

145419

Tungmetaller, kilder, fysisk og biologisk spredning i det marine miljø

Flemming Møhlenberg, Marinbiologisk laboratorium, Helsingør:

Contr. No. 167  
Marine Biological Laboratory  
Helsingør Denmark

### Indledning

I vort moderne samfund har råstofindvinding og industriel udvikling bl. a. medført en øgning i tungmetaltilførslerne til det marine miljø. Det er f. eks. beregnet, at antropogene aktiviteter har forøget den oprindelige tilførsel af kviksølv til det marine miljø med omrent 80 %. De kystnære områder tegner sig for den største stigning, idet bidraget med floder er 4-doblet (1). Tungmetaller udgør sammen med de chlorerede hydrocarboner en persistent gruppe af miljøgifte i det marine miljø: efter at de er introduceret i miljøet, nedbrydes de ikke til mindre harmløse substanser. Tungmetallerne akkumuleres ofte i forbavsende grad i marine organismer, og i visse tilfælde biomagnificeres tungmetallerne op gennem fødekæderne. Mennesket, som er topcarnivor i mange marine fødekæder, løber således den risiko at intage føde beriget med metaller. Flere metaller er kumulative gifte, der i lave doser kan medføre skader på bl. a. lever, nyre og hjerne og i høje doser medføre døden. Ud over patogene bakterier og virus overført fra husspildevand via muslinger, er metaller de eneste miljøgifte i havet, som med sikkerhed har forårsaget dødsfald blandt mennesker.

Lige siden den tragiske forgiftningskatastrofe med kviksølv ved Minamata i midten af 50-erne har miljøbiologer og -kemikere prøvet at klarlægge især tungmetallernes toksiske virkninger og niveauer i marine organismer. Derimod er undersøgelser over metallernes fysiske og biologiske spredningsveje, som nødvendigvis må klarlægges inden f. eks. egnede moniteringsorganismer kan udvælges, langt senere kommet i gang. I det følgende gives en oversigt over den fysiske og biologiske spredning af en række udvalgte tungmetaller i det marine miljø.

### Hvilke tungmetaller udgør de største forureningsfarer i havet?

Et mål for et metals "forureningspotentiale" er at sammenholde ud vindings- og forbrugstakten af det pågældende metal med metallets koncentration i jordskorpen. Herved fås et mål for hvor stor en del af metallet, der overføres fra en bunden form i lithosfæren til mere ubundne og biologisk aktive former i de øvrige sfærer, især hydrosfæren og biosfæren. Ved denne fremgangsmåde placerer Pb, Hg, Cu, Cd og Zn i

nævnte rækkefolge sig overst blandt tungmetallerne (2). Da de samme tungmetaller (ordnet efter faldende toksicitet Hg > Cd > Pb, Cu > Zn) alle er giftige for marine organismer (3), må opmærksomheden, når talen er om metalforurening i det marine miljø, i første omgang henledes på disse metaller.

### Tungmetal kilder

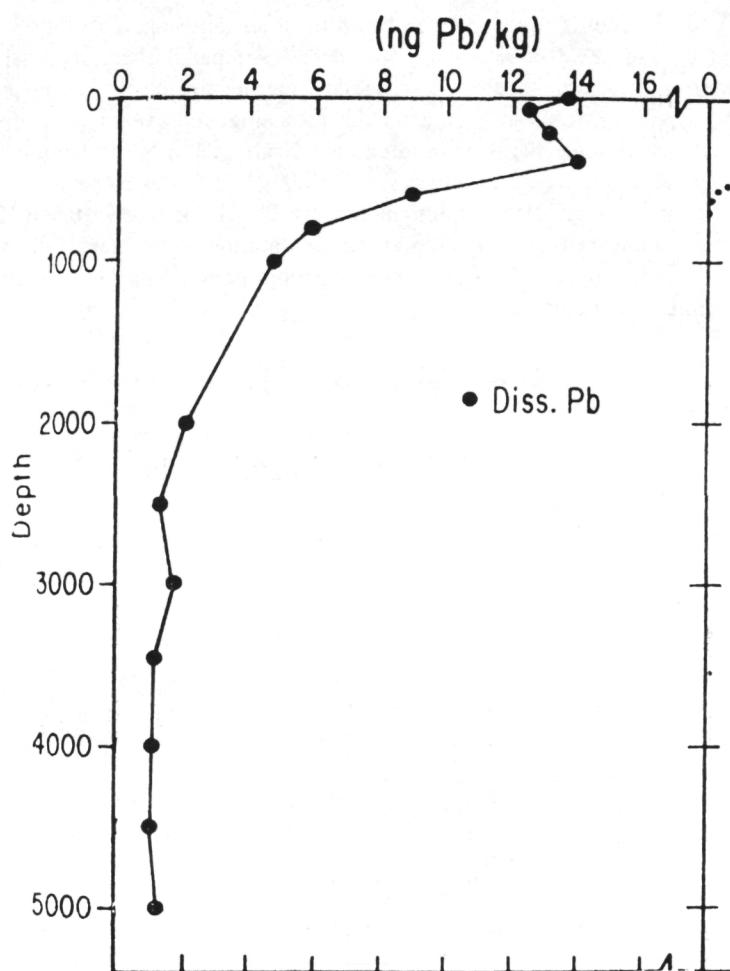
Tungmetaller tilføres direkte det marine miljø fra mange forskellige naturlige og antropogene kilder. De naturlige tilførsler omfatter bl. a. floder beriget med metaller fra forvitrede mineralholdige bjergarter samt vulkansk aktivitet. De antropogene kilder omfatter dels *punktkilder*, især udledning fra minedrift (alle tungmetaller) og industri: chlor-alkalifabrikker (Hg), cadmierings- og galvaniseringsanstalter (Cd, Zn, Cu), dels mere *diffuse kilder*, bl. a. husspildevand og "anti-fouling" maling på skibsskrog (Cu).

De direkte udledninger af tungmetaller udgør ofte kun en mindre del af det totale bidrag til havene. Ved forbrænding af fossilt brændstof og ved affaldsforbrænding tilføres der store mængder det marine miljø med nedbøren. I Tabel I er vist, hvorledes cadmiumudsippene i Danmark fordeler sig på luft, jord og vand. Selv om kun omkring 25 % af det totale udslip sker direkte til vand, vil hovedparten alligevel senere ved atmosfærisk nedfald og overfladeafstromning fra mark, skov og bebygde områder ende i det marine miljø.

Tabel I. Fordeling af Cd-udslip til luft, jord og vand i Danmark (4)

	Luft	Jord	Vand
	27 %	45 %	28 %

Generelt gælder, at jo længere man fjerner sig fra kilderne desto større andel udgør det atmosfæriske nedfald af tilførslerne. Dette forhold er illustreret i fig. 1., som viser en koncentrations-dybdeprofil for oplost bly i det nordvestlige Stillehav. Figuren viser, at koncentrationen af bly falder markant på dybder over 400 meter. Forfatterne (Shaule & Patterson) tolker de høje koncentrationer i overfladelagene som resultat af atmosfærisk nedfald af bly hidrørende fra ufuldstændig forbrænding af blyholdigt benzin. Som et andet eksempel kan nævnes cadmium, hvis vigtigste kilder i Øresund og Lillebælt er direkte udledninger med industri- og kommunalt spildevand, hvorimod tilførslerne til Kattegat i overvejende grad stammer fra atmosfærisk nedfald (5).



Figur 1. Koncentrationen af oplost bly i Stillehavet (7).

### Fysisk spredning af tungmetaller

Tungmetaller, som transporteres med spildevandsudløb og floder, er overvejende bundet til små organiske og uorganiske partikler. I tabel II er vist, hvordan tungmetallerne fordeler sig mellem en oplost og en partikelbundet fase i metalbelastet flodvand.

Tabel II. Fordeling af tungmetaller på oplost og partikelbundet form i Rhinen (6)

	Opløst metal	:	partikulert metal
Hg	1	:	1.3
Pb	1	:	2.6
Cu	1	:	1.8
Cd	1	:	0.8
Zn	1	:	0.3

Ved ferskvands møde med saltvand bevirket ændringerne i ionstyrke og i hydrauliske forhold, at en stor del af det partikulære materiale i floder og afløbsvand sedimenterer i relativ nærhed af udløbet. De enkelte tungmetaller opfører sig imidlertid vidt forskelligt ved overgang fra ferskt til saltvand. Nogle metaller bevarer også i saltvand en stor affinitet for partikulært materiale og vil også her hovedsageligt findes på partikelbunden form. Det gælder især tungmetallerne Pb, Hg og Cu (se tabel III). Disse metaller vil efter udledning til det marine miljø derfor hurtigt sedimentere ud af de frie vandmasser og berige bundsedimenterne omkring udlæsningerne.

**Tabel III. Fordeling af tungmetaller på opløst og partikulært bundet form i naturligt havvand**

	Opløst metal	:	partikulært metal	Ref
Hg	1	:	1.5–2	8
Pb	1	:	1–4	9, 10
Cd	1	:	0.01–0.1	11, 12, 13
Cu	1	:	0.2–3	9, 10, 14
Zn	1	:	0.25–1	10, 14

Andre metaller, derimod, og især cadmium vil ved overgang fra ferskt til havvand miste affiniteten for partikulært stof og overgå fra en eventuel partikelbunden til en opløst tilstandsform. Det fremgår af tabel IV, at hovedparten af cadmiumindholdet i partikulært materiale fra ferskvand friges (desorberer) ved overførsel til havvand. Det betyder, at cadmium i havvand i modsætning til Pb, Hg og Cu hovedsageligt findes på opløst form (se tabel III).

**Tabel IV. Salinitetsafhængig desorption af partikulært bundet tungmetal i flodvand fra nedre Rhin (15)**

% desorption i destilleret vand	Cd	Cu	Zn
% desorption i destilleret vand	3	1	3
% desorption i 1:1 fortyndet havvand	45	3	12
% desorption i havvand	58	5	9

De ovennævnte forhold mht. metallernes fysiske tilstandsform (partikelbundet vs. opløst) i det marine miljø gør det muligt at angive generelle hovedtræk af en given metalforurening. Pb, Hg og Cu vil ved udlæsning til det marine miljø sedimentere i relativ nærhed af udlæsningen. Dette bekræftes bl. a. af danske undersøgelser fra Øresund (16). Trods en kraftig gennemstrømning fra andre havområder er sedimentationen af Hg i Øresund af samme størrelse, som tilførslerne med nedbør, industri- og byspildevand. En forurening med Pb, Hg og Cu fra punktkilder vil medføre forhøjede koncentrationer i bundsedimenterne i et begrænset areal omkring udlæsningen og vil primært påvirke de bundlevende organismer og disses prædatorer. Udlæsning af cadmium, derimod, vil på

grund af dette tungmetals langt mere mobile opførsel i havvand også kunne påvirke de pelagiske organismer.

### Koncentrationen af tungmetaller i havvand

Man har i de senere år rapporteret stadig lavere koncentrationer af tungmetaller i havvand. Den faldende tendens er imidlertid ikke et resultat af faldende tungmetalbelastning, men skyldes fremkomsten af mere forfinede indsamlings- og analyseprocedurer. I tabel V er angivet koncentrationer af opløste tungmetaller fra forskellige ikke særligt tungmetalbelastede marine områder inddelt efter afstand fra kysten. Generelt findes de højeste koncentrationer i kystnære farvande. Til sammenligning er anført værdier fra indre danske farvande. De meget lave koncentrationer tyder ikke på, at Kattegat og Bælthavet er belastet med tungmetaller. Dog lader en eventuel tungmetalbelastning i de fleste tilfælde sig bedre påvise ved undersøgelser af sedimenterne (se foregående afsnit).

Tabel V. Koncentrationen af tungmetaller i havvand (ng/l)

	Kystnære omr. omr. & ocean	Åbne marine omr. & ocean	Danske farvande	Ref.
Hg	13–60	7–34	9	16,17,18
Pb	130–2500	10–15	130	7,19,20
Cu	300–2500	70–400		20,21,22,23
Cd	30–200	10–100	30	5,19
Zn	2000–11000	1000–5000		20,24,25,26

### Biologisk spredning af tungmetaller

I de *åbne marine områder* er det de encellede planktonalger, der producerer det organiske stof, som er grundlaget for alt højere liv i havet. Planktonalgerne koncentrerer tungmetaller fra vandet og koncentrationen i algerne er typisk  $10^4$ – $10^5$  gange højere end i vandet (27). Hovedparten af et tungmetal bindes reversibelt på algcellernes overflade (27) og mængden, der bindes, afhænger af den enkelte algearts overfladeareal. Hovedparten af algeplanktonet ædes af copepoder (vandlopper), hvis produktion er basis for en meget stor del af den animalske produktion i havene (28). Copepoderne optager omkring 2/3 af føden i de konsumerede alger, mens resten synker til bunds som fækalier. Disse "fækalie-piller" udgør den vigtigste fødetilførsel til bunddyrene (28). Copepodernes optagelse af algebundne tungmetaller er med få undtagelser (f. eks. methylkviksølv) uhyre lav, af størrelsen nogle få procent (29, 30, 31). Copepodfækalierne har derfor relativt højt tungmetalindhold. Selv om en del af det tungmetal, som er bundet i copepodfækalier, desorberer under nedsynkning, vil transporten af fækaliebundet tungmetal være betydelig, især i produktive områder. I tabel VI er vist nogle estimater for zooplanktons betydning for transporten af tungmetallerne

Pb og Zn til bundsedimenterne. Man bemærker, at der alene med zooplankton-detritus i kystnære områder årligt fjernes Pb og Zn fra den øvre produktive zone i mængder af samme størrelse, som totalindholdet af disse metaller. Tungmetaller, der på denne måde tilsyneladende bringes ud af biosfæren, vil dog via bundens "depositfeeders" igen i nogen grad blive bragt ind i fødekæderne.

Tabel VI. Årlig sedimentation af tungmetaller bundet i zooplankton-detritus ("fækalie-piller" og hudskeletter) udtrykt i procent af totalindholdet af tungmetal i den produktive zone

	Lav produktion (ø. Stillehav)	Middel produktion (kystnære omr.)	Høj produktion ("upwelling")
Zn	8	80	200
Pb	14	140	330

I de beskyttede marine lavtvandsområder er det de store havalger og højere vandplanter (f. eks. ålegræs) samt bundkiselalger som er de vigtigste primærproducenter. Havalger og ålegræs akkumulerer tungmetaller fra vandet, dog knapt så effektivt som planktonalgerne (31, 32). Havalger og ålegræs ædes næsten ikke, men dør og sørderdeles om vinteren og tilføres sedimentet. Det er således copepodfækalier i de åbne marine områder og kiselalger og detritus (fra havalger) i de mere beskyttede områder, som er grundlaget for bundens ofte rige produktion af børsteorme, snegle og muslinger, der alle er vigtige fødeemner for de fleste af vores konsumfisk.

Uanset deres placering i fødekæderne koncentrerer marine dyr tungmetaller ad flere veje: 1) ved adsorption til ydre overflader (f. eks. kalkskelet hos krebsdyr), 2) ved absorption over gæller o. a. ydre overflader, og 3) ved optagelse over tarmen af metaller fra føden. Betydningen af de enkelte veje er helt afhængig af tungmetallernes fysisk-kemiske tilstandsform, dyrenes art og placering i fødekæderne.

I fødekædens første konsumentled (planktonalger  $\Rightarrow$  copepoder/filtrende muslinger) vil den sandsynligste optagelsesvej for partikelbundne metaller være via føden. Det bekræftes bl. a. igennem forsøg med blåmuslinger, som i laboratoriet akkumulerer betydelige mængder bly fra føden (34). Cadmium, derimod, som i det marine miljø næsten udelukkende forekommer på opløst form, akkumuleres primært direkte fra vandet (29, 30, 35). Hos dyr placeret højere i de marine fødekæder (fisk) sker optagelsen af tungmetaller via føden, mens optagelsen af metaller direkte fra vandet med en enkelt undtagelse er ubetydelig (36, 37, 38, 39). Specielle forhold spiller ind hos dyr, som lever i sedimentet og ernærer sig af det organiske indhold i dette. Her vil optagelsen af tungmetaller sandsynligvis ske via det konsumerede materiale (42, 43).

Kviksolv adskiller sig fra de øvrige tungmetaller ved, at optagelsen direkte fra vandet hos alle marine organismer er betydelig, selv ved naturligt lave koncentrationer (30, 40, 41). Sammenlignet med uorganisk kviksolv foregår optagelsen af methylkviksolv fra vandet væsentligt

hurtigere (30, 40, 41). I det marine miljø kan optagelse af methylkviksolv fra vandet dog kun spille en rolle for organismer, der lever i sedimentet, idet forekomsten af methylkviksolv i de frie vandmasser er tvivlsom (44). Blandt adskillige undersøgte marine fisk er der kun få eksempler på arter (bl. a. tun), som er i stand til at methylere uorganisk kviksolv (46). Det må derfor formodes, at marine fisks indhold af kviksolv, der hovedsageligt findes i den methylerede form, primært stammer fra føden (44, 45). Oprindelsen af methylkviksolv i de marine pelagiske fødekæders nedre trin er imidlertid ikke helt klarlagt.

Koncentrationen af tungmetaller i planter og dyr i forskellige trofiske niveauer i akvatiske fødekæder er på basis af analyser af hele organismer generelt faldende op gennem fødekæderne (2, 47). Dog vil koncentrationerne i enkelte organer (fordøjelseskirtel/lever og nyrer), som især akkumulerer tungmetaller, ofte vise en stigende tendens gennem fødekæden. Kviksolv udgør dog en undtagelse, idet man i fødekæernes øvre trofiske niveauer finder nær samme (48, 49) eller endog højere koncentrationer (50) end i fødekæernes nedre trin. Der er således tale om, at kviksolv i visse tilfælde *biomagnificeres* i fødekæderne i lighed med PCB og pesticidet dieldrin. Biomagnificationen skyldes: en høj absorption af methylkviksolv fra føden, en ekstrem lang biologisk halveringstid for methylkviksolv (30, 44, 45) samt, at topcarnivorer (f. eks. tun) opnår højere alder end dyr placeret på lavere trin i fødekæden.

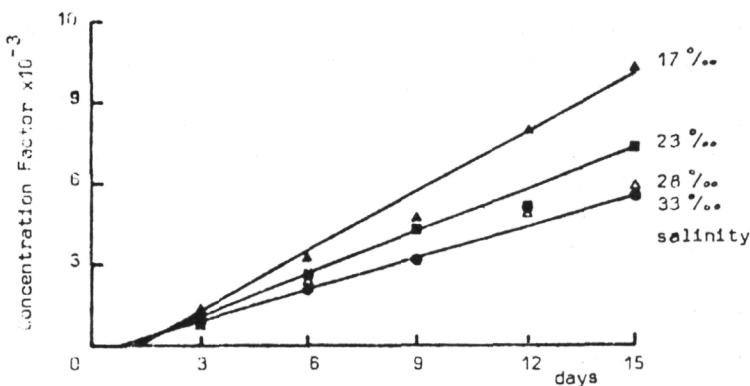
### Akkumulering af tungmetaller

Med ønsket om at etablere vandkvalitetskriterier mht. indhold af tungmetaller i det marine miljø har man i de senere år fra biologers og miljømyndigheders side i stigende grad benyttet såkaldte moniteringsorganismer. Disse kan pga. deres evne til at opkoncentrere tungmetaller væsentlig forenkle analyseproceduren, idet tidsserierne og antal vandanalyser kan reduceres. Uheldigvis er fysiologiske og økologiske aspekter ved organismernes tungmetalakkumulering ofte blevet overset. For at kunne udvælge de bedst egnede organismer og tolke resultaterne, er det vigtig at kende:

- a) om optagelse og udskillelse er passive eller aktive processer
- b) om optagelsen er påvirket af de mekanismer, som er involveret i reguleringen af kropsvæskens ioner
- c) om optagelsen reguleres
- d) hvordan akkumuleringen afhænger af de fysisk-kemiske forhold i miljøet.

De nævnte forhold er endnu dårligt blevet klarlagt. Som eksempel på forskningens nuværende stade gennemgås akkumuleringen af opløst cadmium.

Det er kendt fra flere laboratorieundersøgelser, at muslinger og krebsdyr akkumulerer betydeligt mere cadmium ved lave end ved høje



Figur 2. Salinitetsafhængig akkumulering af cadmium hos *Mytilus edulis* (51).

saliniteter (51, 52, 53). Fig. 2 viser, at akkumuleringsraten af cadmium hos blåmuslingen fordobles, når saliniteten halveres fra 33 ‰ til 17 ‰.

Der synes at være to lige sandsylige forklaringer, der dog ikke udelukker hinanden:

- 1) cadmium optages passivt udelukkende som frie  $\text{Cd}^{2+}$ -ioner og akkumuleringsraten afhænger kun af disses koncentration.  $\text{Cd}^{2+}$ -ionernes stigende andel af det totale cadmium ved lave saliniteter medfører en øget akkumulering af cadmium (54, 55).
- 2) Cadmium optages aktivt ad samme vej som calcium. I fersk- og brakvand, hvor calciumkoncentrationen generelt er lavere end havvand må raten af de mekanismer, der står for calciumoptagelse, være høj for at dække organismernes kalkbehov (til skaldannelse). Herved øges også akkumuleringen af cadmium (56).

Den sidste forklaring understøttes bl. a. af, at akkumuleringen af cadmium hos strandkrabben direkte afhænger af calciumkoncentrationen i vandet. Envidere følges den øgede optagelse af calcium lige efter et hudskifte også af en øget cadmiumoptagelse (56).

Andre faktorer, som kan påvirke akkumuleringen af tungmetaller er temperatur, samtidig forekomst af andre tungmetaller og forekomst af chelaterende stoffer (56). Yderligere har det vist sig, at tungmetalkoncentrationerne i marine dyr kan variere stærkt i løbet af året og med dyrenes størrelse og alder (56). De nævnte forhold betyder, at man på baggrund af målte tungmetalkoncentrationer i moniteringsorganismer ikke umiddelbart kan sammenligne tungmetalbelastningen af forskellige områder.

For at forbedre sammenligningsgrundlaget har man på grundlag af et begrænset antal feltundersøgelser foreslægt – og i en vis udstrækning benyttet – standardiserede procedurer ved indsamlingen af moniteringsorganismerne: f. eks. dyrene skal være af samme størrelse, indsamlas på samme tidspunkt af året og fra samme dybde etc. Imidlertid vil et sådant

regelsæt for indsamling kunne få langt videre anvendelse, hvis de biologiske og fysisk-kemiske baggrunde for reglerne var kendte; hvis tungmetallindholdet i muslinger er korrelleret med primærproduktionen (fødetilbud) eller fase i reproduktionscyklus i stedet for dato, med salinitet og temperatur i stedet for vanddybde ect. Undersøgelser over tungmetalakkumuleringens afhængighed af biologiske og fysisk-kemiske faktorer i miljøet vil givetvis indtage en fremtrædende plads i de kommende års miljøforskning.

### Konklusion

Den relativt ringe fysiske spredning af de fleste tungmetaller i det marine miljø afgrænser i langt de fleste tilfælde eventuelle effekter af tungmetallforening til de kystnære områder, og det er her man primært må sætte ind med undersøgelser. De meget lave koncentrationer af tungmetaller, som findes i de åbne havområder udgør med stor sandsynlighed ikke nogen fare for plante- og dyrelivet her.

### Referencer

- 1) Garrels, R. M., McKenzie, F. T., & Hunt, C. 1975. Chemical Cycles and the Global Environment. Los Altos/Calif.; William Kaufmann, Inc., 206 pp.
- 2) Förster, U. & Wittmann, G. T. W. 1979. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y. 486 pp.
- 3) Ketchum, B. H., Zitko, V. & Saward, D. 1975. Aspects of heavy metal and organohalogen pollution in aquatic ecosystems. In "Ecological Toxicology Research." (A. D. McIntyre & C. F. Mills, eds.) pp. 75–90. Plenum Publishing Corporation, N. Y.
- 4) Hansen, E. 1980. Cadmiumtransport og -forurening i Danmark og teknologiske muligheder for at mindske denne forurening. Lab. for Teknisk Hygiejne. Danmarks tekniske Højskole, Lyngby.
- 5) Møhlenberg, F. & Jensen, A. 1980. The Ecotoxicology of Cadmium in Fresh and Sea Water and the Water Pollution with Cadmium in Denmark. Nat. Agency Environ. Protection, Denmark.
- 6) DeGroot, A. J. & Allersma, E. 1975. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In "Heavy Metals in the Environments.." (P. A. Krenkel, ed.) pp. 85–95. Pergamon Press, Oxford.
- 7) Shaule, B. & Patterson, C. 1978. The occurrence of lead in the northeast Pacific and the effects of antropogenic inputs. In "Proceedings of an International Experts Discussion on Lead: Occurrence, Fate, and Pollution in the Marine Environment." (Branica, M., ed.) Pergamon Press, Oxford.
- 8) Gohda, S. 1972. Activation analysis of arsenic, copper and antimony in sea water. Bull. Chem. Soc. Japan 45 1704–1708

- 9) Seeliger, U. & Edwards, P. 1977. Correlation coefficients and concentration factors of copper and lead in sea water and benthic algae. *Mar. Pollut. Bull.* 8 16–19
- 10) Davey, E. W. & Soper, A. E. 1975. Apparatus for the in situ concentration of trace metals from sea water. *Limnol. Oceanogr.* 20 1019–1023
- 11) Eaton, A. 1976. Marine geochemistry of cadmium. *Mar. Chem.* 4 141–154
- 12) Dutton, J. W. R., Jeffries, D. F., Folkard, A. R. & Jones, P. G. W. 1973. Trace metals in the North Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 4 135–138
- 13) Rooth, I. & Hornung, H. 1977. Heavy metal concentrations in water, sediments and fish from the Mediterranean coastal area, Israel. *Environ. Sci. Technol.* 11 265–269
- 14) Duinker, J. C. & Nolting, R. F. 1977. Dissolved and particulate trace metals in the Rhine Estuary and the Southern Bight. *Mar. Pollut. Bull.* 8 65–71
- 15) Wieden, C. H. van der, Arnoldus, M. J. H. L. & Meurs, C. H. 1977. Desorption of metals from suspended material in the Rhine Estuary. *Neth. J. Sea Res.* 11 130–145
- 16) Pedersen, K. & Larsen, B. 1976. Statusrapport for Bæltprojektets Kvicksolvundersøgelser. Miljostyrelsens Bæltprojekt, Kemiske og Biologiske Undersøgelser, pp. 43–62
- 17) Gardner, D. 1975. Observations on the distribution of dissolved mercury in the ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 6 43–46
- 18) Fitzgerald, W. F. & Hunt, D. 1974. Distribution of mercury in the surface microlayer and in the subsurface waters of the northwest Atlantic Ocean. *J. Res. Atmosph.* 629–637
- 19) Jensen, K. & Rand, P. 1980. Miljøkvaliteten i de indre Danske Farvande. Miljostyrelsen.
- 20) Duinker, J. C. & Kramer, C. J. M. 1977. An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in the river Rhine and North Sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 5 207–228
- 21) Boyle, E. A. & Edmond, J. M. 1975. Copper in surface waters south of New Zealand. *Nature* 253 107–109
- 22) Bender, M. L. & Gagner, C. L. 1976. Dissolved copper, nickel and cadmium in the Sargasso Sea. *J. Mar. Res.* 34 327–339
- 23) Boyle, E. A., Slater, F. R. & Edmond, J. M. 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.* 37 38–54
- 24) Chester, R. & Stoner, J. H. 1974. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface waters from the world ocean. *Mar. Chem.* 2 17–32
- 25) Fukai, R. & Huynh-Ngoc. 1976. Copper, zinc and cadmium in coastal waters of the N. W. Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* 7 9–14
- 26) Kremling, K. & Petersen, H. 1978. The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic seawater; a study on the basis of one anchor station. *Mar. Chem.* 6 155–170

- 27) Davies, A. G. 1978. Pollution studies with marine plankton. Part II: Heavy metals. *Adv. Mar. Biol.* 15 381–508
- 28) Steele, J. H. 1974. The Structure of Marine Ecosystems. Havard Univ. Press, Cambridge, Mass. 129 pp.
- 29) Sick, L. V. & Baptist, G. J. 1979. Cadmium incorporation by the marine copepod *Pseudodiaptomus coronatus*. *Limnol. Oceanogr.* 24 453–462
- 30) Bouquegneau, J. M. Noël-Lambot, F. & Disteche, A. 1979. Fate of heavy metals in experimental aquatic food chains. Uptake and release of Hg and Cd by some marine organisms. Role of metallothioneins. ICES CM 1979/E: 58, 85–122
- 31) Benayoun, G., Fowler, S. W. & Oregoni, B. 1974. Flux of cadmium through euphausiids. *Mar. Biol.* 27 205–212
- 32) Melhuus, A., Seip, K. L. & Seip, H. M. 1978. A preliminary study of the use of benthic algae as biological indicators of heavy metal pollution in Sorfjorden, Norway. *Environ. Pollut.* 15 101–107
- 33) Phillips, D. J. H. 1979. Trace metals in the common mussel, *Mytilus edulis* (L.) and in the alga *Fucus vesiculosus* (L.) from the region of the Sound (Oresund). *Environ. Pollut.* 18 31–43
- 34) Schulz-Baldes, M. 1974. Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* 25 177–193
- 35) Janssen, H. H. & Scholz, N. 1979. Uptake and cellular distribution of cadmium in *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* 55 133–141
- 36) Pentreath, R. J. 1973. The accumulation and retention of <sup>65</sup>Zn and <sup>54</sup>Mn by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 12 1–18
- 37) Pentreath, R. J. 1976. Some further studies on the accumulation and retention of <sup>65</sup>Zn and <sup>54</sup>Mn by the plaice *Pleuronectes platessa* L.. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 21 179–189
- 38) Pentreath, R. J. 1977. The accumulation of cadmium by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. and the thornback ray, *Raja clavata* L.. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 30 223–232
- 39) Kirkerud, L. A. & Martinsen, P. O. 1978. Eksperimentelt opptak av kadmium i skrubbflyndre. Toxicitetstester, 14. Sympos., Nord-forsk.
- 40) Pentreath, R. J. 1976. The accumulation of inorganic mercury from sea water by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 24 103–119
- 41) Pentreath, R. J. 1976. The accumulation of organic mercury from sea water by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.. *J. exp. mar. Biol. Ecol.* 24 121–132
- 42) Bryan, G. W. & Hummerstone, L. G. 1978. Heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* from contaminated and uncontaminated estuaries. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 58 401–419
- 43) Ueda, T., Nakamura, R. & Suzuki, Y. 1976. Comparison of <sup>115</sup>Cd accumulation from sediments and sea water by polychaete worms.

Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 42 299-306

- 44) Pentreath, R. J. 1976. The accumulation of mercury from food by the plaice, *Pleuronectes platessa* L.. J. exp. mar. Biol. Ecol. 25 51-65
- 45) Pentreath, R. J. 1976. The accumulation of mercury by the thornback ray, *Raja clavata* L.. J. exp. mar. Biol. Ecol. 25 131-140
- 46) Imura, N., Pan, S. K. & Ukita, T. 1972. Methylation of inorganic mercury with liver homogenate of tuna fish. Chemosphere 5 197-201
- 47) Bernard, M. & Zattera, A. 1975. Major pollutants in the marine environment. In "Marine Pollution and Marine Water Disposal" (E. A. Pearson & E. de Fraja Frangipane, eds.) Pergamon Press, Oxford, pp. 195-300
- 48) Knauer, G. A. & Martin, J. H. 1972. Mercury in a marine pelagic food chain. Limnol. Oceanogr. 17 868-876
- 49) Williams, P. M. & Weiss, H. V. 1973. Mercury in the marine environment: concentration in sea water and in a pelagic food chain. J. Fish. Res. Board Can. 30 293-293
- 50) Ratkowsky, D. A., Dix, T. G. & Wilson, K. C. 1975. Mercury in fish in the Derwent Estuary, Tasmania, and its relation to the position of the fish in the food chain. Aust. J. mar. Freshwat. Res. 26 223-231
- 51) George, S. G., Carpene, E. & Coombs, T. L. 1977. Effect of salinity on the uptake of cadmium by the common mussel. Proc. 12th Eur. mar. biol. Sympos.
- 52) Phillips, D. J. H. 1976. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effects of environmental variables on uptake of metals. Mar. Biol. 38 59-69
- 53) Hutcheson, M. S. 1974. The effect of temperature and salinity on cadmium uptake by the blue crab *Callinectes sapidus*. Chesapeake Sci. 15 237-241
- 54) Sunda, W. G., Engel, D. W., & Thuotte, R. M. 1978. Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, *Palaemonetes pugio*: importance of free cadmium ion. Environmental Sci. Technol. 12 409-412
- 55) Engel, D. W. & Fowler, B. A. 1979. Factors influencing cadmium accumulation and its toxicity to marine organisms. Environ. Health. Perspec. 28 81-88
- 56) Wright, D. A. 1978. Heavy metal accumulation by aquatic invertebrates. Appl. Biol. 3 331-394

B1295