les coordonnées (Xo, Yo), la condition la plus usuelle, adéquate à l'évacuation continue sur une période plus longue, à un débit relativement constant ; elle est la suivante :

$$C\,(Xo, Yo) = Co \text{ pour tout } t > 0$$

Du point de vue pratique, les concentrations à tout moment ne sont pas intéressantes, mais seulement celles adéquates à la situation en régime permanent qui intervient après un certain temps dès le commencement du déversement, lorsqu'on peut considérer les concentrations en tant que fonctions uniquement spatielles et non pas de temps : C (x, y).

On arrive ainsi à l solution qui a été donnée par les chercheurs nippons S. IWAI, Y. INOUL et H. HIGUCHI :

$$C(x,y,\infty) = \frac{q}{2\pi h\sqrt{Dx\,Dy}} \exp\left(\frac{ux}{2Dx}\right) Ko\left(\frac{u}{2}\sqrt{\frac{1}{Dx}\left(\frac{x^2}{Dx} + \frac{y^2}{Dy}\right)}\right) \qquad (3)$$

Où q = débit d'eaux usées
h = épaisseur de la couche qui participe au processus de mélange
k_o = fonction Bessel modifiée

Le rapport de dilution réalisé en un point quelconque, de coordonnées (x, y), pourra être écrit à partir de (2) sous la forme :

$$n(x,y) = \frac{2\pi h\sqrt{dx\,dy}}{Q} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{ux}{2dx}\right)}{Ko\left(\frac{u}{2}\sqrt{\frac{1}{dx}\left(\frac{x^2}{dx} + \frac{y^2}{dy}\right)}\right)} \qquad (4)$$

L'expression (4) nous permet de tracer autour d'un point de débouchage d'eaux usées les courbes d'égale dilution de ces eaux dans le milieu marin récepteur (fig. 4) qui configurent un topogramme ovoïdal symétrique par rapport à une droite imaginaire qui passe par le point de déversement des eaux usées et qui est parallèle à la direction du courant marin de vitesse U.

Le gradient des concentrations est considérablement plus réduit au sens du courant qu'en sens contraire, ce qui correspond entièrement à la structure physique du processus.

La seule difficulté qui reste à dépasser c'est la méconnaissance de la profondeur moyenne h de la couche diluante. Une estimation de h peut être obtenue par comparaison entre les valeurs calculées et celles mesurées *in situ* des concentrations pour diverses substances impurificatrices, dans les conditions (q, u, d.x, dy) connues. En procédant de la sorte, pour une série de mesures effectuées dans la zone environnante d'un point de déversement d'eaux usées situé au bord de la Mer Noire, nous avons trouvé, en minimisant l'écart moyen carré entre les deux suites de valeurs obtenues, une épaisseur moyenne de cette couche h = 0,30 m.

La figure 5 présente comparativement les résultats du calcul et ceux des mesures effectuées pour ce même point d'évacuation un jour du mois d'octobre 1977 quand la vitesse du courant orienté vers le sud était de 0,25 m/s, les coefficients de diffusion considérés égaux sur les deux directions ont été déterminés le même jour, par la méthode des traceurs radioactifs. Le topogramme des dilutions calculées est constitué, comme prévu, par des courbes fermées de forme ovoïdale symétriques par rapport à une droite imaginaire parallèle à la direction du courant marin et qui passe par le point d'émergence à la surface des eaux usées. La position de ce point a été établie par un calcul séparé de la trajectoire du jet submergé.

Malgré quelques valeurs relativement rapprochées des dilutions mesurées et calculées, l'allure des deux familles de courbes est fortement dissemblable. Cela nous met en garde sur le péril d'une généralisation hâtive de la méthode de calcul utilisée. Le phénomène s'avère plus complexe qu'on ne le présumait puisqu'il y a superposition de plusieurs effets difficilement contrôlables comme, par exemple, le change-

ment des conditions hydro-météorologiques au cours du prélèvement des échantillons d'eau (opération qui dure parfois des heures), ou l'existence d'autres sources d'impurification dans le voisinage de la zone étudiée. Dans le cas illustré par la figure 1 l'asymétrie de la situation constatée *in situ* pouvait être due à la présence d'un point supplémentaire de décharge d'eaux usées, situé lui aussi sur le trajet de la conduite d'évacuation existantes mais plus rapproché du rivage. En corroborant nos conjectures, l'entreprise d'exploitation des constructions respectives vient de nous informer que la conduite d'évacuation présente des trous, qui se comportent comme autant de sources d'impurification.

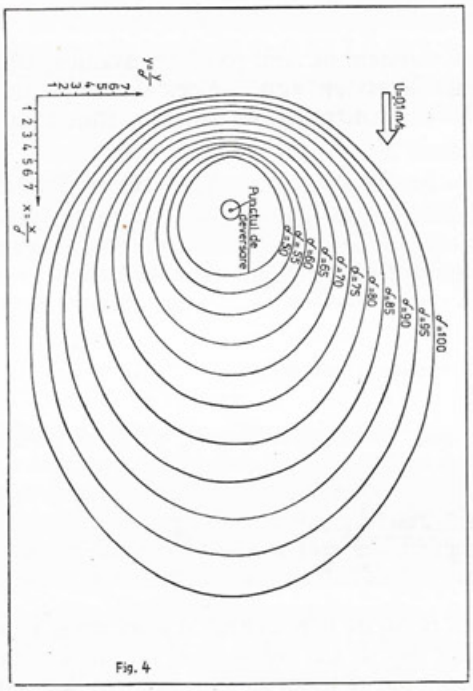


Fig. 4

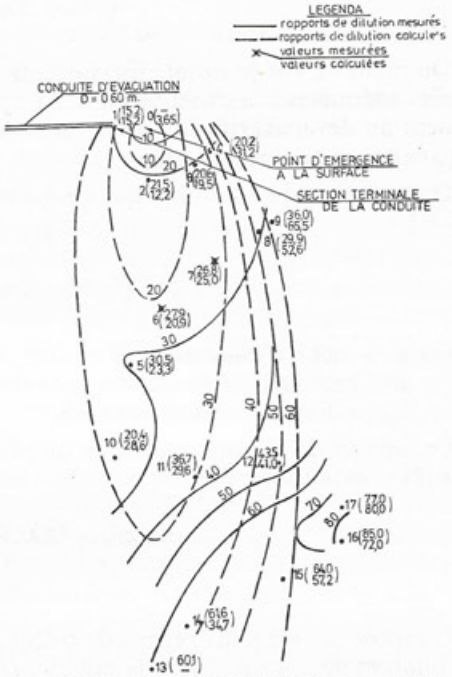


Fig. 5 Topogramme des dilutions le 12 octobre 1977

Pour vérifier les méthodes et les modèles réalisés, on a effectué également des mesures *in situ* mentionnées, d'études par les moyens de télédétection, par des photographies du spectre de dispersion en utilisant comme traceur le lait de chaux et par thermovision, résultant des formes rapprochées à celles calculées.

Par l'utilisation du modèle présenté on peut résoudre les problèmes suivants :

1. Prognose de pollution des eaux littorales

A l'aide des équations présentées on peut calculer par anticipation pour les différentes situations concrètes, les degrés de dilution qui se réalisent à différentes distances d'un point de déversement des eaux usées dans la mer. Le calcul aura comme données de base, le débit d'eaux usées Q, la concentration initiale Co de différents polluants et les coordonnées en plan du centre géométrique de la zone qui correspond à l'étape de la dilution initiale (point où l'axe géométrique du jet émergeant de la conduite d'évacuation touche la surface libre de la mer). Des données fondamentales à caractère variable sont la direction et la vitesse du courant marin et les valeurs des coefficients de diffusion dx et dy.

Par des essais, pour la gamme fournie par les mesures en nature de ces paramètres, on va établir la situation de calcul la plus désavantageuse pour la protection des plages et de la zone de baignade ainsi que, le cas échéant, pour d'autres conditions imposées aux eaux littorales en fonction d'usagers et du type de pollution.

2. Etablissement des concentrations imposées dans l'effluent pour les évacuations d'eaux usées aux conduites existantes.

Etant donné les normes de qualité de l'eau marine pour les différents indicateurs spécifiques on peut calculer, dans la situation concrète de chaque évacuateur, la concentration Co de la substance polluante respective qui doit être réalisée dans l'effluent pour que la dilution qu'on obtient permette la diminution des concentrations jusqu'au niveau de la norme imposée. Dans le modèle mathématique, ici construit, la fonction inconnue qui s'explicite est dans de cas Co (C_{nome}, x, y, dx, dy, d, u, Q).

3. Projets de certaines constructions nouvelles d'évacuation

Dans le cas où l'on envisage de réaliser une nouvelle conduite d'évacuation des eaux usées pour un débit donné Q et des concentrations C_{oi} connues pour les i indicateurs spécifiques considérés, par la construction d'un topogramme analogue à celui de la fig. 4, on détermine la distance minimum par rapport au rivage, où l'on doit placer le point de débouchage.

Ainsi il résulte que la longueur de la conduite d'évacuation qui doit être dimensionnée de telle manière que la limite idéale de la zone de protection de la plage soit tangente à la ligne d'isoconcentration du topogramme des dilutions qui correspond à la norme de qualité imposée. Evidemment, le calcul est fait pour la plus désavantageuse combinaison de courants marins u et de coefficients de diffusion dx, dy, comme par exemple une mer calme et l'eau stagnante ou un courant d'intensité maximale dirigé vers le rivage.

Toutes des utilisations pratiques du modèle élaboré nécessitent la connaissance de certains paramètres hydrodynamiques des processus (vitesses, coefficients de diffusion, etc) qui ne peuvent être obtenus que par des mesures directes.

A probabilistic Assessment of Methyl Mercury Toxicity Resulting from the Consumption of Tuna Fish*

by

R. MAGNAVAL**, R. BATTI***, A. GUEZENGAR, R. BITTEL and A. BOUVILLE

C.E.A. Departement de protection, Fontenay aux Roses (France)

Summary

The toxicity of methyl mercury is sufficiently high at low doses to justify an evaluation of the risk related to the various parameters pertaining to the consumption of contamined food. The originality of the method lies in the fact that distribution frequencies are assigned to the parameters in question, rather than mean values. The total body burden is evaluated by numerical simulation on a digital computer (Monte Carlo method). Based on recorded cases of incipient intoxication and allowing a safety factor of 10, the critical body burden has been estimated between 5.4 and 6 mg total mercury.

By appling this simulation in the case of Mediterranean red tuna fish consumption, it appears that there exists a critical group as far as this population consumes this species of fish repeatedly. Toxic levels are never reached.

*
* *

Introduction

The absorption of a toxic compound by man can be simulated by means of a dynamic model which takes into account the concentration in the environment, the flow by which it reaches man, the metabolic process of its absorption and elimination, and finally the effect of its possible accumulation in the body. Dietary habits are an essential factor if the flow of contamination is the food-chain.

The phenomenon of concentration of organo-metallic pollutants in the various food-chains has been well established in the case of mercury. Although the discharge of this pollutant caused localized contamination, the toxicity of methyl mercury is sufficiently high at low doses to justify an evaluation of the toxicity hazard related to the various parameters pertaining to the consumption of contamined food.

In this paper, we have followed the approach of SPEAR & WEI (1) proposing a probabilistic assessment to estimate the residue of methyl in the body. As in an earlier study (2), fishery products have been considered as the sole vector of contamination. Total body burde has been computed in the case of repeated ingestion of tuna fish with a large variation of mercury concentration below the limit of 0.7 ppm, and red tuna fish from the Mediterranean Sea with an average content of 1 ppm (3) as risk estimates have been the subject of considerable controversy (4,5).

---

* Communication non présentée.

** Present address: Université Paris-Sud, CNRS, Tour D4, F - 92290 Châtenay-Malabry.

***Present address: Commission des Communautés Européennes, 200, rue de la Loi, B - 1049 Bruxelles.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 663-666, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

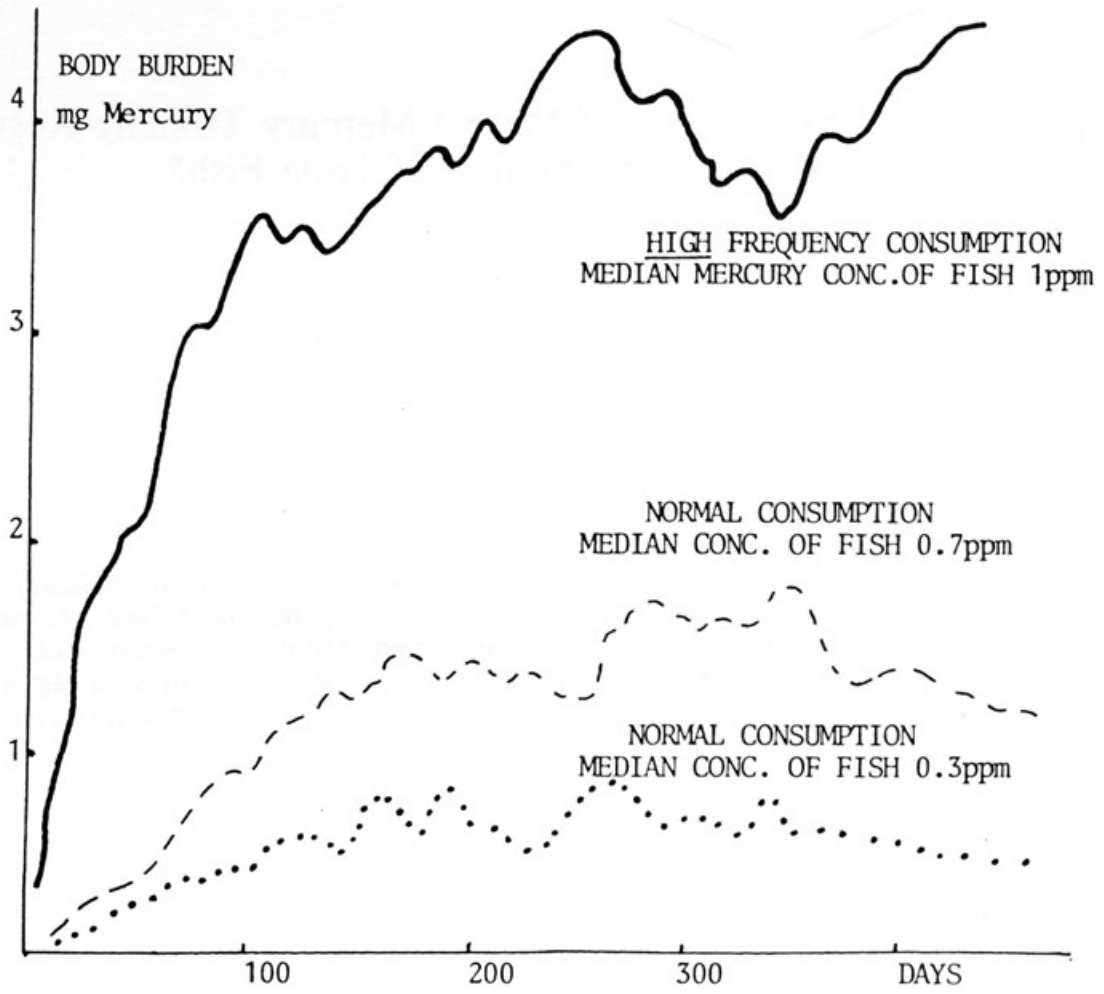


Fig. 1- Simulated body burden of three subjects consuming fish at the high and normal frequency pattern.

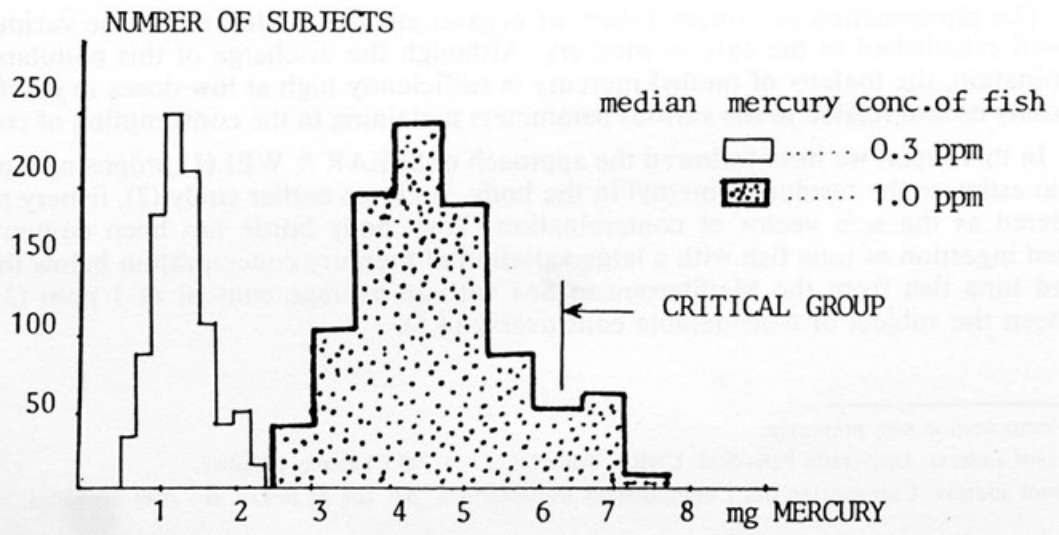


Fig. 2- Maximum body burden of a population of 1000 people consuming two kinds of fish with a high frequency pattern.

Materials and Methods

The originality of the method lies in the fact that distribution frequencies are assigned to the parameters in question, rather than mean values. The body burden is evaluated by numerical simulation on a digital computer (Monte Carlo method).

Observed distributions of mercury content in fish have been provided by data of a three-year period sampling programme reported by CUMONT *et al.* (6). In all cases the methylated fraction is assumed to be 75 % of the total mercury content.

Two statistical variables describe consumption of fish : the amount consumed and the frequency of consumption. Fish consumption pre meal is represented by a normal distribution, with an average value of 200 g and a standard deviation of 40 g. The frequency of fish consumption is introduced into the calculation in the form of a binomial distribution with $p = q = 1/2$, with the mean value representing the cases of normal consumption (one meal per week) and frequent consumption (two meals per week), on the basis of available food survey data (7,8).

For methyl mercury we assume a single compartment metabolic model with an absorption from the G.I. tract of 100 %. The biological half life of the compound takes into account the variability of this parameter - between 35 and 189 days - observed in a population group in Iraq (9).

Results and discussion

The variation of the body burden of a given individual is observed over a period of two years (fig. 1). Equilibrium is reached after about 150 days, but at equilibrium the range of variation between minimum and maximum contents is 35 %, 10 % being due to the dispersion of mercury concentration in fish.

WEI & SPEAR (10) calculated the total body burden derived from brain concentrations of mercury in 11 japanese cases of incipient intoxication which subsequently proved fatal (54 mg, 87 mg, 90 mg, 91 mg, 114 mg, 118 mg, 165 mg, 202 mg, 292 mg) and from Swedish observations they reported that nervous disorders were observed for an estimated body burden of 60 mg. Allowing a safety factor of 10 (11), the critical body burden is assumed to be between 5.4 and 6 mg of mercury.

Considering the fluctuactions of the body burden, even at equilibrium (fig. 1) and the rather low value of the safety factor, maximum body burden of mercury has been selected from a population sample of 1000 people and a two-year exposure. Critical levels are never reached for normal fish consumption. Maximum levels represented in the case of heavy rate of consumption revealed that critical values are obtained after repeated ingestion of tuna fish from the Mediterranean region (fig. 2)

The development of a simulation technique shows that a signifiquant fraction of a population consuming contamined fish (median mercury concentration 1 ppm) with a high frequency pattern (2 meals a week over a two-year exposure) has a factor less then 10 over the lowest of the fatal adult Japanese cases. Inasmuch as the basis for methyl mercury toxicity has not been defined unambiguously, the use of this method provides a practical means, to estimate the risk to which a population could be exposed, even though we have to be aware of the lack of knowledge concerning consumption habits and the consequent pitfalls involved in relating simulated mercury body burden to toxic effects.

References

[1] SPEAR R.C. & WEI E. — Journal of Dynamic Systems, ASME, 114-118 (1972).

[2] MAGNAVAL R. BATTI R. & BOUVILLE A. – In : *Recent Advances in the Accessment of the Health Effects of the Environmental Pollution* ed. CEC Luxembourg, EUR 5360, 3, 1531-1538 (1975).

[3] CUMONT G. GILLES G. DAGORN M. & STEPHAN G. – In : *Problems of the Contamination of Man and his Environment by Mercury and Cadmium* ed. CEC Luxembourg, EUR 5075, 295-307 (1974).

[4] DOROZYNSKI A. — *Nature,* **254,** 591-551 (1975).

[5] MAGOS L. — *Nature,* **255,** 102 (1975).

[6] GUMONT G. GILLES G. & BERNARD F. – In : *"First International Mercury Congress"* Barcelona, paper 5.7 (1974).

[7] CRESTA M. LEDERMAN S. GARNIER A. LOMBARDO E. & LACOURLY G. — Euratom report EUR 4218, **285** (1969).

[8] O.E.C.D. Food Consumption Statistics ed. OECD Paris, 290 (1973).

[9] SHAHRISTANI H. & SHIHAB K.M. — *Archives of Environmental Health,* **28,** 342-344 (1974).

[10] WEI E. & SPEAR R.C. — *Journal of the American Medical Association,* **216,** 8, 1347 (1971).

[11] W.H.O. *Serie Rapport Technique,* **505,** 12-17 (1972).

Monitorage de l'état de la Pollution marine le long des côtes Italiennes avec l'emploi des indicateurs biologiques

par

A. BOLOGNARI, R. FERRO, V.U. FOSSATO, M. PIATELLI, A. RENZONI et R. VIVIANI

Sub-projet : Pollution marine C.N.R. - Italie (*)

Dans le cadre du projet finalisé « Océanographie et Fonds Marins » du Conseil National des Recherches Italien, l'étude de la pollution marine est développée par des unités de recherche du sub-projet *ad hoc* « Pollution Marine ». En particulier, à partir de l'automne 1976, on a mis en œuvre un programme national de surveillance continue (monitorage) des métaux lourds (mercure, cadmium, plomb) et des hydrocarbures chlorés (BHC, DDT, DPC) dans certains organismes marins, considérés comme des indicateurs biologiques du niveau des variations de ces polluants persistants dans le milieu marin. Le programme (qui terminera à la fin de 1978) a tenu compte des lignes directrices du programme commun (FAO/PNUE 1975) sur la pollution en Méditerranée et en effet il représente à l'échelle nationale une extension des projets MED POL II et III coordonnés par la FAO.

Les espèces suivantes: *Engraulis encrasicholus, Mullus barbatus, Mytilus galloprovincialis, Nephrops norvegicus, Thunnus thynnus thynnus* ou *Sarda sarda,* ont été considérées dans le plan de monitorage des métaux et des hydrocarbures chlorés. Les organismes choisis représentent des différents écotypes et ils sont ubiquitaires dans les eaux côtières italiennes ; néanmoins ils ont une grande importance dans l'économie alimentaire nationale (et méditerranéenne). Par conséquent, la connaissance des taux de concentration de certains métaux et composés organochlorés dans ces organismes est importante du point de vue du contrôle sanitaire des aliments, aussi bien que pour donner une évaluation de l'état de la pollution (en général) dans les mers italiennes et de quelque source punctuelle.

Méthodes

L'échantillonnage a été réalisé en quatre bassins principaux : Mer Adriatique (de Trieste à Ancône), Méditerranée Centrale (au nord et au sud du détroit de Messine), Archipel Toscan, Mer Ligurienne. En vue d'obtenir des résultats qui puissent être utilisés pour caractériser le niveau des polluants dans les eaux côtières nationales, les sites d'échantillonage ont été choisi en dehors des lagunes, ports, embouchures de fleuves et zones industrielles, c'est-à-dire loin des zones notamment polluées. A partir de 1978 ces zones particulières ont fait l'objet d'un échantillonnage de moules dans le but de connaître, au contraire, les niveaux d'accumulation également à proximité des sources de pollution.

Les échantillons ont été prélevés à une fréquence saisonnière et ensuite traités et conservé de façon uniforme pour réduire le risque de contaminations. Avant l'analyse, sont préparés des échantillons composites provenant d'un même prélèvement (par broyage des muscles sans peau des poissons, la chair blanche sans carapace des crustacés, les parties molles égouttées des moules).

Quatre laboratoires ont effectué les analyses des métaux par spectrophotométrie d'absorption atomique utilisant les modes opératoires dont ils avaient déjà l'expérience, alors que les quatre laboratoires

(*) Responsable : L. MENDIA (Naples).

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 667-669, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

chargés de l'analyse des hydrocarbures chlorés ont choisi une procédure d'analyse-type. Les résidus sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons. Afin de vérifier la fiabilité des résultats, au début du programme les laboratoires ont procédé à des analyses d'intercalibration effectuées sur échantillons homogènes de muscle de thon et de chair de moules lyophilisées.

Résultats et discussion

Les résultats de l'exercice d'intercalibration ont montré que la comparabilité des mesures est satisfaisante pour les DPC (écart type : 5,1 %) et la M.O.E. (matière organique extractible 6,7 %), tandis que les écarts sont considérables pour le ΣDDT (17 %) et le ΣBHC (24 %), compte tenu de leurs plus faibles niveaux dans les organismes marins. Quant aux métaux, la comparabilité est acceptable pour le mercure (14 %) et le cadmium (18 %), mais pour le plomb (46 %) les écarts sont considérables. Ces résultats confirment ceux rapportés dans la littérature (A.I.E.A. 1976 ; PAVLOU et HOM 1976).

Une synthèse des données obtenues au cours de la première phase du programme (entre l'automne 1976 et l'hiver 77/78) est présentée dans le tableau 1. Il apparaît clairement que les espèces examinées ont une différente capacité d'accumulation ; cela dépend en général des conditions physico-chimiques des

Tableau 1.

Concentrations moyennes (µg/kg de poids frais) des hydrocarbures chlorés et des métaux lourds dans les espèces échantillonnées le long des côtes italiennes entre l'automne 1976 et l'hiver 1977-1978.

	Stations n°	M.O.E. %	ΣBHC	ΣDDT	ΣDPC	Hg	Cd	Pb
Engraulis encrasicholus								
Mer Adriatique	5	1,89- 4,59	2,0-5,7	33 - 63	109 - 160	117-229	65- 82	677- 731
Méditerranée Centrale	4	0,77- 1,03	1,0-1,9	18 - 38	20 - 78	105-137	14- 26	120- 226
Archipel Toscan	3	0,55- 0,68	2,3-5,8	11 - 33	22 - 65	119-171	<5	<100
Mer Ligurienne	4	0,57- 1,20	0,3-1,5	13 - 38	91 - 206	139-185	<80	<300
Mullus barbatus								
Mer Adriatique	5	5,27- 8,27	2,4-5,2	26 - 43	104 - 188	60- 87	54- 60	518- 593
Méditerranée Centrale	3	0,93- 1,29	0,9-1,5	21 - 52	57 - 224	113-158	12- 26	91- 147
Archipel Toscan	3	2,92- 3,50	3,1-5,4	18 - 36	52 - 109	923-1426	<5	<100
Mer Ligurienne	4	2,12- 8,25	0,5-1,1	62 -121	188 - 988	130-622	<80	<300
Mytilus galloprovincialis								
Mer Adriatique	4	1,70- 1,91	0,3-1,8	9 - 35	42 - 71	22- 45	228-317	1038-1214
Méditerranée Centrale	1	1,50	1,7	33	78	55	35	463
Archipel Toscan	3	1,00- 1,16	2,3-4,3	9 - 21	20 - 59	127-726	101-149	175-3279
Mer Ligurienne	3	1,75- 3,37	0,4-1,7	21 - 43	120 - 233	19- 30	204-265	492- 900
Nephrops norvegicus								
Mer Adriatique	3	0,25- 0,34	0,4-0,6	2,2- 30	13 - 21	258-438	82-87	691- 725
Méditerranée Centrale	3	0,17- 0,21	0,3-0,4	1,3- 2,8	4 - 98	149-323	15-70	151- 722
Archipel Toscan	3	0,06- 0,22	1,8-2,8	0,2- 3,5	3 - 14	766-933	<5	<100
Mer Ligurienne	5	0,38- 0,51	0,2-2,6	1,7- 10	21 - 179	592-723	91-160	440-1286
Thunnus thynnus thynnus								
Mer Adriatique	1	6,75	5,1	217	369	1591	45	512
Méditerranée Centrale	4	0,10- 0,54	0,2-0,5	11 - 28	9 - 35	124-254	16-20	115- 248
Archipel Toscan	1	–	–	–	–	1158	<25	<250
Sarda sarda								
Archipel Toscan	1	–	–	–	–	800	<25	<250
Mer Ligurienne	3	0,68-11,96	0,3-5,0	164 -852	1130-6320	489-970	<80	<300

polluants dans le milieu marin de même que des habitudes alimentaires des espèces et de la physiologie des organismes.

En ce qui concerne les hydrocarbures chlorés, les résultats révèlent la présence de résidus de BHC, DDT et de DPC dans la totalité des échantillons. Les plus abondants sont les DPC, suivis par le DDT et les BHC. A l'exception de la moule dans laquelle on n'a pas déterminé de DPC Aroclor 1260, dans les autres espèces au contraire les DPC Aroclor 1254 et 1260 ont été déterminés. Le DDT et ses métabolites $\bar{D}\bar{D}\bar{D}$ et $\bar{D}\bar{D}\bar{E}$ et les isomères α et γ du BHC ont été également détectés.

La teneur en lipides doit être considérée comme un des facteurs principaux qui règlent le niveau des résidus organochlorés dans les organismes, en effet l'analyse des lipides (M.O.E.) simplifie l'interprétation de l'ensemble des données ; en outre, certaines variations saisonnières des DPC et DDT chez *Engraulis* et *Mullus* peuvent être reliées à la teneur lipidique. Les résultats montrent clairement que la contamination des eaux côtières italiennes n'est pas uniforme. A l'intérieur même d'une région, des différences relativement importantes existent d'un endroit à l'autre ; par exemple dans la Mer Ligurienne la zone à l'ouest de Gênes semble plus polluée que la zone à l'est de la ville. Dans l'Adriatique les concentrations moyennes plus élevées se trouvent dans les organismes échantillonnés au sud du delta du Pô ; ceci reflète le régime des courants le long de la côte italienne. La Méditerranée Centrale et l'Archipel Toscan apparaissent dans la majorité des cas comme les régions où les teneurs en résidus organochlorés sont les plus faibles.

Du point de vue hygiénique-sanitaire les concentrations des hydrocarbures chlorés dans les espèces examinées sont en général largement inférieures aux limites de tolérance de 5000 µg/kg établies pour le DDT et les DPC aux États-Unis, où la consommation moyenne des produits de la pêche est plus élevée qu'en Italie (FAO 1968). Il faudrait souligner la carence de législation dans les pays de la Méditerranée à ce propos.

En ce qui concerne les métaux, les résultats donnent une représentation générale de leurs niveaux et des variations géographiques. Pour le cadmium on a enregistré des valeurs faibles pour toutes les espèces, sauf pour les moules de la Mer Adriatique et Ligurienne.

Le plomb apparaît être un élément très répandu dans les organismes marins des eaux italiennes atteignant des niveaux remarquables dans les moules. Compte tenu de l'ensemble des données, les mers Adriatique et Ligurienne paraissent les bassins les plus pollués, mais les valeurs plus élevées ont été signalées dans les moules échantillonnées près de Follonica (Archipel Toscan),et cela probablement en conséquence d'une source de pollution localisée. A l'exception de cette situation particulière les concentrations de plomb dans les organismes examinés sont largement inférieures à 2000 µg/kg, qui a été récemment proposé en Italie comme la limite pour les mollusques lamellibranches.

Quand au mercure, les organismes où cet élément se trouve en concentrations plus élevées sont les grands prédateurs, *Thunnus* et *Sarda*, suivis par les organismes qui vivent au contact du fond, *Mullus* et *Nephrops*, ensuite le poisson pélagique *Engraulis* et le bivalve *Mytilus*. Les résultats montrent clairement que l'Archipel Toscan soit la région où les niveaux de mercure sont les plus élevés, toutefois étant donné que la plupart des stations d'échantillonnage sont situées en proximité de zones qui présentent des conditions particulières, il est fort possible que ces concentrations élevées soient en effet liées à des facteurs naturels (cinnabre du Monte Amiata). Des considérations du même type pourraient se faire pour la Haute Adriatique (mines de Idria), où le niveau de mercure dnas le thon est élevé par rapport aux autres espèces.

Références bibliographiques

A.I.E.A. (1976). — Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, 1976. Report IAEA - 187, 211 p.

FAO/PNUE (1975). – Rapport de la Consultation d'experts FAO (CGPM)/PNUE relative au projet commun coordonné sur la pollution en Méditerranée, Rome 23 juin - 4 juillet 1975. FAO, Access. No. H 0975, 42 p.

PAVLOU S.P. & W. HOM (1976). — Interlaboratory calibration results from chlorinated hydrocarbons analyses in marine sediments. *Marine Chemistry* **4**, 155-163.

Gobius niger as indicator of Hg_{tot} mean concentration in the marine Environment *

by

Mario BUSSANI* and Manlio PRINCI **

* *Parco Marino di Miramare, Trieste (Italy)*
** *Laboratorio chimico Provinciale, Trieste (Italy)*

Summary

The authors, in an investigation on the presence of Hg_{tot} in marine organisms in the Gulf of Trieste, prove, by graphic solution, the close correlation between mean concentration of this metal in various organisms and in a population of *Gobius niger.*

Résumé

Une élaboration graphique au moyen d'un ordinateur électronique, a permis de mettre en évidence comment la concentration moyenne de Hg_{tot} vérifiée en 35 exemplaires de *Gobius Niger* peut être rigoureusement corrélative avec celle de tous les organismes dans le golfe de Trieste. Ceci porte à considérer la possibilité de choisir cet organisme, même en considération de sa diffusion géographique, comme indicateur de contaminaion de la mer par ce métal.

*
* *

156 measurements of Hg_{tot} on 86 marine organisms, both animal and vegetal, were performed during the years 1975 to 1977 in the Gulf of Trieste. Results obtained were submitted to the « Congresso dei Chimici dei Laboratori Provinciali di Igiene e Profilassi » (Pisa, april 1978).Notwithstanding the constant flow of mercury carried by the Isonzo River in the Gulf, concentrations measured in the organisms do not differ from the typical mean concentration in the Mediterranean Sea. A graphic solution of data revealed that the mean concentration of Hg_{tot} in 35 specimens of *Gobius niger* is closely correlated with that of all other organisms examined (fig. 1). It might therefore advisable to chose *Gobius niger* as indicator of mercury contamination of the marine environment, also in view of its wide geographical distribution. Following is the code of families examined (in brackets the number of examined samples) :

1) Chlorophita (2) = 2) Phaeophyta (1) = 3) Rhodophyta (2) = 4) Porifera (8) = 5) Cnidaria Scyphozoa (1) = 6 Anthozoa (4) = 7) Annelida Polychaeta (1) = 8) Emicordata (1) = 9) Arthropoda Crustacea Malacostraca (7) = 10) Mollusca Gastropoda (2) = 11) Bivalvia (13) = 12) Cephalopoda (6) = 13) Echinodermata Eleuth. Holoth. (3) = 14) Echinoidea (3) = 15) Ophiuroidea (2) = 16) Tunicata Ascidiacea (5) = 17) Vertebrata Osteichthyes (54) = 18) Mammalia Cetacea (6) = G) *Gobius ger.*

* Communication non présentée.

IVes Journées Étud. Pollutions, pp. 671-672, Antalya, C.I.E.S.M. (1978).

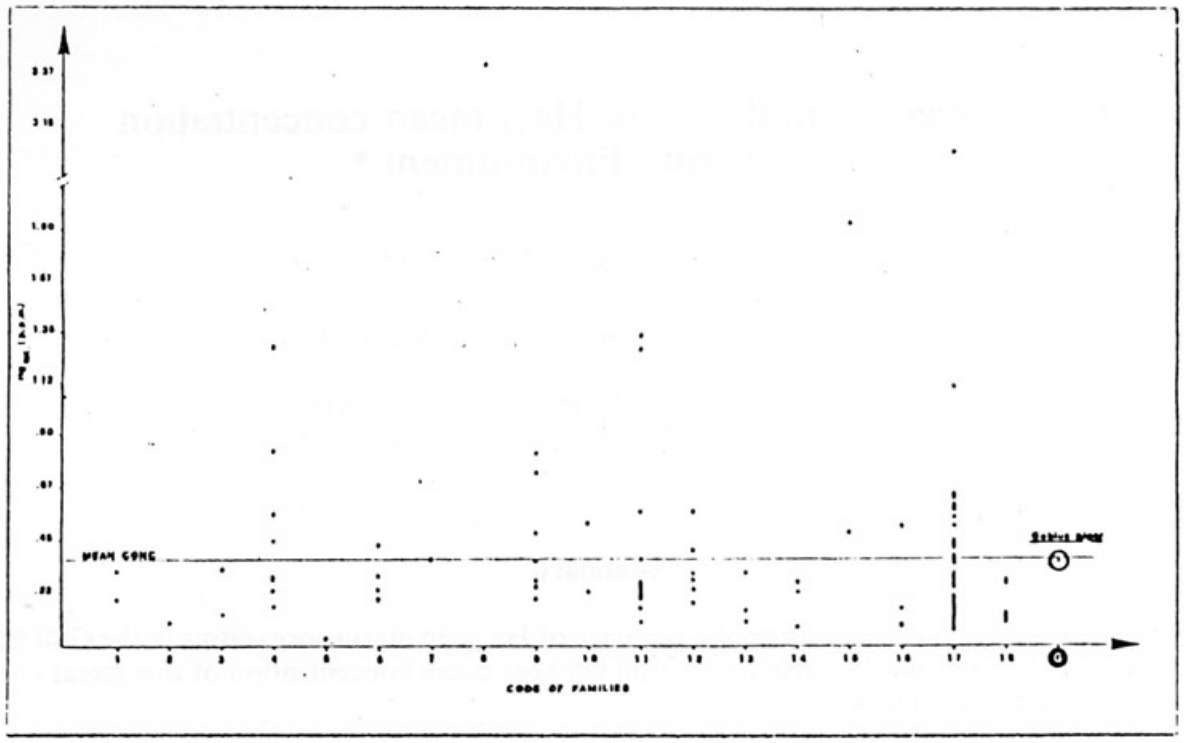


FIG. 1. — Comparison of the mean concentration found in various marine organisms and in a population of *Gobius niger* in the Gulf of Trieste.

References

T. SATO, T. FUKUYAMA, M. YAMADA & J. TAKAYANAGI. – *Bull. Institute of Public Health* (Tokio), **8**, 183, (1959).

L. MAJORI, G. NEDOCLAN & G.B. MODONUTTI. – *Ecologia,* **4**, 164, (1976).

YUN UI. – *Acqua industriale.* **11**, (5), 9, (1969),

G. FERRI & V. GIACONI. — *Riv. Ital. Igiene,* **33**, 3, (1973).

W. CIUSA & M. GIACCIO. — *Boll. Lab. Chim. Prov.,* **23**, 137, (1972).

M. BERNHARD & A. ZATTERA. – Acts of II° Convegno Internazionale "Città di San Remo", 186, (1973).

G. CUMONT, G. VIALLIEX, H. LELIEVRE & P. BOBENRIETH. – *Rev. Int. Océanogr. Méd.,* **28**, 95, (1972)