



DIENSTEN VAN DE EERSTE MINISTER
PROGRAMMATIE VAN HET WETENSCHAPSBELEID
Wetenschapsstraat 8
1040 BRUSSEL
BELGIE

NATIONAAL ONDERZOEKS- EN
ONTWIKKELINGSPROGRAMMA

LEEFMILIEU

WATER

PROJEKT ZEE
Eindverslag

Boekdeel 9

**DE BEZOEDLING
VAN MARIENE ORGANISMEN**

uitgevoerd door

Jacques C.J. NIHOUL en A. DISTECHE



SERVICES DU PREMIER MINISTRE
PROGRAMMATION DE LA POLITIQUE SCIENTIFIQUE
Rue de la Science, 8
1040 BRUXELLES
BELGIQUE

PROGRAMME NATIONAL DE RECHERCHE
ET DE DEVELOPPEMENT

ENVIRONNEMENT

EAU

PROJET MER
Rapport final

Volume 9

**CONTAMINATION
DES PRODUITS DE LA MER**

édité par

Jacques C.J. NIHOUL et A. DISTECHE

Le danger inhérent à la production par l'homme de grandes quantités de matières toxiques persistantes, telles que les métaux lourds et les dérivés organohalogénés, est double :

- (1) une perturbation induite dans l'écosystème total peut échapper au contrôle de l'homme par la disparition soudaine ou progressive de populations jouant un rôle essentiel dans la stabilité du système ou dans une partie de celui-ci.
- (2) des quantités importantes de matières toxiques accumulées impunément par certains organismes peuvent contaminer la nourriture de l'homme.

L'étude de l'entrée, du sort et de l'action des métaux lourds et des dérivés halogénés dans la biosphère doit être menée de façon à évaluer correctement les risques correspondants.

La biosphère révèle dans son ensemble, mais à une échelle énorme, toutes les propriétés et fonctions des espèces vivantes prises individuellement. L'écologiste évalue la taille et les interactions entre les populations. Les physiologistes ont une connaissance approfondie des fonctions vitales, basée sur des expériences et des observations sur certaines espèces, dont notamment l'homme. Ces chercheurs doivent sans retard se pencher sur le milieu marin, encore très mal connu, pour y déceler les points vulnérables au niveau des communautés, des individus, des organes, des cellules.

D'aucuns estiment que la mer est si vaste que l'on peut négliger l'intervention de l'homme. Ils oublient que des siècles sont nécessaires pour renouveler l'eau des bassins océaniques profonds et que les plantes habitent 1 % seulement de l'épaisseur moyenne des océans. Les eaux de surface, où l'activité photosynthétique est primordiale, et les eaux côtières peuvent dès lors être contaminées de façon persistante. Les expériences de laboratoire, les inventaires chimiques et biologiques sur le terrain, montrent toutefois que de nombreuses espèces marines sont très résistantes aux métaux lourds et aux pesticides, ce qui confère une sorte d'immunité apparente à l'écosystème ; malheureusement, la matière vivante marine s'avère aussi être un piège remarquable, accumulant métaux lourds et pesticides en quantités qui déjà dans certains cas atteignent des seuils dangereux pour l'homme.

Le travail des écotoxicologistes, ramené à l'homme, doit aboutir à l'établissement de normes de tolérance et de méthodes de surveillance à l'échelle nationale et internationale. Elles forment une des bases essentielles à la gestion de l'écosystème marin. L'importance de ces données est d'autant plus grande qu'elles finissent par déterminer les normes qu'il convient de respecter pour l'écosystème terrestre.

Les résultats, que seule une étude multidisciplinaire est en mesure de fournir, peuvent être lourds de conséquence mais les éluder n'est plus possible, compte tenu du niveau d'agression de l'homme sur la biosphère, dont la santé détermine cependant la sienne propre.

Le volume 9 fait le point sur le niveau actuel de contamination de la Mer du Nord et expose l'étude d'un certain nombre des processus impliqués.

Contamination des produits de la mer

édité par

Jacques C.J. NIHOUL et A. DISTECHE

TABLE DES MATIERES

<u>PREMIERE PARTIE - CONTAMINATION DE LA FAUNE ET DE LA FLORE MARINE IN SITU</u>	1
<u>Chapitre 1 - Les niveaux de contamination des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames</u>	2
par P. HERMAN et R. VANDERSTAPPEN	
1.- La teneur en mercure total des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames	5
2.- La teneur en composés organiques du mercure des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames	21
3.- Les teneurs en cadmium, cuivre, plomb et zinc des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore marine des brise-lames	33
4.- La teneur en pesticides et P.C.B. des poissons et de la crevette	45
<u>Chapitre 2 - Analyse corrélative des facteurs liés à l'évolution de la contamination in situ des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames</u>	54
par P. HERMAN et R. VANDERSTAPPEN	
1.- Analyse de la dispersion des teneurs en polluants	56
2.- Importance du facteur temps sur les niveaux de contamination	65
3.- L'influence du milieu sur les niveaux de contamination	76
4.- Les phénomènes d'accumulation sélective des polluants	79
<u>Conclusions des chapitres 1 et 2</u>	85
<u>Chapitre 3 - Les niveaux de contamination du plancton par les métaux lourds</u>	91
par I. ELSKENS	
1.- La contamination du zooplancton par le zinc	93
2.- La contamination du zooplancton par le cuivre	104
3.- La contamination du zooplancton par le cadmium	107
4.- La contamination du zooplancton par le mercure	109
5.- La contamination du zooplancton par le plomb	111
Conclusions	115
<u>DEUXIEME PARTIE - CONTAMINATION DE CERTAINES ESPECES MARINES (VERTEBRES ET INVERTEBRES) EN LABORATOIRE : ETUDE DES EFFETS PHYSIOLOGIQUES</u>	120
<u>Chapitre 1 - L'intoxication par le mercure de l'anguille (<i>Anguilla anguilla</i>) adaptée à l'eau de mer</u>	121
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 2 - L'intoxication par le mercure du cottus (<i>Myoxocephalus scorpius</i>), de la plie (<i>Pleuronectes platessa</i>), de la limande (<i>Limanda limanda</i>)</u>	152
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 3 - L'intoxication par le cadmium de l'anguille adaptée à l'eau de mer</u>	160
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 4 - Mise en évidence du rôle protecteur des métallothionéines lors d'intoxications successives par le Cd et le Hg de l'anguille adaptée à l'eau de mer</u>	177
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 5 - Les effets des métaux lourds sur la moule (<i>Mytilus edulis</i>) et l'étoile de mer (<i>Asterias rubens</i>)</u>	186
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 6 - Les effets des métaux lourds sur certains arthropodes marins</u>	215
par A. DISTECHE	
<u>Chapitre 7 - Les effets des métaux lourds et des pesticides sur des organismes monocellulaires</u>	226
par A. DISTECHE	

TROISIEME PARTIE - LA TRANSLOCATION DES POLLUANTS DANS L'ECOSYSTEME MARIN

<u>Chapitre 1 - Le problème de l'intoxication directe et indirecte par les métaux lourds</u>	266
par J.M. BOUQUEGNEAU, F. NOEL-LAMBOT et A. DISTECHE	
1.- Facteurs influençant l'accumulation directe et indirecte	266
2.- Etudes de chaînes alimentaires in situ	269
3.- Reconstitution en laboratoire de chaînes trophiques	271
4.- Importances relatives de l'accumulation directe et indirecte	274
5.- Tentative d'estimation des flux entrants et sortants de métaux lourds dans les compar- timents poissons de la mer du Nord	276
6.- Discussion	283
Conclusions	285
<u>Chapitre 2 - Le transport de certains métaux lourds à l'intérieur de l'écosystème marin de la partie sud du Southern Bight</u>	293
par I. ELSKENS	
1.- Le transport du zinc dans la zone 1S	294
2.- Le transport du zinc dans la zone 2	298
3.- Le transport du mercure dans la zone 1S	298
Conclusions	304

Première partie

Contamination de la faune et de la flore marine *in situ*

par

P. Herman, R. Vanderstappen et I. Elskens

De toute évidence, la connaissance des niveaux de contamination des produits de la mer *in situ* est essentielle du point de vue de la qualité alimentaire de ces produits et pour l'étude de la translocation des polluants dans l'écosystème marin.

Avant de présenter les résultats d'analyse des différentes parties de la chaîne trophique en mer, il convient de préciser que la place respective consacrée ici à chacune d'elle ne préjuge en rien de l'importance relative qu'elle peut avoir dans les processus de transferts.

Simplement, les niveaux de contamination sont plus faciles à déterminer dans certains cas, d'où un plus grand nombre de résultats et une base expérimentale mieux assurée en matière d'interprétation. C'est la principale raison de la distinction faite entre la faune et la flore présentées aux chapitres 1 et 2 et le plancton, objet du chapitre 3.

Chapitre 1

Les niveaux de contamination des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames

par

P. Herman et R. Vanderstappen

Les énormes différences souvent trouvées entre teneurs en un polluant donné de différents spécimens d'une même espèce de poissons marins est un fait important. Bien que diminuée, cette hétérogénéité subsiste entre spécimens d'âge identique, récoltés durant la même période et dans une même région.

Comme cela sera montré, la répartition des teneurs semble correspondre à une distribution log normale dont les termes extrêmes peuvent varier du simple au décuple. Il s'agit là d'un fait dont il doit être tenu compte lors de la recherche d'une explication du mécanisme de la contamination. Il conditionne le choix de la méthodologie, de la détermination du niveau moyen de contamination d'une espèce *in situ*, en fonction de divers paramètres.

Pratiquement, toujours dans le cas des poissons, il faut analyser plus d'une cinquantaine de spécimens, par ensemble dit homogène, pour établir une distribution qui puisse servir de base de comparaison.

La relation entre le niveau de contamination et l'âge étant fréquemment observée, ce critère d'homogénéité sera donc le premier à retenir. Dès lors, sachant que les poissons d'une pêche se répartissent suivant une dizaine de classes d'âge, il s'en suit qu'il faudra récolter plusieurs centaines d'individus d'une même espèce pour pouvoir sélectionner des échantillons représentatifs du point de vue biométrique. Par exemple, lors de la première année de travail, de fin 1971 à 1972, plus de 800 spécimens ont été analysés en vue de déterminer le degré de contamination en mercure de quatre espèces de poissons de la zone s'étendant jusqu'à 10 miles de la côte belge sans que le nombre de données suffise encore pour développer une recherche de corrélation s'étendant

à tous les paramètres retenus. Par exemple, certaines classes d'âge n'étaient représentées que par 4 ou 5 individus.

Récoltes, études biométriques et analyses représentent une tâche si considérable qu'il a fallu limiter les espèces, les régions et les polluants à étudier de manière approfondie. Pour des raisons faciles à comprendre, priorité a été donnée aux espèces comestibles et le plus fréquemment livrées aux minques belges. Parmi les régions à prospector, la zone côtière belge méritait une attention d'autant plus particulière qu'elle est reconnue comme étant une importante frayère où existent de sérieux risques de contamination, notamment par apport de polluants de l'estuaire de l'Escaut. Enfin, le mercure a été plus étudié que les autres éléments.

Le choix de ces options conduit à devoir distinguer deux catégories de résultats :

- 1° les valeurs relatives aux filets de cabillaud, merlans, sprats et aux crevettes pêchés en zone côtière belge ainsi que celles concernant les filets de cabillaud, de plies et de soles d'autres provenances ; ces données, surtout celles relatives au mercure total, ont une valeur statistique et peuvent servir à la recherche de corrélations.
- 2° les valeurs relatives à d'autres organes des espèces citées ci-dessus, celles correspondant aux autres espèces et classes ainsi que toutes les teneurs en MÉHg, en pesticides et P.C.B., où les niveaux renseignés n'ont qu'une valeur indicative provisoire.

A nouveau, ces distinctions ne préjugent aucunement de l'intérêt prioritaire que peut présenter l'étude d'une espèce, d'un organe ou d'un polluant en vue d'élucider le mécanisme des transferts.

Justement, pour l'avenir, il conviendra de dégager de nouvelles priorités d'après l'ensemble des conclusions tirées de cette première phase de recherches.

Les récoltes, études biométriques et sélection des spécimens de poissons et de crevettes à analyser ont été effectuées par R. Declercq, W. Vincq et coll. (Rijksstation voor Zeevisserij Oostende, Dir. Dr. Hovart). La détermination des niveaux de contamination à une échelle statistiquement valable a été possible dès le début des travaux grâce à l'expérience acquise par les chercheurs de la Station de pêches Maritime d'Ostende qui, depuis

plusieurs années, étudiaient les principales espèces en cause, notamment pour en évaluer les stocks.

En ce qui concerne la zone côtière belge, les poissons et les crevettes ont été pêchés au cours de neuf campagnes semestrielles (1971 à 1975) en une trentaine de stations réparties tout au long de la côte et de 15 campagnes mensuelles (1971 à 1972) au large de Nieuwpoort (Westdiep) et de Zeebrugge (Vlakte van de Raam ou Sierra).

Pour les autres provenance, notamment le centre et le sud de la Mer du Nord, la Manche, le Canal de Bristol et la mer d'Irlande, les sélections ont été faites à la Station d'Ostende sur des lots livrés aux minques par des pêcheurs belges.

Les organismes représentatifs de la faune et la flore des brise-lames ont été prélevés de 1974 à 1975 par C. et D. van der Ben sur cinq brise-lames, respectivement à Nieuwpoort, Raversijde, Zeebrugge, Heist et Knokke.

En ce qui concerne les invertébrés benthiques récoltés en 1975, les espèces autres que les crevettes proviennent de différents endroits de la côte belge.

Section 1.1.

La teneur en mercure total des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames

Le mercure total est dosé par absorption atomique à froid, en général après minéralisation par $H_2SO_4-H_2O_2$ et dans certains cas par $H_2SO_4-HNO_3$. Les teneurs sont exprimées en Hg total sur matière égouttée (e.g. Math Modelsea 1974).

1.1.1.- Mercure total dans les poissons

a.- Mercure total dans les muscles

Au moment d'entreprendre le programme, il n'existait aucune valeur représentative du degré de contamination des parties comestibles des poissons provenant de la zone côtière belge. Il convenait de combler cette lacune dès la première phase des travaux. C'est pourquoi les analyses de muscles (filets) sont beaucoup plus nombreuses que celles d'autres organes ; les teneurs des filets permettront donc le mieux de déterminer les fluctuations des niveaux de contamination en fonction de différents paramètres.

Les teneurs, toujours exprimées sur matière égouttée, peuvent être converties sur sec d'après les coefficients moyens suivants, vérifiés à plusieurs reprises.

Humidité des filets égouttés (3h de dessiccation à 100° C)

	<u>% H₂O</u>		<u>% H₂O</u>
Cabillauds	77.5 ± 2.4	Plies	80.4 ± 1.0
Harengs	75.5 ± 0.7	Soles	75.5 ± 1.3
Merlans	74.5 ± 1.0	Sprats	66.4 ± 4.5

Compte tenu de l'imprécision des autres paramètres, ces valeurs peuvent être appliquées ici, dans tous les cas.

- Poissons de la zone côtière belge

Les moyennes générales des teneurs en mercure de l'ensemble des poissons des quatre espèces principales analysées au cours du programme sont présentées au tableau 1, par année de pêche.

Tableau 1

Moyennes générales, zone côtière belge

Année de Pêche	ppm Hg total des filets égouttés											
	Cabillauds			Merlans			Plies			Sprats		
	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s	n	\bar{x}	s
1971	34	0,10	0,05	67	0,14	0,045	70	0,14	0,06	12	0,14	0,085
1972	77	0,19	0,06	247	0,19	0,08	265	0,19	0,08	70	0,15	0,064
1973	-	-	-	40	0,20	0,08	32	0,16	0,08	-	-	-
1974	6	0,23	0,04	37	0,20	0,11	25	0,17	0,06	21	0,09	0,03
1975	6	0,16	0,06	50	0,21	0,11	50	0,11	0,04	13	0,10	0,02
Avril	6	0,16	0,06	25	0,21	0,09	25	0,13	0,05	5	0,11	0,03
Octobre	-	-	-	25	0,21	0,12	25	0,08	0,035	8	0,08	0,02

Ces moyennes ne sont pas pondérées en fonction de l'âge et doivent donc être reconsidérées.

Comme il a été dit, les écarts d'un résultat à la moyenne de telles séries sont élevés. Par exemple, pour l'année 1972 :

Tableau 2

Moyennes pêches 1972, zone côtière

	ppm Hg total des filets égouttés			
	n	\bar{x}	min.	max.
Plies	265	0,19	0,03	0,44
Merlans	247	0,19	0,04	0,56
Cabillauds	77	0,19	0,04	0,27
Sprats	70	0,15	0,04	0,37
Total	659			

A noter que l'écart entre valeurs extrêmes des lots de sprats est du même ordre que celui entre individus des autres espèces.

L'étalement des teneurs de cet ensemble de 659 échantillons apparaît clairement ci-après :

Tableau 3

Distribution des teneurs de 4 espèces cumulées ;
pêches 1972, zone côtière belge

<u>ppm Hg total</u>	<u>Répartition en % (n = 659)</u>
0,01 à 0,10	16
0,10 à 0,20	49
0,20 à 0,30	28
0,30 à 0,40	5,6
0,40 à 0,50	0,9
0,50 à 1,0	0,5
Plus de 1,0	<u>0</u>
	100

Il s'agit d'une première appréciation du taux de contamination de 4 espèces alimentaires (e.g. IBAN 1973). Insistons sur le fait qu'elle concerne les pêches 1972 et doit être ajustée en fonction des classes d'âge.

Au tableau 4, figurent les teneurs moyennes des quatre espèces déjà citées et de dix autres espèces, étudiées à titre exploratoire d'après dix individus dans chaque cas.

Tableau 4

Teneurs moyennes des filets égouttés de 14 espèces de poissons ;
zone côtière belge ; pêches 1975

Espèces		n	ppm Hg total		
			\bar{x}	s	ν %
Cabillauds	<i>Gadus morhua</i> L.	6	0,16	0,06	37,5
Doucets	<i>Gallionymus lyra</i> L.	10	0,09	0,04	44,5
Equilles	<i>Ammodytes tobianus</i> L.	"	0,06	0,02	33,3
Flets	<i>Pleuronectes flesus</i> L.	"	0,41	0,18	43,9
Harengs	<i>Clupea harengus</i>	"	0,07	0,03	42,8
Limandes	<i>Pleuronectes limanda</i> L.	"	0,08	0,02	25,0
Maquereaux batards	<i>Trachurus trachurus</i> L.	"	0,87	0,30	34,5
Merlans	<i>Merlangus merlangus</i> L.	50	0,21	0,11	52,3
Motelles	<i>Onos mustela</i> L.	10	0,22	0,08	36,3
Perlons	<i>Trigla lucerna</i>	"	0,11	0,03	27,3
Plies	<i>Pleuronectes platessa</i> L.	50	0,11	0,04	36,3
Soles	<i>Solea solea</i> L.	25	0,19	0,09	47,3
Sprats	<i>Clupea sprattus</i> L.	13	0,10	0,02	20,0
Tacauds	<i>Gadus luscus</i> L.	10	0,16	0,09	56,2

La moyenne générale de 14 espèces (sur les 14 moyennes) vaut 0,20 ppm Hg total (moyenne $\nu = 38,4$ %).

Le petit nombre de spécimens de certaines espèces, cependant beaucoup étudiées, est dû au fait que seules les pêches de 1975 ont été considérées, ceci pour permettre une comparaison avec les espèces dont l'étude n'a débuté qu'en cette année ; il a été impossible de sélectionner des séries de même âge pour la même raison.

Le classement des espèces en fonction de ces niveaux ne peut être que tout à fait provisoire compte tenu du caractère aléatoire des valeurs utilisées.

Tableau 4bis

Classement des espèces en fonction des teneurs,
par ordre croissant dans chaque gamme

ppm Hg total

0,06 à 0,11 : équilles (0,06), harengs, limandes, doucets, sprats, perlons
et plies (0,11) ;

0,16 à 0,22 : cabillauds et tacauds (0,16), soles, merlans, motelles (0,22);
plus de 0,40: flets, maquereaux bâtard (0,87).

Ces approximations permettent de choisir des priorités, par exemple en vue d'étudier de manière approfondie les espèces livrées à la consommation des hommes ou des animaux (farines de poisson).

En ce qui concerne les trois espèces pêchées principalement en zone côtière belge, rappelons quelques moyennes cette fois par classes d'âge (e.g. R. De Clerck et al, 1974).

Tableau 4ter

Teneurs moyennes des filets égouttés pour certaines classes d'âge ;
zone côtière belge

Espèces	classe d'âge	n	ppm Hg total		
			\bar{x}	s	↓ %
<u>Plies</u> (267 éch.)					
min.	III	73	0,153	0,067	44
max.	V - IX	11	0,216	0,094	46
moy. entre 5 classes			0,177	-	-
<u>Merlans</u> (239 éch.)					
min.	0 - I	97	0,151	0,059	39
max.	IV - V	4	0,245	0,072	29
moy. entre 4 classes			0,193	-	-
<u>Cabillauds</u> (79 éch.)					
min.	0 - I	37	0,106	0,051	48
max.	III	5	0,180	0,085	47
moy. entre 3 classes			0,141	-	-

- Poissons des zones de pêche, autres que la zone de pêche belge

Les données fournies à I.C.E.S. (1975 Baseline Survey), en tant que contribution belge, sont présentées au tableau 5.

Une semblable comparaison, à partir des données fournies comme participation de la Belgique au programme de l'O.C.D.E. sur l'étude de la faune sauvage concerne des harengs dont des lots de 50 spécimens ont été analysés lors de trois années consécutives.

Tableau 5

Teneurs moyennes de poissons de diverses provenances, pêches 1975

	Classe d'âge	Provenance	ppm Hg total		
			\bar{X}	S	v %
Cabillauds	1969	Mer d'Islande	0,13	0,03	23,1
	1972	S.Mer du Nord	0,32	0,11	34,3
	"	Centre " "	0,14	0,04	28,5
Plies	1969	S. " " "	0,26	0,07	26,9
	"	Manche	0,22	0,07	31,8
	"	Canal de Bristol	0,18	0,05	27,7
	"	Mer d'Irlande	0,50	0,46	92,0
Soles	1967	" "	0,29	0,14	48,3
	1969	S.Mer du Nord	0,28	0,11	39,3
	"	Manche	0,32	0,06	18,8
	"	Canal de Bristol	0,15	0,16	106,8

n = 15 pour chaque moyenne

Tableau 6

Teneurs moyennes en ppm Hg total des filets égouttés, harengs

	n	1973		1974		1975		Moy. 3 ans
		\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}
S.Mer du Nord	25/an	0.05	0.01	0.05	0.02	0.035	0.015	0.045
Manche	id.	0.06	0.02	-	-	0.048	0.035	0.054
Zone côtière belge	10	→				0.07	0.03	

Les fluctuations d'une époque à l'autre de la même année peuvent être appréciées d'après l'analyse de soles.

Tableau 6bis

Teneurs moyennes en ppm Hg total, soles pêchées en 1975

	Pêches 1975				Moyenne \bar{x}
	1er Semestre		2ème Semestre		
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	
Mer du Nord (Sud)	0,25	0,15	0,15	0,10	0,20
Mer d'Irlande	0,23	0,24	0,17	0,16	0,20

N.B. : n = 25 pour chaque teneur renseignée

La différence entre teneurs moyennes des soles pêchées en Mer du Nord S. présentées aux tableaux 5 (classe âge VI) et 6bis (mélange) montre qu'il importe toujours de connaître les caractères d'homogénéité propres à chaque moyenne citée ; la moyenne 6bis correspond à 70 % de l'autre.

b.- Mercure total dans les organes autres que les muscles

La teneur relative des parties des poissons non consommées par l'homme a été déterminée d'après quelques essais effectués au début des travaux. Grosso modo, la teneur des muscles (filets) est double de celle des arêtes et aussi de celle de la tête.

L'étude d'autres organes a commencé mi-1974, des résultats relatifs aux foies et aux contenus stomacaux figurent au tableau 7.

Bien que cela n'apparaisse pas ici, la teneur du contenu stomacal est évidemment susceptible de varier fortement suivant sa nature ; les valeurs moyennes permettent d'évaluer l'ordre de grandeur des teneurs. Par contre, la comparaison entre filets et foies mérite d'être détaillée par individus. Constatons cependant, d'après les moyennes citées au tableau 7, que les teneurs des foies sont toujours inférieures à celles des muscles et que les variations de teneur des filets entre les pêches d'avril et d'octobre sont plus faibles que celles de la teneur des foies.

Tableau 7

Teneurs comparatives de filets, foies et contenus stomacaux, merlans et plies de la zone côtière belge

Espèces	Dates de pêches	ppm Hg total								
		Filets			Foies			Contenus stomacaux		
		\bar{X}	max	min	\bar{X}	max	min	\bar{X}	max	min
Cabillauds	Avril 1974	0,16	0,28	0,11	0,06	0,06	0,04	0,08	0,14	0,05
Merlans	" " " "	0,22	0,23	0,10	0,12	0,16	0,04	0,14	0,24	0,08
" "	Octobre " "	0,24	0,46	0,12	0,06	0,12	0,02	0,08	0,16	0,05
" "	Avril 1975	0,23	0,31	0,14	0,07	0,11	0,03	0,11	0,15	0,08
" "	Octobre " "	0,20	0,34	0,17	0,04	0,07	0,02	0,08	0,13	0,05
Plies	Avril " "	0,12	0,22	0,07	0,13	0,21	0,03	0,08	0,20	0,04
" "	Octobre " "	0,10	0,18	0,07	0,04	0,07	0,02	0,05	0,08	0,03

Dans chaque cas n = 10

A nouveau, il faut se garder d'instaurer en règle générale les constatations relatives à des cas particuliers. Ainsi, la même comparaison établie entre dix maquereaux bâtards, beaucoup plus riches en mercure, conduit à une conclusion inverse en ce qui concerne la teneur relative du muscle et du foie.

Il semble qu'il y ait inversion des teneurs relatives muscles-foies à partir d'un certain niveau de contamination, ce qui corrobore les résultats d'expériences en laboratoire (e.g. J.M. BOUQUEGNEAU, 1975).

La valeur du niveau d'inversion pourrait être estimée à environ 0,5 ppm en dessous de laquelle la teneur du foie serait inférieure à celle du muscle. Par contre, à partir de environ 1,5 ppm (maquereaux bâtards), le foie est de plus en plus contaminé tandis que le muscle paraît atteindre un niveau de saturation.

Tableau 8

Teneurs comparatives des filets et des foies de maquereaux bâtards,
pêche 1975, zone côtière belge

N° specimens	ppm Hg total	
	Filets égouttés	Foies
1	1,20	1,61
2	1,19	2,15
3	1,14	1,21
4	1,25	1,12
5	0,52	0,83
6	0,64	0,77
7	0,84	0,84
8	0,61	0,66
9	0,47	0,35
10	0,88	1,09
-----	-----	-----
Moyenne n = 10	0,874	1,063
s	0,30	0,51
v	34,3 %	48 %

Ces considérations toutes provisoires sont déduites de la fig.1.

Bien que la question des corrélations sera approfondie dans le chapitre 2, soulignons dès à présent que le coefficient de corrélation entre teneurs, des muscles et du foie des dix maquereaux bâtards analysés vaut 0,559 ; sur neuf des mêmes spécimens, il vaut 0,761, soit un degré de confiance supérieur à 95%. En comparaison, aucune corrélation n'a été trouvée pour les espèces citées au tableau 7, notamment chacune des quatre séries de merlans. Il en est de même en ce qui concerne la corrélation entre les poids des spécimens et les teneurs qui existe uniquement dans le cas des maquereaux bâtards.

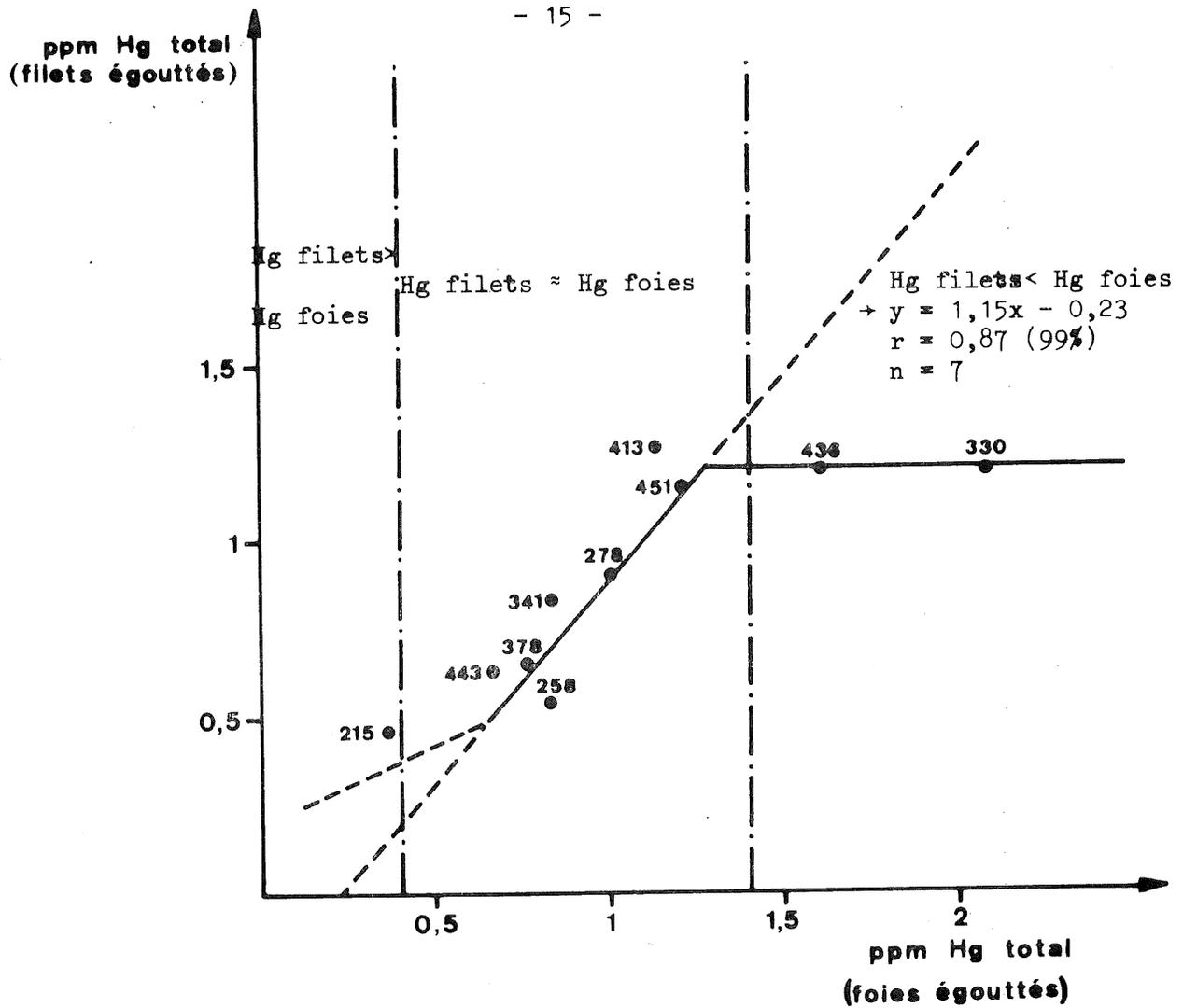


Fig.1. : Variation relative des teneurs en ppm Hg total du filet et du foie de maquereaux bâtards (n = 10)(zone côtière belge).

Les branchies des quatre premiers maquereaux bâtards de la série décrite au tableau 8 ont été analysés à titre d'essai, elles contiennent respectivement 0,36 - 0,35 - 0,27 et 0,29 ppm Hg total. De nouvelles et plus nombreuses déterminations devront être faites, d'autant plus que les teneurs citées sont celles de tout l'appareil branchial et non des seules lamelles. Comme l'a montré J.M. BOUQUEGNEAU (1975), le taux de contamination des lamelles branchiales est une donnée très importante pour la compréhension du processus d'intoxication.

1.1.2.- Mercure total dans les invertébrés benthiques.

Pour des raisons déjà évoquées, l'analyse des crevettes a été effectuée dès le début des travaux et répétée périodiquement sur un nombre important d'échantillons. Les teneurs moyennes de cette espèce ont donc une valeur statistique, tandis que celles des autres espèces benthiques n'ont qu'une valeur indicative et sont renseignées séparément.

Tableau 9

Crevettes *Crangon crangon*. Teneurs moyennes de lots de la zone côtière belge

Date de pêches	n	ppm Hg total des spécimens entiers égouttés		
		Moyenne	s	
Octobre 1971	10	0,10	0,04	
" 1972	148	0,10	0,04	Teneur
2e semestre 1974	25	0,06	0,02	Moyenne
1e " 1975	25	0,06	0,014	H ₂ O = 71 %
2e " "	25	0,06	0,03	

n = nombre de déterminations et de lots (environ 250 g par lot dont quelques spécimens ont été échantillonnés pour l'analyse).

Il s'agit de la teneur du crustacé entier, non décortiqué.

Etudiée à plusieurs reprises, la répartition du mercure dans l'animal est approximativement la suivante :

Tableau 10

Répartition approximative du mercure dans les crevettes,
zone côtière belge

Parties	Poids relatifs (%)	Teneurs moyennes (ppm Hg total)	Répartition du mercure (%)
Chair	42	0,131	55
Cephalothorax	35	0,092	32
Carapace	17	0,077	13
Telson (queue)	6	0,02	< 1
	-----	-----	-----
Crevette entière	100	0,10	100

L'évaluation sur base statistique de l'influence éventuelle de la région de pêche n'a pas permis de caractériser des différences significatives, par exemple entre l'Est et l'Ouest de la zone côtière belge dont les eaux ni les sédiments ne sont également pollués. Etant donné le caractère sédentaire de cette espèce, la constance de son degré de contamination apparaît un peu étonnante.

La moyenne de l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à fin 1973, d'après l'analyse de 148 lots de crevettes provenant de la côte belge, correspond à 0,101 ppm de Hg total, $s = 0,039$ et $v = 39 \%$ (e.g. R.De Clerck et al, 1974).

Les teneurs en mercure d'autres invertébrés benthiques sont fournies au tableau 11. Elles ont une valeur indicative et non statistique (n compris entre 1 et 10). Comme dans les autres cas, l'analyse a porté sur des échantillons égouttés mais les teneurs ont été calculées sur matière sèche, d'après détermination de la perte à la dessiccation (3 heures à 100°C) sur prise séparée.

Pour éviter de reproduire le tableau 11 plus loin, les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn y ont été ajoutées, elles seront discutées en 1.3.2.

Tableau 11

Teneurs en métaux lourds, invertébrés benthiques, zone côtière belge, récoltes 1975.
(la seconde valeur citée pour certaines espèces correspond à une nouvelle récolte fin 1975)

Espèces	n	% H ₂ O	ppm sur matière sèche				
			Hg total	Cu	Pb	Zn	Cd
<u>Crustacea :</u>							
<i>Crangon crangon</i> 1972	50	71	0,28	50,3	10,4	91,4	0,17
" 1975	50	"	0,22	44,0	3	87	0,16
<i>Pagurus Bernhardus</i>	6	60	0,13	87	2,1	95	0,22
" "	3	56	0,29	121	1,0	104	0,45
<i>Carcinus maenas</i>	2	66	0,15	28	2,4	86	0,07
<i>Portunus puber</i>	2	65	0,12	26	2,8	108	0,16
" "	1	62	0,11	93	1,3	115	0,37
<i>Portunus holsatus</i>	7	64	0,19	32	2,6	98	0,14
<i>Macropipus holsatus</i>	5	66	0,17	216	6,3	115	0,25
<u>Echinodermata :</u>							
<i>Asterias Rubens</i>	7	65	0,34	7,6	8,1	163	0,24
" "	3	67	0,51	8,4	3,7	195	0,38
<i>Ophiura species</i>	3	45	0,10	2,7	4,1	117	0,17
" "	1	42	0,14	3,0	3,2	149	0,28
<i>Echinocardium cordatum</i>	1	28	0,08	3,3	(128?)	28	0,40
<u>Bryozoa :</u>							
<i>Calcyonidium digitatum</i>	3	84	0,19	8,6	6,6	107	0,63
<i>Flustra foliacea</i>	1	71	0,14	9,8	15,2	336	0,68
<u>Mollusca :</u>							
<i>Buccinum undatum</i>	5	61	0,32	107	0,64	47	0,18
<u>Annelida :</u>							
<i>Lanice conchilega</i>	3	33	0,03	2,6	9,8	45	0,16
<u>Pisces :</u>							
<i>Gobius minutus</i>	2	71	0,19	3,2	1,3	73	0,09
<u>Coelenterata :</u>							
<i>Metridium senile</i>	1	74	0,15	-	-	-	-

La déviation standard a été calculée pour les espèces représentées par cinq spécimens au moins.

Espèces	n	ppm Hg total sur sec		
		\bar{x}	s	∨ %
Pagurus Bernhardus	9	0,19	0,09	47,4
Portunus holsatus	7	0,19	0,05	26,3
Macropipus holsatus	5	0,17	0,06	35,3
Asterias rubens	10	0,39	0,10	35,6
Buccinum undatum	5	0,32	0,12	37,7

Le groupement par classes à teneurs croissantes est évidemment tout à fait provisoire.

Classes	Nombre espèces analysées par classe	ppm Hg total sur sec	
		Moy. entre espèces	+ Ecart moyen à la moy.
Annelida	1	0,03	-
* Echinodermata-Ophiura sp.	1	0,10	-
Coelenterata	1	0,15	-
Bryozoa	2	0,165	0,025
Crustacea	6	0,17	0,03
Pisces	1	0,19	-
Mollusca	1	0,32	-
* Echinodermata-Asterias rub.	1	0,39	-

Le faible écart moyen entre les six espèces de crustacés est remarquable.

A signaler que plusieurs déterminations ont été répétées sur prises

distinctes par G. GILLAIN au Service de chimie analytique du Professeur DUYCKAERTS (Université de Liège). L'accord entre ses résultats et ceux de l'I.R.C. est tout à fait satisfaisant.

1.1.3.- Mercure total dans la faune et la flore des brise-lames

Les teneurs moyennes en mercure total de trois espèces d'algues et de deux espèces de mollusques récoltés sur les brise-lames à Nieuwpoort, Raversijde, Zeebrugge, Heyst et Knokke sont fournies au tableau 12.

Tableau 12

Teneurs moyennes d'espèces de la flore et de la faune des brise-lames, côte belge, récoltes 1974 et 1975

	Espèces	n	ppm Hg total sur sec		
			\bar{x}	s	%
FAUNE	<i>Littorina</i>	17	0,22	0,08	36,3
	<i>Mytilus</i>	36	0,44	0,23	52,3
FLORE	<i>Fucus</i>	27	0,04	0,02	50,0
	<i>Porphyra</i>	24	0,03	0,01	33,3
	<i>Ulva</i>	34	0,09	0,03	33,3

Comme on pouvait s'y attendre, compte tenu de la différence de pollution des deux zones, il existe une différence significative entre la teneur moyenne de *Mytilus* provenant des brise-lames de l'Est de la côte belge (Zeebrugge, Heyst et Knokke) et celle correspondante de l'Ouest (Nieuwpoort et Raversijde).

	ppm Hg total (sur sec)			
	n	\bar{x}	s	v %
Est	20	0,52	0,234	45,0
Ouest	16	0,28	0,092	32,9

Section 1.2.

La teneur en composés organiques du mercure des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames

Les études, mises au point des méthodes et exécution des déterminations ont été effectuées par A. JENNEN et coll. (Section de chimie organique, I.R.C. - Tervuren). Les essais préliminaires de A. JENNEN, par chromatographie en phase gazeuse et sur couches minces, ont confirmé que le méthylmercure est la forme quasi exclusive des composés organiques du mercure dans les poissons marins étudiés.

La méthode d'analyse (e.g. A. JENNEN 1975) peut se résumer comme suit :

- 1° Poissons, invertébrés benthiques : extraction à HCl/benzène suivie de clean-up à la cystéine s'il y a forte émulsion persistante, par exemple avec les sprats, crevettes et foies ; ensuite, évaporation du solvant et fixation sur couche mince (kieselguhr + NaCl) de CH_3HgCl sous forme de l'anion complexe $\text{CH}_3\text{HgCl}_{n+1}^{-n}$; enfin, dosage de Hg par absorption atomique à froid après réduction au borohydrure de sodium.
- 2° Algues : pulvérisation préalable sous azote liquide, reprise à 50° C par NaOH, acidification (HCl) et poursuite comme ci-dessus.

L'importance de la détermination des niveaux de contamination en méthylmercure (MÉHg) est justifiée à double titre. D'une part, du point de vue alimentaire, ce composé est particulièrement toxique. D'autre part, pour l'étude des transferts, la valeur du rapport MÉHg/Hg total est une mesure des processus de métabolisation et de minéralisation du mercure. Comme il fallait s'y attendre, la distribution des teneurs en MÉHg est aussi - sinon plus - hétérogène que celle en Hg total et les corrélations éventuelles entre les niveaux des formes organiques et minérales dépendent d'un aussi grand nombre de paramètres. Aussi convient-il cette fois encore de procéder spécimen par spécimen de telle sorte à connaître l'exacte signification des moyennes et de considérer des ensembles biométriquement bien homogènes.

L'étude n'ayant pu être développée de la sorte au cours de cette

première phase, les résultats cités n'ont généralement qu'une valeur indicative provisoire.

Il convient de préciser qu'à plusieurs reprises surtout dans le cas de faibles concentrations, la teneur en MéHg trouvée était supérieure à celle en Hg total. Ces déterminations ont été recommencées ou écartées s'il n'y avait pas assez de matière.

1.2.1.- Teneur en méthylmercure des poissons

a.- Méthylmercure dans les muscles

- Poissons de la zone côtière belge

Les moyennes, par années, relatives aux quatre espèces les plus étudiées figurent au tableau 13. Chaque fois, le Hg total a été dosé sur le même filet que le MéHg, ce qui a permis d'obtenir des valeurs individuelles du rapport $\frac{\text{MéHg}}{\text{Hg total}} = R$ en % et d'en calculer les moyennes.

Tableau 13

Valeurs moyennes pour la zone côtière belge des teneurs en MéHg des filets et % MéHg/Hg total (R)

Années de Pêche	Cabillauds		Merlans		Plies		Sprats	
	MéHg ppm	R %	MéHg ppm	R %	MéHg ppm	R %	MéHg ppm	R %
1972	-	-	0,19	70	0,06	32	0,08	53
1973	0,11	73	-	-	-	-	-	-
1974	0,13	54	0,12	50	0,09	53	0,05	55
1975	0,16	94	0,17	85	0,12	100	0,08	80

n = 10 dans chaque cas sauf pour les cabillauds de 1974 (n = 6) et 1975 (n = 5)

Pour cinq autres espèces essayées, on obtient :

Pêches 1975	n	MéHg	MéHg/Hg total (R)
		ppm	%
Limandes	2	0,03	38
Motelle	1	0,13	41
Perlons	2	0,08	90
Soles	7	0,19	57
Tacaud	1	0,22	60

Une comparaison entre classes d'âge est fournie à titre indicatif provisoire, le nombre de spécimens étant beaucoup trop petit.

Tableau 14

Valeurs individuelles de la teneur en MéHg des filets de merlans de la zone côtière belge ; pêche 1972 (R = % MéHg/Hg total)

Classes d'âge	n	1er Specimen		2ème Specimen		3ème Specimen	
		MéHg	R	MéHg	R	MéHg	R
		ppm	%	ppm	%	ppm	%
1966 VI	1	0,22	65	-	-	-	-
1967 V	2	0,18	37	0,26	53	-	-
1968 IV	2	0,21	84	0,06	27	-	-
1970 II	3	0,20	53	0,10	91	0,13	76
1971 0-I	1	0,09	69	-	-		

On constatera en tout cas l'énorme différence entre taux de méthylation d'individus de même âge. Il n'est donc pas étonnant de ne pouvoir dégager une corrélation par rapport à ce paramètre (tableaux 13 et 15).

- Poissons des zones de pêche, autres que la zone côtière belge

Les valeurs moyennes relatives à cinq autres zones de pêche sont fournies ci-après.

Tableau 15

Valeurs moyennes des teneurs en MéHg et % MéHg/Hg total (R)
de filets en provenance de 5 zones autres que la zone côtière belge

Espèces et Années de pêche	Mer d'Irlande			Canal de Bristol			Sud Mer du Nord			Centre Mer du Nord		
	n	MéHg ppm	R %	n	MéHg ppm	R %	n	MéHg ppm	R %	n	MéHg ppm	R %
SOLES												
1973	20	0,17	47	11	0,15	75	10	0,14	36	10	0,11	70
1974	17	0,21	62	-	-	-	10	0,10	60	7	0,08	53
1975	10	0,13	60	-	-	-	10	0,18	82	-	-	-
PLIES												
1972	9	0,30	55	10	0,15	71	-	-	-	-	-	-
HARENGS												
1975	-	-	-	-	-	-	10	0,02	50	-	-	-
SOLES 1975	<u>Manche</u> →			10	0,24	75						
PLIES "	" →			7	0,15	70						

Une même comparaison, cette fois pour une seule classe d'âge, est présentée au tableau 16.

Tableau 16

Valeurs moyennes des teneurs en MéHg et % MéHg/Hg total (R)
de filets provenant de zones autres que la côte belge ;
classe d'âge 1969, pêches 1975

Zones	SOLES			PLIES		
	n	MéHg ppm	R %	n	MéHg ppm	R %
Mer d'Irlande	5	0,09	75	10	0,29	55
Canal de Bristol	10	0,07	44	10	0,10	52
Manche	10	0,24	75	7	0,15	70
Sud Mer du Nord	10	0,18	54	-	-	-

Certains ensembles semblent plus cohérents, par exemple le lot ci-dessous de plies de la mer d'Irlande :

Tableau 17

Valeurs individuelles des teneurs en MéHg de filets de plies de la Mer d'Irlande ;
classe d'âge 1969, pêches 1975 (R = % MéHg/Hg total)

N° Specimens	MéHg ppm	R %	Groupes	Valeurs moyennes	
				MéHg ppm	R %
1	0,07	88			
2	0,07	78			
3	0,15	68	R ≥ 68	0,150	76,8
4	0,20	80			
5	0,26	70			
6	0,38	46	-----		
7	0,44	57			
8	0,29	38	R ≤ 57	0,426	47,8
9	0,29	41			
10	0,73	57			
	-----	-----			
Moyenne	\bar{x}	0,288	62,3		
	s	0,197	17,25		
	√ %	68,0	27,7		

La séparation en deux groupes suivant la valeur du rapport MéHg/Hg total fait apparaître que celui-ci tend à diminuer quand la teneur en Hg total augmente, ce qui confirme les observations faites ailleurs, notamment à propos de poissons d'eau douce contaminés (e.g. L. KOSTA, 1974).

Il n'empêche que deux cas sur dix conduisent à l'obtention d'un coefficient de corrélation entre MéHg et MéHg/Hg total sans signification.

On pourrait supposer que cette tendance est propre aux teneurs supérieures à un certain seuil mais dans deux cas sur cinq de celles-ci, la même valeur de R (57 %) correspond à une teneur en Mé/Hg de 0,44 ppm (n° 7) et à une autre de 0,73 ppm (n° 10) !

D'autres auteurs (e.g. JOHNELS et al, 1967) ont trouvé une bonne corrélation entre l'âge (poids) des poissons et leur teneur en MéHg. Il est impossible de la confirmer d'après les résultats (trop peu nombreux) obtenus ici.

On retiendra provisoirement :

- les niveaux de contamination en MéHg ;
- le fait que la valeur du rapport MéHg/Hg total dans les filets de poissons est généralement comprise entre 40 et 80 % avec 20 et 100 % comme extrêmes ;
- une certaine tendance à l'augmentation de la valeur de MéHg/Hg total suivant l'année de pêche (tableaux 13 et 15), 1975 correspondant généralement aux rapports les plus élevés).

b. Méthylmercure dans les organes autres que les muscles

Une seule comparaison entre foies et filets a été effectuée jusqu'à présent.

Comme dans le cas de Hg total aux faibles niveaux, la concentration en MéHg du foie est toujours inférieure à celle des muscles. Par ailleurs, la valeur de R (foie) varie d'un spécimen à l'autre comme celle de R (muscles), mais elle lui est toujours supérieure et ce de 77 % en moyenne.

Autrement dit, pour ces merlans dont la teneur en MéHg des filets est comprise entre 0,08 et 0,28 ppm et celle des foies toujours plus petite, la proportion de mercure organique dans les foies est nettement plus grande que celle dans les muscles. Ceci demande à être confirmé par de plus nombreux essais.

Tableau 18

Valeurs individuelles des teneurs en MÉHg de filets et foies de merlans ;
zone côtière belge, pêche 1974 (R = % MÉHg/Hg total)

N° Specimens	Filets		Foies		Valeurs $R_{\text{foies}}/R_{\text{muscles}}$
	MÉHg ppm	R %	MÉHg ppm	R %	
1	0,28	45	0,15	55	1,22
2	0,08	42	0,04	80	1,91
3	0,17	62	0,07	90	1,45
4	0,12	46	0,06	100	2,18
5	0,15	53	0,06	100	1,88
Moyennes :	0,16		0,08		1,728
s :	0,08		0,04		
R \bar{x} MÉHg/ \bar{x} Hg total :		50		80	

1.2.2.- Teneur en méthylmercure des invertébrés benthiques

a.- Crevettes

Etudiées en plus grand nombre, il est possible de fournir des moyennes par année de pêche (voir tableau 19).

La tendance à l'augmentation de la valeur de R, de 1972 à 1975, constatée dans le cas des poissons, se retrouve ici. Elle semble due à une élévation progressive du taux de méthylation vis-à-vis de teneurs en mercure total plutôt décroissantes sinon constantes (cfr. tableau 9). Il s'agit d'une tendance pour le moins inquiétante qui mérite d'être suivie très attentivement.

Tableau 19

Valeurs moyennes des teneurs en MéHg de crevettes égouttées ; zone
côtière belge (R = % MéHg/Hg total)

Pour chaque valeur n = 10 lots

<u>Années de pêche</u>	ppm MéHg		R (%)		
	<u>Moy.</u>	<u>s</u>	<u>Moy.</u>	<u>Min.</u>	<u>Max.</u>
1972	0,04	0,01	40	17	60
1973	0,04	0,01	66	33	100
1975	0,05	0,01	100	50	100
Moyennes	0,043		61		

b.- Espèces benthiques autres que les crevettes

Tableau 20

Teneurs moyennes en MéHg et valeurs de R d'invertébrés benthiques,
zone côtière belge, récoltes 1975 (R = % MéHg/Hg total)

Espèces	n	ppm MéHg (sur matières sèches)			R %		
		moy.	max.	min.	moy.	max.	min.
<u>Crustacés :</u>							
<i>Crangon crangon</i>	30	0,14	voir crevettes		61	100	40
<i>Eupagurus bernhardus</i>	2	0,21!	<u>0,38</u>	0,05	54!	<u>78</u>	29
<i>Portunus puber</i>	1	0,13	-		100	-	
<i>Portunus holsatus</i>	3	0,14	0,18	0,12	93	100	50
<u>Echinodermata :</u>							
<i>Asterias rubens</i>	5	0,14	<u>0,27</u>	<u>0,06</u>	43	<u>69</u>	<u>18</u>
" "	1	<0,03	-		<14	-	
<i>Ophiura species</i>	1	<0,02	-		<22	-	
<u>Bryozoa :</u>							
<i>Flustra folicea</i>	1	0,14	-		100	-	
<u>Mollusca :</u>							
<i>Buccinum Undatum</i>	1	0,31	-		82	-	
<u>Annelida :</u>							
<i>Lanice conchilega</i>	1	0,03	-		100	-	
" "	2	<0,02	-		<67	-	
<u>Pisces :</u>							
<i>Gobius minutus</i>	2	0,24	0,28	0,20	100		

On ne peut malheureusement se risquer d'interpréter un aussi petit nombre de résultats alors que dix espèces sont en cause.

La détermination des teneurs en MÉHg de ces espèces benthiques et des organismes des brise-lames a été effectuée en majeure partie par Y. ITTELET de l'Institut Paul Lambin, dans le cadre d'un travail de fin d'étude réalisé à la section de chimie organique de l'Institut de Recherches Chimiques.

1.2.3. Teneurs en méthylmercure de la faune et de la flore des brise-lames

a.- Moules (*Mytilus edulis*)

Les valeurs obtenues après examen de 22 lots de moules sont les suivantes :

Tableau 21 a

Teneurs en MÉHg et valeurs de R de moules prélevées sur 5 brise-lames de la côte belge ; récoltes 1974 et 1975 (R = % MÉHg/Hg total)

Groupes	n (lots)		ppm MÉHg (sur matière sèche)	R %
Ensemble	22	Moyenne générale	0,194	56
		Teneur Maximum	0,42	66
		" Minimum	0,05	16 - 19
		R Maximum	0,31	100
		R Minimum	0,05	16
<u>Ouest</u> Nieuwpoort	} 10	Moyennes	\bar{x} 0,14	50 (19 à 83)
Raversijde		s 0,066		
<u>Est</u> Zeebrugge - Heyst	} 12	Moyennes	\checkmark % 47,1	56 (16 à 100)
Knokke		0,24	0,106	

Teneur moyenne H₂O = 81 %

On constate une grande dispersion des teneurs et de R ; il est cependant évident que les moules récoltées sur les brise-lames de la partie Est de la côte (n = 12) sont plus polluées que celles de la partie Ouest (n = 10).

Une telle différence significative a déjà été constatée dans le cas de Hg total, en 1.1.3., c'est-à-dire que le taux de méthylation est à peu près identique à l'Est qu'à l'Ouest bien que les teneurs en Hg total vont du simple au double. Ceci correspond à la variation du degré de contamination des deux zones, c'est-à-dire que les moules sont bio-indicatrices de pollution comme l'ont montré divers auteurs (e.g. Y. THIBAUD, 1973).

b. - Algues

Le tableau 21b reprend des valeurs relatives à trois espèces d'algues récoltées sur les mêmes brise-lames que les moules :

Tableau 21 b

Teneurs en MÉHg et valeurs de R de trois espèces d'algues récoltées sur cinq brise-lames ; récoltes 1974 et 1975

Espèces	n	ppm MÉHg sur matière sèche		R (MÉHg/Hg total)	
		Moy.	Max.	Moy.	Max.
Fucus	6	0,04	<u>0,07</u>	89	<u>33</u>
"	2	<0,03	-	-	-
Porphyra	3	0,03	0,03	100	100
"	5	<0,03	-	-	-
Ulva	3	0,05	<u>0,10</u>	64	<u>42</u>
"	3	<0,03	-	-	-

Teneur moyenne H₂O = 70 %

Les niveaux en MÉHg sont très faibles : 0,03 ppm sur sec correspond à une détermination réelle de 0,01 ppm sur matière humide, c'est-à-dire à la

sensibilité limite du dosage ; en outre, plus de 40 % des teneurs sont inférieures à cette limite. A noter aussi que dans trois cas non cités, la valeur en MéHg était supérieure de 0,01 ppm à celle en Hg total.

Il ne serait donc pas raisonnable de tenter un quelconque traitement de ces données.

Le fait que les algues récoltées sont très faiblement contaminées en mercure et surtout en MéHg concorde avec les observations de divers chercheurs. Le mercure, sous forme organique particulièrement, inhibe la biosynthèse des galactolipides et de la chlorophyle dans les algues et provoque des modifications morphologiques. Des concentrations de 2 ppm MéHg provoqueraient une inhibition à 85 % dans le premier cas, à 98 % dans le second. Il est donc peu probable de trouver de fortes teneurs de mercure dans les algues.

Section 1.3.

Les teneurs en cadmium, cuivre, plomb et zinc des poissons, des invertébrés benthiques de la faune et de la flore des brise-lames

Les quatre éléments sont dosés par absorption atomique sur une même reprise ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$) des cendres obtenues par calcination progressive jusqu'à 450°C ; Cd, Cu, Pb sont déterminés au four, Zn à la flamme air/acétylène.

La méthode par ajouts est appliquée pour Pb dans le cas des invertébrés benthiques (interférence du Ca).

1.3.1.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les poissons

a.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les muscles

- Poissons de la zone côtière belge

Au tableau 4 (1.1.1.) étaient renseignés les niveaux moyens de contamination en mercure total de quatorze espèces de poissons. Ces espèces sont reprises ci-après avec leurs teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn.

Tableau 22

Teneurs moyennes en métaux lourds des filets égouttés de 14 espèces de poissons ; zone côtière belge, pêches 1975

Espèces	n	Cd	Cu			Pb			Zn		
		ppm	\bar{x} ppm	s	↓%	\bar{x} ppm	s	↓%	\bar{x} ppm	s	↓%
Cabillauds	6	0,01	0,41	0,12	28,3	0,37	0,11	29,7	5,0	0,68	13,6
Doucets	10	0,02	0,92	0,33	35,9	0,27	0,06	22,2	9,2	1,9	20,7
Equilles	"	0,02	0,99	0,38	37,4	0,42	0,07	16,7	36,0	6,5	18,1
Flets	"	0,01	0,51	0,08	15,7	0,33	0,10	30,3	14,0	4,2	30,0
Harengs	"	"	0,65	0,13	20,0	0,30	0,03	10,0	14,4	1,85	12,8
Limandes	"	0,02	0,57	0,22	38,6	0,27	0,05	18,5	9,0	1,7	18,9

Espèces	n	Cd	Cu			Pb			Zn		
		ppm	ppm			ppm			ppm		
			\bar{x}	s	v%	\bar{x}	s	v%	\bar{x}	s	v%
Maquereaux bâtards	"	<0,01	0,56	0,13	23,2	0,29	0,03	10,3	7,3	1,8	24,7
Merlans	50	"	0,55	0,23	41,8	0,33	0,13	39,4	7,5	2,5	33,3
Motelles	10	"	1,60	0,75	46,7	0,24	0,09	37,5	8,5	2,1	24,7
Perlons	"	"	1,03	0,32	31,0	0,26	0,23	88,5	13,5	1,9	14,1
Plies	50	"	0,47	0,19	40,5	0,37	0,21	56,8	7,0	1,4	20,0
Soles	25	"	0,41	0,22	53,7	0,34	0,15	44,2	5,2	1,2	23,1
Sprats	13	0,02	0,86	0,25	29,1	0,46	0,10	21,8	19,5	2,7	13,8
Tacauds	10	0,01	0,52	0,11	21,1	0,49	0,12	24,5	5,7	1,5	26,3

L'interprétation de ces résultats implique une discussion approfondie sur base des caractères biologiques propres à chaque espèce.

La simple comparaison des teneurs en Cd, Hg et Pb, éléments qui semblent inutiles du point de vue physiologique, ne conduit à aucune conclusion générale. Par exemple, les niveaux de concentration de l'ensemble des espèces pélagiques ne diffèrent pas de ceux des espèces benthiques. De toutes manières, les teneurs en cadmium sont toujours très faibles et pour plus de la moitié, inférieures à la limite de dosage.

Quant au mercure et au plomb, leur accumulation ne dépend visiblement pas des mêmes processus. Ainsi, le maquereau bâtard, le plus riche en mercure (0,87 ppm) se classe dans le groupe des faibles teneurs en plomb (0,29 ppm), tandis que le sprat, riche en plomb (0,46 ppm) ne contient que peu de mercure (0,15 ppm). On notera encore que :

- cinq espèces sont relativement peu polluées en Hg et en Pb : cabillauds, doucets, limandes, plies et soles ;
- comme les maquereaux bâtards, les flets et motelles sont proportionnellement beaucoup plus contaminés en mercure qu'en plomb ;
- à l'inverse, comme les sprats, les équilles sont plus contaminées en plomb qu'en mercure.

Enfin, le merlan occupe une position intermédiaire : il est moyennement pollué en mercure et fortement en plomb ; ses teneurs en Cu et Zn sont aussi parmi les plus élevées. C'est encore le cas du sprat sinon sa plus faible teneur en mercure.

Les cinq espèces aux teneurs les plus élevées en chacun des éléments dosés, sont mises en exergue ci-après dans l'ordre décroissant des niveaux :

	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn	
Max. max	maq.bât.	1 {	doucets	motelles	tacauds	équilles
2	flets		équilles	perlons	sprats	sprats
3	motelles		limandes	équilles	équilles	harengs
4	merlans		sprats	doucets	4 {	flets
5	soles		-	sprats		cabillauds
				plies		

Ceci fait mieux apparaître la situation particulière des équilles et des sprats en matière d'accumulation de Cd, Cu, Pb et Zn.

Il a paru intéressant de calculer aussi les teneurs moyennes générales d'après les 14 moyennes, ainsi que v% moyen - bien que sa valeur ne soit évidemment pas applicable à la moyenne générale.

14 espèces	Hg	Cd	Cu	Pb	Zn
Teneur moyenne (ppm sur humide)	0,203	0,02 à	0,72	0,34	11,6
v% moyen (%)	34,8	0,01	33,1	32,2	21,0

Rappelons qu'il s'agit toujours des teneurs des filets égouttés.

L'évolution saisonnière des teneurs a pu être établie d'après des pêches effectuées en 1975.

Tableau 23

Teneurs moyennes en métaux lourds des filets égouttés de merlans, plies et sprats ; zone côtière belge, pêches 1975 ; effets saisonniers

Espèces		n	Cd		Cu		Pb		Zn	
et dates de pêches			ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
Merlans	avril	25	0,01	—	0,71	0,34	0,35	0,17	9,7	4,3
	octobre	25	"	—	0,38	0,12	0,31	0,09	5,2	0,74
Plies	avril	25	"	—	0,53	0,21	0,38	0,36	6,5	1,44
	octobre	25	"	—	0,41	0,18	0,36	0,06	7,4	1,42
Sprats	avril	5	0,02	0,005	1,01	0,39	0,45	0,07	20,3	2,3
	octobre	8	0,02	0,005	0,71	0,12	0,46	0,13	18,6	3,1

La diminution des teneurs d'avril à octobre 1975 paraît assez générale.

- Poissons des zones de pêche autres que la zone côtière belge

Les teneurs en Cd, Cu, Pb, Zn ont été déterminées dans des plies et des soles provenant de trois zones de pêche différentes.

Tableau 24

Teneurs moyennes en métaux lourds des filets égouttés de plies
et soles de diverses provenances ; pêches 1972 et 1973

Espèces et aires de pêches	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
Plies								
Canal Bristol	<0,01	—	0,62	0,36	0,33	0,22	6,58	3,74
Mer d'Irlande	"	—	0,79	0,35	0,38	0,47	5,98	1,67
Sud Mer du Nord	0,015	—	0,58	0,23	0,40	0,58 (1)	6,33	2,54
Soles								
Canal Bristol	<0,01	—	0,86	0,46	0,38	0,13	10,10	6,55
Mer d'Irlande	0,01	—	1,03	0,58	0,39	0,15	8,40	4,93
Sud Mer du Nord	0,01	—	1,06	0,65	0,38	0,22	9,10	3,44

n = 50 pour chaque moyenne.

(1) un specimen 4,05 !
un autre 1,44 !

Dans l'ensemble, il n'y a aucune différence significative entre les poissons de diverses provenances. Les teneurs en Cu et Zn tendent à être plus élevées dans les soles que dans les plies, ce qui est l'inverse du cas de la zone belge (tableau 22).

Une comparaison plus valable, basée sur l'analyse de spécimens de même âge, peut être faite sur les espèces pêchées en 1975. Elle n'introduit aucun élément nouveau en matière de caractérisation en fonction des provenances, sinon la confirmation de la tendance à de plus hautes teneurs pour la région sud de la Mer du Nord. Par contre, les rapports des teneurs des soles vis-à-vis des plies ressemblent cette fois à ceux trouvés pour les mêmes espèces provenant de la zone côtière belge.

Tableau 25

Teneurs moyennes en métaux lourds des filets égouttés de poissons de diverses provenances ; pêches 1975, classes d'âge connues

Espèces et aires de pêches	Cd		Cu		Pb		Zn	
	ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
<u>Plies</u>	<u>Classe d'âge 1969</u>		<u>n = 15 pour chaque teneur</u>					
Canal de Bristol	<0,01	-	0,32	0,19	0,32	0,18	6,05	1,51
Sud Mer du Nord	0,017	-	0,42	0,16	0,27	0,06	5,64	0,79
Manche	<0,01	-	0,42	0,12	0,28	0,11	5,43	0,94
Mer d'Irlande	<0,01	-	0,25	0,09	0,31	0,10	5,99	1,54
<u>Soles</u>								
Canal de Bristol	<0,01	-	0,24	0,08	0,19	0,03	4,43	0,60
Sud Mer du Nord	0,01	-	0,42	0,15	0,34	0,07	5,21	0,92
Manche	<0,01	-	0,34	0,09	0,28	0,07	4,87	0,83
<u>Cabillauds</u>								
Islande	0,03	0,03	0,42	0,14	0,35	0,17	6,57	3,21
	<u>Classe d'âge 1972</u>							
Sud Mer du Nord	0,03	0,03	0,38	0,16	0,36	0,07	5,56	1,37
Centre Mer du Nord	<0,01	-	0,34	0,13	0,30	0,05	5,95	1,55
<u>Soles</u>	<u>Classe d'âge 1967</u>							
Mer d'Irlande	0,01	-	0,34	0,09	0,35	0,17	5,08	0,89

Enfin, une comparaison entre trois années de pêches consécutives peut être faite d'après les séries de harengs citées en 1.1.1.

Tableau 25 bis

Teneurs des filets égouttés, harengs de diverses provenances, pêches 1973 à 1975

	n	Cu			Pb			Zn		
		ppm		↓%	ppm		↓%	ppm		↓%
		\bar{x}	s		\bar{x}	s		\bar{x}	s	
<u>Sud Mer du Nord</u>										
1973	25	0,99	0,31	31,4	0,26	0,10	38,4	8,04	2,11	26,3
1974	25	0,86	0,26	30,2	0,17	0,03	17,6	7,3	1,86	25,5
1975	25	0,49	0,25	51,0	0,34	0,07	20,6	6,7	1,27	19,0
<u>Manche</u>										
1973	25	0,78	0,18	23,1	0,30	0,03	10,0	9,24	2,83	30,6
1975	25	0,47	0,16	34,0	0,29	0,04	13,8	6,6	1,81	27,5
<u>Zone côtière belge</u>										
1975	10	0,65	0,13	20,0	0,30	0,03	10,0	14,4	1,85	12,8
(rappel)										

Cd : non détecté, toujours inférieur à 0,01 ppm

b.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les organes autres que le muscle

Une seule comparaison a été effectuée.

Tableau 26

Teneurs moyennes des filets - foies et contenus stomacaux de merlans; zone côtière belge, pêches avril 1974

Eléments	Muscles			Foies			Contenus stomacaux		
	ppm		↓%	ppm		↓%	ppm		↓%
	\bar{x}	s		\bar{x}	s		\bar{x}	s	
Hg total	0,22	0,13	58,9	0,12	0,06	50,0	0,14	0,05	35,6
Cd	0,01	-	-	0,04	0,018	45,0	0,03	0,02	66,8
Cu	1,4	0,61	43,5	7,5	3,14	41,9	3,6	2,4	66,7
Pb	0,23	0,07	30,3	0,17	0,12	70,7	0,12	0,05	41,5
Zn	4,7	0,69	14,7	20,0	2,02	10,1	25,0	5,17	20,5

n = 12 pour chaque moyenne.

Les filets ont des teneurs moyennes notablement plus faibles que celles des grandes séries pêchées en 1972-1973 (tableau 22), surtout en Pb et Zn, à l'inverse du cuivre.

Dès lors, la comparaison est valable seulement pour la série détaillée ci-dessus. Les faibles contaminations relatives en cuivre et en zinc des filets sont à retenir ; peut-être aussi celle du cadmium, mais les teneurs sont toujours faibles.

Cette fois, Hg et Pb, dont la répartition est du même ordre, se comportent apparemment de la même manière.

A retenir, les valeurs v% : tendance à être plus grande pour Hg dans les filets à l'inverse de Pb, petites valeurs partout pour Zn.

1.3.2.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les invertébrés benthiques.

a.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les crevettes

Les niveaux de lots pêchés dans la zone côtière belge, à deux époques de 1975, sont très voisins.

Tableau 27

Teneurs moyennes en métaux lourds de lots de crevettes ; zone côtière belge, pêches avril et octobre 1975, échantillons égouttés

n = 25		Cd		Cu		Pb		Zn	
		ppm	s	ppm	s	ppm	s	ppm	s
Avril	1975	0,05	0,018	12,4	3,94	0,88	0,32	29,7	3,9
Octobre	"	0,04	0,015	13,2	3,87	0,85	0,35	20,7	3,0
Moyennes		0,045	-	12,8	3,93	0,865	0,34	25,2	5,7
Idem sur sec		0,16	-	44,2	-	3,0	-	87,0	-

b.- Cd, Cu, Pb, Zn dans les espèces benthiques autres que les crevettes

Les teneurs d'autres invertébrés benthiques ont déjà été citées au tableau 11 (1.1.2.).

Certaines espèces sont représentées par un nombre suffisant de spécimens pour que la valeur de s ait une signification.

Tableau 28

Teneurs en métaux lourds d'invertébrés benthiques
de la zone côtière belge ; récolte 1975

Espèces	n	Cd		Cu		Pb		Zn	
		\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
Pagurus bernhardus	9	0,30	0,15	98,4	27,7	1,70	0,70	97,8	15,8
Asterias rubens	10	0,28	0,11	7,86	1,53	6,78	6,21	172	32,6
Portunus holsatus	7	0,14	0,07	31,8	7,29	2,56	0,61	98,1	30,1
Buccinum undatum	5	0,18	0,05	107	41,3	0,64	0,15	47,3	9,5
Macropipus holsatus	5	0,25	0,08	43,4	18,2	1,26	0,28	115	33,4

Comme dans le cas des teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn chez les poissons (1.3.1.), un classement a été effectué afin de déterminer les espèces qui paraissent être de véritables accumulatrices.

Tableau 28 bis

Teneurs moyennes en métaux lourds d'invertébrés benthiques ;
zone côtière belge, récoltes 1975 ; détails, voir tableau II (1.1.2.)

Classement par valeurs croissantes

Teneurs ppm sur matières sèches

n	Cd		Cu		Pb		Zn	
1	Pisces	0,09	Annelida	2,6	Mollusca	0,64	Annelida	45
6	Crustacea	0,15 ±0,04	Pisces	3,2	Pisces	1,3	Mollusca	47
1	Annelida	0,16	Echino- dermata	4,5 ±2,0	Crustacea	2,6	Pisces	73
1	Mollusca	0,18	Bryozoa	9,2 ±0,6	Echino- (1) dermata	6,1 ±2,0	Crustacea	95 ±6
3	Echino- dermata	0,27 ±0,09	Crustacea	43,4 ±17,8	Annelida	9,8	Echino- (1) dermata	140 ±23
2	Bryozoa	0,66 ±0,03	Mollusca	107	Bryozoa	10,7 ±4,5	Bryozoa	221 ±115

n = nombre d'espèces analysées par classe

(1) Echinodermata : un specimen de *Echinocardium cordatum* contient 128 ppm Pb et 28 ppm Zn (non repris dans les moyennes)

<u>Teneurs les plus élevées</u>			Invertébrés		Poissons
			ppm/sec	ppm/humide	
Cd	: <i>Flustra foliacea</i> (Bryozoa)	1 lot	0,68	0,20	0,03
Pb	: id	"	15,2	5,2	1,67
Zn	: id.	"	336	98	36
Cu	: <i>Buccinum undatum</i> (Mollusca)	5 lots	107	41,8	1,6
Hg total	: <i>Asterias rubens</i> (Echino- dermata)		0,42	0,14	0,87

(rappel)

Le rappel des teneurs maximales trouvées dans les muscles de poisson permet d'attirer l'attention sur les facteurs de concentration propres aux invertébrés benthiques : Cd : 7, Cu : 26, Pb : 3, Zn : 2,7. Ces facteurs entre espèces les plus contaminées des vertébrés et des invertébrés sont du même ordre pour toute l'échelle des teneurs. Il devient ainsi d'autant plus remarquable que le mercure soit en rapport inverse : 6.2 fois plus abondant, cette fois dans les poissons.

On notera la valeur relativement faible des écarts moyens entre teneurs des différentes espèces d'une même classe (nomenclature des espèces analysées, voir tableau 11, 1.1.2.) ; par exemple, entre les six espèces de crustacés.

1.3.3.- Cd, Cu, Pb, Zn dans la faune et la flore des brise-lames

Le tableau 12 (Hg total) est reproduit ci-après avec les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn des mollusques et algues récoltés sur les brise-lames de Nieuwpoort, Raversijde, Zeebrugge, Heyst et Knokke.

Tableau 29

Teneurs moyennes en métaux lourds d'organismes prélevés sur les brise-lames de la côte belge ; récoltes 1974 et 1975

Espèces	n	ppm sur matières sèches (H ₂ O = 80% env.)											
		Cd			Cu			Pb			Zn		
		\bar{x}	s	v%	\bar{x}	s	v%	\bar{x}	s	v%	\bar{x}	s	v%
FAUNE													
<i>Littorina</i>	17	0,02	-	-	68	27	40	3	1,3	43	80	16	20
<i>Mytilus</i>	36	2,2	1,90	86	11	5,8	53	9	4,8	53	185	80	43
FLORE													
<i>Fucus</i>	27	1,2	0,74	62	5	1,7	34	7	5,1	73	185	93	50
<i>Porphyra</i>	24	0,9	0,60	67	15	5,8	39	4	3,1	78	135	48	36
<i>Ulva</i>	34	0,4	0,20	50	8	2,2	28	10	8,5	85	55	25	45

- Cd : parmi tous les organismes marins étudiés, on retiendra les teneurs exceptionnellement élevées de *Mytilus* (maximum maximorum) et des trois espèces de flore.
- Cu : *Mytilus* et surtout *Littorina* prennent place parmi les invertébrés benthiques à haute teneur.
- Pb et Zn : les teneurs sont parmi les plus élevées de tous les organismes marins étudiés ici, notamment chez *Ulva* pour le plomb, chez *Mytilus* et *Fucus* pour le zinc.
- Hg total : les plus hautes teneurs ont été trouvées chez *Mytilus* (0,44 ppm) (rappel) pour la faune et *Ulva* (0,09 ppm) pour la flore.

Des commentaires détaillés notamment à propos d'une différenciation entre l'Est et l'Ouest de la côte belge et de la recherche de bio-indicateurs de pollution, sont fournis au chapitre consacré à l'inventaire de la côte belge, volume VI.

Section 1.4.

La teneur en pesticides et P.C.B. des poissons et de la crevette

Les études, mises au point des méthodes et exécution des déterminations ont été effectuées par J. HENRIET et coll. (Station de Phytopharmacie - Gembloux, Dir. L. DETROUX). Ils ont recherché le pp'DDT et ses métabolites D.D.E. et D.D.D., le lindane, l'heptachlore et son métabolite, l'heptachlore époxyde, le groupe des cyclodiènes (aldrine, dieldrine et endrine), le P.C.B. en utilisant la méthode d'analyse décrite brièvement ci-dessous :

- extraction à l'éther de pétrole, concentration par évaporation sous vide à basse température ;
- purifications successives de l'extrait (clean-up) : sur microcolonne d'alumine désactivée à 4 % d'eau, idem de florisil désactivée à 8 % d'eau et enfin partition diméthyl formamide - éther de pétrole ;
- séparation P.C.B. - pesticides, sur microcolonne d'acide silicique-célite ;
- concentration des éluats sous courant d'azote et injection dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons (source scandium), colonne OV, -QF, chrom. W 80/100 mesh ;
- confirmation des pesticides par tests chimiques.

Il est à signaler que de l'endrine et de l'heptachlore époxyde ont été trouvés de rares fois au début des travaux, avant que le processus de confirmation des pesticides par tests chimiques ne soit exécuté systématiquement ; ces premiers résultats n'ont pas été retenus.

En ce qui concerne les poissons, les 270 spécimens analysés se répartissent en six espèces et différentes zones de pêche dont la zone côtière belge (125 spécimens).

Zone côtière belge	n	Autres zones	Canal Bristol n	Manche n	S.Mer du Nord n	Irlande n	Total autres zones n
Cabillauds	40	Harengs	-	25	50	-	75
Merlans	15	Soles	10	-	15	15	40
Plies	55	Plies	10	3	7	10	30
Sprats (lots)	15						

Toutes les déterminations sont effectuées sur les muscles (filets)

Parmi les invertébrés benthiques, seules les crevettes de la zone côtière belge ont été étudiées, soit 30 lots ; l'analyse a porté sur les spécimens entiers. Tous les échantillons, poissons et crevettes, proviennent de pêches effectuées de 1972 à 1974.

L'ensemble des résultats exprimés en ppm sur matière égouttée, est présenté en deux tableaux (30 et 31), chacun relatif à un groupe de pesticides et le dernier aussi aux P.C.B.

Dans chaque cas, la moyenne correspond à un nombre de résultats égal à la valeur de n citée ci-dessus.

En outre, les teneurs sont présentées sous forme graphique aux figures 2 à 4.

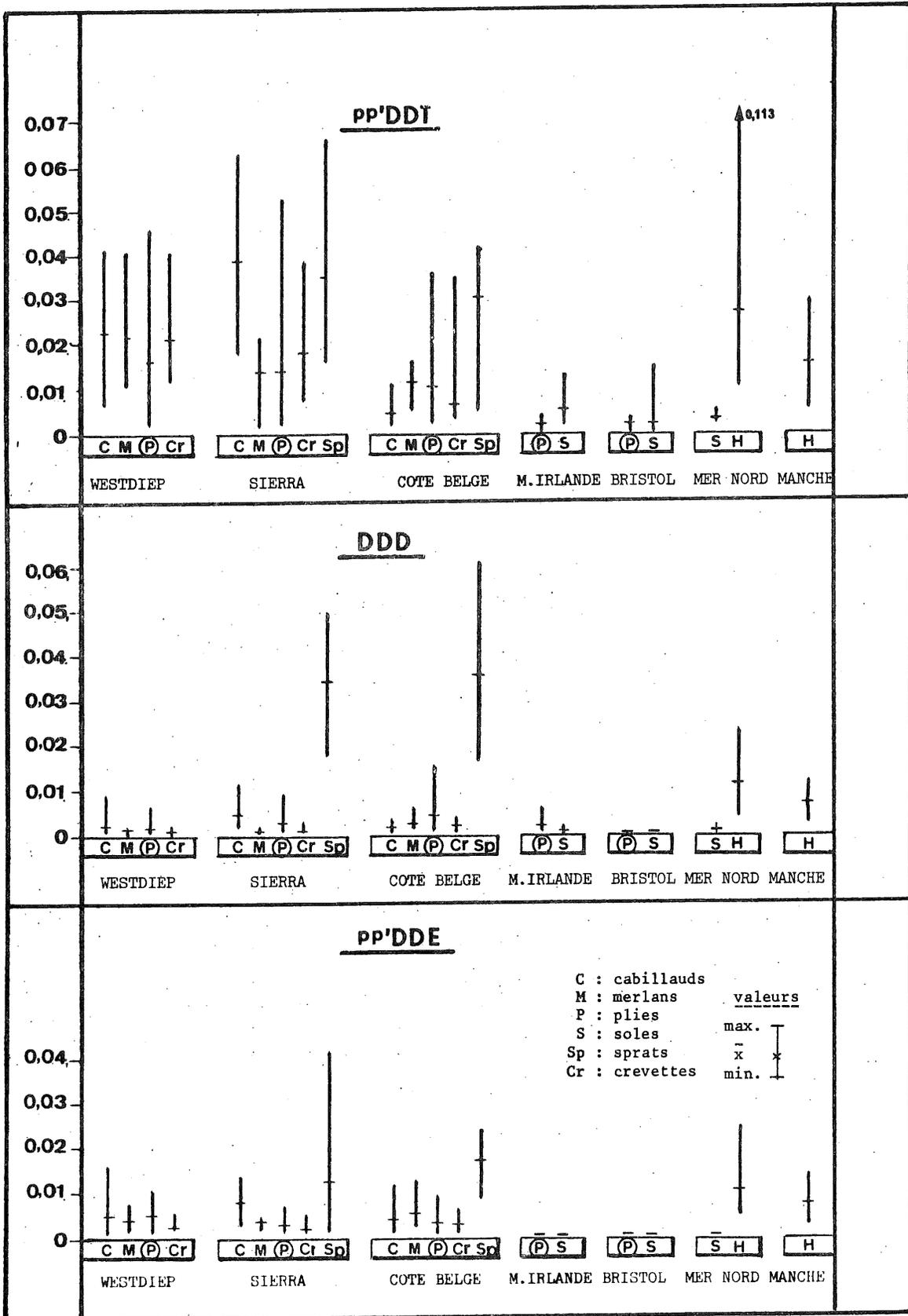


Fig.2. Concentrations en pp'DDT et ses métabolites (J. HENRIET et coll.)

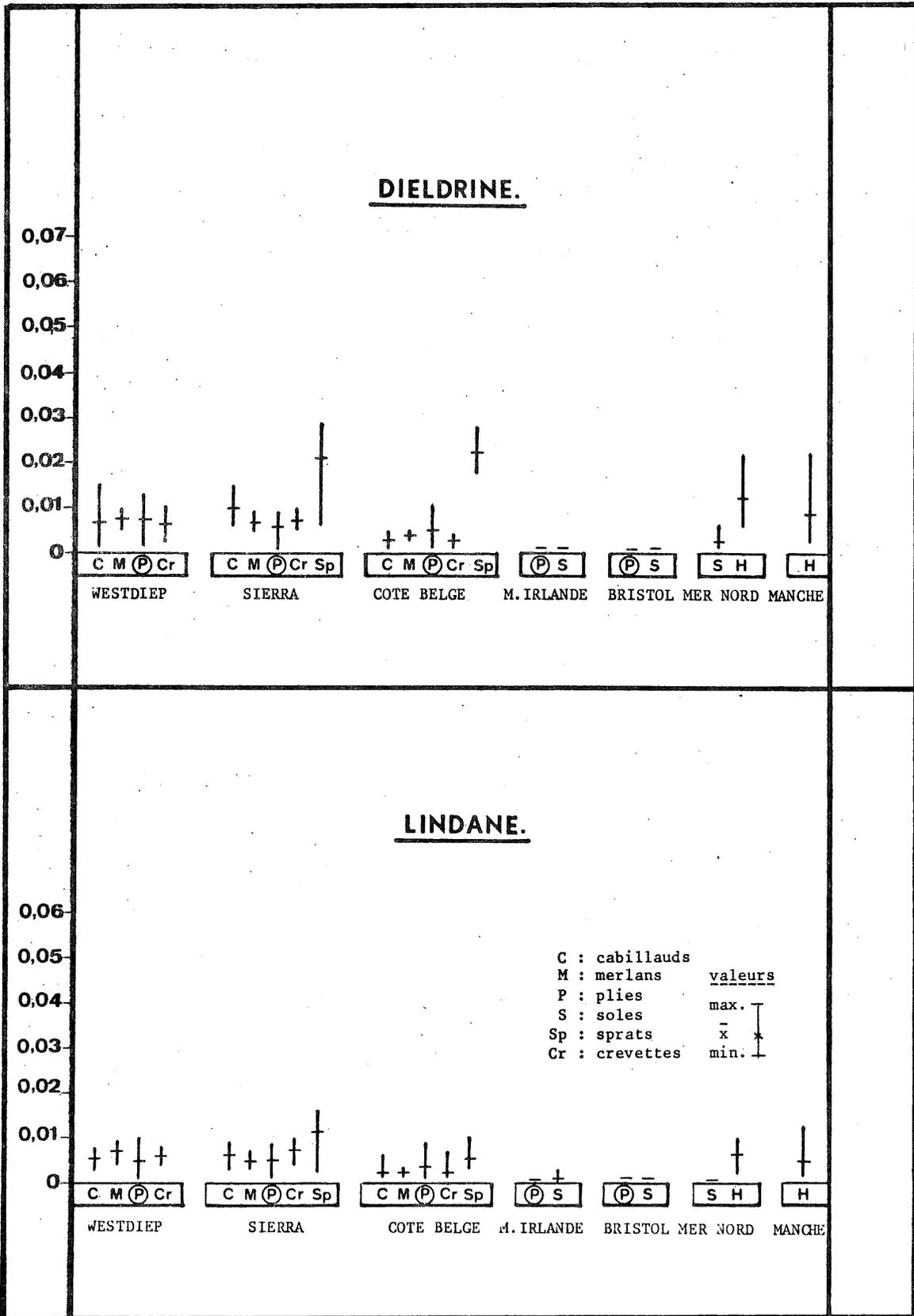


Fig.3. : Concentrations dieldrine et lindane (J. HENRIET et coll.)

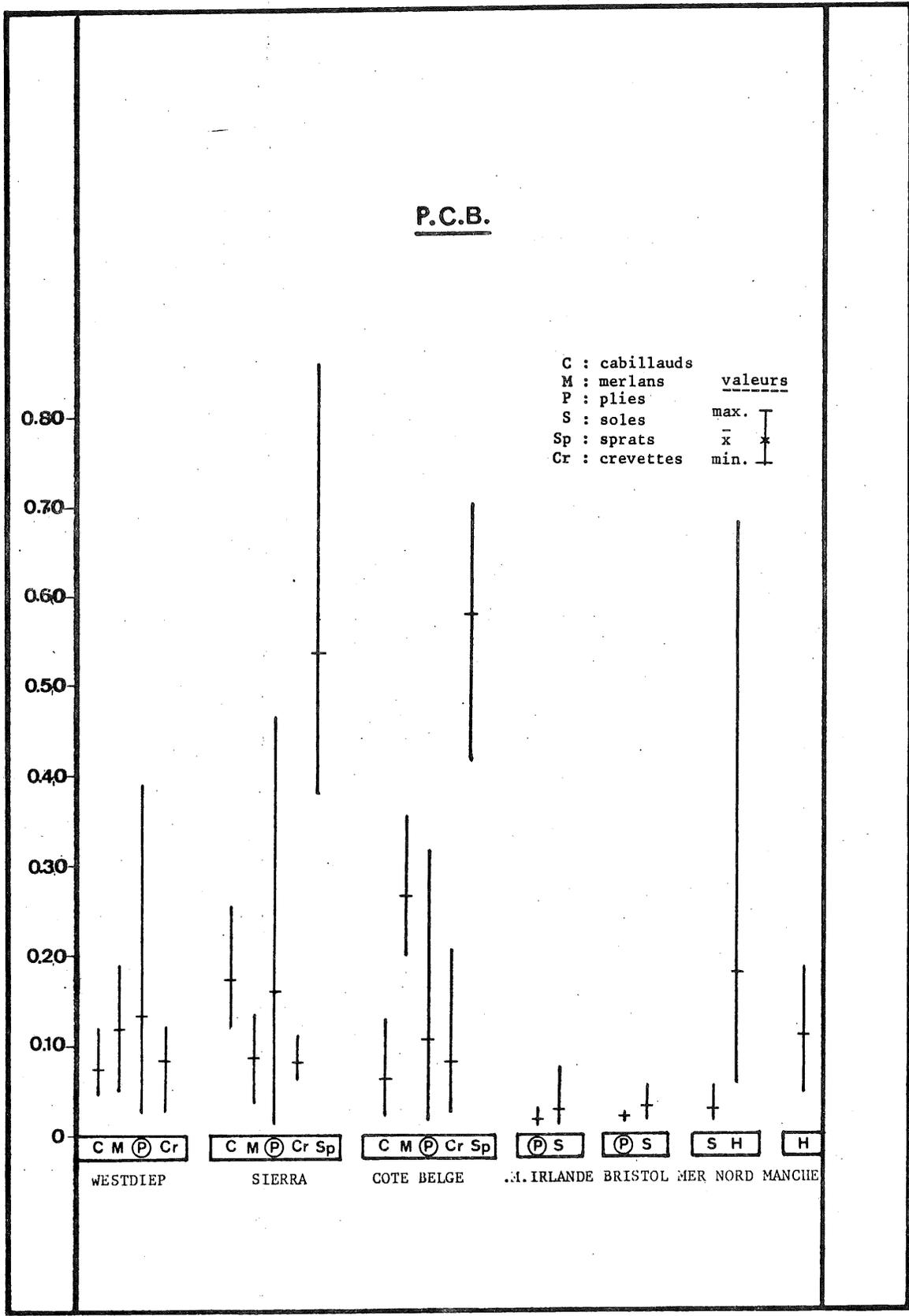


Fig.4. : Concentrations en P.C.B. (J. HENRIET et coll.)

- Groupe pp'DDT et ses métabolites

Tableau 30

Teneurs en ppm des échantillons égouttés

Espèces et zones de pêche	pp'DDT			DDD			pp'DDE		
	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.	max.
<u>POISSONS</u>									
<u>Cabillauds</u> côte belge	0,022	0,002	0,063	0,003	<0,001	0,011	0,006	0,001	0,017
<u>Merlans</u> côte belge	0,016	0,002	0,041	0,002	<0,001	0,006	0,005	<0,001	0,008
<u>Plies</u> côte belge	0,014	0,002	0,055	0,003	<0,001	0,016	0,004	<0,001	0,011
mer Irlande	<0,002	-	0,004	0,002	0,001	0,005	-	-	-
canal Bristol	<0,002	-	0,003	-	-	-	-	-	-
<u>Soles</u> S.mer Nord	0,003	<0,002	0,005	<0,001	-	0,002	<0,001	-	0,001
mer Irlande	0,005	0,003	0,013	<0,001	-	<0,001	<0,001	-	0,001
canal Bristol	0,002	-	0,014	-	-	-	-	-	-
<u>Harengs</u> S.mer Nord	0,028	0,010	0,113	0,011	0,004	0,024	0,011	0,005	0,024
Manche	0,016	0,005	0,030	0,007	0,003	0,012	0,008	0,003	0,014
<u>Sprats</u> côte belge	0,033	0,005	0,066	0,035	0,017	0,061	0,015	0,001	0,042
<u>CREVETTES</u>									
côte belge	0,015	0,003	0,041	0,001	<0,001	0,004	0,003	<0,001	0,006

- Groupe des cyclodiènes : aldrine, endrine, dieldrine.

Aldrine : jamais détecté.

Endrine : quelques détections positives avant adoption des tests chimiques de confirmation, résultats non retenus.

Dieldrine : voir tableau 31.

- Lindane γ .HCH : voir tableau 31.

- Groupe de l'heptachlore et son métabolite heptachlore époxide.

Heptachlore : jamais détecté

Heptachlore époxyde : rares détections - souvent inférieures à la limite de mesure - avant adoption des tests de confirmation, plus aucune après.

- Groupe P.C.B. : voir tableau 31.

Tableau 31

Dieldrine, Lindane, P.C.B., teneurs en ppm des échantillons égouttés

Espèces et zones de pêche	Dieldrine			Lindane - γ HCH			P.C.B.		
	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.	max.	\bar{x}	min.	max.
<u>POISSONS</u>									
<u>Cabillauds</u> côte belge	0,006	0,001	0,015	0,004	0,002	0,008	0,103	0,022	0,254
<u>Merlans</u> côte belge	0,006	0,003	0,010	0,005	0,003	0,009	0,153	0,034	0,354
<u>Plies</u> côte belge	0,006	<0,001	0,013	0,004	<0,001	0,010	0,133	0,011	0,466
mer Irlande	0,001	<0,001	0,002	-	-	-	0,020	0,010	0,030
canal Bristol	<0,001	-	0,001	-	-	-	0,019	0,015	0,024
<u>Soles</u> S.mer Nord	0,002	<0,001	0,006	<0,001	-	<0,001	0,030	0,017	0,054
mer Irlande	<0,001	-	0,001	<0,001	-	0,003	0,024	0,010	0,075
canal Bristol	<0,001	-	0,001	-	-	-	0,030	0,014	0,056
<u>Harengs</u> S.mer Nord	0,012	0,006	0,022	0,006	0,002	0,010	0,181	0,056	0,680
Manche	0,008	0,002	0,022	0,004	0,001	0,012	0,109	0,048	0,183
<u>Sprats</u> côte belge	0,021	0,006	0,029	0,008	0,002	0,016	0,560	0,381	0,857
<u>CREVETTES</u>									
côte belge	0,005	0,001	0,010	0,005	0,001	0,010	0,079	0,025	0,204

La moyenne générale de tous les résultats permet de mieux comparer les niveaux des différents pesticides entre eux :

<u>pp'DDT</u>		<u>Cyclodiènes</u>		<u>Autres</u>	
	<u>ppm</u>		<u>ppm</u>		<u>ppm</u>
pp'DDT	: 0,016	Aldrine	: <lim	Lindane	: 0,004
DDD	: 0,006	Endrine	: <lim	Heptachlore:	<lim
pp'DDE	: 0,005	Dieldrine	: 0,007	" epoxide:	<lim
P.C.B.	: 0,14				

- pp'DDT : vis-à-vis de ses métabolites, le facteur de concentration moyen est de 2 à 3, il atteint 10 à 20 dans certains cas.
- P.C.B. : vis-à-vis des pesticides, le facteur de concentration moyen est de 10, il atteint parfois 100. Ce contraste est plus marqué dans les poissons que dans les eaux et les sédiments.

Malgré le travail considérable consacré à la détermination des pesticides et P.C.B. à savoir dix composés dosés dans 300 spécimens, il n'a pas été possible de réunir des séries comportant un nombre suffisant de spécimens de même âge.

La discussion s'en trouve singulièrement simplifiée, d'autant qu'elle porte sur des niveaux de teneurs excessivement faibles. Aussi, les figures 2 à 4 sont-elles particulièrement suggestives.

Comme les espèces sont différemment contaminées, la comparaison entre zones de pêche n'a de valeur que pour une même espèce.

L'impression générale d'une plus grande contamination des spécimens pêchés en zone côtière belge que donnent les figures est confirmée par les teneurs de la plie, seule espèce étudiée aussi dans d'autres zones. Heureusement, les méthodes appliquées sont très sensibles car les différences en absolu - bien qu'indiscutables - sont de l'ordre de quelques parts par billion (ppb) ; en relatif, elles correspondent à un facteur 2 à 3.

Dans le cas des pesticides et P.C.B., il s'est révélé utile de distinguer les spécimens provenant de "Westdiep" et de "Vlakte van de Raam" (Sierra) plus contaminés que la moyenne provenant de la zone côtière belge (fig.2 à 4).

Une telle différenciation n'apparaît pas dans le cas des teneurs en métaux lourds des poissons ni des crevettes ; par exemple, la teneur moyenne en mercure total des crevettes provenant de la partie Est de la côte belge vaut 0,099 ppm et celle de la partie Ouest 0,103 ppm (e.g.R. DECLERCQ et al, 1974).

La caractérisation d'une contamination plus forte des spécimens provenant de la zone côtière belge, en général, est en accord avec les observations faites ailleurs, par d'autres. Elle correspond à une pollution toujours plus forte des eaux côtières vis-à-vis du large.

Des poissons pêchés en zone côtière belge, le sprat est nettement la plus polluée des quatre espèces comparables (sprats, cabillauds, merlans et plies). Il en est de même dans le cas des métaux lourds - sauf Hg - moins nettement mais sur 14 espèces (1.3.1.).

Dans l'eau de mer, le niveau des teneurs en pesticides et P.C.B. est de l'ordre de la part par trillion (ppt), dans les poissons, il est de l'ordre du ppb avec des teneurs en P.C.B. qui atteignent 0,1 ppm. Cette accumulation spécifique est à mettre en relation avec les teneurs en huile des vertébrés marins. A cet égard, les sprats et les harengs, particulièrement riches en huile, semblent être de véritables bio-indicateurs de pollution en pesticides et P.C.B.

En ce qui concerne les écarts à la moyenne, les teneurs extrêmes sont renseignées aux tableaux 30 et 31 et sur les figures 2 à 4. Les valeurs de s de quelques séries seront citées et discutées au chapitre 2.

Chapitre 2

Analyse corrélative des facteurs liés à l'évolution de la contamination *in situ* des poissons, des invertébrés benthiques, de la faune et de la flore des brise-lames

par

P. Herman et R. Vanderstappen

La détermination du degré de contamination des produits de la mer répond à une première exigence : connaître les risques de nuisance encourus actuellement par les consommateurs, qu'il s'agisse des hommes, des animaux qui ne font pas partie de la faune marine ou encore d'un certain échelon de la chaîne alimentaire marine vis-à-vis de ceux dont il dépend pour son développement.

Faut-il rappeler qu'un taux de contamination qui atteindrait ou se rapprocherait trop du niveau de toxicité propre à un quelconque organisme vivant en mer risquerait de provoquer une diminution de la population de cet organisme, avec les conséquences en chaîne dont l'importance écologique et finalement économique peut être énorme.

Déjà, alors qu'on ne peut dater les niveaux actuels, il est possible qu'ils aient des effets graves à plus ou moins long terme, même s'ils n'augmentaient pas. La prévision de ces effets pose un grave et difficile problème. Par ailleurs, l'abaissement des taux de contamination dépend de moyens peu nombreux et compliqués à mettre en oeuvre, dont l'influence ne peut être espérée qu'à très longue échéance. Ici plus encore, il importe de prévoir l'évolution de la situation bien avant qu'elle ne soit compromise, de façon - cette fois - à pouvoir intervenir impérativement là où c'est possible et dans la mesure nécessaire, par exemple, en réglementant judicieusement la qualité des déversements en mer ou dans les cours d'eau.

Dès lors, prévoir l'évolution des niveaux de contamination des produits de la mer *in situ* et les effets de celle-ci est une seconde exigence. Si elle peut être satisfaite par l'intermédiaire d'un modèle de gestion, encore faut-il lui fournir les données nécessaires. L'acquisition de celles-ci résultera de l'interprétation de recherches expérimentales ou d'études de

la situation existante. C'est à ce dernier aspect que le chapitre 2 est consacré.

Espèces, lieux de récolte, composés chimiques et organes, traités dans le chapitre 1, constituent un ensemble de près de septante paramètres. Encore est-il évident qu'il en manque et des plus importants, surtout biologiques pour aboutir à des interprétations bien fondées. Aussi, le chapitre 2 ne peut-il être qu'une contribution limitée au domaine de l'étude dont il est rendu compte. La difficulté de tirer parti de multiples données, parfois contradictoires, n'en subsiste pas moins. Pour plus de clarté, trois facteurs susceptibles d'influer sur l'évolution des niveaux de contamination ont été distingués : le temps, le milieu et les processus d'accumulation sélective. Leur présentation est précédée d'une discussion sur la dispersion des données et suivie de considérations relatives à la poursuite des travaux, d'après les enseignements tirés de cette première phase d'investigations.

Section 2.1.

Analyse de la dispersion des teneurs en polluants

Pour pouvoir avancer des interprétations sur base expérimentale, il convient de définir soigneusement les conditions de travail et de s'assurer que des anomalies opératoires n'influencent pas les résultats. Ces précautions sont d'autant plus nécessaires s'il s'agit finalement d'extrapoler les interprétations à l'échelle d'un monde aussi vaste et complexe que celui de la mer.

Pas plus que la recherche en laboratoire, l'étude de matériaux recueillis *in situ* n'échappe à ces exigences. Non seulement se pose un problème de représentativité des échantillons, mais encore l'étude comprend-elle toujours des déterminations faites aussi au laboratoire, par exemple biométriques ou chimiques.

Il a déjà été question de la grande dispersion des résultats par rapport aux moyennes. Il est certes séduisant de l'ignorer et de tirer des conclusions spectaculaires d'un petit nombre de données ; cependant, les vérifications d'après des ensembles ayant une valeur statistique se révèlent décevantes la plupart du temps ! Pour cette première phase d'étude en tout cas, étant donné le nombre de paramètres en cause, il a rarement été possible d'aboutir à des conclusions de portée réellement générale.

Fallait-il sacrifier les observations insuffisamment appuyées ? La question a été résolue dans le chapitre 1 en distinguant les "niveaux valables du point de vue statistique" des niveaux "indicatifs provisoires".

Cette question est encore plus préoccupante lorsqu'il s'agit de l'évolution des mêmes paramètres. Aussi, bien que son importance soit assez connue, paraît-il nécessaire de traiter brièvement de la dispersion des résultats dont l'incidence ici est toute particulière.

2.1.1.- Analyse de la dispersion due aux méthodes analytiques

Au vu des valeurs élevées de la déviation standard (s), on est en

droit de se demander si la part due à l'imprécision des méthodes d'analyse et surtout à la manière de les exécuter n'est pas excessive. Chacun sait que la reproductibilité, entre laboratoires, est souvent très mauvaise, tandis que la répétabilité, dans un même laboratoire, est beaucoup meilleure.

La répétabilité a été déterminée à de multiples reprises, notamment en vue de mettre au point le processus d'échantillonnage des filets de poissons au laboratoire d'analyse. Il s'est avéré que la meilleure méthode, pour les spécimens de petite taille étudiés, consiste à répartir les prélèvements dans toute la chair égouttée. D'après comparaison entre de tels échantillonnages effectués sur différentes tranches d'un même filet, il peut être considéré que l'hétérogénéité de la répartition des éléments ne peut être distinguée de l'approximation moyenne du dosage, par exemple par absorption atomique, soit plus ou moins 5 %.

Comme chacune des trois équipes d'analystes a toujours déterminé les mêmes constituants : métaux lourds, méthylmercure ou pesticides, cette approximation peut être retenue comme étant celle des résultats du seul point de vue analytique. Elle ne peut dépasser plus ou moins 10 % d'autant plus que toute teneur apparaissant anormale a été vérifiée d'après une seconde détermination au moins.

La reproductibilité a aussi été testée plusieurs fois, notamment lors des deux enquêtes d'intercalibration organisées par l'I.C.E.S. (métaux et pesticides) et aussi celles d'autres groupements : association internationale céréalière (Cd, Hg, Pb), comité inter-instituts (tous constituants des végétaux), groupes d'experts de la C.E.E. (Cu, Hg, Zn...), de l'I.B.A.N. (Hg), etc.

Dans quasi tous les cas, les résultats des équipes en cause s'inscrivent au moins entre les extrêmes à plus ou moins 15 % de la moyenne. Les quelques résultats très satisfaisants obtenus par comparaison des teneurs d'invertébrés benthiques de mêmes échantillons déterminées par G. GILLAIN de l'Université de Liège, sont à rappeler ici.

L'exactitude peut être évaluée d'après les enquêtes déjà citées lorsque la teneur de certains échantillons est connue. De même, des vérifications ont été faites à l'aide d'échantillons synthétiques préparés dans les laboratoires attachés à l'étude.

Une autre manière d'apprécier l'exactitude de l'analyse de substances naturelles consiste à comparer les résultats obtenus d'après des méthodes tout à fait différentes. Cela a été fait pour le mercure : le résultat par la méthode habituelle a été trouvé identique à celui obtenu par radio-activation. En outre, la méthode par ajouts a été appliquée régulièrement pour chaque élément et en permanence pour le plomb dans certains échantillons riches en calcium.

Le dosage du cadmium, par absorption atomique au four n'ayant pas été satisfaisant au début des travaux (interférences), aucun résultat n'a été retenu jusqu'à alignement de l'exactitude du dosage de cet élément sur celle des autres. A cet égard, la différence quasi systématique qui existe entre la déviation standard (s) du zinc et celles, plus grandes, de Cd, Cu et Pb est suspecte. En effet, Zn est dosé par A.A. à la flamme, les autres métaux par A.A. au four, avec une moins bonne répétabilité. Il conviendra d'en tenir compte lors de la discussion des valeurs relatives de s.

2.1.2.- Analyse de la dispersion propre au milieu naturel

La déviation standard exprime la valeur représentative d'une moyenne. Elle permet de calculer l'écart significatif, c'est-à-dire de déterminer s'il y a ou non influence d'un paramètre donné sur le taux de contamination. Elle permet aussi de rechercher l'allure de la distribution et d'en tirer éventuellement des informations à propos des processus de dispersion en cause, du fait qu'elle est calculée d'après les résultats individuels. Enfin, la déviation standard constitue elle-même un paramètre qui peut être intéressant s'il est trouvé en corrélation avec d'autres.

L'obligation d'user de ces possibilités, en tous cas lors de la première phase d'étude, implique d'effectuer chaque fois l'analyse séparée des spécimens et non celle - bien plus rapide - de lots.

a.- La valeur représentative des moyennes

La valeur relative de la déviation standard : (v) oscille en moyenne entre 30 et 40 % et dépasse rarement 100 % ; c'est le cas de Hg total dans une série de soles de la mer d'Irlande (tableau 6 bis) et de Pb dans des plies

de même provenance (tableau 24). Bien entendu, si n est petit, il suffit d'une seule valeur hors série pour compromettre une corrélation significative. L'exemple de celle qui paraît exister entre concentrations en Hg total du muscle et du foie des maquereaux bâtards est significatif ; la corrélation excellente pour neuf spécimens devient beaucoup moins bonne pour les dix analysés au total.

La relation entre valeur de v des pesticides et de la fraction huileuse est particulièrement intéressante. La dispersion des teneurs en pesticides et P.C.B. est du même ordre que celle des autres polluants. Elle a été calculée pour pp'DDT et P.C.B. dans des séries de harengs provenant de la région S de la Mer du Nord, pêches 1973 et 1974 (toutes teneurs en ppm sur filets) :

	n	pp'DDT			P.C.B.		
		\bar{x}	s	\downarrow (%)	\bar{x}	s	\downarrow (%)
1973	24	0,022	0,008	36,3	0,18	0,12	66,6
1974	25	0,037	0,017	46,0	0,20	0,17	85,0

A noter que tous les spécimens sont âgés de 2 à 3 ans.

Etant admis que les pesticides sont fixés dans la fraction huileuse, la dispersion élevée apparaît logique d'après celle aussi élevée des teneurs en fraction huileuse des mêmes séries de harengs.

S. Mer du Nord	Teneurs % en fraction huileuse				
	\bar{x}	s	\downarrow	x min.	x max.
1973	7,7	1,9	24,7	4,5	11,0
1974	7,9	3,5	44,1	2,7	15,0
<u>Manche (n = 25)</u>					
1973	4,33	2,34	54,0	1,0	10,0

La série provenant de la Manche confirme les précédentes. A cet égard, l'étude statistique approfondie des résultats fournis par une douzaine de pays est en cours à l'O.C.D.E.

Il semble bien cependant que l'on détienne ici un élément d'expli-

cation de la dispersion élevée des taux de contamination entre spécimens d'un groupe de poissons dont les autres paramètres sont identiques. Ceci, indépendamment de l'explication de la dispersion des teneurs en fraction huileuse, en fonction de la physiologie de cette espèce.

Ces résultats font aussi apparaître que la dispersion est indépendante du niveau des concentrations, de l'ordre du % pour la fraction huileuse et du ppm pour les polluants. Une discussion sur la valeur relative de la précision analytique du dosage des éléments essentiels vis-à-vis de celui des traces n'est donc pas justifiée ici et la valeur absolue de la teneur peut être négligée dans les considérations générales qui suivent.

La dispersion entre moyennes est à considérer en vue de déterminer l'écart significatif, c'est-à-dire le critère de différenciation des moyennes entre elles.

Une appréciation rapide peut être faite d'après la valeur de la déviation standard (s) d'un résultat à la moyenne : $\bar{s} = s/\sqrt{n}$, où \bar{s} est la déviation de la moyenne.

En relatif, la valeur moyenne de v est retenue étant de 30 à 40 %, celle de \bar{v} par exemple pour $n = 25$, vaudra plus ou moins 6 à 8 %, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la dispersion analytique. Ceci justifie la nécessité d'analyser au moins 25 spécimens par série dite homogène.

Il faudra consentir à une augmentation considérable du nombre d'échantillons analysés pour que \bar{s} ou v soient sensiblement améliorés, amélioration dont il est facile de montrer qu'elle progresse de moins en moins en fonction du surcroît de travail analytique.

Pour des séries dont il est difficile de réunir beaucoup de spécimens ou encore si la tâche analytique est particulièrement longue, il faudra limiter le nombre d'analyses à une dizaine et se contenter d'un \bar{v} de 10 à 13 % en moyenne.

L'écart significatif des moyennes peut être estimé à $2,3 \bar{s}$ avec un degré de confiance suffisant, soit à $2,3 s/\sqrt{n}$. Ceci correspond en moyenne à $\bar{v} = 14$ à 18 % pour $n = 25$ et 23 à 30 % pour $n = 10$. On devra tenir compte des écarts significatifs propres à chaque comparaison pour décider si un paramètre a une influence sur le taux de contamination. Encore faudra-t-il que la distribution soit raisonnablement symétrique autour de \bar{x} .

b.- La distribution des teneurs en polluants en fonction des fréquences

Les teneurs portées en valeur logarithmique à l'abscisse d'un histogramme se distribuent assez symétriquement de part et d'autre de la classe à plus haute fréquence. On se rapproche d'autant plus de la symétrie que le nombre d'individus et celui de paramètres de même valeur sont grands. Les ensembles les plus homogènes - indépendamment des teneurs - qui ont pu être sélectionnés de la masse des résultats sont représentés aux figures 5 à 7. Pour Hg_{total} (fig.5), ce sont des séries de 60 plies et de 93 merlans provenant de la zone côtière belge, tous pêchés en 1972 et âgés de 1 à 2 ans.

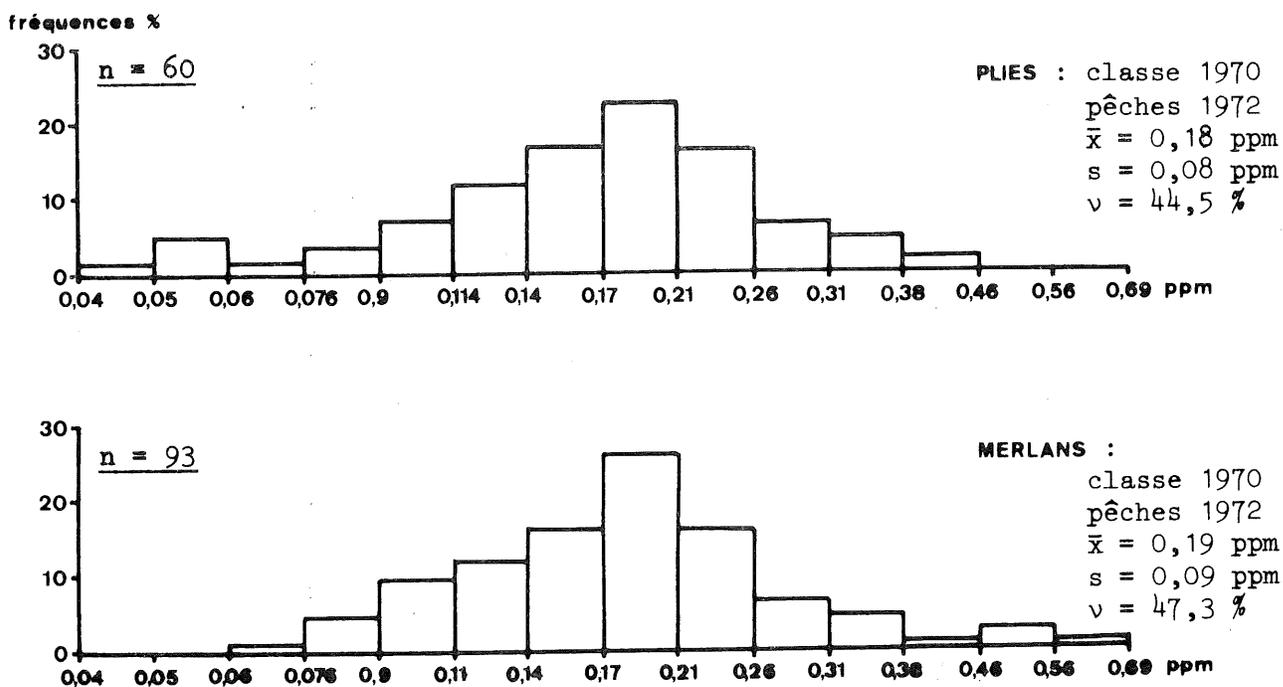


Fig.5. : Mercure total

La même raison de progression géométrique des teneurs - soit $\sqrt{1,5}$ - a été choisie pour tous les histogrammes, elle correspond à la précision analytique estimée en 2.1.1.

Pour les plies et les merlans, v est voisin de 46 % et les teneurs extrêmes diffèrent d'un facteur supérieur à 11, cela pour une valeur semblable de \bar{x} .

La valeur élevée du facteur entre teneurs extrêmes est à retenir lors de la fixation de critères ou de normes relatives à la mise en consommation de ces produits.

Des spécimens faisant partie des mêmes séries ont été groupés pour représenter la distribution des teneurs en cuivre. Cet élément n'ayant pas été dosé aussi souvent que Hg total, les valeurs de n sont plus petites.

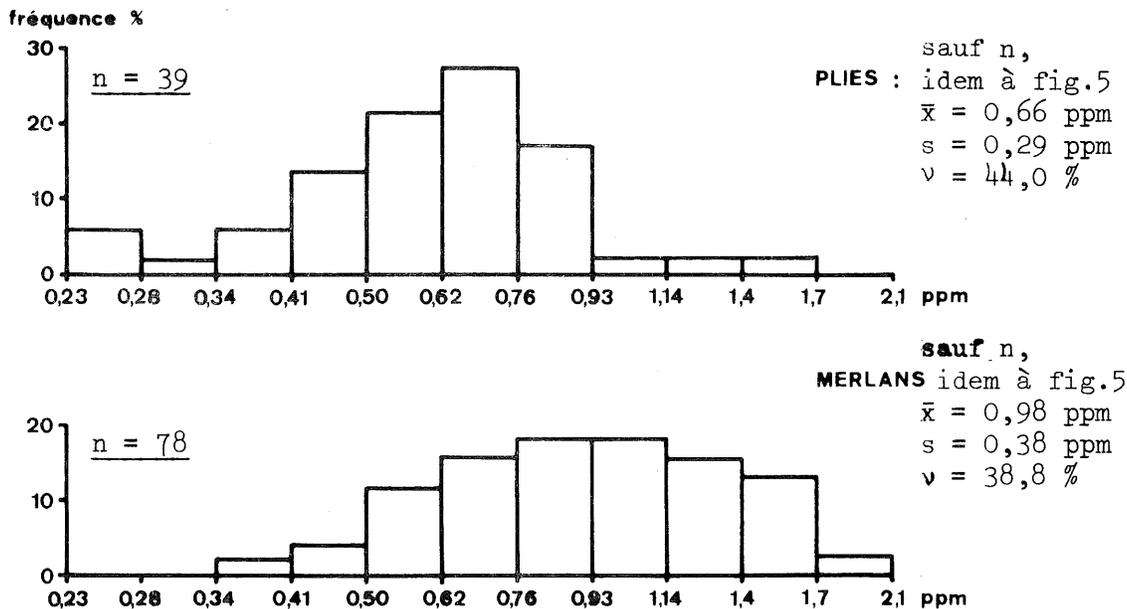


Fig.6 : Cuivre

Cette fois, les teneurs (\bar{x}) sont nettement différentes, l'écart significatif calculé comme dit plus haut = 0,206 ppm, la valeur de v restant semblable (± 41 %) pour les deux espèces.

L'effet de la valeur n sur la symétrie de la distribution est bien marqué, cette valeur étant double dans le cas des merlans ; quant au facteur entre extrêmes, il est plus petit que celui observé pour Hg.

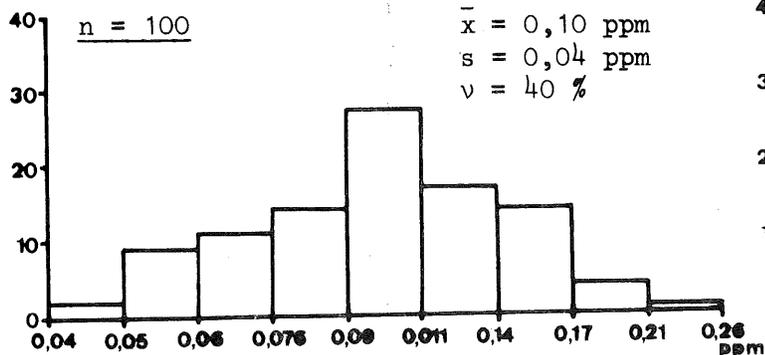
Enfin, la figure 7 se rapporte aux crevettes pêchées aussi en 1972, dans la zone côtière belge, mais d'âge non précisé.

La valeur des facteurs entre teneurs extrêmes est nettement plus basse. Le facteur, pour les deux espèces de poissons s'élève à plus de 11 (Hg)

CREVETTES (1972)

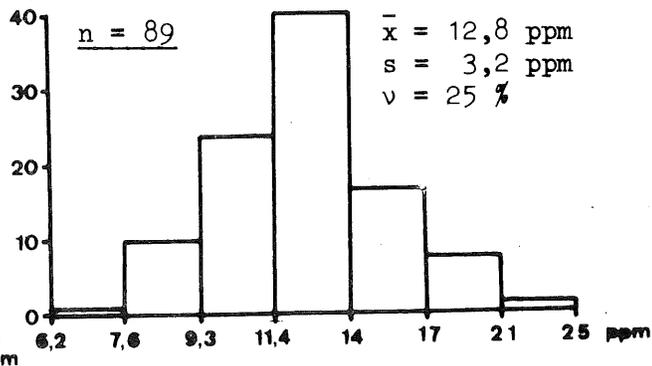
fréquences %

$n = 100$



$\bar{x} = 0,10$ ppm
 $s = 0,04$ ppm
 $v = 40$ %

$n = 89$



$\bar{x} = 12,8$ ppm
 $s = 3,2$ ppm
 $v = 25$ %

Fig.7 : Mercure total

Cuivre

et à $6,45 \pm 0,25$ (Cu) ; pour les crevettes, à 6,5 (Hg) et 4 (Cu).

En fait, ce rapport devrait valoir environ $\bar{x} + 2,3 s/\bar{x} - 2,3 s$, si la distribution était symétrique. A défaut, il sera utilisé pour déterminer l'écart significatif, à moins d'asymétrie manifeste, indépendante de n et de la dispersion analytique, ce qui n'est pas en accord avec les observations.

c.- La dispersion des teneurs en polluants en tant que paramètre

La dispersion est-elle un paramètre caractéristique ?

Comme on vient de le voir, elle pourrait être significative, vis-à-vis de la nature du polluant (Hg par rapport à Cu) ou des espèces (deux espèces de poissons par rapport aux crevettes).

En ce qui concerne le milieu, la dispersion semble plus grande chez les poissons pêchés en mer d'Irlande ; certaines teneurs très élevées y ont d'ailleurs été trouvées occasionnellement.

Il n'est donc pas exclu que la valeur de la dispersion soit caractéristique d'une espèce, du milieu ou d'un polluant, mais des différences réellement significatives ne peuvent être dégagées de cette première phase des

travaux. Une telle conclusion sera malheureusement répétée à plusieurs reprises.

On retiendra que l'allure de la distribution des teneurs est toujours caractéristique. Cependant, son interprétation en vue d'identifier les processus de dispersion et de fixation en cause requiert des exemples plus nombreux, relatifs à des espèces à caractères physiologiques bien spécifiques.

Section 2.2.

Importance du facteur temps sur les niveaux de contamination

2.2.1.- L'âge des animaux

L'influence du facteur temps sur l'évolution des niveaux de contamination est bien admise. Cependant, cette influence n'est pas facile à prouver, sans doute parce que de multiples causes en masquent les effets. Le facteur temps peut être exprimé par l'âge des spécimens, leur poids ou leur longueur ; le choix de la forme d'expression n'est pas sans intérêt.

a.- Relation âge - poids - longueur

-Age - Poids

La détermination de l'âge est bien moins précise que celle du poids, au mieux elle se fait au semestre près. Dès lors, l'expression en poids présente l'avantage de permettre l'étude détaillée de la distribution et la recherche de régressions. En réalité, les spécimens appartenant à une gamme d'âge assez étroite ont des poids très variables.

Les deux histogrammes de la figure 8 sont relatifs à des séries de plies de la zone côtière belge, pêchées en 1975.

Au premier, les plies sont de classe d'âge 1972, au second de 1973.

La dispersion des poids est du même ordre que celle des teneurs et les distributions sont tout à fait irrégulières. Il s'agit évidemment de petites séries mais combien de comparaisons ne sont-elles pas établies sur cette base (n = 14 et 15).

En outre, la série de classe d'âge 1973 pèse plus que celle de 1972 ! Ceci s'expliquerait du fait que les spécimens de la série 1972 peuvent avoir de 2 ans 4 mois à 3 ans 4 mois (pêche avril 1975) tandis que ceux de la série 1973 peuvent avoir de 1 an 10 mois à 2 ans 10 mois (pêche octobre 1975) d'où un chevauchement possible.

Cela montre la disparité des poids dans une même classe d'âge et explique l'absence de relation logique entre classes d'âge différentes pêchées

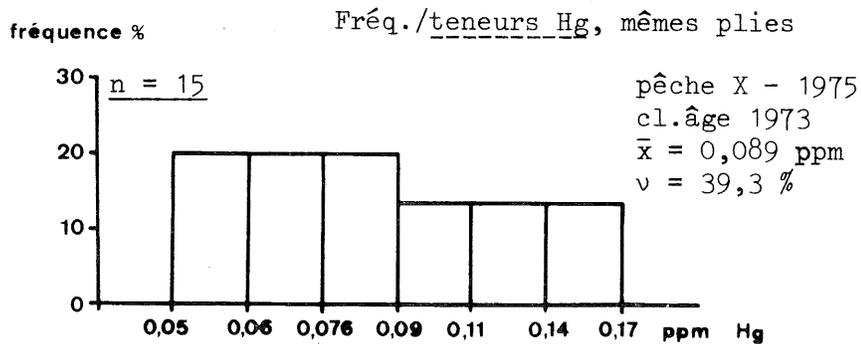
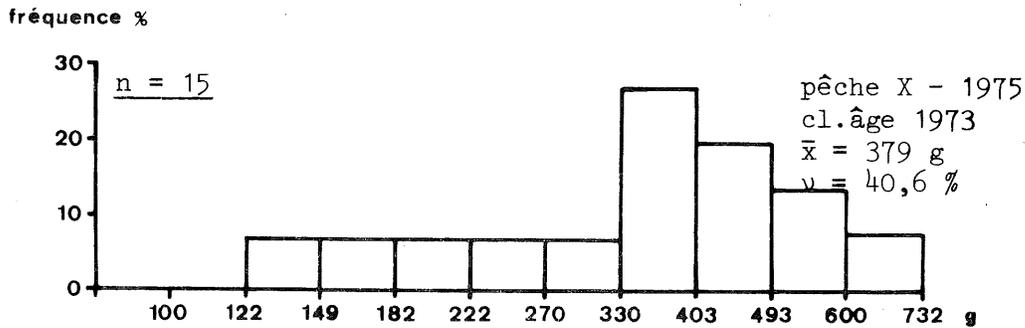
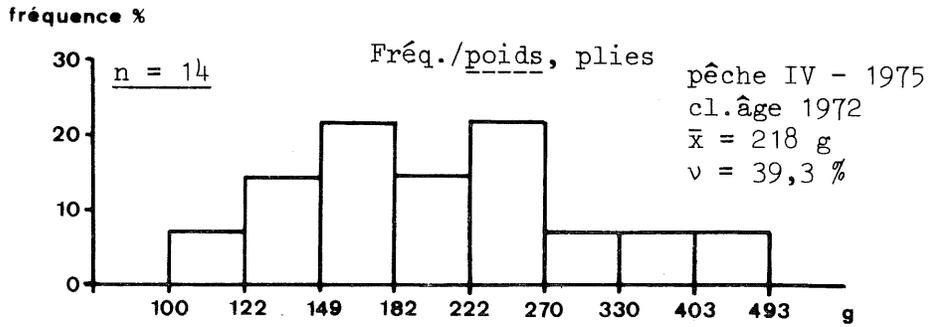


Fig.8.

la même année.

A noter enfin que dans les deux cas, il n'y a aucune corrélation entre les teneurs en Hg et poids. L'inverse serait étonnant alors que les séries de poids et de teneurs ont chacune un coefficient de dispersion élevé et une distribution différente.

- Poids - Longueurs

L'expression du facteur temps par la longueur du poisson présente les mêmes avantages que celle par le poids. D'après les grandes séries de poissons pêchés en 1971-1972, la relation entre les deux paramètres est curvilinéaire (e.g. R. DE CLERCK et al, 1974). Elle est très étroite même pour de petits ensembles, comme dans le cas de deux séries de merlans pêchés en 1975 dans la zone côtière belge :

Tableau 32

Corrélation longueur/poids

séries	n	âge	longueurs (cm)			poids (g)		
			\bar{x}	s	$\sqrt{\%}$	\bar{x}	s	$\sqrt{\%}$
1	23	0-1	24,9	2,21	8,9	134,4	36,1	26,8
$r = 0,95$								
2	19	1-2	31,4	3,85	12,2	296	95,2	32,1
$r = 0,98$								

Le degré de confiance est supérieur à 99 % dans les deux cas.

A remarquer que les dispersions augmentent avec l'âge ; comme pour les plies, le facteur $\sqrt{\%}$ des poids est quasi aussi élevé que celui des teneurs et il n'y a pas de corrélation entre teneurs et poids (longueurs).

Compte tenu de leur dispersion plus faible dans une même classe d'âge, les longueurs sont plus intéressantes à comparer avec les teneurs.

b.- Relation âge - teneurs

- Mercuré

La conclusion de la première étude sur l'évolution de la concentration en mercure, d'après plus de 600 spécimens provenant de la zone côtière belge, répartis en trois espèces (plies, merlans, cabillauds) et de trois à cinq classes d'âge, est qu'elle tend à s'accroître avec l'âge des poissons (e.g. R. DE CLERCK et al, 1973). Cette relation ne peut toutefois être consi-

aveuglément comme étant d'application générale.

Le cas des individus de moins d'un an est significatif. La teneur moyenne de cette catégorie est généralement la plus faible d'une série d'âges différents, comme on doit s'y attendre.

Une analyse plus détaillée amène à constater que cette catégorie contient une proportion supérieure à la moyenne d'individus à plus haute teneur. Ceci se traduit par une valeur élevée de la dispersion (v) et un étalement de la courbe de distribution vers les hautes teneurs. Ce cas particulier est mis en évidence par la figure 9 qui représente la proportion de plies contenant plus de 0,2 ppm de Hg total (ordonnées) de chaque classe d'âge (abscisses) d'une série de 267 spécimens.

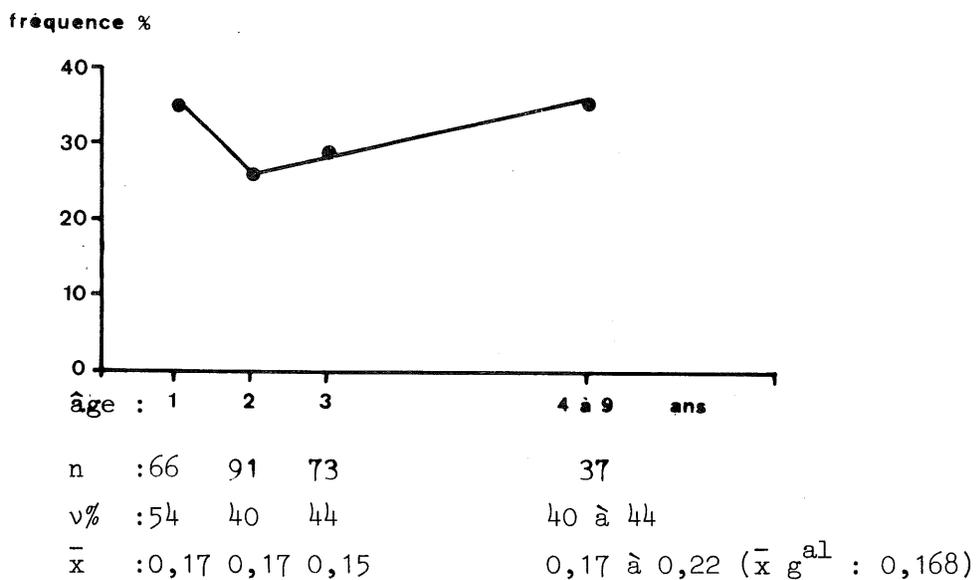


Fig.9. : Plies, zone côtière belge, pêches 1972-1973. Fréquence teneurs > 0,2 ppm Hg total par classe d'âge.

On imagine deux causes possibles à cette anomalie : le séjour relativement prolongé des jeunes plies dans les eaux côtières (région de frayères) plus polluées et/ou l'intense croissance, caractéristique de la première année de vie.

L'analyse approfondie de cette classe d'âge - qui comporte au moins deux populations - serait d'autant plus intéressante qu'elle est la mieux représentée lors des pêches faites en zone côtière belge. D'après R. DE CLERCK et al, elle constitue 55 % des plies, 67 % des cabillauds et 93 % des merlans.

- Cu - Pb - Zn

Tableau 33

Harengs pêchés en zone S. de la Mer du Nord

date de pêche	: (1) 1973 - 1974		: (2) 1975		Ecart (ppm)	
	n	âge	n	âge	(1) à (2)	signifi- catifs
	50	2 à 3 ans	25	3 à 4 ans		
<u>ppm sur filets</u>	<u>\bar{x}</u>	<u>s</u>	<u>\bar{x}</u>	<u>s</u>		
Hg	0,05	0,02	0,035	0,015	0,015	0,014
Cu	0,92	0,28	0,49	0,25	0,43	0,202
Pb	0,22	0,065	0,34	0,07	0,12	0,053
Zn	7,7	2,0	6,7	1,27	1,0	1,03

Seuls Cu (évolution inverse de l'âge) et Pb (augmentation avec l'âge) sont à considérer.

La tendance à l'augmentation de Pb semble exister dans d'autres cas. De toutes manières, les valeurs du tableau 33 risquent d'être perturbées du fait de la différence de date de pêche.

c.- Relation longueurs (poids) - teneurs

- Mercuré

R. DE CLERCK et al (1974) ont présenté les résultats de recherches de corrélations entre teneurs en mercure et longueurs d'après de grandes séries de poissons pêchés en zone côtière belge, de 1971 à 1972. En bref :

- il n'a pas été trouvé de régression significative dans le cas des plies ;

- + pour les femelles et mâles de merlans et les mâles de cabillauds, les régressions sont plutôt faibles mais la probabilité est de 99,9 % ;
- la relation est non significative dans le cas des femelles de cabillauds.

Ce bilan démontre une fois encore combien il est difficile de trouver une corrélation réellement significative entre le facteur temps et la contamination.

L'exemple suivant d'une série de dix filets est démonstratif. La teneur moyenne en mercure est 0,41 ppm (max. 0,83 - min. 0,20) et le poids moyen = 293 g (max. 544 - min. 119) ; il n'y a pas de corrélation poids/teneurs : $r = 0,062$. Avec huit de ces filets, la corrélation est cependant excellente : $r = 0,78$ soit une probabilité de plus de 99 %. Les deux "perturbateurs" ont les poids les plus élevés (461 et 544 g) et des teneurs parmi les plus faibles (0,30 et 0,26 ppm). De tels cas mériteraient une étude attentive au cours d'une seconde phase des travaux.

Les éléments d'une recherche de corrélations entre Hg (filets)/longueurs et Hg (foies)/Hg (filets) ou longueurs sont présentés ci-après :

Tableau 34

Séries de merlans d'âge connu, pêches en avril et octobre 1975
en zone côtière belge

Ages	n	Longueurs cm		pm Hg total			
		\bar{x}	$\downarrow\%$	filets		foies	
				\bar{x}	$\downarrow\%$	\bar{x}	$\downarrow\%$
(1) Cl. 1974 (4 à 16 mois)	23	24,9	8,9	0,20	25,0	-	-
(2) Cl. 1973 (2 à 3 ans)	19	31,9	15,0	0,20	40,0	-	-
(3) id. 1 ci-dessus	8	26,9	5,0	0,195	28,4	0,064	27,7
(4) id. 2 " "	10	31,7	14,5	0,20	33,9	0,041	33,4

Les corrélations entre Hg (filets)/longueurs sont excellentes pour les deux séries comportant un plus grand nombre de spécimens :

- (1) cl. 74 (n = 23), $r = 0,4413$ probabilité supérieure à 95 % ;
- (2) cl. 73 (n = 19), $r = 0,7365$ " " à 99 % .

Par contre, pour les deux autres séries :

- il y a à peine tendance à corrélation entre Hg (filets)/longueur de la classe 1973 (n = 10), aucune pour celle de 1974 (n = 8) ;
- aucune corrélation significative mais faible tendance entre Hg (filets)/Hg (foies) des deux séries ; rien entre Hg (foies)/longueurs.

Dans le cas Hg (filets)/longueurs, le fait de doubler le nombre d'individus par série fait passer une tendance presque négligeable à une probabilité supérieure à 95 et 99 % ; effet normal sans doute mais inverse de celui observé avec la série de filets.

A noter la constance de \bar{x} Hg (filets) et l'absence de variation significative de \bar{x} Hg (foies) entre deux séries d'âges différents et présentant une variation significative logique des longueurs.

- Cuivre - Plomb - Zinc

Une comparaison entre les deux mêmes séries (1 et 2) a été faite pour ces trois éléments.

Tableau 34 bis

Séries de merlans (voir tab. 34)

Ages, n, long.	ppm/filets					
	Cu		Pb		Zn	
	\bar{x}	$\downarrow\%$	\bar{x}	$\downarrow\%$	\bar{x}	$\downarrow\%$
- voir (1) T.34 (4 à 16 mois)	0,65	44,6	0,31	16,1	9,95	43,7
- voir (2) T.34 (2 à 3 ans)	0,37	30,0	0,33	21,0	5,04	14,5

Aucune corrélation n'a été trouvée entre les teneurs et les longueurs. On notera la confirmation de la tendance d'une baisse de concentration en Cu et Zn à l'inverse de Pb, en fonction de l'âge.

- Effets liés au sexe

Le fait qu'il existe une corrélation teneurs Hg/longueurs pour de grandes séries de cabillauds mâles et non pour les femelles (cfr. Hg ci-avant) dénote une différence significative dont la raison doit être étudiée. En outre, comme ce paramètre n'a généralement pas été pris en considération, il s'agit d'une cause supplémentaire de dispersion.

2.2.2.- Les effets saisonniers

L'évolution des niveaux de contamination d'une saison de pêche à l'autre vaut d'être considérée séparément car les différences risquent d'être les plus significatives. Malheureusement, cela fait un paramètre de plus, d'où difficulté accrue de trouver des comparaisons valables. La proportion de très jeunes spécimens dans les séries de moins d'un an sera particulièrement importante à connaître dans ce cas, ces séries groupant plusieurs populations différemment contaminées (fig. 9).

- Mercurure

Les comparaisons présentées au tableau 35 sont relatives à des pêches effectuées en 1972, soit de janvier à mi-juin, soit de mi-juin à mi-septembre (été).

Tableau 35

Variations des teneurs en Hg de poissons pêchés en 1972 en zone côtière belge

Espèces	Classes d'âge	Pêches 1972					
		janvier à mi-juin			mi-juin à mi-septembre		
		ppm Hg <u>x</u>	<u>∇</u> %	<u>n</u>	ppm Hg <u>x</u>	<u>∇</u> %	<u>n</u>
Plies	1969	0,14	42,8	53	0,20	30,0	23
"	1970	0,14	42,8	30	0,21	33,3	30
"	1971	0,13	23,1	7	0,25	36,0	30
Merlans	1970	0,16	34,3	61	0,24	45,9	32

L'estimation de l'écart significatif suivant 2.1.2., d'après les valeurs les plus proches (plies 1969) équivaut à :

$$\frac{2,3 \times 0,06}{\sqrt{53}} + \frac{2,3 \times 0,06}{\sqrt{23}} = 0,048 \text{ vis-à-vis d'une différence de } 0,06.$$

Dans ces cas, on peut donc admettre que les poissons pêchés en été ont systématiquement des teneurs plus élevées que ceux pêchés de janvier à mi-juin. Les différences ne pourraient être attribuées au faible écart d'âge (maximum 8 1/2 mois) entre doubles séries alors que les teneurs moyennes des trois classes d'âge sont identiques (séries de plies) par exemple pour la période de janvier à mi-juin.

A noter que la différence entre périodes est maximale pour les séries âgées de 0,5 à 1,5 an (classe 1971). L'analyse des moyennes, d'après la fréquence de certaines gammes de teneurs, est démonstrative. Par exemple, pour les plies de la classe d'âge 1970 :

Gammes de teneurs ppm Hg/filets	fréquence : 100 n d'une gamme/n total (soit 30)	
	pêche janvier à mi-juin	pêche mi-juin à mi-sept.
	%	%
0 à 0,10	25	0
0,15 à 0,20	33	33
0,25 à 0,40	0	25
<u>\bar{x}</u>	<u>(0,14)</u>	<u>(0,21)</u>

L'interprétation de cet accroissement de contamination en été, qui coïncide avec une augmentation de la productivité primaire, est de la compétence des physiologistes. Une augmentation similaire, de la teneur en cadmium du plancton, a déjà été observée (e.g. ABDULLAH et al, 1973).

Une différence entre teneurs en Hg de deux séries, chacune de deux fois 25 soles, est apparente (tab. 6 bis). Les périodes : 1er semestre vis-à-vis du second, sont moins bien choisies et v atteint 94 et 105 % pour les soles provenant de la mer d'Irlande. Il serait intéressant de déterminer systématiquement les niveaux de contaminations de poissons pêchés au cours

de courtes périodes (mensuelles !) successives.

On retiendra que les crevettes pêchées deux semestres consécutifs ont la même teneur (tab. 9).

- Cd - Cu - Pb - Zn

Les teneurs en Cu et en Zn de merlans, plies et sprats pêchés en avril tendent à être plus élevées que celles des mêmes espèces pêchées en octobre ; les teneurs en plomb ne semblent pas varier (tab. 23). Aucune tendance, y compris pour le Cd, ne peut être relevée pour les crevettes (tab. 27).

2.2.3.- L'importance de l'année de pêche

Un degré différent de pollution du milieu provoque un changement de contamination des espèces, ce qui pourrait être observé d'après comparaison d'individus de même âge pêchés à des époques très distantes. Pour la côte belge en tous cas, de telles comparaisons ne pourront se faire qu'entre résultats actuels et futurs !

- Mercuré

La comparaison des teneurs moyennes d'après la masse de résultats (tab. 1) donne l'impression que le degré de contamination des poissons n'a pas varié de manière significative de 1971 à 1975. Sans doute, la teneur moyenne des merlans progresse assez régulièrement : 0,14 (pêches 1971) à 0,21 ppm (1975) mais il n'est pas tenu compte de l'âge et les différences sont assez faibles eu égard à la valeur de s. Par ailleurs, aucune variation systématique n'est affirmée chez les autres espèces. Diverses confirmations de cette probable stabilité est donnée par l'exemple des harengs (tab. 6) de quatre séries de merlans, cette fois entre filets, foies et contenus stomacaux (tab. 7), etc. Par contre, la teneur des crevettes diminue : 0,10 ppm en 1971 et 1972 - 0,06 ppm en 1974 et 1975. La différence est significative mais l'âge n'est pas connu (tab. 9).

- Taux de méthylation

A l'inverse, le taux de méthylation du mercure chez les mêmes

crevettes paraît augmenter de 1972 à 1975 (tab. 19) du fait que les teneurs en MÉHg ne varient pas, tandis que celles en Hg total diminuent. Une éventuelle tendance à l'augmentation de ce taux est aussi relevée chez certains poissons (tab. 13 et 15). Il convient de souligner que la précision de la détermination de MÉHg est difficile à assurer d'où une forte erreur relative possible sur la valeur du rapport $R = \text{MÉHg}/\text{Hg total}$.

Ici encore on n'ose conclure avant d'avoir réuni un plus grand nombre de résultats.

- Cu - Pb - Zn

Une tendance éventuelle à la diminution des teneurs en Cu et Zn de harengs de diverses provenances (tab. 25 bis) s'observe, à l'inverse du plomb.

- Pesticides - PCB - Fraction huileuse

Une comparaison est faite en 2.1.2. entre les teneurs moyennes en pp'DDT, P.C.B. et fraction huileuse de deux séries de harengs de même âge, pêchée l'une en 1973 (n = 24) et l'autre en 1974 (n = 25). D'après l'écart significatif (0,012 ppm), seule la différence en pp'DDT (0,015 ppm) serait à retenir, soit une augmentation de 0,022 ppm (1973) à 0,037 ppm (1974).

Finalement, il est probable que les intervalles entre dates de pêches sont trop petits pour qu'il y corresponde une nette variation du taux de contamination et/ou que le niveau de pollution du milieu marin n'a guère changé de 1972 à 1975, aux endroits prospectés.

Section 2.3.

L'influence du milieu sur les niveaux de contamination

L'influence du degré de pollution du milieu sur la contamination des organismes qui y vivent est facile à démontrer, surtout s'il est possible de comparer des situations très différentes. Il est plus difficile d'établir une relation qui permette de prévoir l'évolution d'un niveau en fonction de l'autre, d'autant plus que certaines espèces circulent dans des milieux diversement pollués. Un exemple caractéristique est celui du flet, poisson plat qui pénètre dans les estuaires et migre vers les eaux profondes en hiver (e.g. WHEELER, 1968).

Etant donné l'importance du mode de vie, la recherche de l'influence du milieu est présentée en deux parties : les poissons (2.3.1.) et les organismes plus sédentaires (2.3.2.).

2.3.1.- L'influence du milieu chez les poissons

- Mercur

D'après différents auteurs, la contamination des poissons de la zone côtière belge est du même ordre que celle d'autres zones situées aussi à moins de 25 miles des côtes (e.g. R. DE CLERCK et al, 1974).

Les valeurs renseignées aux tableaux 4 ter et 5 permettent de constater que la teneur moyenne de plies de six ans fluctue entre 0,18 (canal de Bristol) et 0,50 ppm (mer d'Irlande). Celles de la zone côtière belge et de la Manche contiennent 0,22 ppm vis-à-vis de 0,26 pour le sud de la Mer du Nord.

Des séries de cabillauds de trois ans ont des teneurs qui varient de 0,32 (sud Mer du Nord) à 0,14 ppm (centre Mer du Nord) et 0,18 pour la zone côtière belge. En général : les espèces considérées pêchées en mer d'Irlande sont les plus contaminées en mercure, tandis que celles provenant du sud de la Mer du Nord ont des teneurs plus élevées qu'en zone côtière belge.

Les harengs font exception (tab. 6) ; la série provenant de la zone

côtière belge a une teneur (0,07 ppm) plus élevée que celles de même âge du sud de la Mer du Nord (0,035) et de la Manche (0,048).

- MéHg

D'après les résultats obtenus, par exemple, sur des plies et des soles (tab. 13, 15, 16), les variations des teneurs en Hg total entre zones sont presque toujours confirmées par celles en MéHg, y compris les niveaux élevés en mer d'Irlande.

- Cd - Cu - Pb - Zn

Les comparaisons sont faites d'après les résultats relatifs à sept zones et quatre espèces de poissons (tab. 22 à 25 bis).

La contamination en cadmium est la plus tranchée ; elle apparaît nettement plus forte dans le sud de la Mer du Nord et ensuite en zone côtière belge. Les teneurs en cuivre des poissons du sud de la Mer du Nord et de la mer d'Irlande tendent à être plus fortes. Aucune différence ne peut être dégagée en ce qui concerne le plomb et le zinc.

- Pesticides - P.C.B.

Les teneurs en pesticides (fig. 2 et 3) et surtout en P.C.B. (fig. 4) des plies de la zone côtière belge sont nettement plus élevées. Aucune autre espèce ne peut être comparée d'une autre zone à celle de la côte belge.

En général, la contamination par les métaux, y compris Hg, est plus marquée en zone sud de la Mer du Nord puis en zone côtière belge, avec des valeurs maximales de Hg pour les poissons de la mer d'Irlande ; celle en pesticides et P.C.B. est plus forte en zone côtière belge.

2.3.2.-L'influence du milieu chez les invertébrés

- Crevettes

Une distinction a été faite entre les crevettes provenant soit de la région à l'ouest d'Ostende, la moins polluée, soit à l'Est.

Comme souligné en 1.1.2., les teneurs en mercure total sont identiques.

De même, aucune différence significative n'a été trouvée pour les autres contaminants, y compris le P.C.B. dont les fluctuations d'une zone à l'autre sont pourtant bien accusées en ce qui concerne les poissons.

- Moules

Les moules récoltées sur les brise-lames situés à l'Ouest d'Ostende ont une teneur moyenne en mercure total de 0,28 ppm (n = 10 lots), celles provenant de l'est 0,43 ppm (n = 12 lots). La différence est semblable pour MéHg (tab. 21), c'est-à-dire que les taux de méthylation sont identiques (R moyens = 50 et 56 %). A noter que ces écarts qui semblent indiscutables sont de l'ordre de grandeur des écarts significatifs calculés suivant 2.1.2.

- Espèces autres que les moules et les crevettes

Les résultats cités dans la partie I sont traités ailleurs en détail, notamment au chapitre sur l'inventaire de la zone côtière de la mer (vol. VI).

Section 2.4.

Les phénomènes d'accumulation sélective des polluants

Placées dans de mêmes conditions, certaines espèces réagissent d'une manière particulière en raison de leurs caractères spécifiques. Autrement dit, l'évolution des conditions de milieu et le développement de certains processus auront une répercussion différente suivant les espèces.

Ici comme ailleurs, les taux de contamination observés résultent d'un ensemble de causes et d'effets mais la part des facteurs biologiques est encore plus importante ; la sélection des résultats significatifs et leur présentation est d'autant plus difficile.

Dès lors, la partie 2.4. sera surtout une énumération des facteurs dégagés à l'issue de cette première phase de l'étude analytique.

2.4.1.- Facteurs de concentration

Au tableau 36 sont reportées les moyennes approximatives des teneurs trouvées au cours de cette étude, par rapport aux teneurs de l'eau de mer et des sédiments côtiers.

Tableau 36

Moyennes approximatives des teneurs en cations (\bar{x} en ppb)
et des facteurs de concentration vis-à-vis de l'eau (F)

Milieux	Hg		Cd		Cu		Pb		Zn	
	\bar{x}	F	\bar{x}	F	\bar{x}	F	\bar{x}	F	\bar{x}	F
Eau	0,15	1	0,05!	1	13	1	15	1	60	1
Sédiments	400	2700	10	200	1.10^4	770	6.10^4	4000	9.10^4	1500
Poissons	150	1000	5	100	750	60	300	20	1.10^4	170
Inv.benth.	50	330	40	800	8000	620	3000	200	3.10^4	500
Algues (B.-L.)	10	70	200	4000	2000	150	1400	90	3.10^4	500
Mollusques(")	80	530	400	8000	2000	150	1800	120	4.10^4	670

Comme seuls les ordres de grandeur sont à caractériser ici, les teneurs des organismes, toutes exprimées sur matière humide, ont été calculées sur base de valeurs moyennes d'humidité ; invertébrés benthiques : 60 %, poissons : 75 %, organismes des brise-lames : 80 %.

Une variation de F à l'horizontale (tab.36) signifie une différence de fixation en fonction de la nature de l'élément ou encore une composition relative différente vis-à-vis de celle de l'eau. Dès lors, on peut faire les remarques suivantes :

- les poissons fixent beaucoup mieux le mercure et peu le plomb ;
- les invertébrés benthiques présentent un taux de fixation du même ordre pour tous les éléments ;
- les algues (brise-lames) fixent particulièrement le cadmium, le zinc davantage que le Cu et le Pb et peu le mercure ;
- les moules (brise-lames) se comportent comme les algues sauf que le taux de fixation du mercure est le même que celui de Cu, Pb, Zn.

Suivant la verticale se dégage l'ordre de fixation d'un élément donné :

- Hg : la fixation est maximum pour les poissons, minimum pour les algues ;
- Cd : la fixation est maximum pour les moules et les algues, minimum pour les poissons ;
- Cu : la fixation est plus grande pour les invertébrés benthiques ;
- Pb : la fixation est plus faible pour les poissons ;
- Zn : la fixation est assez semblable pour tous les organismes sauf les poissons où elle est moindre ;
- Pesticides, P.C.B. : rappelons que le facteur de concentration dans les poissons vis-à-vis de l'eau vaut environ 1000 et va jusqu'à 10.000 (P.C.B.).

Il est donc du même ordre que celui du mercure dans les poissons.

On notera un facteur de concentration toujours plus élevé dans les sédiments comparés aux organismes vivants, sauf en ce qui concerne le cadmium - cas à revoir toutefois, du fait que les concentrations correspondent souvent à la limite de sensibilité des méthodes analytiques.

L'ensemble des concentrations étant en équilibre dynamique, il serait intéressant de calculer les coefficients de partage des quantités absolues en éléments, entre le milieu vivant et les autres parties du

systeme marin.

Les espèces les plus contaminées ont été citées au chapitre 1 par polluant ; elles sont rappelées ci-après :

- parmi les poissons, *Clupea sprattus* L. (sprats) est riche en tous les polluants, particulièrement Pb, Zn, pesticides et P.C.B. Le mercure fait exception, ce qui sous-entend qu'il est fixé suivant d'autres processus. Il en est exactement de même pour *Ammodytes tobianus* L. (équilles) ;
- des invertébrés benthiques, *Flustra foliacea* (bryozoa) paraît (n = 1!) le plus contaminé à la fois en Cd, Pb, Zn et riche en Cu. A nouveau, la concentration en mercure ne correspond pas - relativement - au niveau élevé des autres éléments, la teneur maximale étant trouvée dans *Asterias rubens* (n = 10) ;
- enfin, pour la faune récoltée sur les brise-lames, *Mytilus* (n = 36) est la plus riche en mercure et aussi - cette fois - en Pb et Zn. Cependant, sa teneur en cuivre est faible. On peut se demander si un troisième processus de fixation est en cause ;
- pour la flore, *Ulva* (n = 34) est légèrement plus riche en Hg et plus pauvre en Cd et Zn. Les autres valeurs ne sont pas du tout significatives.

En principe, ces différences devraient pouvoir être expliquées d'après les processus d'accumulation.

2.4.2.- Processus d'accumulation

a.- Modes de fixation des polluants

Précisons à nouveau que seuls les éléments qui ressortent de l'étude analytique sont présentés ici ; les résultats de recherches sur les phénomènes d'accumulation sont exposés par d'autres participants au Programme de la Mer.

- Fixation directe et indirecte

J.M. BOUQUEGNEAU a longuement étudié l'importance relative des deux processus et démontré le rôle capital de l'intoxication directe par le mercure chez les poissons.

A cet égard, on regrettera qu'il n'ait pas été possible de déter-

miner systématiquement les niveaux de contamination des lamelles branchiales au cours de l'étude exposée ici.

- Méthylation - liaisons protéiniques

La comparaison des teneurs des différents éléments a fait apparaître que le mercure doit être fixé suivant des processus qui lui sont propres. C'est aussi l'élément dont il existe les proportions les plus grandes de formes organo-métalliques dans les organismes marins, en l'occurrence - essentiellement - le méthylmercure. Ce composé particulièrement toxique se fixe sur les groupements -SH des acides aminés de manière plus stable que les formes minérales.

La demi-vie de $\text{CH}_3\text{-Hg-protéinate}$, soit 780 jours chez les poissons du type de la plie (e.g. HASANEN, 1973), est l'un des facteurs dont dépend l'équilibre entre les concentrations respectives des formes organiques et minérales du mercure.

La dynamique de la fixation et du rejet du mercure, liée à cet équilibre, intervient certainement dans l'explication des différents effets observés, par exemple les variations saisonnières. A cet égard, il est à retenir que le taux de méthylation de faibles concentrations en mercure total est supérieur à celui des fortes concentrations, ce qui confirme des observations faites sur des truites (e.g. KOSTA, 1972).

L'étude des teneurs relatives de différents tissus peut aussi conduire à de précieuses informations. Rappelons la relation probable entre la teneur du filet et celle du foie, pour certaines espèces de poissons en tous cas. Deux seuils semblent exister : en-dessous de $\pm 0,5$ ppm Hg total dans les filets, la contamination de ceux-ci est plus forte ; jusqu'à 1,2 ppm, les niveaux sont semblables ; au-dessus, les filets paraissent saturés tandis que la teneur du foie continue à augmenter (fig.1, page 15).

Certaines de ces observations ont une répercussion au point de vue alimentaire :

- l'augmentation du taux de méthylation corrélative à la diminution des teneurs en mercure total atténue l'espoir de conclure à l'élimination progressive du risque de toxicité en raison directe de l'abaissement des teneurs en mercure total ;

- la stabilité de la fixation des composés du mercure aux acides aminés souffrés entraîne leur rétention dans les protéines lors de la cuisson du poisson. Alors que les composés du mercure sont si volatils, il n'existe aucune différence de teneur entre les produits frais et cuisinés, sinon celle due à la variation du taux d'humidité ; ceci, d'après quelques essais préliminaires à l'étude de l'influence des formes de préparation.

- Fixation par la fraction huileuse

Les harengs et les sprats, espèces riches en fraction huileuse, accumulent plus facilement les composés lipophyles, tels que pesticides et P.C.B. Une recherche de corrélations d'après les teneurs de harengs de 2 à 3 ans, provenant de la zone sud de la Mer du Nord, conduit cependant à des résultats peu significatifs :

- P.C.B. : d'après une série pêchée en 1974 (n = 25) $r = 0,396$ ce qui correspond à une "tendance", avec la série 1973 (n = 24) $r = 0,468$ soit une probabilité à 95 %.
- pp'DDT : aucune corrélation.

La corrélation entre teneurs en fraction huileuse et celles en Hg, recherchée par curiosité, conduit à une probabilité à 95 % pour la série 1973 (!!) mais aucune corrélation pour la série 1974 ; aucune non plus - pour chaque série - entre fraction huileuse et teneurs en plomb.

Une fois de plus, la relation évidente entre valeurs moyennes n'est pas confirmée par régression, chaque moyenne étant affectée d'une valeur élevée de la déviation standard.

- Cas de Mytilus

Une quantité considérable d'eau est filtrée par le moules, ce qui justifie probablement l'accumulation simultanée de Hg, Pb, Zn et Cd, observée uniquement dans ce cas ; d'autre part, il n'est pas exclu que le tractus digestif de la moule ne soit un réceptacle temporaire de sédiments en suspension (voir 2e partie).

- Parenté Zn - Cd

Leur appartenance au même groupe explique que Cd soit un accompagnateur géochimique de Zn. Par analogie, une semblable relation peut exister

entre ces éléments dans les organismes marins. Elle est généralement difficile à établir du fait que les teneurs en Cd sont souvent voisines ou inférieures à la limite de détection. Par exemple, chez les poissons - pauvres en Cd - il existe une simple tendance (tab. 22 et 23). L'effet est mieux marqué chez les invertébrés benthiques (tab. 28 bis) mais non significatif étant donné le petit nombre de cas : Bryozoa puis Echinodermata accumulent fortement à la fois de Zn et de Cd. Pour la faune et la flore récoltées sur les brise-lames, où le nombre de cas ($n \gg 17$) et les niveaux en cadmium sont élevés, la relation est strictement respectée (tab. 29). Mieux encore, le rapport Zn/Cd dans les trois types d'algues est quasi identique : 154 (Fucus), 169 (Porphyra), 137 (Ulva). Ceci montre que de telles similitudes méritent d'être recherchées et interprétées en tant que témoignages de l'effet de processus chimiques d'accumulation sélective. De plus, utilisés comme "traceurs", les rapports géochimiques permettraient de mieux rechercher l'origine des contaminants.

b.- Importance du mode de vie des animaux dans les processus d'accumulation

L'influence du mode de vie des animaux se reflète dans certains de nos résultats :

- la teneur en Hg du flet, poisson plat qui circule dans les estuaires et en mer, est du double au quintuple de celles des limandes, plies et soles (tab. 4). Il est toujours plus riche aussi en zinc : le facteur par rapport aux trois autres espèces varie entre 1,6 et 2,7 (tab. 22) ;
- à l'opposé, rappelons l'exceptionnelle constance des teneurs entre diverses espèces de crustacés de la zone côtière belge, notamment en ce qui concerne Hg, Zn et Cd.

L'influence du sexe sur la relation âge/concentrations Hg a été soulignée et il est évident que des processus particuliers sont à considérer en fonction de ce facteur.

La recherche de relations entre l'accumulation des éléments dans les organismes marins et leur mode de vie ne sera pas développée davantage ici, elle est de la compétence des zoologistes.

Conclusions des chapitres 1 et 2

L'exposé qui précède paraîtra long mais il fallait rendre compte d'une étude interdisciplinaire de plus de trois ans.

La présentation des résultats comporte deux parties :

- 1° les données relatives aux niveaux de contamination de plus de deux mille spécimens, ce qui correspond au moins à dix mille déterminations analytiques ;
- 2° les résultats de la recherche des facteurs d'évolution de ces niveaux, compte tenu d'une trentaine de variables : espèces, zones et dates de pêche, paramètres biométriques et chimiques.

L'acquis comporte la connaissance des teneurs moyennes en plusieurs contaminants de nombreuses espèces vivant en zone côtière belge, dont toutes celles de poissons qui y sont représentés en abondance ; les résultats montrent aussi que si les risques de toxicité des produits de cette même provenance sont actuellement faibles, il convient de ne pas les minimiser et de poursuivre la surveillance des niveaux.

L'étude de nombreuses séries permet de souligner la dispersion élevée des valeurs au sein d'ensembles apparemment homogènes. La forme de distribution trouvée est du type log normale. Ceci conduit à l'adoption de méthodes de surveillance simplifiées tout en assurant les garanties nécessaires. En effet, la connaissance du type de distribution et de la valeur de la dispersion permet de déterminer le nombre de spécimens minimum requis pour évaluer les risques que représentent des valeurs extrêmes, ou d'atteindre cet objectif en travaillant sur des lots homogénéisés. D'autre part, cette connaissance conduit à démontrer que certaines corrélations, généralement acceptées sans plus de discussion, sont difficiles à confirmer sur une base statistique, et sont dès lors remises en question. Le traitement des résultats en vue de fournir des informations sur l'évolution des niveaux de contamination actuels, à titre prévisionnel, a en outre permis d'estimer l'influence respective de diverses variables et d'explicitier certains processus d'accumulation, mis en évidence par les corrélations observées.

Finalement, il paraît utile de souligner combien il est important

de situer la notion de dispersion dans un contexte plus général.

En ce qui concerne les distributions par exemple, il s'agit de s'en tenir aux ensembles qui correspondent réellement aux problèmes écologiques, sanitaires ou économiques. La recherche d'une parfaite homogénéité aboutit nécessairement à l'individu, qui constitue lui-même un monde complexe. Le caractère de disparité n'est pas même spécifique du monde vivant puisque l'évolution d'un constituant de n'importe quel ensemble est toujours tributaire de nombreux facteurs aléatoires. On sait que l'étude de cas particuliers conduit à la découverte de nouveaux ensembles qui ont leurs propres équilibres et exceptions ; cette histoire - celle des sciences - se renouvelle perpétuellement.

Circonscrire au monde vivant de la mer, cette étude sur l'évolution de la contamination a de particulier que certains effets défavorables des phénomènes en cause risquent de se produire à courte échéance alors que l'homme possède actuellement encore les moyens de les influencer pour assurer sa protection et celle de son environnement. Aussi, autant sinon plus que d'autres, cette étude mérite-t-elle les efforts et les moyens nécessaires pour que l'on continue à la mener à bien.

Pour l'avenir, les idées directrices d'un programme se précisent. Il faut d'abord reconnaître, d'une part, que les possibilités d'interprétation des données déjà recueillies ne sont nullement épuisées et d'autre part, que l'étude réalisée comporte des lacunes et des imperfections. En général, celles-ci sont inhérentes au besoin de parer au plus urgent, c'est-à-dire au manque de données statistiques sur la contamination des ressources en organismes marins de la zone côtière belge.

Il est dès lors d'autant plus évident que l'abandon éventuel de la forme de collaboration interdisciplinaire existante qui a permis l'obtention des données actuelles serait une perte irréparable de l'expérience acquise et des nouveaux résultats qu'elle permettrait d'obtenir.

Les lacunes à combler, les tâches à poursuivre et les nouveaux sujets de recherche à entreprendre se dégagent de l'exposé qui précède. Quatre aspects peuvent être distingués pour la continuation des travaux :

- 1) la surveillance des niveaux déjà connus pour suivre leur évolution ;
- 2) l'étude prospective de nouvelles espèces et de nouveaux contaminants ;

- 3) la recherche approfondie des mécanismes de contamination ;
- 4) l'étude spécifique des produits livrés à la consommation.

Surveillance

La surveillance doit être renforcée dans le cadre de la collaboration de la Belgique aux programmes de C.I.E.S. et de la poursuite de l'étude plus approfondie des principales espèces pêchées en zone côtière belge.

Seuls les filets seraient analysés pour les éléments déjà déterminés et suivant les fréquences adoptées précédemment : Hg (séries de 25 spécimens) ; MéHg (?), Cd, Cu, Pb, Zn, pesticides, P.C.B. (séries de 10 spécimens).

Etudes prospectives

- De nouvelles espèces sont à étudier pour connaître progressivement le niveau de contamination de toutes les espèces représentées en zone côtière belge ; les modalités d'exécution seraient les mêmes qu'en 1) sauf que toutes les séries comprendraient 10 spécimens ;
- de nouveaux éléments tels que Cr, Se, V, ... sont à déterminer, par exemple sur certaines séries étudiées en 1).

Recherche des mécanismes

L'étude approfondie et complète d'une seule espèce paraît s'imposer ; elle comprendrait la détermination des niveaux de contamination des tissus d'un maximum d'organes, des composants alimentaires et des déjections, la caractérisation des modes et des milieux de vie, la recherche des fonctions vitales perturbées.

Cette recherche est à mener parallèlement en laboratoire et sur spécimens récoltés *in situ*, éventuellement vis-à-vis d'un seul contaminant. L'espèce est à choisir en fonction des possibilités d'élevage en aquarium, de son abondance en zone côtière belge et de la taille moyenne des individus qui doit permettre l'isolement des différents organes.

Etude des produits alimentaires

L'analyse des produits alimentaires est à développer en vue de

déterminer la qualité des produits livrés à la consommation en matière de risques de toxicité ainsi que les critères de cette qualité ; l'étude devrait porter aussi sur l'influence des méthodes de préparation et de conservation de ces produits sur leurs niveaux de contamination.

Le développement de chacun de ces aspects implique le maintien d'une étroite collaboration interdisciplinaire. A cet égard, il conviendrait que tous les laboratoires se mettent d'accord quant au traitement statistique des résultats suivant des méthodes éventuellement empiriques mais simples et efficaces telles que l'application de l'équation de Weibull (e.g. P. MIKOLA, 1972) pour trouver les seuils réels des séries, ou plus élaborées, par exemple pour distinguer et caractériser les périodicités (e.g. C. DEJAK et al, 1975). Davantage d'efforts devraient encore être consentis pour harmoniser les méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Chacun sait que les interprétations ne vaudront jamais que ce que valent les données.

Nous tenons à rendre hommage et à remercier tous ceux qui ont directement participé à cette étude et tout d'abord les chercheurs de la station de pêche maritime d'Ostende. Ils ont sélectionné à peu près tous les échantillons et nous ont fourni les données biométriques correspondantes ; sans eux, cette étude était évidemment impossible à réaliser.

Nos remerciements vont aussi à M. HENRIET et ses collaborateurs, à M. et Mme VAN DER BEN, au Dr. JENNEN et à nos collaborateurs de l'I.R.C.

Références

- ABDULLAH, M.I., ROYLE, L.G. (1973). Cadmium in British Coastal Waters environment, *Problems of the Contamination of man and his environment by mercury and cadmium; CEC Luxembourg European Colloquium*, 69.
- BIGWOOD, E.J., FOUASSIN, A., NOIRFALISE, A. (1973). Teneur en mercure de la partie comestible des produits de la pêche du marché alimentaire belge, *I.B.A.N.*
- BOUQUEGNEAU, J.M. (1975). L'accumulation du mercure et ses effets physiologiques chez *Anguilla anguilla* et *Myoxocephalus scorpius*, *Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Zoologiques, Université de Liège*.
- DE CLERCK, R., VANDERSTAPPEN, R., VYNCKE, W. (1974). Mercury content of fish and shrimps caught off the Belgian Coast, *Ocean Management*, 2, 117.
- DEJAK, C., MAZZEI LALATTA, I., PASCHINA, G., SABA, G. (1975). Analysis of the periodical behaviour of pollution, *La chimica e l'industria*, 157, 5.
- GILLES, G., CUMONT, G., DAGORN, M.B., STEPHAN, G. (1973). Etat de la contamination par le mercure des poissons de mer et d'eau douce, *See ABDULLAH et al*, 295.
- HÄSÄNEN, E. (1973). Mercury pollution in Finland, *See ABDULLAH et al*, 109.
- HERMAN, P., VANDERSTAPPEN, R. (1972). Détermination du mercure dans les poissons, *in Math. Modelsea*, E9, 176.
- JENNEN, A., DELAFORTRIE, A. (1975). Dosage de microquantités de mercure organique dans les poissons, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 292c, 455.
- JOHNELS, A., WESTERMARK, J., BERG, W., PERSSON, P., SJOSTRAND, B. (1967). Pike (*Esox lucius L.*) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment, *Oikos*, 18, 323.
- KOSTA, L., ZELENKO, V., STEGNAR, P., RAVNIK, V., DERMEJ, M., BYRNE, A.R. (1972). Fate and significance of mercury residues in an agricultural ecosystem, *Proceedings and report of research coordination meetings, ISPRA*, 87.

- MIKOLAJ, P.G. (1972). Environmental applications of the Weibull distribution function : oil pollution, *Sciences*, 176, 1019.
- THIBAUD, Y. (1973). Le mercure chez les animaux marins des côtes françaises, *See ABDULLAH et al*, 309.
- WHEELER, Al. (1968). The Fishes of the British Isles and North-West Europe, *Macmillan Publ., London*.

Chapitre 3

Les niveaux de contamination du plancton par les métaux lourds

par

I. Elskens

De inhoud van deze paragraaf stent in hoofdzaak op gegevens van verschillende specialisten, namelijk G. GILLAIN (U.Lg, Chimie analytique, Service du Professeur DUYCKAERTS), D. JANSSEN - Th. MEURIS - A. NAUWELAERTS - A. VANDENHOUDT en L. JACOB (V.U.B., Analytische Chemie). Daar de conclusies van dit gedeelte gezamenlijk moeten beschouwd worden in de algemene probleemstelling van het hoofdstuk "Contamination des produits de la mer", werd deze bijdrage in de franse versie voorgesteld om evidente redenen van homogeniteit. De basis gegevens zijn daartegenover in volume 6 : "Inventaris van de pollueerende stoffen" - uitgevers J.C.J. NIHOUL en I. ELSKENS, in extenso behandeld.

+ + +

Les résultats discutés ci-après concernent plus spécialement le compartiment du zooplancton constitué comme on le sait en majeure partie d'organismes herbivores (NIHOUL et POLK, 1976.1). Cette lacune dans l'information concernant le compartiment du phytoplancton est due à la difficulté d'isoler physiquement ces organismes du restant de la matière en suspension, et plus spécialement encore à la difficulté de faire la part des choses entre la contamination intracellulaire et la contamination par adsorption. En fait, cela ne modifie pas considérablement l'étude de la translocation des polluants du compartiment primaire au compartiment secondaire, puisqu'on sait (NIHOUL et POLK, 1976.2) que les herbivores se nourrissent presque indifféremment de cellules vivantes ou de matériau détritique, y compris, bien entendu, le substrat adsorbé.

Il sera donc possible, dans certains cas précis, grâce à quelques hypothèses simplificatrices et d'estimations semi-quantitatives sur la contribution de la matière d'origine phytoplanctonique dans le total de la matière en suspension (WOLLAST, 1976.1), de se faire une idée de l'ordre de grandeur en métaux lourds et de la circulation de ceux-ci à ce niveau dans la chaîne alimentaire.

En ce qui concerne la collecte et le prétraitement du zooplancton, la technique a évolué considérablement au cours des années et principalement entre les campagnes de 1973 et celles de 1974-1975 ; les résultats se rapportant à ces deux périodes, 1973 d'une part, 1974-1975 d'autre part, ne seront pas discutés globalement. C'est en fonction des résultats obtenus au cours des campagnes de 1973 (ELSKENS, 1974) et dans le but d'éliminer différentes sources d'interférences, que la technique a été modifiée.

La collecte proprement dite est décrite par ailleurs (NIHOUL et POLK, 1976.3 - ELSKENS, 1976). Le concentrat de zooplancton, rincé avec précautions, puis lyophilisé, est soumis à un traitement d'homogénéisation. La détermination du zinc, du cuivre, du cadmium et du plomb est généralement (sauf quelques exceptions signalées) effectuée par voltamétrie par dissolution anodique (ASV), suivant une méthode déjà décrite (DUYCKAERTS, 1974) et après minéralisation par voie sèche à basse température (LTA. Low temperature ashing, Tracerlab 505). La détermination du mercure total est effectuée par absorption atomique à froid (AAS.FL.) après minéralisation par voie humide (JANSSEN, 1976).

Pour des raisons méthodologiques, les teneurs sont exprimées en μg de métal par gramme de carbone organique et non pas en ppm sur matière sèche lyophilisée. En effet, les échantillons soumis à l'analyse contiennent encore souvent un certain pourcentage de matière exogène, NaCl, fines particules en suspension adsorbées, etc. ; un rinçage plus drastique avant lyophilisation ayant pour seul résultat d'endommager les cellules et de modifier leur composition qui ne correspond plus guère dans ce cas au contenu intracellulaire.

Le calcul des teneurs en d'autres unités que celle mentionnée ci-dessus se fera sur la base des coefficients suivants :

- le zooplancton dans son ensemble est considéré avoir une teneur moyenne de 40 % de C par rapport à la matière sèche ;
- la matière humide, égouttée et débarrassée de ses impuretés est considérée avoir une teneur en eau de 80 à 90 % (soit en moyenne, 15 % de résidu sec).

Section 3.1.

La contamination du zooplancton par le zinc

Le but poursuivi dans ce chapitre consacré au zooplancton est d'associer à ce compartiment de la chaîne alimentaire, une valeur représentative de son degré de contamination par chacun des éléments zinc, cuivre, cadmium, mercure et plomb, qui font l'objet de cette étude. Le fait de commencer celle-ci par le zinc ne préjuge en rien de l'importance relative que ce métal peut avoir dans la contamination des produits de la mer. Le fait que le zinc et le cuivre sont des métaux essentiels nous porte à croire *a priori* que les mécanismes d'entrée de ces deux éléments dans le compartiment considéré pourraient être similaires, mais différents de ceux des autres métaux (Cd, Hg, Pb) qui n'interviennent pas directement dans le fonctionnement cellulaire normal.

3.1.1.- La dispersion des teneurs

Les énormes différences souvent trouvées entre teneurs en un polluant donné, de différents spécimens d'une même espèce de poissons marins est un fait important déjà signalé (voir ch.1 et 2). Il en est de même pour les teneurs dans le plancton considéré dans son ensemble. En ce qui concerne le zinc, en particulier, sur 56 échantillons récoltés en 1974-1975, distribués spatialement et temporellement de façon relativement homogène dans tout le réseau soumis à examen, la concentration va de 511 à 25.652 µg de zinc par gramme de carbone (voir tableaux 1 et 2).

Comme pour les poissons, la répartition des teneurs semble correspondre à une distribution log. normale, avec en plus un certain caractère bimodal (voir les histogrammes des figures a et b), dont les termes extrêmes varient, ici, dans une proportion de 1 à 50. Ceci conditionne le choix de la méthodologie de la détermination du niveau moyen de contamination du zooplancton *in situ*. Sans préjuger du fait que cet ensemble (56 échantillons) puisse être considéré comme homogène, la valeur la plus représentative du niveau moyen de contamination est, en première approximation, donnée par la valeur

Tableau 1

Contamination du plancton, Campagnes de 1974
 Résultats individuels, Zn-Cu-Cd-Hg-Pb

	Identification	Zone	Zn µg/g C	Cd µg/g C	Pb µg/g C	Cu µg/g C	Hg µg/g C
P 2 1974	M55.300474.0830.00	1S	1135	3,6	134	79	14,8
	M09.300474.1500.00	2	1709	3,5	126	165	329
	M58.300474.1715.00	2	2299	4,5	79	134	69,1
	M21.020574.0630.00	1N	4556	8,8	63	184	19,5
	M22.020574.0830.00	1N	2095	5,3	200	168	12,1
	M23.020574.1130.00	1N	4253	8,2	122	101	17,1
	M24.020574.1445.00	2	2755	----	108	70	66,2
	M01.060574.1340.00	1S	726	4,6	45	---	12,3
	M55.070574.1300.05	1S	6271	28,0	265	196	53,9
	M56.070574.1500.05	1S	----	----	---	---	628
	M09.070574.1900.05	2	2611	16,8	169	108	18,8
	M71.080574.0830.05	2	4389	23,1	852	---	47,8
	M68.080574.1730.05	1N	1503	----	272	143	26,1
	M66.090574.1030.05	2	2974	----	93	100	47,3
M20.090574.1600.05	2	4167	8,3	225	115	32,8	
P 3 1974	M01.270574.1345.01	1S	25652	219	377	209	36,5
	M02.270574.1600.01	1S	23018	52	518	331	30,7
	M04.270574.1945.01	2	8720	47	252	318	19,4
	M20.280574.0845.01	2	1241	----	47	79	30,6
	M22.280574.1600.01	1N	17241	16,1	690	368	54,7
	M09.290574.1400.01	2	1542	11,6	181	241	31,8
	M15.290574.1730.01	2	698	3,5	85	116	70,0
	M21.300574.0700.01	1N	12828	15,2	626	303	30,0
	M13.300574.1820.01	1S	523	6,2	35	63	27,9
			----	----	---	---	223
P 5 1974	M23.011074.1215.02	2	664	6,0	76	58	22,9
	M21.011074.1900.02	1N	1876	4,6	372	333	6,5
	M06.031074.1500.02	1S	2390	5,9	39	794	11,6
P 6 1974	M02.201174.1800.00	1S	2819	9,9	167	213	18,4
	M20.211174.0830.00	2	3453	8,5	237	555	26,5
	M01.221174.1300.02	1S	14208	58	406	617	56,0

Tableau 2

Contamination du plancton, Campagnes de 1975
 Résultats individuels, Zn-Cu-Cd-Hg-Pb

	Identification	Zone	Zn µg/g C	Cd µg/g C	Pb µg/g C	Cu µg/g C	Hg µg/g C
B 10 1975	M25.170675.0415.--	2	933	5,5	87	262	2,6
	M22.170675.0915.--	1N	1460	4,4	219	657	8,3
	M16.170675.1410.--	1N	6906	3,3	470	967	4,6
	M17.170675.1700.--	1N	2210	2,8	221	1105	3,1
	M20.170675.2100.--	2	2263	7,4	210	526	8,7
	M12.180675.0400.--	1S	1911	6,4	159	541	1,9
	M11.180675.0700.--	1S	2492	6,0	233	664	2,9
B 11 1975	M55.080775.1000.--	1S	630	1,8	92	192	1,7
	M1041.080775.1500.--	1S	3161	4,0	172	270	2,8
	M04.080775.1900.--	2	1792	9,7	167	585	8,2
	M09.090775.0500.--	2	2101	3,9	151	484	15,5
	M05.090775.1300.--	1S	1435	6,1	413	239	4,8
	M12.090775.1700.--	1S	2746	5,0	88	1040	2,5
	M11.090775.1930.--	1S	1864	2,9	143	573	4,4
	M17.100775.0430.--	1N	889	3,6	83	69	3,1
	M16.100775.0715.--	1N	1523	15,2	162	558	4,9
	M21.100775.1200.--	1N	2803	7,7	232	994	15,7
	M22.100775.1230.--	1N	511	1,7	66	259	12,3
	M25.100775.1600.--	2	4706	25,7	241	1614	27,9
	M20.110775.0430.--	2	2383	10,5	323	1241	15,1
M15.110775.0900.--	2	2160	18,2	312	1336	127,4	
A 2 1975	M55.170975.1430.01	1S	1931	15,4	335	2263	25,0
	M09.170975.1830.01	2	2122	17,4	226	2502	8,4
	M05.230975.1020.01	1S	4876	8,0	1028	1785	11,8
	M06.230975.1330.01	1S	4387	15,7	378	4562	15,2
	M07.240975.1330.01	1S	6841	17,0	579	1830	14,9
	M08.240975.1630.01	1S	3418	9,6	358	1940	8,3

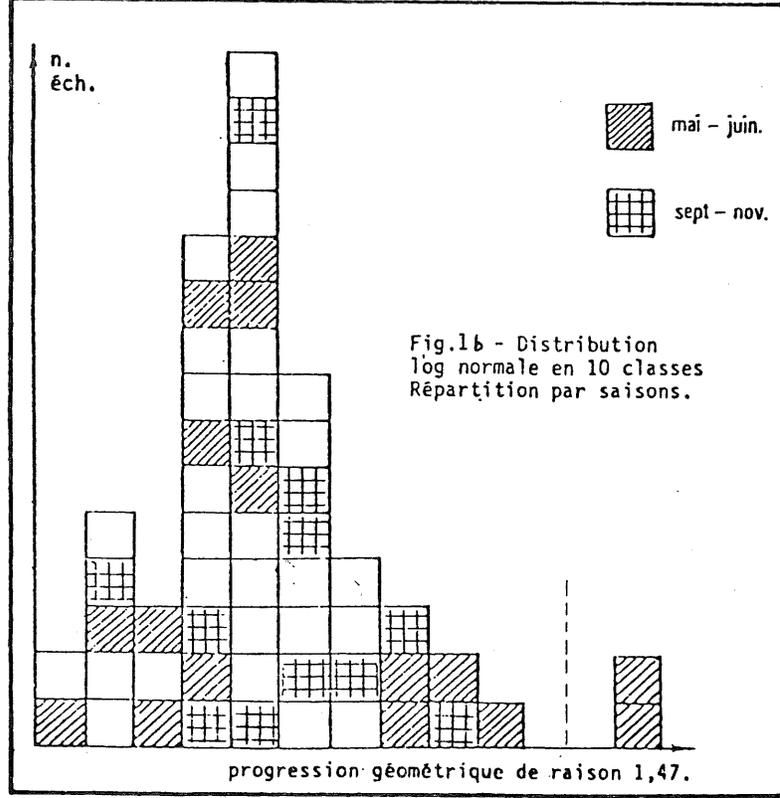
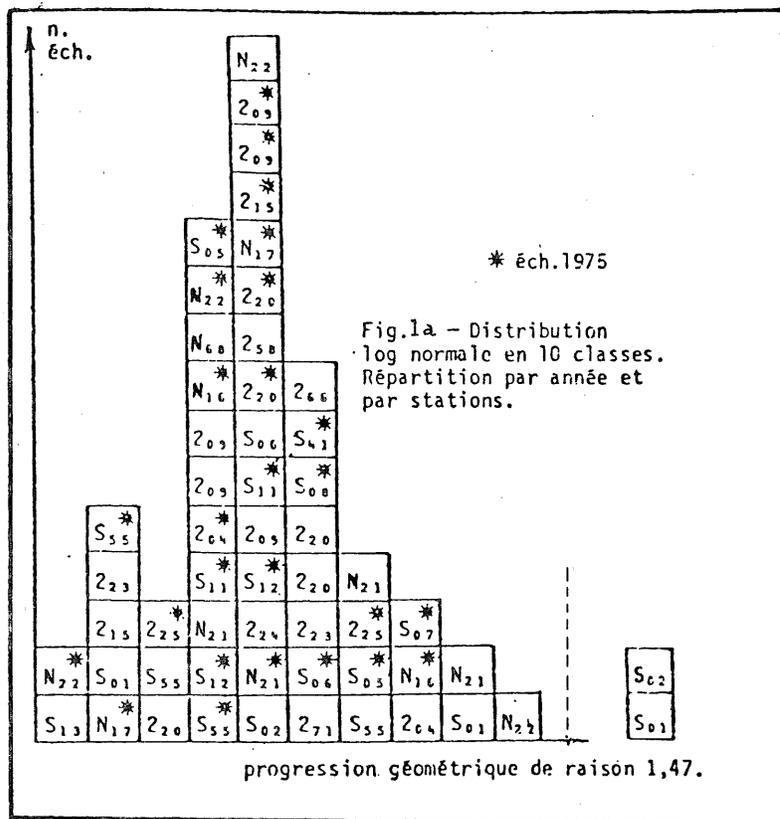


Fig.1 a et b : Histogrammes correspondant à la contamination du plancton par le zinc ; N, S et 2 correspondent aux zones d'échantillonnage, les chiffres aux repères des stations.

de la moyenne géométrique, soit dans le cas du zinc : 2591 µg Zn par gramme de C.

Six valeurs particulièrement élevées (> 8700 µg Zn) semblent se singulariser du groupe, mais une analyse statistique élémentaire nous montre que si une dispersion plus grande des teneurs de l'ensemble entier (56 échantillons) est significative à un niveau de confiance de 0,95 (F variance test) par rapport à la dispersion des teneurs de l'ensemble réduit (50 échantillons), les moyennes respectives des deux ensembles considérés ne sont différentes qu'à un niveau de confiance de 0,80 (two tailed t test).

La distribution des résultats des campagnes de 1974 et des campagnes de 1975 semble être assez homogène (voir figure 1a). Aucun test significatif ne permet de différencier l'un (1974) ou l'autre (1975) des ensembles par rapport au total (1974 + 1975), sauf lorsqu'on les compare individuellement : les teneurs de 1974 sont plus dispersées que celles de 1975 à un niveau de confiance de 0,95 mais les moyennes respectives ne diffèrent significativement qu'à un niveau de confiance de 0,80. Il faut donc chercher ailleurs l'origine de ce regroupement, et sur cette base, la valeur la plus significative du niveau moyen de contamination du zooplancton par le zinc, reste la moyenne géométrique citée ci-dessus.

3.1.2.- La contamination des échantillons du zooplancton par la matière exogène

L'hypothèse de la contamination du zooplancton récolté par de la matière exogène riche en métaux lourds doit être envisagée. Dans les conditions de prélèvement, cette matière ne pourrait être (surtout en basse saison, lorsque la récolte est difficile et se prolonge longtemps) que de la matière en suspension.

WOLLAST (1976, loc.cit.) nous donne une estimation quantitative de la composition de cette matière en suspension en ce qui concerne le zinc, sous forme d'une équation :

$$\text{ppm Zn} = 103 + 20,6 x_0$$

dans laquelle x_0 représente la teneur massique en % de la matière organique. La teneur maximale observée en matière organique (exprimée en g d'hydrate de

carbone par 100 g de matière en suspension sèche) étant de l'ordre de 30 %, la matière en suspension la plus riche en zinc que l'on puisse rencontrer dans la zone test nous donne une teneur de 721 µg de Zn par gramme de matière sèche. Si l'on compare cette valeur avec la moyenne géométrique des teneurs observées pour le zooplancton, exprimée dans les mêmes unités, soit 1036 µg Zn par gramme de matière sèche, il est clair qu'une contamination de ce type, si elle existe, ne peut certainement pas rendre compte des valeurs élevées observées : en moyenne, le zooplancton est plus riche en zinc que la matière en suspension.

On ne peut cependant pas tout à fait exclure une contamination de ce type, principalement pour les faibles teneurs : d'une part, nos échantillons lyophilisés contiennent rarement 40 % de C (sur matière sèche), il y a donc de la matière exogène et, d'autre part, l'ensemble des échantillons des campagnes de 1974-1975 nous donne une teneur en zinc très légèrement anticorrélée avec leur teneur en carbone, d'où il apparaît que les échantillons à faible teneur en carbone sont les plus contaminés. Ce facteur de contamination sera donc à réexaminer à la lumière d'autres données, comme par exemple le contrôle des rapports C/N, la teneur en silice amorphe, etc.

3.1.3.- La variation des teneurs en Zn du zooplancton en fonction des zones d'échantillonnage.

Considérant d'une part l'ensemble de toutes les teneurs observées durant les campagnes de 1974-1975 (56 échantillons), d'autre part les mêmes teneurs groupées suivant les zones marines telles qu'elles ont été définies précédemment (ELSKENS, 1974, loc.cit. ; NIHOULET et POLK, 1976.4), soit respectivement zone 2 (22 échantillons) - zone 1N (13 échantillons) et zone 1S (21 échantillons), on observe qu'aucune sélection par zone ne se manifeste à un niveau de confiance suffisant, tant pour le test de dispersion que pour le test de comparaison des moyennes pour toutes les combinaisons possibles des groupes, à l'exception toutefois que la variabilité dans la zone 2 est valablement définie comme inférieure à celle de l'ensemble 1974-1975, à un niveau de confiance de 0,90.

Il en résulte que les trois zones, du point de vue contamination du

zooplancton par le zinc, ne se distinguent nullement par une moyenne représentative différente, mais bien par une variabilité plus grande des teneurs observées en zone 1N et 1S (ce dont on peut avoir déjà un premier aperçu en examinant l'histogramme de la figure 1 a).

3.1.4.- Les variations annuelles de la teneur en Zn du zooplancton

Il existe une certaine corrélation entre les teneurs moyennes par croisière (voir tableaux 1 et 2) et les valeurs correspondantes des biomasses de zooplancton exprimées en mg C/m^3 (NIHOUL et POLK, 1976.5). De plus, l'examen de l'histogramme présentant la différence entre les teneurs de haute saison (mai-juin, sept.-nov.) et celles de basse saison (voir fig. 1 b), montre que si, en haute saison on observe simultanément des teneurs faibles et moyennes, toutes les teneurs élevées correspondent également à cette même saison, et ceci plus spécialement pour les zones 1N et 1S. Fortuitement, on remarquera que si les campagnes de 1974 se sont montrées plus variables que celles de 1975, cela est dû au fait, en ordre principal, qu'en 1974, il a été prélevé un plus grand nombre d'échantillons en haute saison (cf. 3.1.1.). Cette distribution rend également parfaitement compte de la plus grande variabilité observée dans les zones 1N et 1S (cf. 3.1.3.).

Les éléments d'appréciation énumérés ci-dessus reposent évidemment le problème de la définition d'une valeur représentative du degré de contamination par le zinc, en ce qui concerne le zooplancton. On sait, en effet, que la moyenne géométrique "maximalise" les faibles teneurs et l'on ne peut évidemment pas - au départ d'une distribution temporelle due au hasard - assurer une pondération équitable entre haute et basse saison.

Ces raisons nous ont amené à reconstruire, au départ de toutes nos observations groupées par croisière, un diagramme de variation annuelle des teneurs en zinc basé sur les valeurs caractéristiques ci-après, indiquées à la fig.2 b où

- correspond aux valeurs de basse saison assimilées à la valeur de la moyenne géométrique de l'ensemble de toutes les teneurs,
- représente les valeurs expérimentales de l'année 1974 (4 croisières),

⊕ représente les valeurs expérimentales de l'année 1975 (3 croisières) rapportées sur un même axe temporel avec une largeur d'abscisse de ± 1 mois (dans le but de tenir compte d'un éventuel décalage de saisons),

Δ détermine deux points d'intersection entre saisons évalués sur calculatrice à partir des neuf valeurs ci-dessus et des pentes calculées sur la base de la période biologique des organismes examinés, c'est-à-dire leur demi-vie.

Pour toute valeur rapportée, il a été fait usage d'un intervalle de confiance calculé comme expliqué en 3.1.5. et représenté par les traits verticaux.

Le diagramme de la variation annuelle ainsi reconstitué peut être comparé aux diagrammes décrivant l'évolution annuelle de la biomasse de zooplancton (NIHOUL et POLK, 1976.5, loc.cit.). La corrélation par points est très bonne, compte tenu d'un décalage de ± 21 jours dans l'échelle temporelle ($r = 0,87$). Les figures 2a et b illustrent cette concordance. Ajoutons que le maximum observé dans nos teneurs au cours du mois de septembre et qui se retrouve uniquement dans le diagramme 1S de l'évolution de la biomasse est bien une caractéristique de la zone 1S puisque ce maximum provient dans notre diagramme de la contribution de la croisière A2 (voir tableau 2), où cinq échantillons sur six au total sont relatifs à cette zone.

3.1.5.- Valeurs représentatives du degré de contamination du zooplancton par le Zn

Il va de soi que la valeur moyenne la plus représentative du degré de contamination par le zinc du compartiment zooplancton doit être calculée à partir de la valeur de l'intégrale de la courbe discutée ci-dessus (voir fig.2 b) après lissage (KAISER, 1957 - SHAN S. KUO, 1962).

Cette valeur moyenne est identique pour les trois zones (à l'exception près de la petite anomalie caractéristique de la zone 1S) mais, pour chaque zone, nous avons associé à cette valeur un intervalle de confiance (niveau de probabilité 0,10) qui dépend à la fois du nombre d'échantillons représentatifs et de la variabilité caractéristique propre à chaque zone (distribution log normale). Les valeurs finales sont reprises dans le tableau 3 ci-dessous.

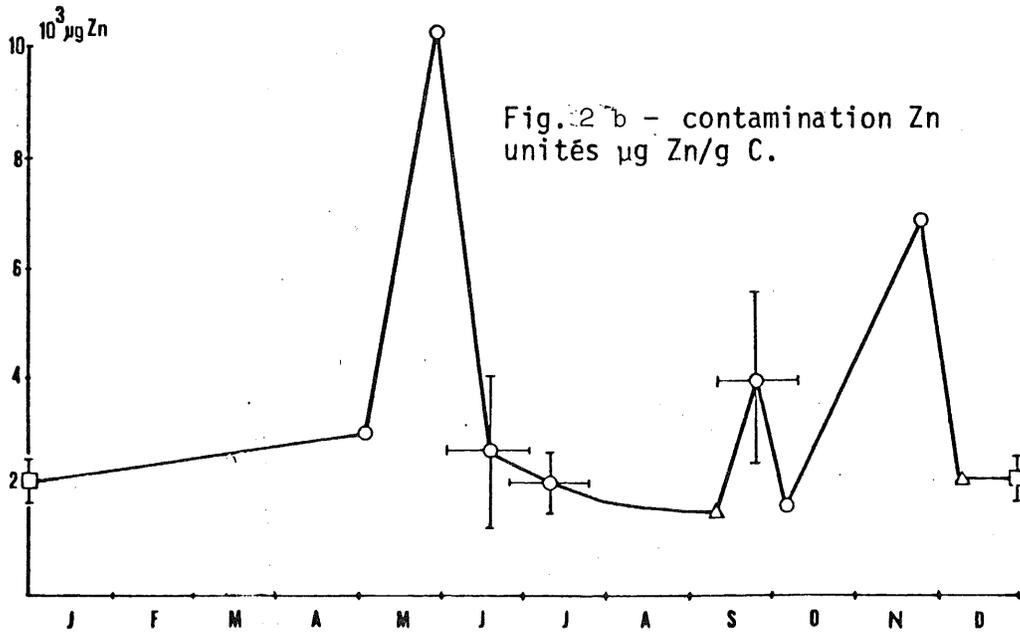
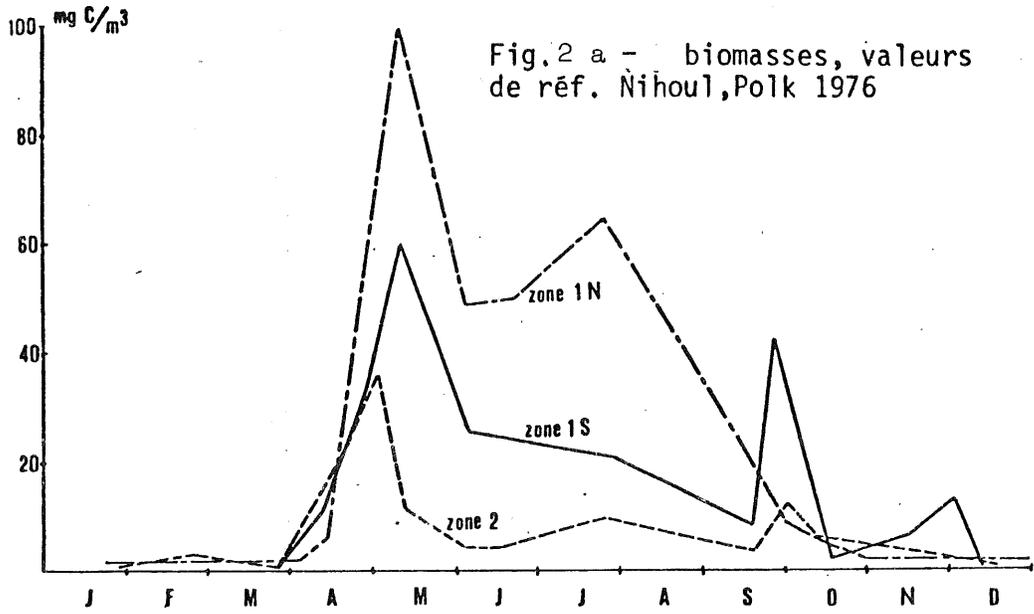


Fig. 2 a et b : Evolution annuelle de la biomasse du zooplancton et du degré de contamination du zooplancton par le zinc (voir texte pp. 99 et 100).

Tableau 3

Degré de contamination du zooplancton par le Zn

Zone	valeur µg Zn/g C	intervalle de conf.	valeur ppm/humide	intervalle de conf.
réseau total	3181	± 587	191	± 35
zone 1S	3181	± 1435	191	± 86
zone 1N	3045	± 1537	183	± 92
zone 2	3045	± 556	183	± 33

Enfin, compte tenu de la période biologique des organismes testés, nous avons découpé en tranches de 1 mois l'intégrale totale qui nous a permis d'évaluer la valeur moyenne du degré de contamination du zooplancton par le zinc. Le tableau 4 ci-après nous donne par conséquent :

- une valeur estimative par trimestre ou par semestre de la contribution partielle (valeurs cumulées) du compartiment zooplancton aux autres compartiments du système (poissons, retour à la colonne d'eau, etc.) ; cette valeur correspond à l'intégrale de la courbe lissée de la fig.2 b pour l'intervalle considéré divisée par le nombre de mois ;
- la valeur estimative du degré de contamination que l'on peut s'attendre à trouver à chaque instant dans le compartiment zooplancton (valeurs non cumulées).

Si l'on affecte à ces dernières valeurs un intervalle de confiance du même ordre de grandeur que celui présenté dans le tableau 3 ci-dessus pour chaque zone, on rend parfaitement bien compte de toutes les teneurs observées expérimentalement à quatre exceptions près, ce qui démontre que la technique de lissage utilisée est correcte.

Tableau 4

Evolution annuelle du degré de contamination du zooplancton par Zn

Mois	Valeur cumulée	Valeur non cumulée	Mois	Valeur cumulée	Valeur non cumulée
Janv.	2201	2201	Juil.	3297	1964
Fév.	2302	2404	Août	3080	1565
Mars	2404	2607	Sept.	3011	2457
Avril	2505	2810	Oct.	2987	2770
Mai	3273	6344	Nov.	3232	5675
Juin	3519	4747	Déc.	3181	2625

3.1.6.- Comparaison des teneurs en Zn du zooplancton avec les valeurs obtenues en 1973

On sait (ELSKENS, 1974 loc.cit.) que certains échantillons des croisières de 1973 ont été éliminés dans l'estimation des teneurs moyennes, à cause de leur degré important de contamination par de la matière exogène. En ce qui concerne le zinc, sur 25 échantillons prélevés, 23 sont à prendre en considération, mais ce sont tous des échantillons prélevés en fin septembre, mi-octobre avec une majorité (10 échantillons) pour la zone 1S. Ce sont donc des échantillons correspondant à la deuxième haute saison. La moyenne géométrique des teneurs observées en 1973 est de $10.334 \mu\text{g Zn par gramme de C}$; cette valeur est à comparer avec son équivalent des campagnes 1974-1975, soit $6.730 \mu\text{g Zn} \pm 1435 \mu\text{g Zn par gramme de C}$. L'ordre de grandeur est respecté mais la concordance n'est pas tout à fait excellente. C'est en ordre principal la raison qui a conduit à modifier la technique de collecte des échantillons.

Section 3.2.

La contamination du zooplancton par le cuivre

La dispersion des teneurs pour le cuivre est un peu inférieure (rapport 1 à 43) à celle observée pour le zinc (rapport 1 à 50), si l'on exclut des 54 échantillons analysés en 1974-1975, un seul échantillon pour lequel le LSD* test donne une valeur permettant son exclusion à un niveau de signification de 0,95 (voir tableaux 1 et 2). Cette haute teneur en cuivre est probablement due à un effet de contamination par de la matière exogène. En effet, si l'on applique au cuivre le procédé d'estimation utilisé précédemment pour le zinc, on peut montrer qu'à partir des données de WOLLAST (1976, loc.cit.) relatives à la teneur en cuivre de la matière en suspension, la contribution maximale de la matière exogène pourrait être de l'ordre de 512 ppm Cu/matière sèche, alors que la moyenne des teneurs observées dans le zooplancton n'est que de 261 ppm Cu rapportée dans les mêmes unités. L'hypothèse de la contamination éventuelle du zooplancton récolté et de son effet positif en ce qui concerne le cuivre "apporté" par la matière exogène devant être retenue, il faudra tenir compte de ce facteur dans l'estimation du degré de confiance (ou "fourchette") à attribuer au niveau de contamination représentatif du compartiment.

La répartition des teneurs semble correspondre à une distribution log.normale, avec, cette fois, un authentique caractère bimodal (voir figure 3).

A l'examen de la figure, on constate immédiatement que ce sont les résultats relatifs aux collectes de 1975 qui sont groupés dans les fortes teneurs, constatation par ailleurs confirmée - à un niveau de confiance de 0,95 - par comparaison des moyennes représentatives des deux ensembles (1974 et 1975).

En fait, un examen plus approfondi de cette distribution, à la lumière des teneurs individuelles reprises aux tableaux 1 et 2 montre que si les valeurs les plus élevées sont celles des échantillons de 1975, c'est

* "least significant difference"

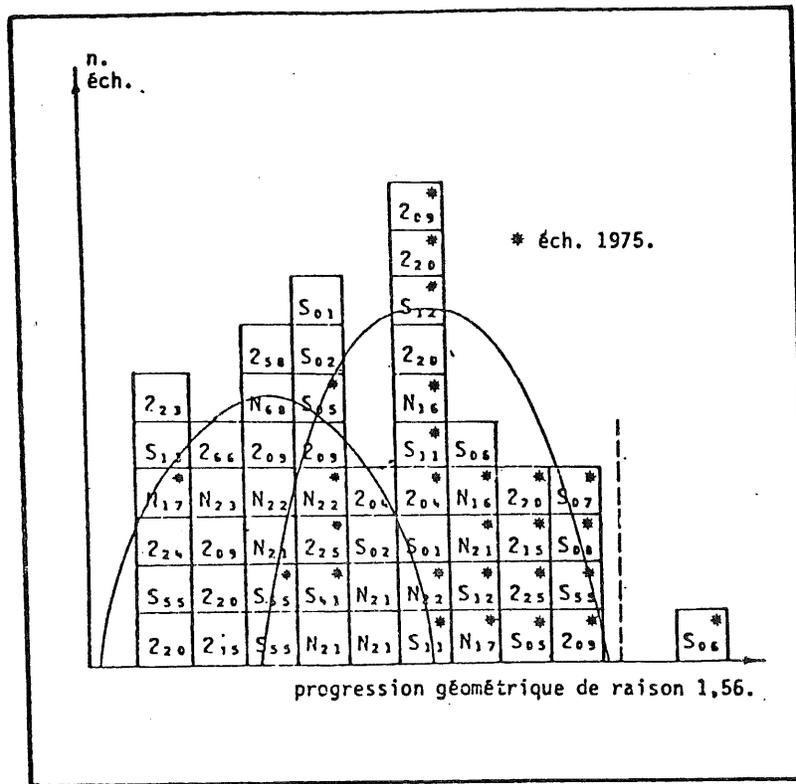


Fig.3. : Histogramme correspondant à la contamination du zooplancton par le cuivre ; distribution log. normale ; répartition par année et par stations (symboles : voir fig.1).

uniquement parce que le hasard a voulu que l'on ait échantillonné plus fréquemment pendant les périodes à hautes teneurs durant l'exercice 1975. Cela est parfaitement reflété par le diagramme de la variation annuelle des teneurs en cuivre dans le zooplancton (voir figure 7 (a), page 112).

Le diagramme de variation annuelle des teneurs en cuivre a été construit de façon identique à celui relatif aux teneurs en zinc^{*}. On remarquera un certain décalage temporel dans la montée des teneurs durant les mois de juin-juillet, pour les zones 1N, 1S et 2 (les symboles \circ , Δ , \square , ont la signification définie pages 99 et 100, le niveau de confiance 0,95 explique l'absence de barre verticale au dernier symbole).

* Nous n'aurions pas osé tenir compte de la valeur relativement élevée obtenue au mois de septembre (moyenne de 6 observations) si cette valeur n'était confirmée par la position des valeurs observées durant l'exercice 1973 pour les trois zones en fin septembre, début octobre (voir fig.7, page 112).

Après lissage du diagramme expérimental, on obtient donc par intégration, une valeur distincte par zone pour le niveau de contamination le plus représentatif du zooplancton par le cuivre. Cependant, les valeurs obtenues pour les zones 1S et 1N étant excessivement proches, nous n'avons retenu dans cette estimation que deux valeurs, l'une couvrant les zones 1, l'autre la zone 2.

L'intervalle de confiance associé à ce niveau est calculé à partir des mêmes critères que ceux utilisés pour le zinc, à l'exception du choix de la variable t pour laquelle nous avons retenu, cette fois, une probabilité de 0,95 (et non pas 0,90 comme dans le cas du zinc). Cela correspond au souci de tenir compte d'une contamination éventuelle par la matière exogène (surtout pour les hautes teneurs) et se traduit par un élargissement de l'intervalle de confiance.

Les valeurs finales obtenues sont respectivement : pour la zone 2 - $484 \pm 292 \mu\text{g Cu/g C}$ (ou $29 \pm 18 \text{ ppm Cu/matière humide}$) ; pour les zones 1 - $455 \pm 205 \mu\text{g Cu/g C}$ (ou $27 \pm 12 \text{ ppm Cu/matière humide}$).

Enfin, on trouvera au tableau 5, page 113, la valeur cumulée (contribution globale) ou non cumulée (niveau de contamination instantané probable) pour chaque période de l'année compte tenu du cycle évolutif annuel. Ces valeurs, en ce qui concerne la contamination par le cuivre, sont évidemment distinctes pour les zones 1 et 2.

Section 3.3.

La contamination du zooplancton par le cadmium

Sur 52 échantillons analysés provenant des campagnes de 1974-1975, une seule valeur particulièrement élevée peut être exclue de l'ensemble, à un degré de confiance suffisant (LSD test, cf.3.2.). La teneur la plus faible observée vaut 1/36 de la valeur la plus élevée et la distribution, une fois de plus, est du type log.normale (voir figure 4 ci-dessous).

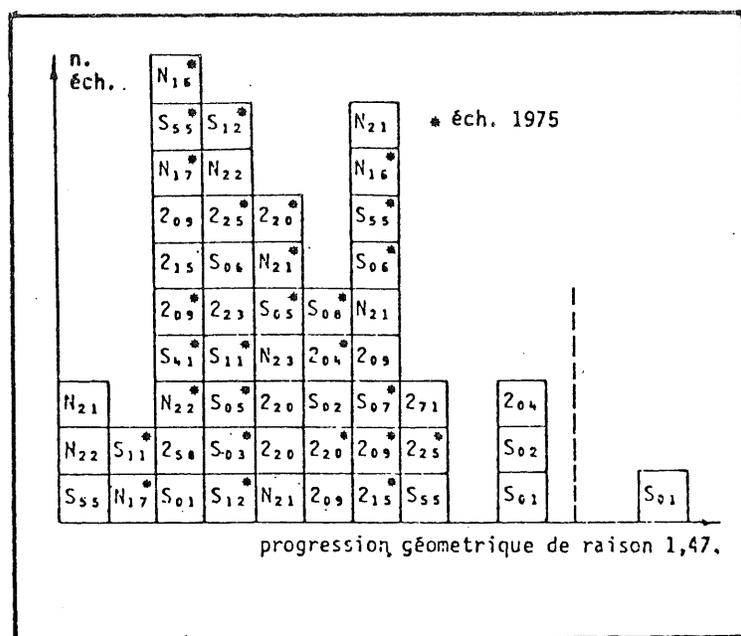


Fig.4. : Histogramme correspondant à la contamination du zooplancton par le cadmium ; distribution log.normale ; répartition par année et par stations (symboles, voir fig.1).

L'examen de l'histogramme, et même les tests de comparaison concernant la variabilité ou les moyennes, ne nous révèlent rien de particulier à un niveau de confiance suffisant ; il faut donc considérer les trois zones comme un tout relativement homogène en coordonnées spatiales du point

de vue de la contamination du zooplancton par le cadmium.

Pour le cadmium, nous ne disposons d'aucun élément d'appréciation en ce qui concerne la contamination potentielle des échantillons prélevés par de la matière exogène, les teneurs correspondantes de la matière en suspension n'ayant pas été déterminées.

Comme pour le zinc et le cuivre, le diagramme de la variation annuelle des teneurs en cadmium du zooplancton nous permet, après lissage mathématique, d'en déduire par intégration la valeur la plus représentative du degré de contamination (cf. figure 7 (b), page 112) ; dans ce cas et pour tout le réseau soumis à l'étude, la valeur obtenue est $14,9 \pm 3,4 \mu\text{g Cd/g C}$ (ou $0,89 \pm 0,20 \text{ ppm Cd}$ sur matière humide). La largeur de l'intervalle de confiance est basé sur un niveau de probabilité de 0,95 compte tenu de l'incertitude dans laquelle on se trouve pour estimer l'influence de la matière exogène. Le tableau 6, page 113 donne la contribution cumulative moyenne et le niveau de contamination momentané probable, tout au long de l'année.

Disons enfin que les valeurs moyennes observées en zone 1S et 2 en fin septembre, début octobre durant l'exercice 1973 correspondent aux données du tableau 6 avec un décalage d'environ 1 mois, mais que les valeurs alors observées en zone 1N doivent être considérées comme définitivement faussées.

Section 3.4.

La contamination du zooplancton par le mercure

A l'exception de deux valeurs excessivement élevées, l'une observée en zone 1S et l'autre en zone 2, toutes les autres teneurs déterminées (55 échantillons) rentrent dans une distribution en dix classes du type log. normale de raison 1,713 c'est-à-dire un peu plus étalée que les distributions des teneurs pour les autres métaux (voir figure 5 ci-dessous).

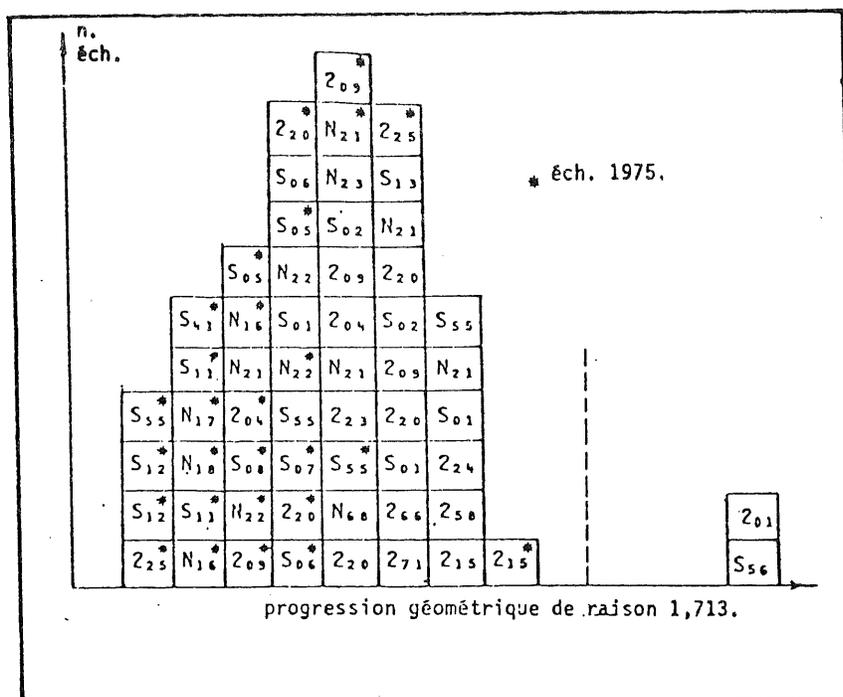


Fig.5. : Histogramme correspondant à la contamination du zooplancton par le mercure ; distribution log. normale ; répartition par années et par stations (symboles, voir fig.1).

L'examen de l'histogramme et la comparaison des moyennes (t test) révèlent que les teneurs observées en 1974 sont en général plus élevées que les teneurs observées en 1975 (à un niveau de confiance de 0,95-two tailed test),

mais à l'inverse de ce qui se passe pour le cuivre, cela provient uniquement du fait que plus d'échantillons correspondant à la période des fortes teneurs ont été prélevés durant l'année 1974 : il s'agit d'un artefact d'origine temporel.

Le diagramme des variations annuelles après lissage, fournit par intégration une valeur représentative du degré de contamination du zooplankton par le mercure à laquelle nous avons associé un intervalle de confiance basé sur une probabilité de 0,95 puisque dans ce cas, comme pour le cadmium, nous ne disposons pas d'élément concret pour estimer l'influence potentielle de la matière en suspension sur les teneurs déterminées. La valeur proposée pour l'ensemble du réseau est $25,8 \pm 6,3 \mu\text{g Hg/g C}$ (ou $1,55 \pm 0,38$ ppm Hg sur matière humide).

Pour la contribution cumulative au cours des mois et pour l'évaluation du degré de contamination instantané, il y a lieu de se référer au tableau 7, page 113. Il est à noter que la moyenne géométrique (distribution log.normale) des teneurs des échantillons de tout le réseau récoltés en fin septembre, début octobre 1973, soit $17,6 \mu\text{g Hg/g C}$, trouve exactement sa place sur le diagramme de variation annuelle (voir figure 7 (c), page 112).

Ce diagramme, reconstruit sur la base des mêmes critères que ceux adoptés pour le zinc, le cuivre, le cadmium et le mercure, nous indique au mois de septembre une nette différenciation en ce qui concerne les teneurs observées en zones 1 (N et S) d'une part, en zone 2 d'autre part.

Les fortes teneurs observées en zones 1N et 1S durant cette période, pourraient objectivement être imputées à une contamination des échantillons par de la matière exogène puisque le calcul, basé sur les données de WOLLAST (1976, loc.cit.) concernant la teneur en plomb de la matière en suspension, nous indique que la contribution maximale de cette matière pourrait être de l'ordre de 858 ppm Pb (sur matière sèche) alors que la teneur moyenne observée sur les échantillons analysés n'est que de 100 ppm Pb (exprimée dans les mêmes unités). Dans ces conditions, le doute subsiste et nous n'aurions probablement pas été en droit de tenir compte des valeurs de septembre si elles n'étaient en quelque sorte "confirmées" par la position des valeurs observées à la même période en 1973 avec une différenciation identique entre les zones 1 et la zone 2.

Suivant le procédé adopté pour les autres métaux, on peut finalement quantifier la valeur représentative du degré de contamination pour les zones 1 (N et S) et pour la zone 2. Les valeurs retenues sont respectivement : $253 \pm 71 \mu\text{g Pb/g C}$ (soit $15,2 \pm 4,3 \text{ ppm Pb}$ sur matière humide) et $223 \pm 90 \mu\text{g Pb/g C}$ (soit $13,4 \pm 5,4 \text{ ppm Pb}$ sur matière humide). Les valeurs des contributions cumulatives au cours du déroulement de l'année et l'évaluation des degrés de contamination instantanés sont donnés au tableau 8, page 113 pour les deux parties différenciées du réseau.

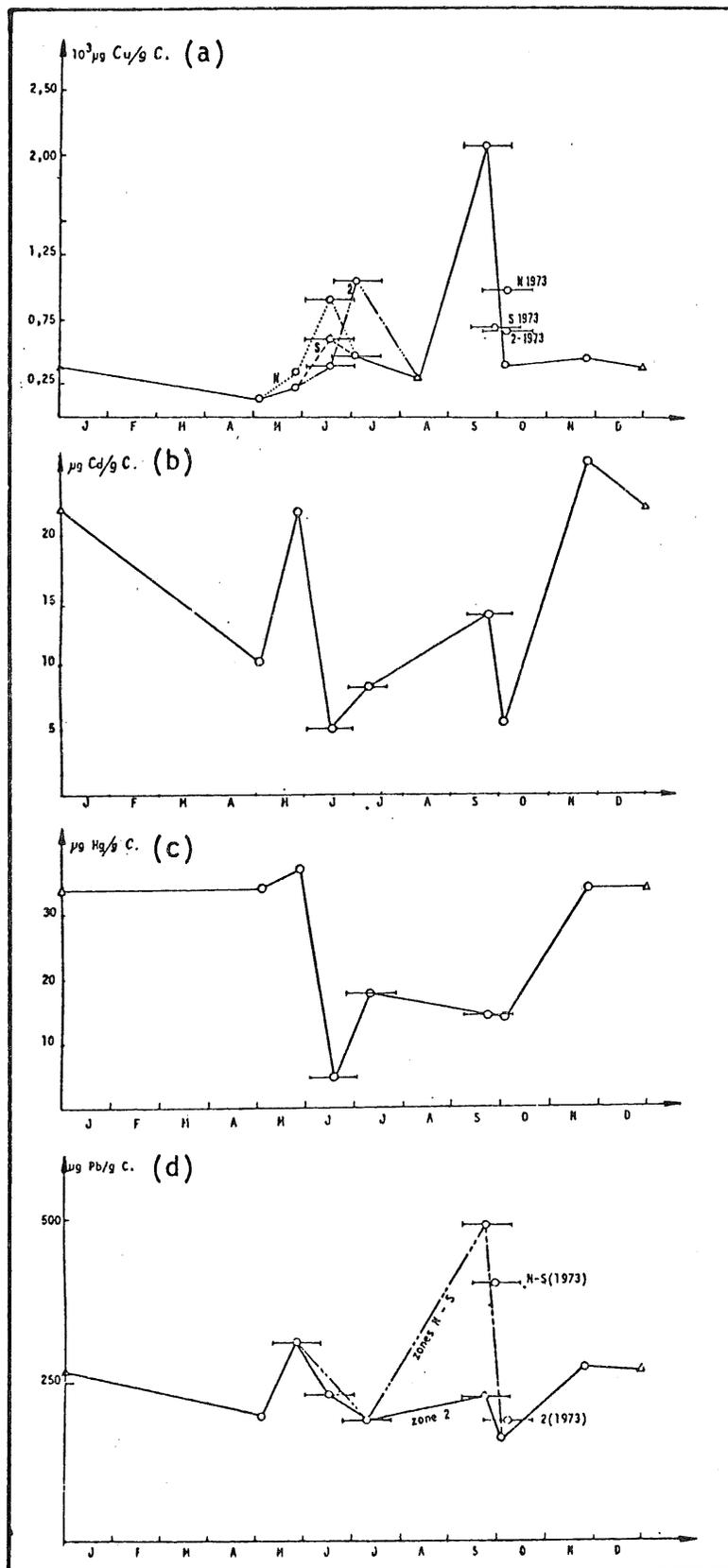


Fig.7 : La contamination du zooplancton par le cuivre, le cadmium, le mercure et le zinc. Variations annuelles des teneurs (voir texte, page 105).

TABLEAU 5 - Evolution annuelle du degré de contamination du zooplancton par Cu (en µg/g C).

MOIS	ZONE 2		ZONES 1		MOIS	ZONE 2		ZONES 1	
	valeur cumulée	valeur non cum.	valeur cumulée	valeur non cum.		valeur cumulée	valeur non cum.	valeur cumulée	valeur non cum.
janv.	345	345	345	345	juil.	349	790	302	414
fév.	315	285	315	285	août.	374	553	329	523
mars	285	225	285	225	sept.	497	1475	456	1474
avril	255	165	250	145	oct.	446	494	460	494
mai	241	185	238	191	nov.	491	438	459	445
juin	275	449	283	509	déc.	484	411	455	410

TABLEAU 6 - Evolution annuelle du degré de contamination du zooplancton par Cd (en µg/g C).

MOIS	valeur cumulée	valeur non cum.	MOIS	valeur cumulée	valeur non cum.
janv.	20,3	20,3	juil.	14,0	8,6
fév.	19,0	17,6	août.	13,6	11,0
mars	17,6	14,8	sept.	13,6	13,3
avril	16,2	12,0	oct.	13,3	11,3
mai	16,1	15,7	nov.	14,1	21,8
juin	14,9	8,7	déc.	14,9	23,8

TABLEAU 7 - Evolution annuelle du degré de contamination du zooplancton par Hg (en µg/g C)..

MOIS	valeur cumulée	valeur non cum.	MOIS	valeur cumulée	valeur non cum.
janv.	33,6	33,6	juil.	28,2	16,3
fév.	33,6	33,6	août.	26,7	15,8
mars	33,7	33,7	sept.	25,3	14,3
avril	33,7	33,7	oct.	24,6	18,6
mai	33,8	34,3	nov.	25,1	29,7
juin	30,2	12,3	déc.	25,8	33,7

TABLEAU 8 - Evolution annuelle du degré de contamination du zooplancton par Pb (en µg/g C)

MOIS	ZONE 2		ZONES 1		MOIS	ZONE 2		ZONES 1	
	valeur cumulée	valeur non cum.	valeur cumulée	valeur non cum.		valeur cumulée	valeur non cum.	valeur cumulée	valeur non cum.
janv.	235	235	235	235	juil.	224	196	228	222
fév.	230	224	230	224	août.	222	207	241	333
mars	224	214	224	214	sept.	221	214	259	410
avril	219	203	219	203	oct.	218	191	254	204
mai	226	254	226	254	nov.	221	248	253	247
juin	228	241	228	241	déc.	223	253	253	253

Conclusions

Tout en poursuivant les mêmes buts que ceux qui ont présidé à l'élaboration de l'importante partie du volume 9 consacrée à la contamination des autres produits de la mer, c'est-à-dire connaître d'une part les risques de nuisance et d'autre part prévoir l'évolution des niveaux de contamination, il va de soi qu'avec le matériel dont on dispose à l'heure actuelle concernant le zooplancton, les conclusions qui se dégagent sont limitées à une énumération de facteurs corrélatifs issus de cette première phase de l'étude analytique.

Le problème de la dispersion des teneurs a déjà été abondamment évoqué au cours des cinq sections précédentes. En ce qui concerne le zooplancton, il a été montré à plusieurs reprises que la distribution ou l'étalement des teneurs représente souvent une caractéristique d'une zone donnée (beaucoup plus que les moyennes observées) : pour le degré de contamination du zooplancton par le zinc par exemple, ce qui distingue la zone 2 des deux autres zones 1, c'est la variabilité des teneurs observées alors que les niveaux moyens sont du même ordre de grandeur. Pour le zooplancton, la variabilité est donc un paramètre intéressant à étudier et il nous informe non seulement sur les caractéristiques zonales mais aussi, souvent, sur les différences entre les transformations métaboliques des divers polluants, comme nous le verrons ci-dessous.

Quant à la valeur représentative des moyennes, force nous a été de l'affecter d'un intervalle de confiance souvent arbitraire, dont la largeur dépend entre autres paramètres de la contamination potentielle des échantillons analysés par de la matière exogène ; nous espérons, bien entendu, améliorer cette approche dans l'espoir de donner aux valeurs moyennes proposées un degré de confiance suffisant pour faire apparaître d'autres corrélations.

Pour l'étude du facteur temps, notre approche est évidemment sensiblement différente de celle qui préside à l'étude du compartiment "poissons". Le temps de séjour d'un polluant donné dans le compartiment zooplancton étant déterminé en majeure partie par la mortalité ou la consommation (période biologique et grazing) en plus des phénomènes d'excrétion et des mécanismes

d'ingestion, il est clair que les fluctuations annuelles et saisonnières sont plus marquées et que l'influence du milieu est également plus rapidement quantifiée.

L'examen attentif des diagrammes de la figure 7, page 112 (cas du cuivre, du cadmium, du mercure et du plomb) et du diagramme de la figure 2b, page 101 (cas du zinc), nous montre de façon nette que nous avons à faire à deux types d'évolution saisonnière très différents : le premier type correspond à un accroissement des teneurs par rapport à la teneur moyenne annuelle observée, pendant la ou les périodes qu'il est convenu d'appeler la haute saison ; le deuxième type correspond à une diminution des teneurs par rapport à la teneur moyenne, pendant la même période.

Au premier groupe appartiennent les diagrammes concernant le zinc et le cuivre, au deuxième groupe appartiennent les diagrammes concernant le mercure et le cadmium ; le plomb, pour sa part, semblant un parfait intermédiaire entre ces deux extrêmes. Tout se passe comme si - pour le zinc et le cuivre, les teneurs croissent en même temps que la biomasse du zooplancton et avec un certain décalage temporel, la biomasse de leur principale nourriture, le phytoplancton - alors que pour le cadmium et le mercure, il semble que l'enrichissement de la colonne d'eau en matériau détritique suite à l'explosion de la biomasse phytoplanctonique (le matériau détritique est un piège à polluants) provoque un effet déplétif sur les teneurs en polluant au niveau du zooplancton.

Ce piégeage des polluants par la matière détritique est tout à fait conforme aux observations de WOLLAST (1976, loc.cit.) qui indique que la matière en suspension est en quelque sorte "diluée" par les détritiques organiques riches en polluants à cause de leur pouvoir d'adsorption considérable et à cause aussi de leur contenu propre. Ce phénomène va en s'accroissant de la côte vers le large et est par ailleurs maximum en période de haute activité biologique.

Il est trop tôt pour épiloguer sur les mécanismes intimes de l'entrée des polluants dans ce maillon de la chaîne alimentaire, mais il est certain que de telles différences vont jouer un rôle important dans le choix des options en ce qui concerne les processus d'accumulation sélective par voie directe (voie alimentaire) ou par voie indirecte (contamination par

contact, si l'on peut s'exprimer ainsi).

Enfin, bien qu'il soit difficile d'accorder un sens précis à la notion de facteur de concentration, nous voudrions apporter ici quelques données supplémentaires à celles déjà fournies à ce sujet dans la section 2.4. de la première partie du présent volume (page 79).

Si l'on prend en considération d'une part, la concentration moyenne des cations dans tout le réseau (zones 1N, 1S et 2)*, les valeurs moyennes des teneurs en métaux dans le compartiment "poisson" ainsi que les valeurs moyennes des teneurs en métaux dans le compartiment "zooplancton" renseignées dans ce chapitre d'autre part, le tout exprimé dans les mêmes unités, on observe :

- pour le mercure, un facteur de concentration de $1,5 \cdot 10^3$ pour le poisson, de $1,55 \cdot 10^4$ pour le zooplancton, soit un facteur de transfert de 0,096 dans le sens zooplancton-poisson,
- pour le cadmium, un facteur de concentration de $5,0 \cdot 10^0$ pour le poisson, de $8,5 \cdot 10^2$ pour le zooplancton, soit un facteur de transfert de 0,006 dans le même sens,
- pour le cuivre, un facteur de concentration de $7,0 \cdot 10^1$ pour le poisson, de $2,6 \cdot 10^3$ pour le zooplancton, soit un facteur de transfert de 0,027 toujours dans le même sens,
- pour le plomb, un facteur de concentration de $3,0 \cdot 10^1$ pour le poisson, de $1,3 \cdot 10^3$ pour le zooplancton, soit un facteur de transfert de 0,023,
- pour le zinc, un facteur de concentration de $7,5 \cdot 10^2$ pour le poisson, de $1,4 \cdot 10^4$ pour le zooplancton, soit un facteur de transfert de 0,054.

Ceci souligne à suffisance l'importance non seulement de l'étude des mécanismes d'élimination, mais aussi de l'étude détaillée des mécanismes de contamination.

* et non pas les valeurs des concentrations en zone côtière seule.

Références

- DUYCKAERTS, G. et GILLAIN, G., (1974). Determination of Cu, Pb, Cd, Zn in sea water and plancton by anodic stripping voltametry. *Ringbom Memorial Volume*.
- ELSKENS, I., (1974). Some aspects of the dynamic behaviour of metallic and other pollutants in the water column and associated sectors, chapter X in *Math Modelsea, International Council for Exploration of the Sea*, CM. 1974-C:1, Copenhagen.
- ELSKENS, I., (1976). Inventaris der pollueerende stoffen. *Programme national de Recherche et Développement - Environnement, eau - Projet Mer, Rapport final*, volume 6, uitgevers J.C.J. NIHOUL et I. ELSKENS, in voorbereiding.
- JANSSEN, D., (1976). Dans TOPPING, G. Preliminary report on 1975 trace metal intercalibration exercise, *I.C.E.S. Working group on Pollution Baseline Study and Monitoring Studies in the Oslo Commission and ICNAF areas Report*, Copenhagen, may 1976.
- KAISER, S., (1957). Numerical Integration using Simpson's one-third rule, in *Numerical Analysis*, Mc Graw-Hill Book Co., Inc. 1957.
- NIHOUL, J.C.J. et POLK, Ph., (1976). Editeurs *Programme National de Recherche et Développement - Environnement, eau - Projet Mer, Rapport final*, volume 8 : "Trofische Ketens en Cyclus der Nutriënten"
- 1976.1 - § 2.4.- Het kompartiment zooplankton en de hierdoor veroorzaakte flux.
- 1976.2 - § 2.4.2.- De trofische niveau's in het zooplankton.
- 1976.3 - § 2.4.1.- De biomassa van het zooplankton.
- 1976.4 - § 2.1.1.- Geografische en hydrologische beschrijving.
- 1976.5 - cf. 1976.3 grafieken.

SHAN S. KUO, (1962). Interpolation (unequi-spaced data) in *Numerical Methods and Computers*, Addison Wesley, chap.X, p.214.

WOLLAST, R., (1976). dans *Programme National de Recherche et Développement - Environnement, eau - Projet Mer, Rapport final*, volume 4 : Sedimentologie, uitgevers J.C.J. NIHOUL en G. GULLENTOPS : chapitre III, WOLLAST, R. - Propriétés physico-chimiques des sédiments et des suspensions de la Mer du Nord.

Deuxième partie

Contamination de certaines espèces marines (Vertébrés et Invertébrés) en laboratoire : étude des effets physiologiques

par

A. Distèche

La physiologie concerne l'étude des fonctions qui caractérisent la vie. La plupart de ces fonctions sont prises en charge par des systèmes dotés de mécanismes autorégulateurs qui permettent à l'animal ou au végétal de résister à des perturbations du milieu extérieur. Les limites de stabilité déterminent, avec le mode de vie, les conditions dans lesquelles un être vivant peut subsister et, par conséquent, la niche écologique qu'il peut occuper. L'étude de l'action des polluants sur les fonctions vitales, tout en fournissant des explications dans l'optique des sciences fondamentales, peut dès lors déboucher sur des conclusions d'un caractère très général concernant l'écologie, la chaîne alimentaire, la stabilité du milieu marin dans son ensemble.

Les études décrites ici concernent les effets des métaux lourds et de quelques pesticides sur certains vertébrés et invertébrés marins y compris des organismes monocellulaires, les voies d'intoxication directe par l'eau ou indirecte (via la chaîne alimentaire), les effets synergiques ou antagonistes, les problèmes d'accumulation, la notion de dose létale et sublétale, les tests de toxicité, l'éco-toxicologie, l'évaluation des risques ou des dommages liés à la présence de substances toxiques dans l'écosystème marin, tant pour celui-ci que pour l'homme.

Chapitre 1

L'intoxication par le mercure de l'anguille (*Anguilla anguilla*) adaptée à l'eau de mer

Les anguilles utilisées pour ces expériences sont adaptées pendant quinze jours à de l'eau de mer naturelle provenant de l'Atlantique (réserve des Aquariums de l'Institut de Zoologie à Liège, 15°C, S 33.6 ‰, pH 7.8 (Hg) << 0.07 ppb). Les animaux sont gardés dans des sacs en polyéthylène contenant 10 litres d'eau de mer, aérée, renouvelée chaque jour, et à laquelle on ajoute une certaine quantité de HgCl₂ ou de CH₃HgCl. Les animaux témoins sont traités identiquement en l'absence de polluant. Les techniques du dosage du mercure sont décrites par BOUQUEGNEAU (Math Modelsea 1973 ; 1973a).

La fig.1 (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1974) représente sous la forme préconisée par SPRAGUE (1969), le pourcentage de mortalité en fonction de la durée d'intoxication. Une dose de 10 ppm de HgCl₂ ou de CH₃HgCl est létale, mais CH₃HgCl est plus toxique ; une dose de 0.1 ppm est sublétale mais les poissons exposés à cette concentration de mercure deviennent plus résistants quand ils sont ensuite mis en présence de 10 ppm de HgCl₂. Ces expériences très simples démontrent la réalité de l'intoxication directe, puisque les animaux ne sont pas nourris, et elles indiquent l'existence de mécanismes d'adaptation protecteurs aux doses sublétales. Ces observations montrent en outre que dès que des mécanismes d'adaptation entrent en jeu, la notion de LD₅₀ (dose nécessaire pour atteindre 50% de mortalité) en tant que test de toxicité n'a guère de signification.

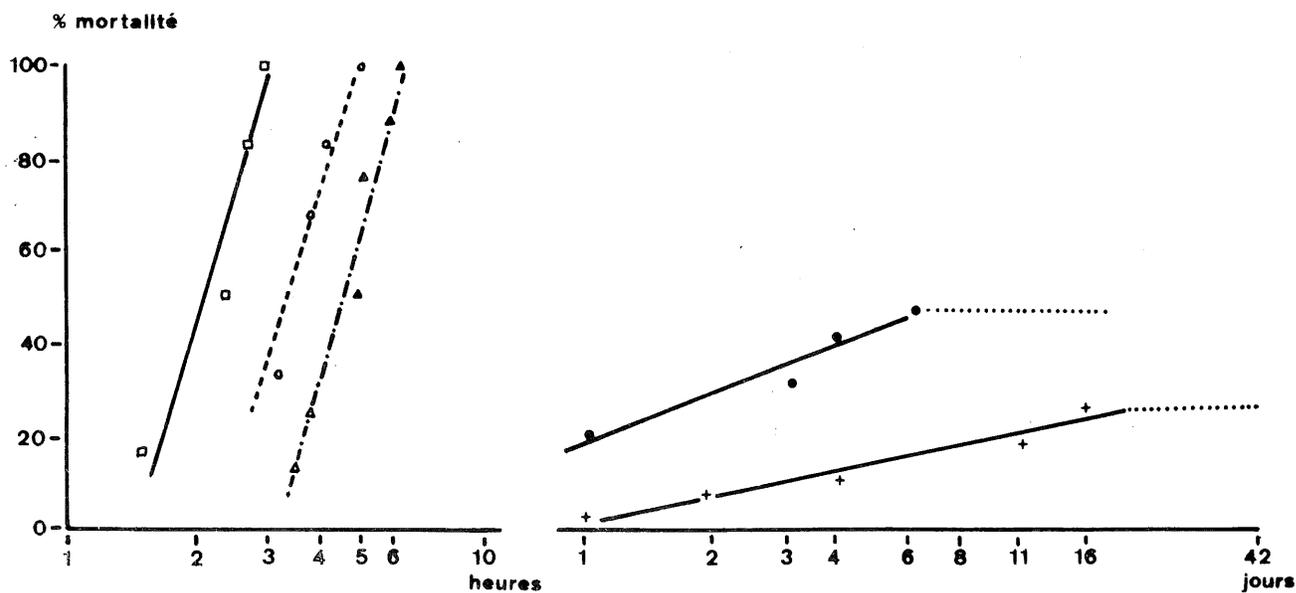


Fig.1 :Mortalité d'anguilles adaptées à de l'eau de mer naturelle et exposées à des concentrations constantes de HgCl₂ et de CH₃HgCl.

Concentration en Hg :

- 0.1 ppm CH₃HgCl
- + 0.1 ppm HgCl₂
- ◻ 10 ppm CH₃HgCl
- ◊ 10 ppm HgCl₂
- △ 10 ppm HgCl₂
- △ Anguilles d'abord intoxiquées en présence de 0.1 ppm de HgCl₂ pendant 8 jours.

1.1.- Site d'entrée des composés mercuriques et répartition du mercure dans les organes de l'anguille adaptée à l'eau de mer

Pour déterminer le site d'entrée du mercure par voie directe et sa répartition dans les organes de l'animal, le contenu en Hg de ceux-ci a été déterminé dans des conditions expérimentales qui diffèrent par la durée d'exposition et la teneur en Hg de l'eau.

Les organes étudiés peuvent être classés comme suit dans l'ordre des concentrations décroissantes en Hg accumulé durant un séjour de 30 heures dans une eau contenant 1 ppm de Hg²⁺ : branchie, rein, rate, cerveau, sang, peau, muscle, foie, plasma, tube digestif, vessie natatoire, vésicule

biliaire + bile.

Les fig.2 à 7 (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1973) sont des exemples sélectionnés de cette analyse compartimentale. L'ensemble des résultats montre que pour des intoxications de brève durée (5-30h), seules les branchies accumulent Hg^{2+} de façon importante, mais que la situation s'avère différente lors d'intoxications de longue durée (1-16j).

Le Hg^{2+} passant alors dans le sang, la distribution du Hg^{2+} dans les divers organes paraît être liée en première approximation :

- au nombre de sites fixant le mercure (groupe thiols, p.ex.), ce qui expliquerait qu'aux faibles doses sublétales (0.01 ppm), le cerveau soit l'organe le plus atteint,
- au débit sanguin de l'organe, ce qui explique que les branchies, le rein, le foie, la rate accumulent davantage que les muscles, l'intestin ou la vessie natatoire,
- l'excrétion, ce qui expliquerait que le foie finit par accumuler autant que le rein qui excrète le Hg^{2+} tout en étant soumis à une circulation sanguine intense.

Il ressort de ces expériences que la branchie est l'organe qui accumule le plus de Hg^{2+} dès que l'animal entre en contact avec l'eau contaminée.

Elle paraît dès lors être le site d'entrée le plus probable et a fait l'objet d'une étude détaillée.

1.2.- Accumulation du mercure dans les branchies de l'anguille adaptée à l'eau de mer

La fig.8 (d'après BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1973) montre l'évolution temporelle de l'accumulation en fonction des teneurs de l'eau de mer en $HgCl_2$. On voit que l'accumulation est relativement plus rapide aux basses concentrations : pour atteindre 8 ppm dans la branchie, il faut un séjour de

2 h	dans une eau à	10 ppm
27 h	"	" 1 ppm
2.5j	"	" 0.1 ppm
15 j	"	" 0.01 ppm

µg Hg / g de poids frais.

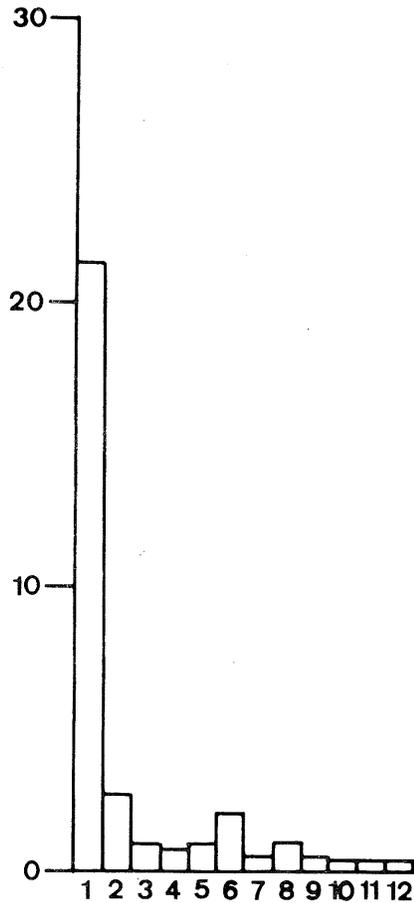


Fig.2.

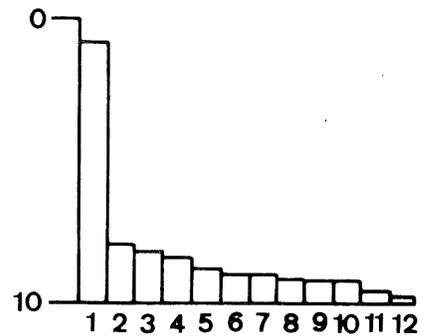


Fig.3.

Fig.2. : Accumulation du mercure dans divers organes d'anguilles ayant séjourné pendant 5 heures dans de l'eau de mer contenant 10 ppm de Hg (sous forme de $HgCl_2$).

Fig.3. : Accumulation du mercure dans divers organes d'anguilles ayant séjourné pendant 30 heures dans de l'eau de mer contenant 1 ppm de Hg (sous forme de $HgCl_2$).

1 : Branchies

5 : Sang

9 : Plasma

2 : Rein

6 : Peau

10 : Tube digestif

3 : Rate

7 : Muscles

11 : Vessie natatoire

4 : Cerveau

8 : Foie

12 : Vésicule biliaire +
bile

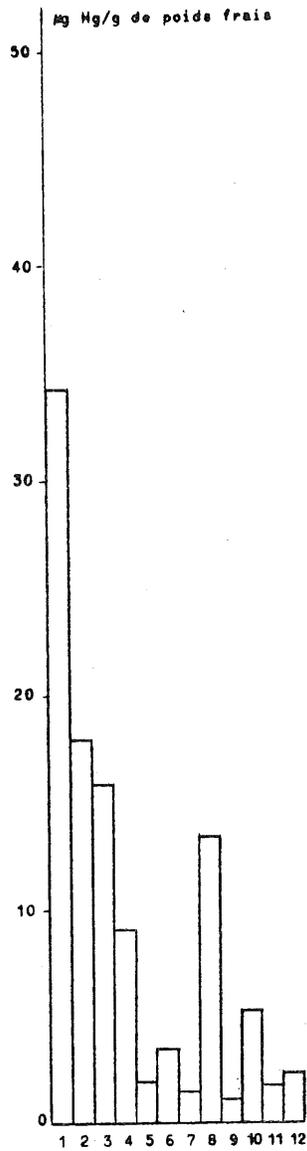


Fig.4.

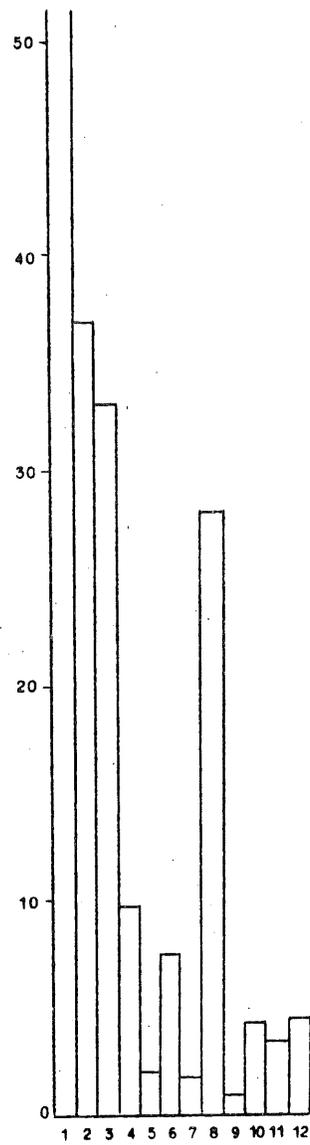


Fig.5.

Fig.4 et 5 : Accumulation du mercure dans divers organes d'anguilles ayant séjourné pendant 8 jours (fig.4) et 16 jours (fig.5) dans de l'eau de mer contenant 0,1 ppm de Hg (sous forme de $HgCl_2$).

- | | | |
|---------------|-------------|-------------------------------|
| 1 : Branchies | 5 : Sang | 9 : Plasma |
| 2 : Rein | 6 : Peau | 10 : Tube digestif |
| 3 : Rate | 7 : Muscles | 11 : Vessie natatoire |
| 4 : Cerveau | 8 : Foie | 12 : Vésicule biliaire + bile |

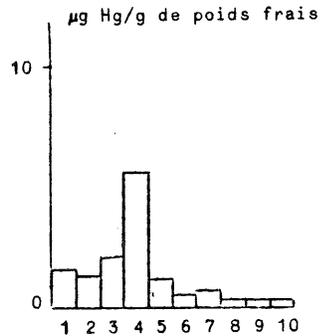


Fig.6.

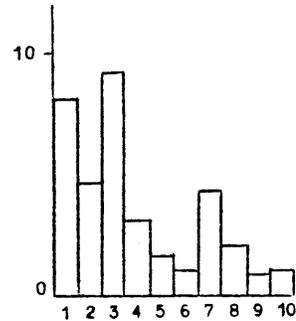


Fig.7.

Fig.6 et 7 : Accumulation du mercure dans divers organes d'anguilles ayant séjourné 8 jours (fig.6) et 16 jours (fig.7) dans de l'eau de mer contenant 0,01 ppm de Hg (sous forme de $HgCl_2$).

- | | |
|---------------|-------------------------------|
| 1 : Branchies | 7 : Foie |
| 2 : Rein | 8 : Tube digestif |
| 3 : Rate | 9 : Vessie natatoire |
| 4 : Cerveau | 10 : Vésicule biliaire + bile |
| 5 : Peau | |
| 6 : Muscles | |

Ceci démontre que, quelle que soit la concentration dans la gamme étudiée, la branchie peut accumuler le mercure.

La question qui se pose immédiatement concerne l'effet que le mercure peut avoir sur le fonctionnement de l'organe et il est naturel de songer au rôle que les branchies jouent dans l'osmorégulation des poissons marins et la respiration. Il est facile de montrer sur des branchies isolées (BOUQUEGNEAU, 1975) que la consommation d'oxygène n'est pas altérée en présence de 10 ppm de $HgCl_2$ ou de CH_3HgCl pendant 30 minutes, contrairement à ce qui se passe chez les poissons d'eau douce (LINDAHL & HELL, 1970). L'attention se tourne dès lors vers l'osmorégulation.

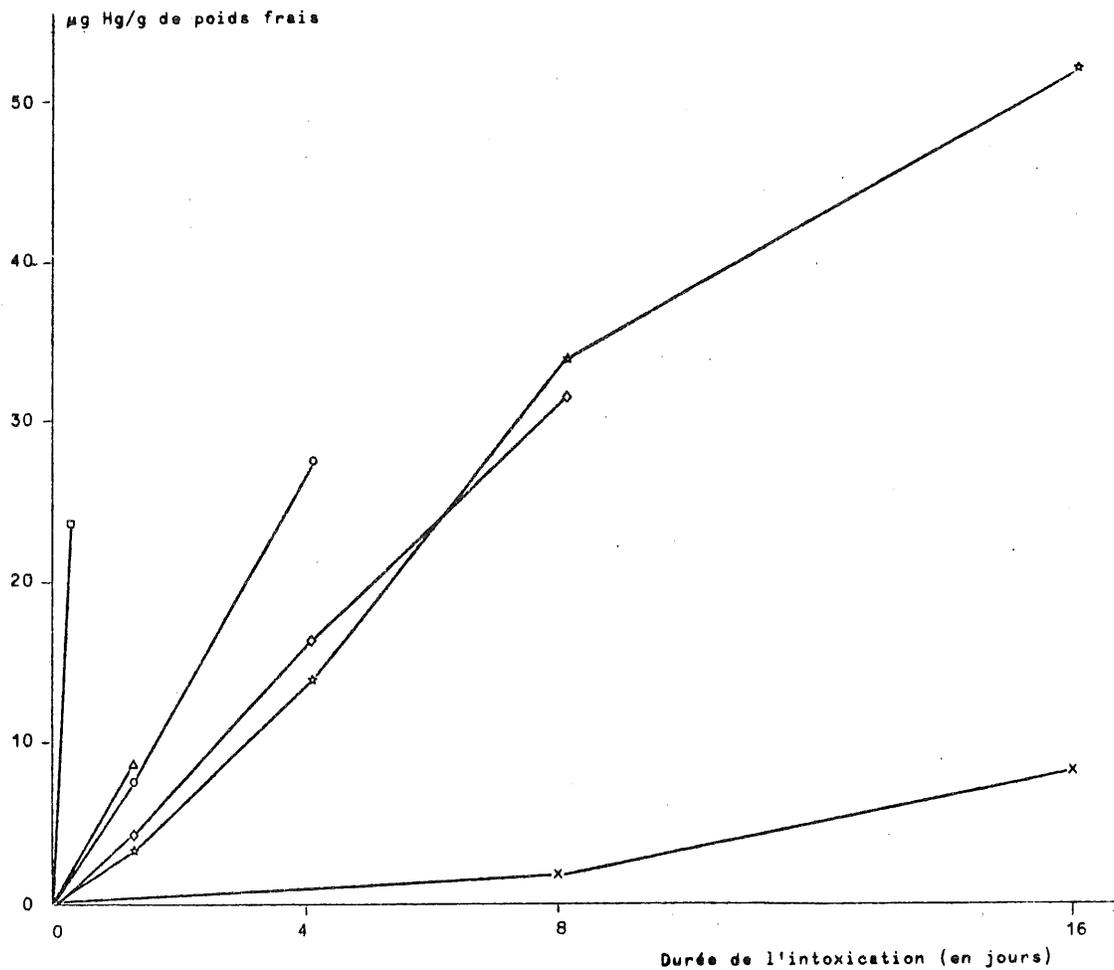


Fig.8. : Accumulation du mercure dans la branchie en fonction de la concentration en mercure (sous forme de $HgCl_2$) dans l'eau de mer et du temps d'intoxication.

- 10 ppm de Hg dans l'eau
- △ 1 ppm de Hg dans l'eau
- 0,5 ppm de Hg dans l'eau

- ◇ 0,2 ppm de Hg dans l'eau
- ☆ 0,1 ppm de Hg dans l'eau
- × 0,01 ppm de Hg dans l'eau

1.3.- Effet du mercure sur l'osmorégulation de l'anguille adaptée à l'eau de mer

Les poissons marins perdent de l'eau puisqu'ils vivent dans un milieu hypertonique par rapport au milieu interne. La perte est compensée au niveau des intestins, mais la régulation se fait au niveau des branchies qui rejettent les ions monovalents et des reins qui expulsent les ions divalents. Les anguilles qui peuvent passer de l'eau de mer en eau douce ont un mécanisme d'osmorégulation très efficace et se prêtent donc bien à l'étude de ce phénomène.

1.3.1.- Effet du mercure sur la balance ionique du plasma.

La fig.9 (BOUQUEGNEAU, 1973b) montre que la concentration en Na^+ augmente fortement après intoxication par une dose élevée en Hg (10 ppm). Les anguilles meurent après 6h. Aux plus faibles concentrations, on constate qu'il y a une adaptation et que l'osmorégulation se rétablit après une perturbation passagère.

On peut donc distinguer l'effet sublétal de l'effet létal et les résultats obtenus dans de l'eau contenant 1 ppm de Hg^{2+} sont très significatifs. Le point marqué d'une croix correspond à une anguille qui est morte à l'instant où l'expérimentateur s'apprêtait à effectuer la ponction cardiaque. On peut considérer que cet animal, plus sensible que les autres, avait atteint le seuil critique où l'effet du mercure sur les branchies est létal. D'autres spécimens du même lot se sont adaptés.

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que, lorsque l'anguille atteint en quelques heures après intoxication aiguë une teneur de 10 ppm dans les branchies, l'effet sur l'osmorégulation soit irréversible et létal. Par contre, cette concentration seuil est atteinte en un temps relativement long, lorsque la teneur de l'eau est inférieure à 1 ppm ; l'anguille s'adapte : la régulation du taux de Na^+ se rétablit tandis que les branchies continuent à accumuler des quantités importantes de mercure, qui passe ensuite dans les autres organes.

Les répercussions de l'intoxication par Hg^{2+} sur les concentrations en ions Cl^- sont identiques à l'effet observé pour le Na^+ mais la teneur en K^+ du plasma n'est pas perturbée (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1973).

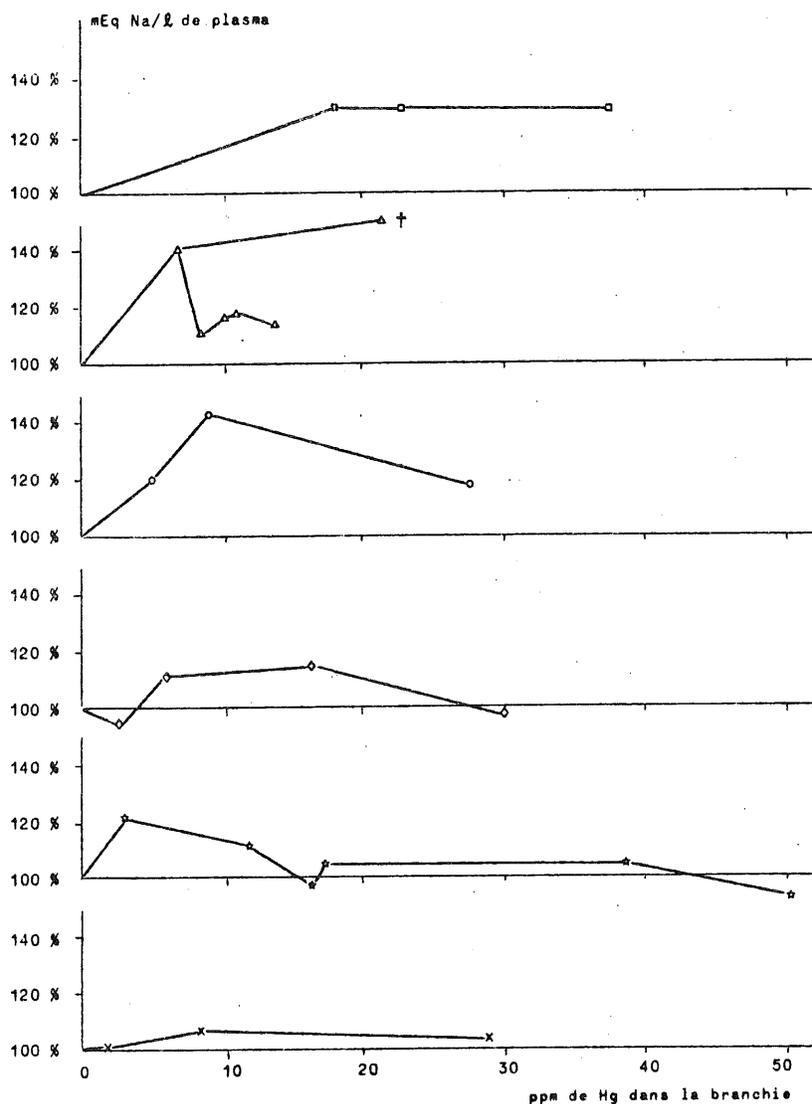


Fig.9. : Relation entre la concentration en Hg dans les branchies et la concentration en Na du plasma (100 % = valeur de la concentration en Na dans le plasma chez les anguilles témoins).

Concentration en Hg dans l'eau :

□ 10 ppm
 △ 1 ppm

○ 0,5 ppm
 ◇ 0,2 ppm

☆ 0,1 ppm
 × 0,01 ppm

La mort paraît bien due au déséquilibre osmotique et non pas à un effet secondaire sur la respiration (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1974).

1.3.2.- Effet du mercure sur la balance ionique dans la branchie isolée

Les fig.10 et 11 (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1973) montrent que les résultats concernant la répartition des ions dans la branchie sont en accord avec ce qui a été observé dans le plasma. L'équilibre ionique est perturbé par Hg^{2+} et il est ici également possible de distinguer l'effet létal de l'effet sublétal.

Ces observations confirment que l'intoxication de l'anguille par les sels de mercure se traduit essentiellement par une perturbation du fonctionnement des branchies. Or, l'on sait que la balance ionique au niveau des branchies dépend d'une Na^+K^+ ATPase dont l'activité pourrait être altérée par le mercure.

BOUQUEGNEAU (1975) a effectivement pu démontrer sur des branchies isolées que l'inhibition de cet enzyme par Hg^{2+} est en étroite corrélation avec la rupture de la balance ionique observée *in vivo*.

L'effet inhibiteur marqué de l'ion Hg^{2+} sur le transport actif de certains ions se retrouve pour CH_3HgCl mais cette substance semble de plus avoir un effet drastique sur la perméabilité passive des membranes cellulaires épithéliales de la branchie, accompagné d'une perte d'eau importante et de nécrose aux doses suffisamment élevées (BOUQUEGNEAU, 1975).

1.4.- Effet du Hg, d'autres métaux lourds et de pesticides sur la fibre cardiaque et l'oreillette isolées de l'anguille adaptée à l'eau de mer

L'effet du Hg sur la perméabilité cellulaire au niveau des branchies est tellement manifeste qu'il était important de vérifier l'action de ce métal sur les transports ioniques d'un autre tissu. La fibre cardiaque isolée se prête aisément à des expériences d'électro-physiologie permettant d'évaluer les courants ioniques entrant et sortant, et l'amplitude des contractions de l'oreillette isolée peut servir de test quant à l'intégrité des fonctions physiologiques de ce tissu. MARCQ (Math Modelsea 1973 & 1974) a soumis ces préparations à l'action de métaux lourds et de certains pesticides (DDE, DDD,

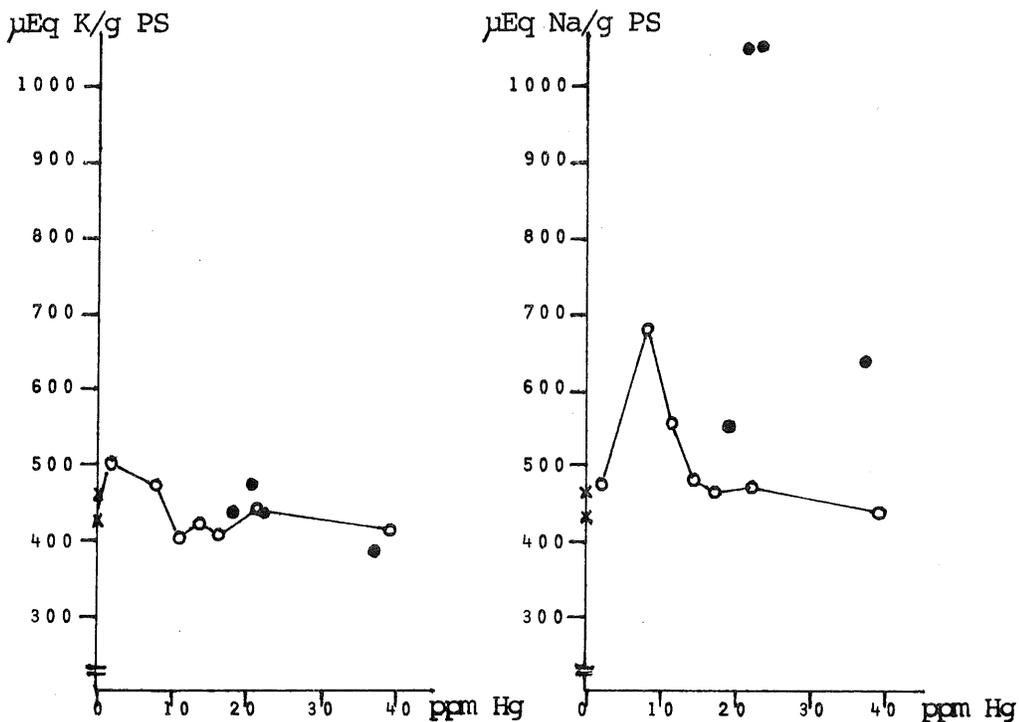
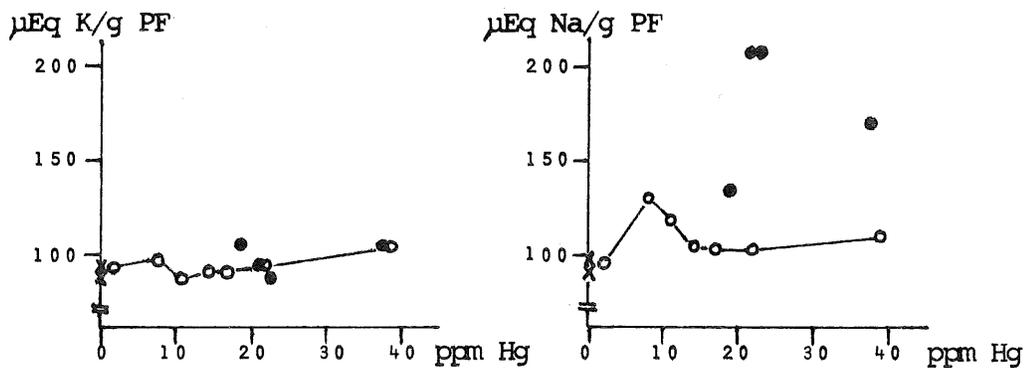


Fig.10 : Relation entre la concentration en Hg et en K de la branchie

Fig.11 : Relation entre la concentration en Hg et en Na de la branchie

PF = poids frais ; PS = poids sec ; x = témoins ; o = effet sublétal ;
• = effet létal.

heptachlorepoxyde, dieldrin, endrin, heptachlore, lindane, polychlorobiphenol (PCB), pyrethrin I et II). Une échelle de toxicité a pu être établie pour les métaux lourds : Hg > Cd > Pb > Cu > Zn > Mn > Ni. Les fibres isolées et l'oreillette se sont toutefois révélées d'une extraordinaire résistance tant pour les métaux lourds que les pesticides organiques. La perméabilité de ces cellules ne paraît pas affectée comme l'est celle de la branchie et ces préparations ne constituent pas, ainsi qu'on l'espérait, un détecteur perfectionné en vue d'estimer les effets perturbateurs de substances polluantes sur une propriété fondamentale de l'activité cellulaire. L'étude a été de ce fait abandonnée. Elle a toutefois montré combien il est dangereux de généraliser les interprétations résultant d'observations sur un tissu particulier à d'autres. Il est aussi intéressant de noter que MARCQ a pu démontrer dans le cas du Hg que les protéines du plasma protègent les préparations isolées de même que la cystéine, en fixant notamment une partie du Hg placé dans le fluide physiologique baignant la préparation.

Si la cause de l'effet létal du mercure sur l'anguille adaptée à l'eau de mer semble bien établie et résulte de la perturbation de la fonction osmorégulatrice de la branchie, il reste à expliquer pourquoi il est possible qu'à des concentrations de Hg^{2+} identiques dans les branchies (fig.9), on puisse observer soit un effet létal ou sublétal, ou pas d'effet du tout, selon la teneur de l'eau de mer. En d'autres termes, comment une anguille peut-elle accumuler des quantités importantes de mercure dans les branchies sans que l'équilibre osmotique soit perturbé, lorsqu'elle est exposée à des doses relativement faibles pendant des temps relativement longs .

1.5.- Mécanisme de la résistance de l'anguille adaptée à l'eau de mer à l'empoisonnement par le Hg^{2+} aux doses sublétales

Nous venons de démontrer que des anguilles intoxiquées à des doses sublétales accumulent du mercure dans les branchies à des concentrations qui seraient létales si le polluant avait été administré rapidement à forte dose. D'autre part, la fig.1 montre qu'une intoxication préalable à dose sublétale augmente la résistance aux doses létales.

Le mécanisme qui entre en jeu pour stabiliser en quelque sorte le

système que constitue le poison vis-à-vis de la perturbation que représente l'intoxication par le mercure, a été identifié (BOUQUEGNEAU, GERDAY & DISTECHE, 1975 ; Math Modelsea 1975). L'intoxication provoque la synthèse accrue dans les organes de l'animal d'une protéine appartenant au groupe des métallothionéines. Celles-ci contiennent un nombre important de groupes -SH (table I) et ont un poids moléculaire d'environ 10000 daltons.

La chromatographie sur colonne de Sephadex d'extraits d'organes d'anguilles intoxiquées de façon chronique (0.4 ppm Hg^{2+} pendant 14 jours) indiquent que le mercure est réparti dans les différents tissus entre les protéines de haut poids moléculaire (fractions 30-60, fig.12a et b) et celles de faible poids moléculaire (fractions 60-90) et que la concentration en Hg (sauf dans le muscle) est beaucoup plus forte dans ces dernières.

Lorsqu'on compare des profils d'élution d'extraits d'organes d'anguilles intoxiquées de façon aiguë (5h, 10 ppm) à celui correspondant à des extraits de poissons intoxiqués de façon chronique, donc à dose sub-létale (8j, 0.4 ppm), on voit qu'aux fortes doses (fig.13), le Hg se trouve sur les protéines de haut poids moléculaire alors qu'il est lié aux métallothionéines aux faibles doses.

La conclusion qui paraît s'imposer est que la synthèse de métallothionéines, qui normalement interviennent dans la régulation de la teneur cellulaire en métaux essentiels tels le Cu et le Zn, est accrue en présence d'un métal qui, comme le mercure, a une forte affinité pour les groupes -SH. Les métallothionéines deviendraient ainsi un piège sur lequel se fixe préférentiellement le mercure, empêchant celui-ci de bloquer les sites enzymatiques de l'ATPase dont l'activité est essentielle pour maintenir la balance osmotique du poisson (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1974).

Les métallothionéines mises en évidence dans le foie, les branchies, les reins et les muscles, font défaut dans le plasma et les érythrocytes où Hg^{2+} se trouve entièrement fixé à des protéines dont le poids moléculaire dépasse 50000 daltons (BOUQUEGNEAU, 1975).

Dans la bile, le Hg^{2+} est partagé entre les protéines de haut et de très faible poids moléculaires, mais on n'en trouve pas au niveau des métallothionéines (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1975). Ces dernières, que l'on

Tableau 1

Composition des métallothionéines du foie d'anguille

Acides aminés	Nombre de résidus/molécule	
	calculé	estimé
Lys	9.60	10
His	1.10	1
Arg	1.70	2
Asp	8.08	8
Thr	6.50	7
Ser	7.60	8
Glu	10.20	10
Pro	10.20	10
Gly	11.10	11
Ala	11.20	11
+Cys (1/2)	8.60	9
Val	4.80	5
‡Met	0.83	1
Ile	3.10	3
Leu	4.60	5
Tyr	0.00	0
Phe	1.06	1
Trp	-	-
Total	100.30	102.0

+ déterminé sous forme d'acide cystéique

‡ déterminé sous forme de méthionine sulfone

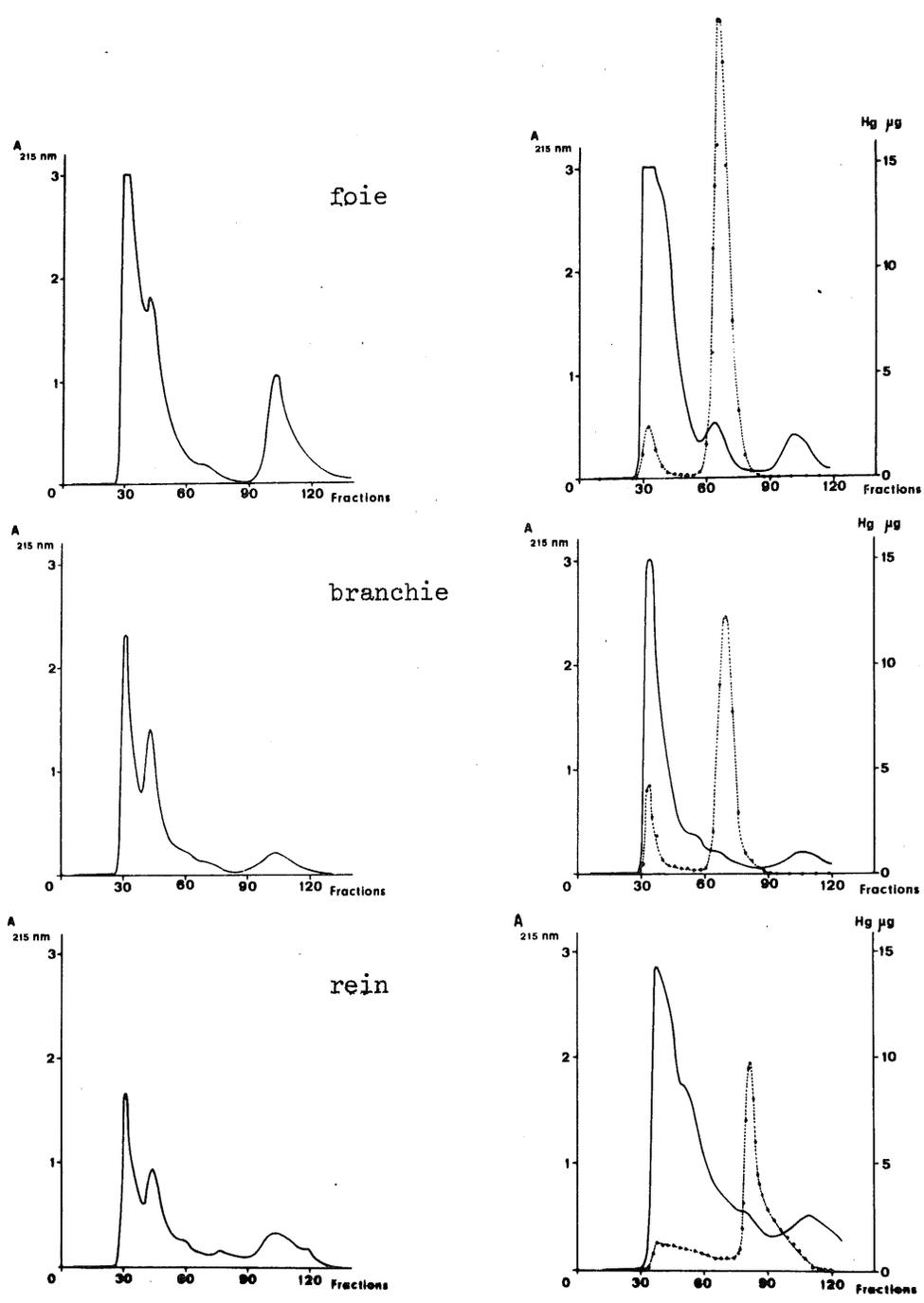


Fig.12a : Profils d'élution sur colonnes de Séphadex G 75 (5 x 50 cm) d'extraits de tissus d'anguilles. A gauche, poisson témoin ; à droite, poisson intoxiqué. La concentration en Hg est exprimée en μ g/9 ml de fractions (ligne pointillée).

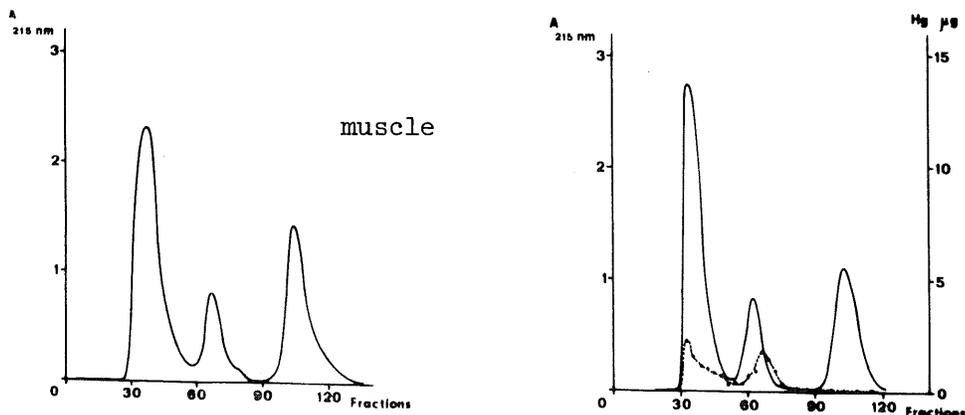


Fig.12b: Profils d'élution sur colonnes de Séphadex G 75 (5 x 50 cm) d'extraits de tissus d'anguilles. A gauche, poisson témoin ; à droite, poisson intoxiqué. La concentration en Hg est exprimée en µg/9 ml de fractions (ligne pointillée).

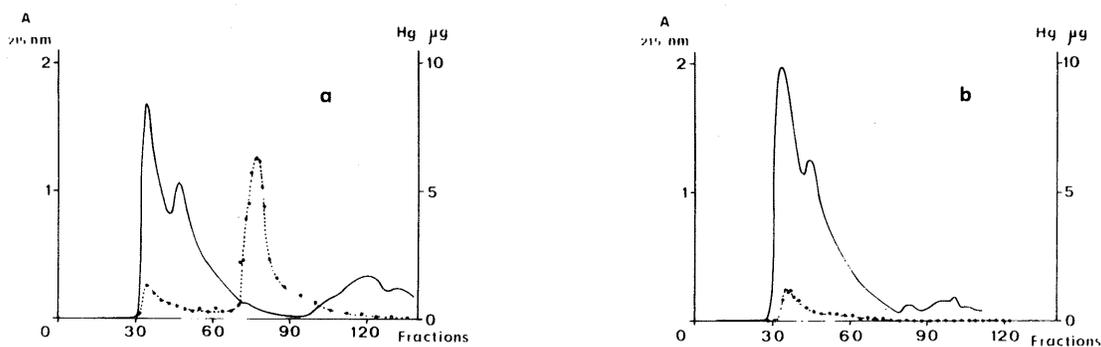


Fig.13 : Profils d'élution sur colonnes de Séphadex G 75 (5 x 50 cm) d'extraits préparés à partir de tissu branchial d'anguille intoxiquée chroniquement (a) et de façon aiguë (b). Les concentrations en Hg sont exprimées en µg/9 ml de fraction.

trouve principalement dans les organes qui accumulent le plus, ne semblent dès lors pas avoir un rôle dans l'élimination du mercure. Elles pourraient en fait s'avérer être en partie responsable des longues demi-vies d'élimination du Hg dans les organes qui les contiennent.

On pourrait mettre en doute le rôle protecteur des métallothionéines à des concentrations en Hg^{2+} plus proches de celles observées dans l'eau de mer. BOUQUEGNEAU (1975) a montré que leur existence (fig.14,15) à des concentrations de HgCl_2 de 10 et de 1 ppb ne peut être mise en doute.

Si le polluant est du CH_3HgCl (0.2 ppm de Hg, fig.16), on voit également apparaître des métallothionéines, mais le pic de Hg le plus important est situé au niveau des protéines de haut poids moléculaire. Ceci confirme que le CH_3HgCl semble avoir une affinité moins grande pour les groupes -SH que le mercure sous forme inorganique.

Dans le cas du foie, la quantité de polluant fixée aux métallothionéines représente 90% de la quantité de mercure total présent dans le cytosol lorsque l'anguille a été intoxiquée pendant 15 jours dans de l'eau de mer contenant 0.4 ppm de Hg (HgCl_2), alors qu'elle n'en représente que 25% lorsque l'anguille a été intoxiquée pendant 24 jours dans de l'eau contenant 0.2 ppm de Hg sous forme de CH_3HgCl . Il semble dès lors que le Hg retrouvé sur les métallothionéines dans le cas d'intoxication provoquée par le méthylmercure, représente le Hg^{2+} résultant du métabolisme du dérivé organique (BOUQUEGNEAU, 1975).

Ces résultats indiquent qu'il est normal de s'attendre à une plus haute toxicité des dérivés méthylés du Hg, moins susceptibles d'être piégés par les métallothionéines et d'autre part liposolubles. Leur site d'entrée pourrait se trouver au niveau de toutes les barrières externes de l'animal (branchie, tube digestif, peau).

L'intoxication par voie directe de l'anguille adaptée à l'eau de mer par le mercure étant mise en évidence, le site d'entrée principal (la branchie) ayant été déterminé de même que la fonction physiologique perturbée (l'osmorégulation), l'existence d'un mécanisme protecteur (la synthèse de métallothionéines) expliquant comment de fortes accumulations sont possibles à des doses sublétales, il reste à déterminer la cinétique de l'entrée du polluant et la vitesse avec laquelle il est éliminé.

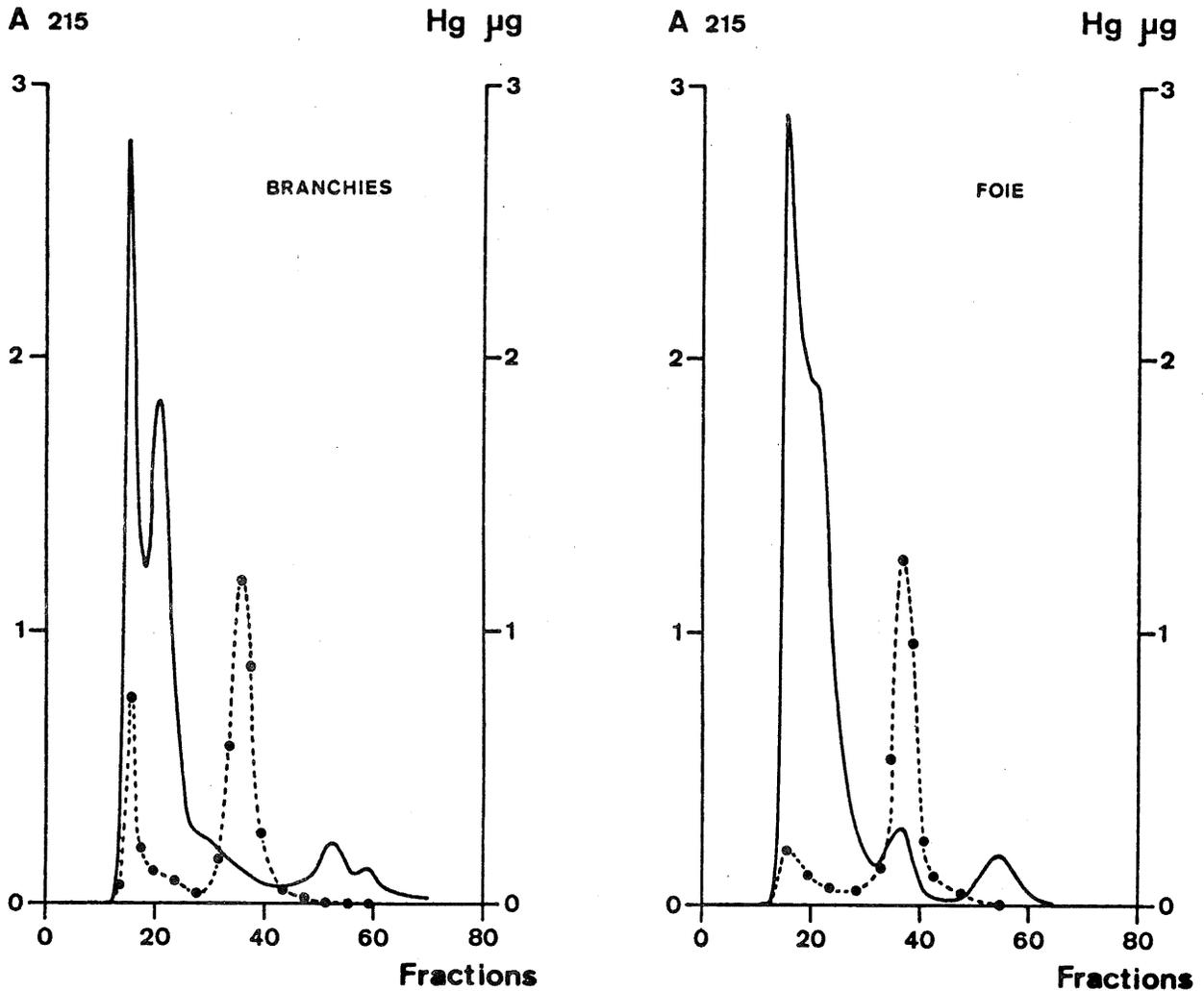


Fig.14 : Profils d'élution après passage sur une colonne de Séphadex G 75 (70 x 3 cm : volume des fractions : 10 ml) d'extraits de branchies et de foie d'anguilles ayant séjourné pendant 20 jours dans de l'eau de mer contenant 10 ppb de mercure sous forme de $HgCl_2$. La concentration en Hg est exprimée en $\mu g Hg/20 ml$. D'après BOUQUEGNEAU (1975).

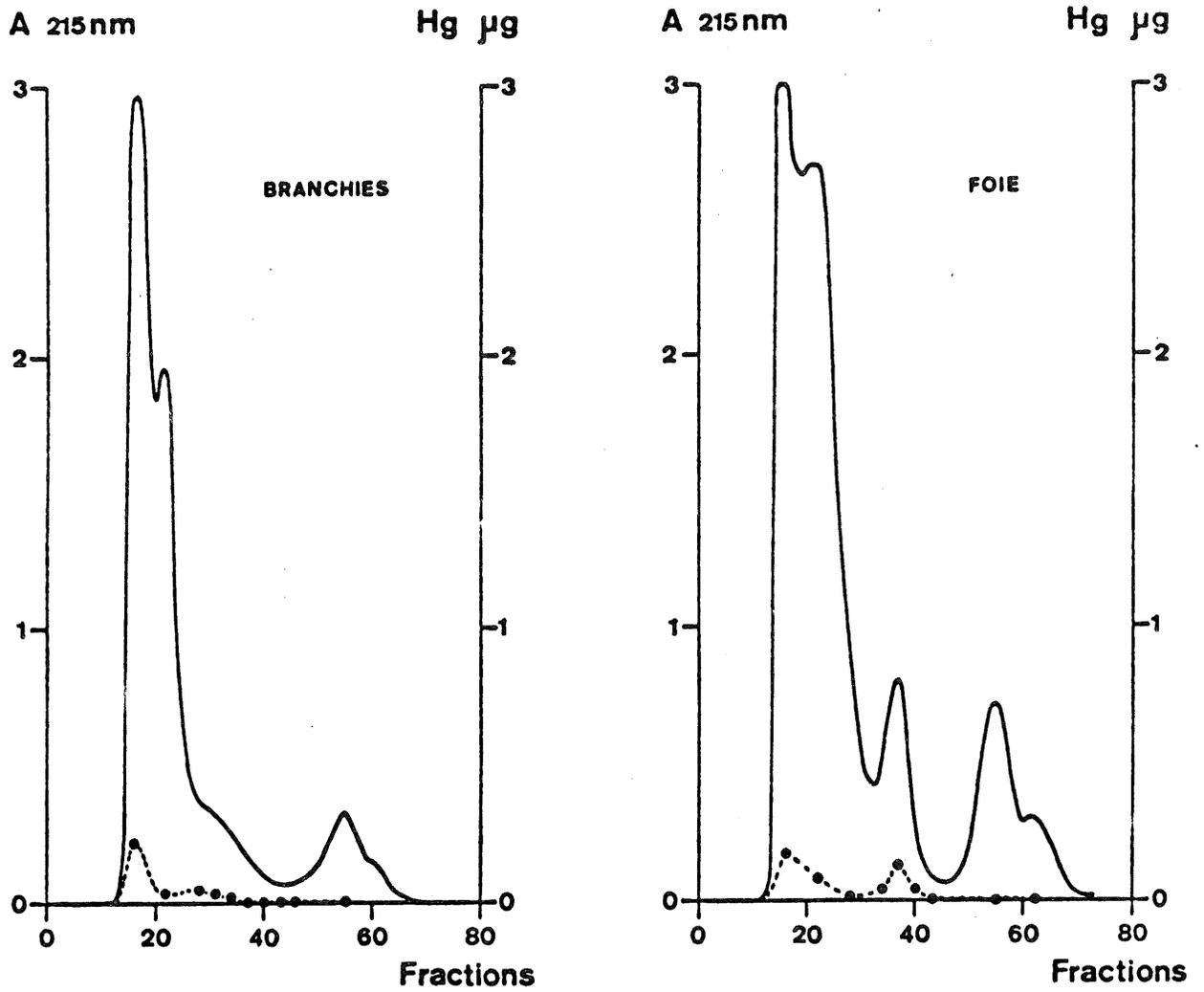


Fig.15 : Profils d'élution après passage sur une colonne de Séphadex G 75 (70 x 3 cm ; volume des fractions : 10 ml) d'extraits de branchies et de foie d'anguilles ayant séjourné pendant 20 jours dans de l'eau de mer contenant 1 ppb de mercure sous forme de $HgCl_2$. La concentration en Hg est exprimée en μg Hg/30 ml. D'après BOUQUEGNEAU (1975).

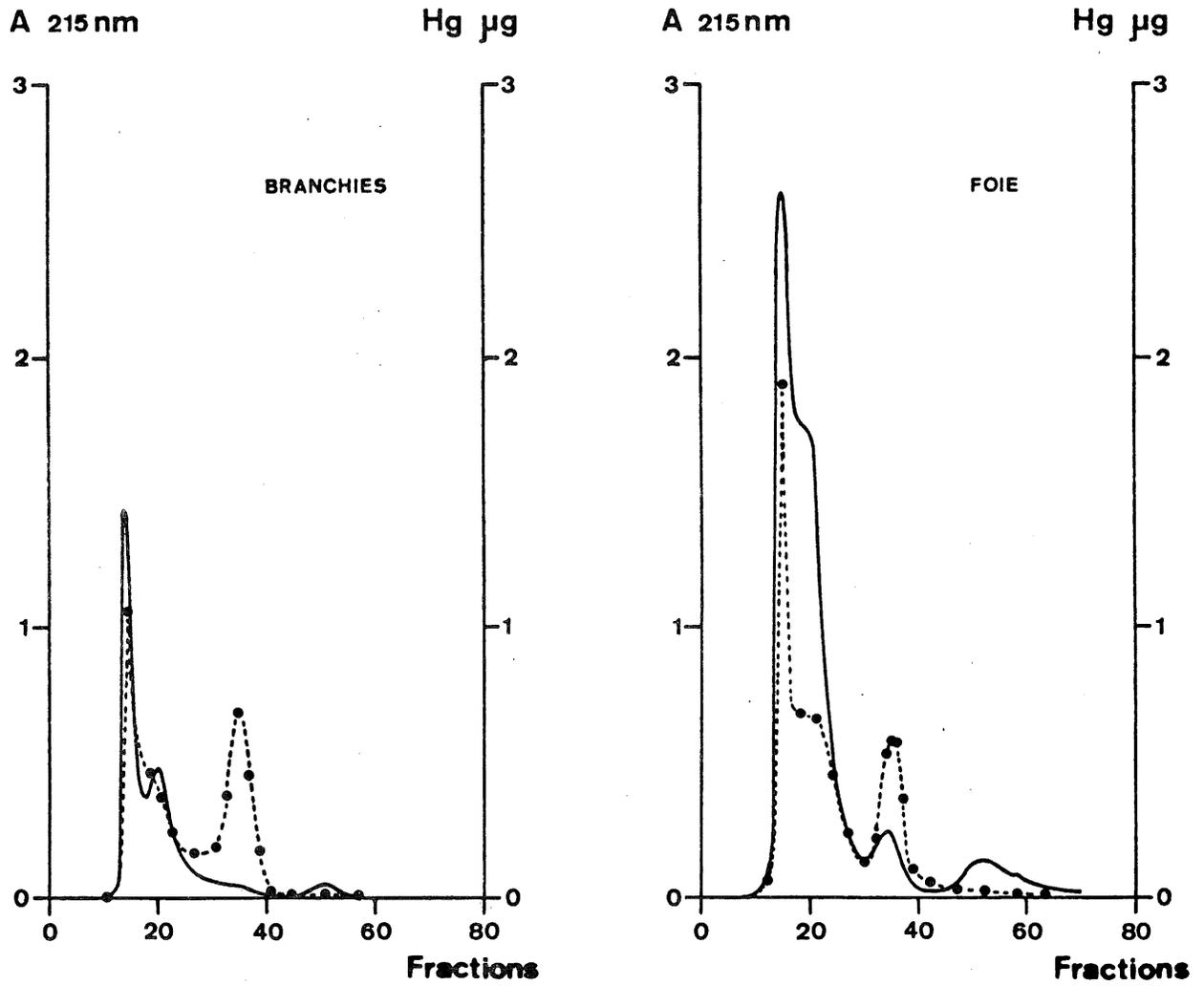


Fig.16 : Profils d'élution après passage sur une colonne de Séphadex G 75 (70 x 3 cm ; volume des fractions : 10 ml) d'extraits de branchies et de foie d'anguilles ayant séjourné pendant 24 jours dans de l'eau de mer contenant 0.2 ppm de Hg sous forme de CH_3HgCl . La concentration en Hg est exprimée en $\mu\text{g Hg}/10 \text{ ml}$. D'après BOUQUEGNEAU (1975).

1.6.- Cinétique de l'accumulation et de l'élimination du mercure chez l'anguille adaptée à l'eau de mer

La cinétique de l'accumulation et de l'élimination du mercure a été mesurée à différentes concentrations en HgCl_2 et CH_3HgCl (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1974). On a choisi ici les expériences réalisées à la dose sub létale de 0.1 ppm à titre d'exemple.

Les facteurs de concentration ($\text{FC} = \text{ppm Hg}_{\text{tissulaire}} / \text{ppm Hg}_{\text{eau}}$) pour les divers organes, pour une durée d'intoxication de 8 jours, sont repris dans la liste ci-dessous dans l'ordre d'importance croissante :

<u>HgCl_2</u>	<u>CH_3HgCl</u>
Muscles (FC = 24)	Bile (FC = 70)
Bile (FC = 30)	Vessie natatoire (FC = 80)
Vessie natatoire (FC = 30)	Muscles (FC = 84)
Tractus digestif (FC = 34)	Tractus digestif (FC = 104)
Peau (FC = 67)	Peau (FC = 169)
Foie (FC = 163)	Rein (FC = 271)
Rein (FC = 189)	Foie (FC = 313)
Rate (FC = 270)	Rate (FC = 600)
Branchies (FC = 404)	Branchies (FC = 600)

L'accumulation est la plus rapide dans les branchies pendant les premiers jours, mais après 12 jours, les concentrations atteintes sont plus élevées dans la rate et le rein dans le cas de HgCl_2 .

Les fig.17 à 21 représentent les courbes obtenues respectivement pour les muscles, les branchies, le rein, le foie et le cerveau, décrivant le phénomène d'accumulation et ensuite la perte lorsque l'animal est remis dans de l'eau non contaminée. Le CH_3HgCl entre plus rapidement que le HgCl_2 .

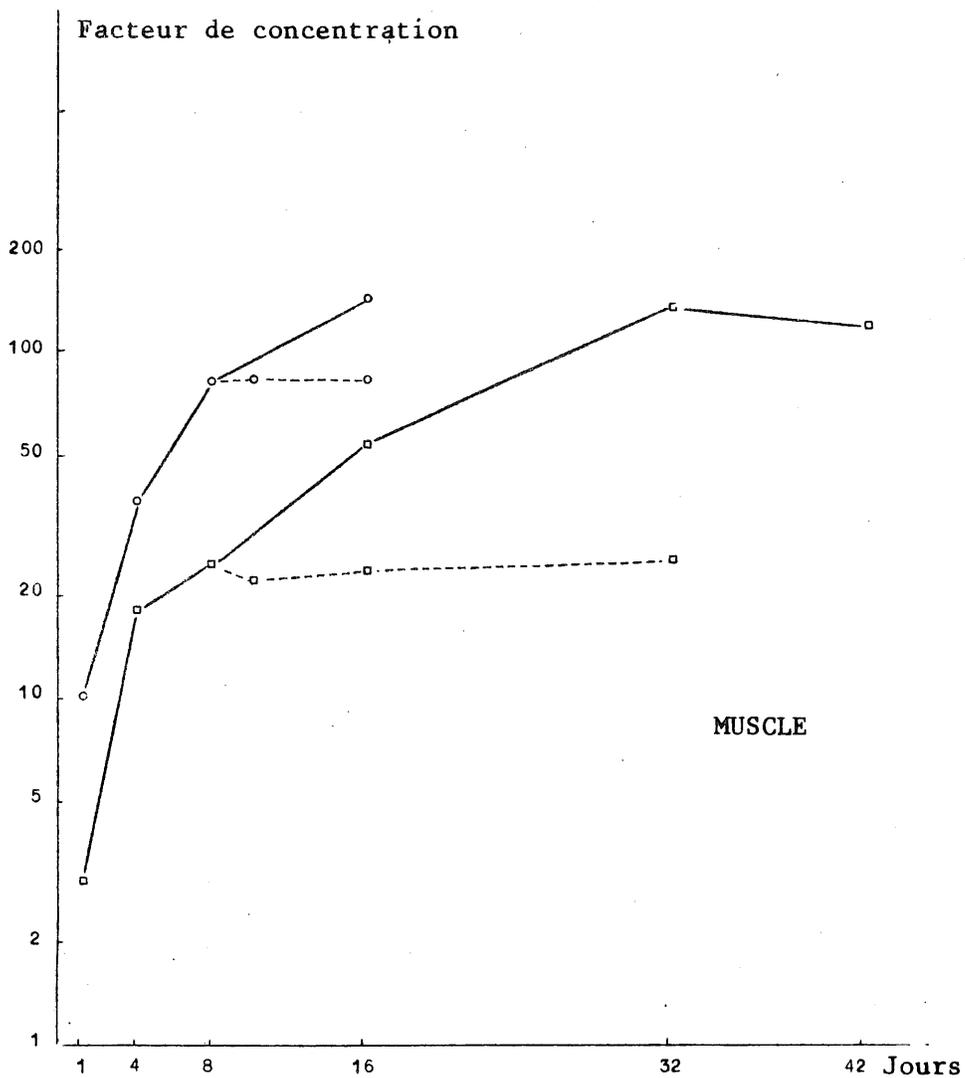


Fig.17 : Facteur de concentration en fonction du temps $\frac{\text{ppm Hg tissu}}{\text{ppm Hg eau}}$ dans les muscles d'anguille ; les animaux sont exposés (courbe en trait plein) à des teneurs de 0.1 ppm HgCl₂ (■) et de 0.1 ppm CH₃HgCl (●) en eau de mer naturelle ; les courbes en pointillés montrent l'élimination du Hg quand les animaux intoxiqués pendant 8 jours sont réunis dans de l'eau de mer non contaminée.

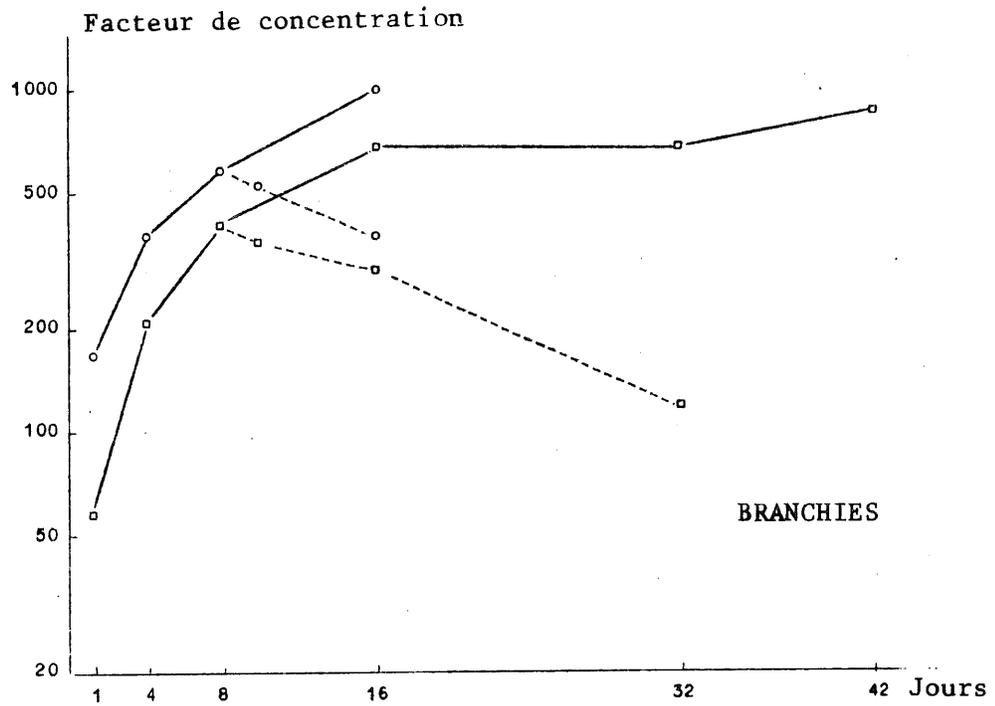


Fig.18 : Facteur de concentration pour le mercure dans les branchies d'anguille (voir légende de la fig.17).

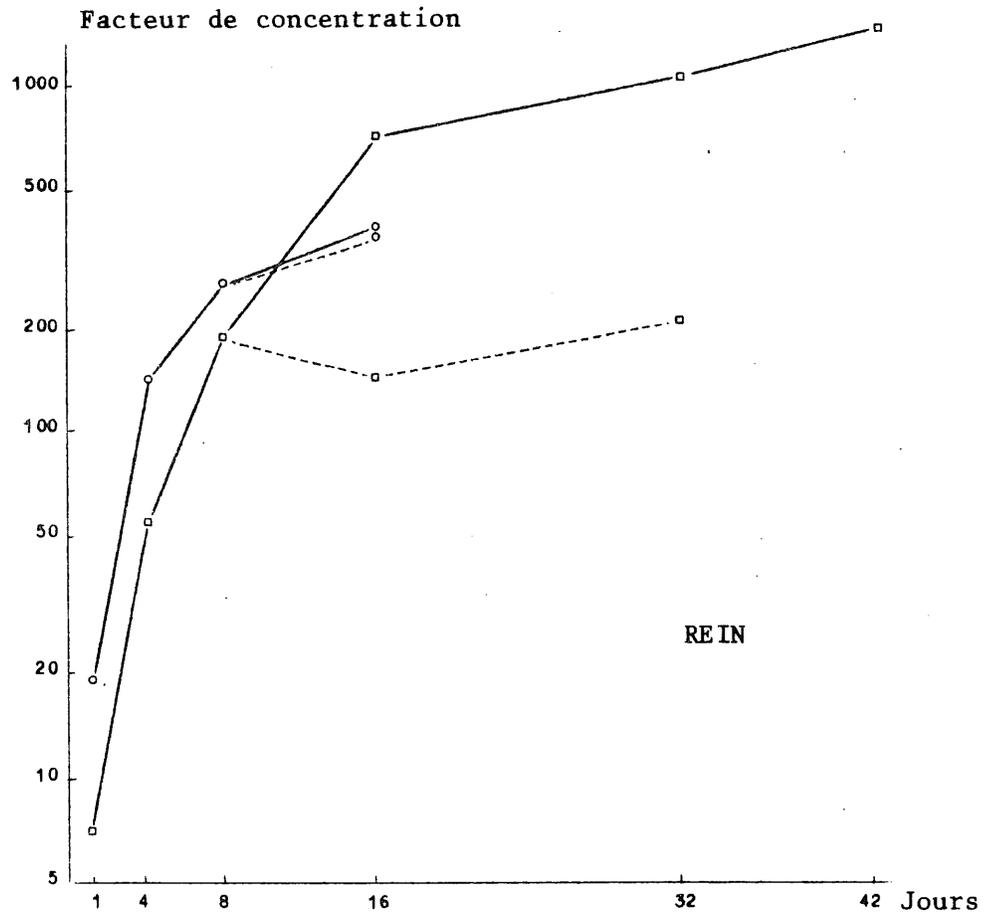


Fig.19 : Facteur de concentration pour le mercure dans le rein d'anguille (voir légende de la fig.17).

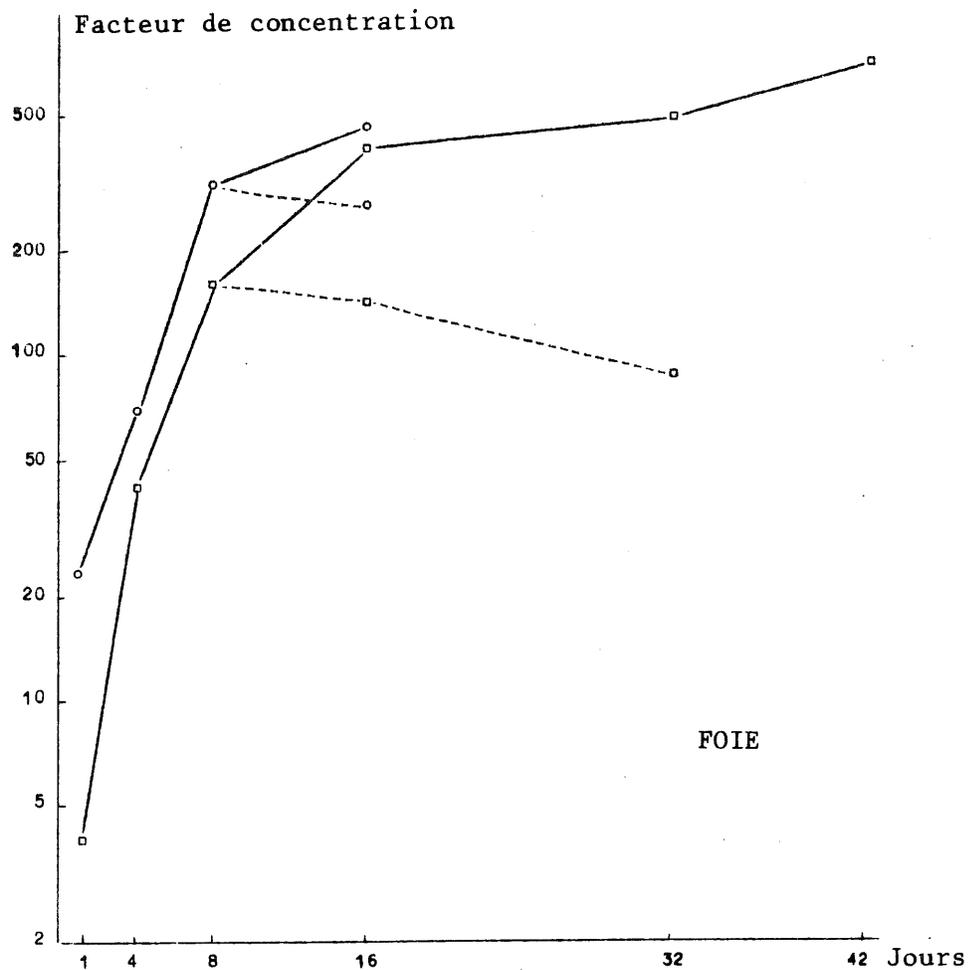


Fig.20 : Facteur de concentration pour le mercure dans le foie d'anguille (voir légende de la fig.17).

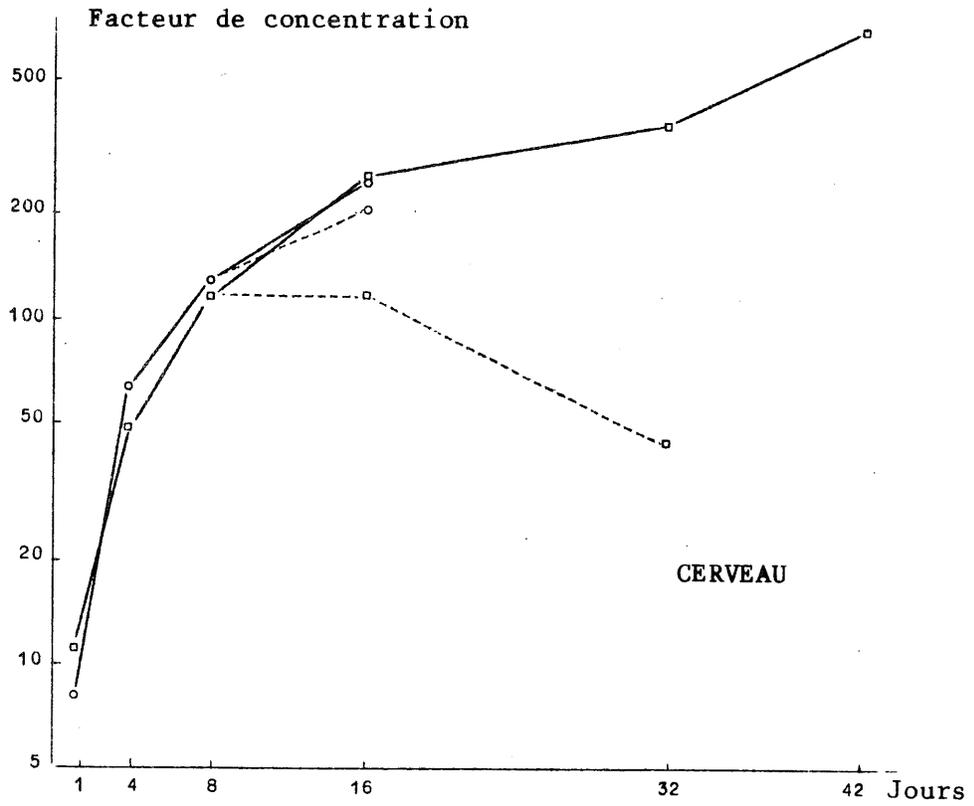


Fig.21 : Facteur de concentration pour le mercure dans le cerveau d'anguille (voir légende de la fig.17).

Dans le sang, après 8 jours d'intoxication en présence de 0.1 ppm de mercure, la distribution du métal est la suivante :

Tableau 2

(d'après BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1973)

	CH ₃ HgCl		HgCl ₂	
	ppm Hg	µg Hg/g sang	ppm Hg	µg Hg/g sang
sang	31.2	31.2	2.7	2.7
plasma	2.7	1.8	2.1	1.2
érythrocytes	90.3	29.4	3.5	1.5

La différence entre CH₃HgCl et Hg est très nette : 10 fois plus de mercure est transporté par le sang lors de l'intoxication par CH₃HgCl, la plus grande part étant fixée aux érythrocytes. Lorsqu'on précipite les protéines du plasma par l'acide trichloracétique, on peut montrer que le mercure dans le cas de HgCl₂ reste combiné au précipité, tandis que pour CH₃HgCl, le métal reste presque entièrement en solution.

A partir des courbes décrivant la cinétique d'entrée et de sortie du Hg pour chaque organe et du poids relatif de chaque organe par rapport à celui de l'animal entier, la charge totale de l'anguille peut être calculée en fonction du temps (fig.22). Ces calculs montrent que 87% de la charge se trouve dans les muscles, la peau et les branchies. On notera aussi que les courbes donnant la charge totale en fonction du temps sont quasi linéaires dans les limites de temps considérées.

Il apparaît clairement que l'élimination du Hg est un processus lent comparé à l'accumulation.

A ce point de vue, on peut classer les organes en trois catégories :

- 1° organes où le Hg a une demi-vie relativement courte : branchies, peau (HgCl₂), foie, vessie natatoire (HgCl₂), rate, cerveau (HgCl₂),
- 2° organes où le Hg a une demi-vie relativement longue : muscles, peau (CH₃HgCl), vessie natatoire (CH₃HgCl),
- 3° organes où l'accumulation persiste après le retour dans l'eau de mer non contaminée : tractus digestif, rein, bile (impliqués dans les proces-

$\mu\text{g Hg/g PF}$

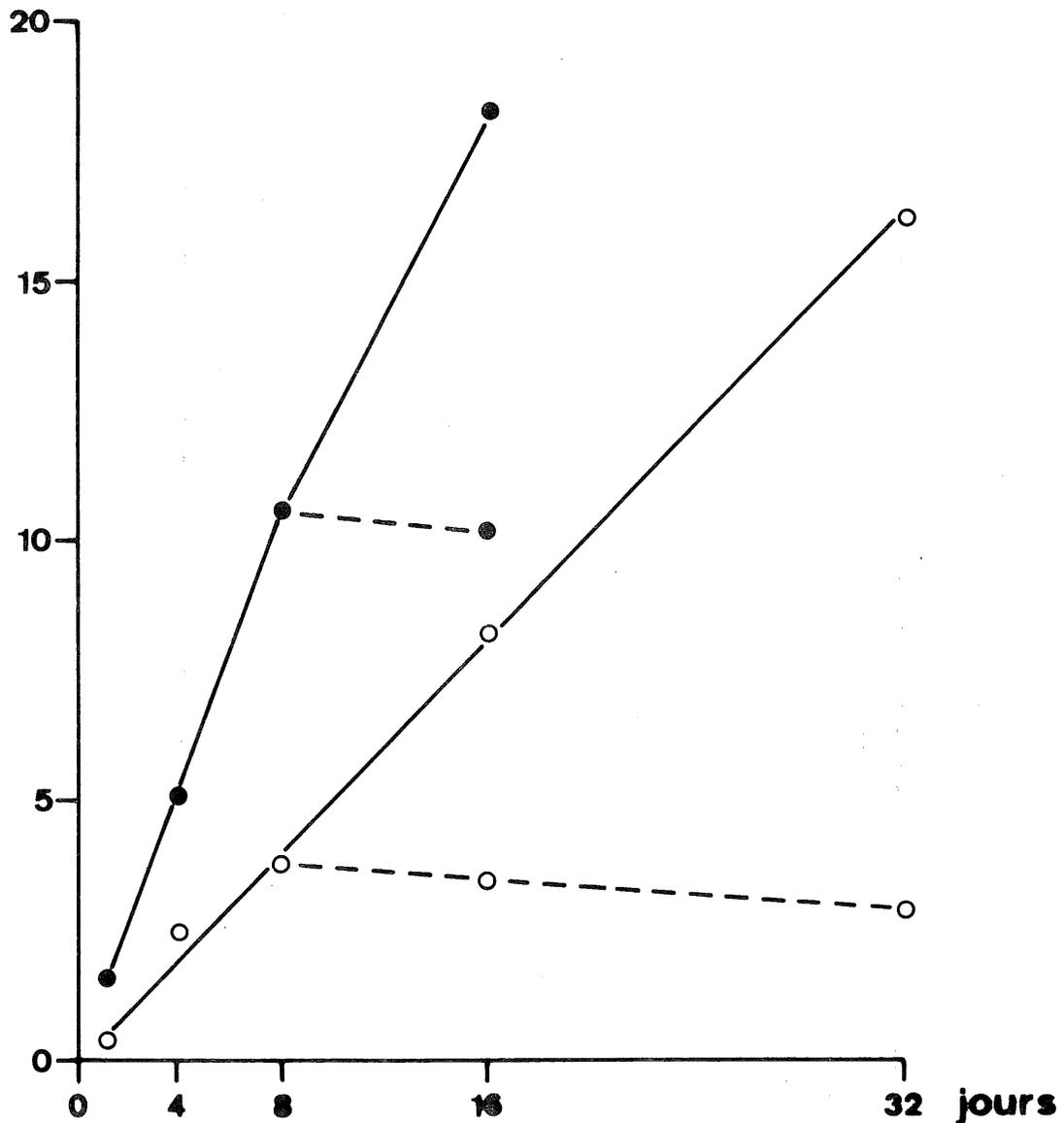


Fig.22 : Charge totale en Hg ($\mu\text{g/g}$ de poids frais) de l'anguille adaptée à l'eau de mer et exposée à des concentrations de 0.1 ppm Hg (\circ HgCl_2 , \bullet CH_3HgCl) en fonction du temps (courbe en trait plein) ; les courbes en trait interrompu correspondent à l'élimination du Hg quand les animaux intoxiqués pendant 8 jours sont remis dans de l'eau de mer non contaminée.

sus d'excrétion), cerveau (CH_3HgCl).

Ces observations sont en accord avec celles de JÄRVENPÄÄ, TILANDER et MIETTINEN (1970) qui ont administré du $\text{CH}_3^{203}\text{Hg}^+$ par voie orale à des anguilles et ont suivi l'élimination du radio-isotope : ils ont mis en évidence deux compartiments, l'un avec une demi-vie de 10 jours, l'autre avec une demi-vie de 1000 jours et correspondent à 70% de la radioactivité totale.

Le premier compartiment pourrait selon BOUQUEGNEAU (Math Modelsea 1974) correspondre aux branchies et au foie, l'autre aux muscles.

Les résultats obtenus par BOUQUEGNEAU (Math Modelsea 1974) pour l'anguille adaptée à l'eau de mer, sont schématisés dans la fig.23. Le méthylmercure est incorporé deux fois plus vite que HgCl_2 . Le mercure pénètre surtout par les branchies, mais sans doute aussi par la peau et le tractus digestif. Dans le cas de CH_3HgCl , les érythrocytes accumulent beaucoup de ce composé mais celui-ci est présent sous forme libre dans le sang.

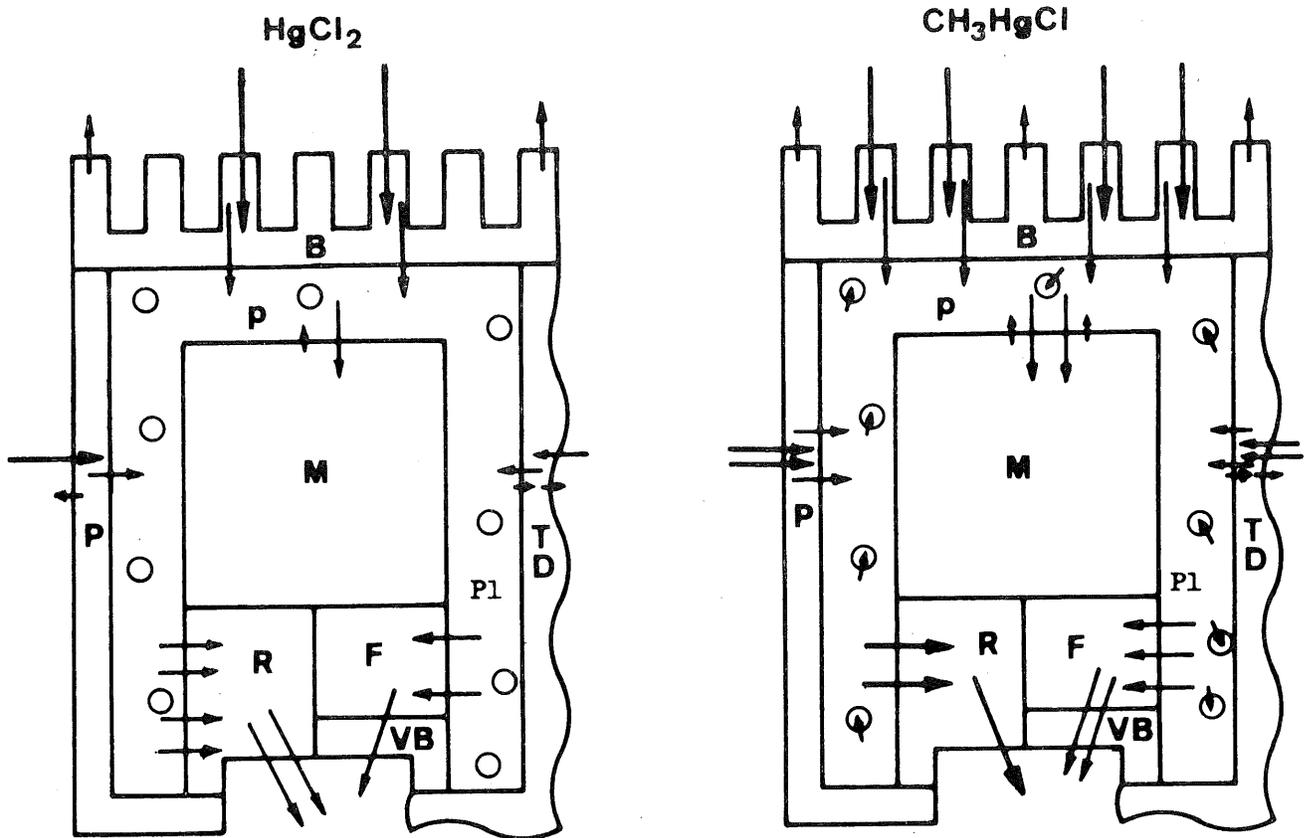


Fig.23 : Représentation schématique des différents compartiments correspondant aux organes de l'anguille et des voies conduisant à l'accumulation et à l'élimination du mercure.

P = peau ; R = rein ; F = foie ; VB = vésicule biliaire ;
TD = tube digestif ; Pl = plasma ; O = érythrocytes.

Dans le cas de HgCl_2 , presque tout le Hg^{2+} dans le sang est combiné aux protéines du plasma et le contenu total du sang en Hg est 10 fois plus petit que dans le cas de CH_3HgCl . Le mercure est transporté vers les différents organes par le sang. Près de 70% de la charge totale de l'animal se trouve dans les muscles qui ne relâchent le mercure que très lentement. Le rein et le foie éliminent le mercure mais le rein est plus efficace ; la peau, le tractus digestif et sans doute les branchies, participent à cette élimination. L'accumulation observée dans certains organes après retour dans de l'eau non contaminée est liée à une redistribution entre les organes en fonction de leurs demi-vies d'élimination et de l'importance de la circulation sanguine.

Le fait que les muscles perdent le mercure beaucoup plus lentement que le foie explique que le rapport $\frac{\text{Hg (muscle)}}{\text{Hg (foie)}}$ doit être petit pour des poissons vivant dans des eaux très polluées conformément aux observations de CUMONT (CUMONT et al, 1972) et qu'il augmente quand le poisson vit dans des eaux moins polluées. Une autre conclusion pratique est que le contrôle de la teneur en Hg des érythrocytes pourrait devenir un test utile pour distinguer l'intoxication due au mercure inorganique de celle induite par ses composés méthylés.

Les expériences de cinétique d'incorporation et de perte de Hg décrites ci-dessus pour une concentration en Hg de 0.1 ppm, ont été répétées par BOUQUEGNEAU (1975) sur une gamme de concentrations allant de 10^4 ppb à 1 ppb. Les résultats ont permis de représenter la vitesse d'accumulation du mercure par l'anguille en fonction de la concentration en mercure dans l'eau ainsi que le montre la fig.24. La vitesse d'accumulation n'augmente pas de façon linéaire en fonction de la concentration dans l'eau. La comparaison de la cinétique aux faibles concentrations suggère que, si dans les milieux fortement pollués, l'accumulation de la forme inorganique est fort importante, elle résulte dans les milieux peu ou pas pollués surtout de l'absorption de la forme méthylée.

Ainsi s'explique peut-être le fait que le mercure, dans les muscles de poissons, se trouve sous les deux formes, mais le plus souvent sous la forme méthylée en plus grande concentration (SUZUKI et al, 1973 ; voir la partie) sans que l'on puisse exclure des mécanismes de conversion dans les organes du poisson.

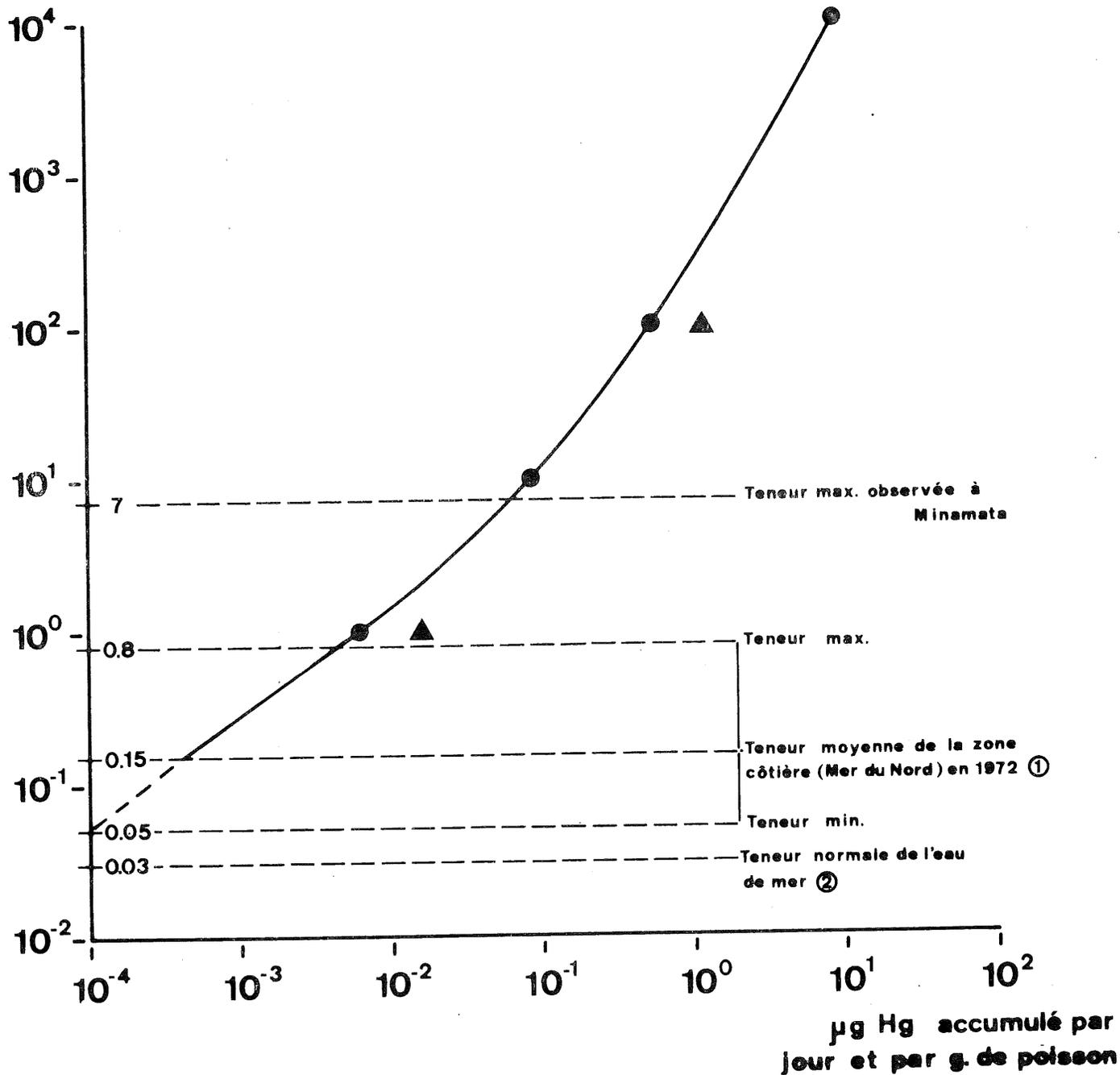


Fig.24 : Vitesse d'accumulation du mercure par *Anguilla anguilla* en fonction de la concentration en mercure dans l'eau de mer (d'après BOUQUEGNEAU, 1975).

● : sous forme de HgCl₂ ; ▲ : sous forme de CH₃HgCl.

① D'après 1973 Math Modelsea.

② D'après GOLDBERG (1965).

Les points ont été calculés à partir d'intoxications de durées variables (au maximum 64 jours) en postulant que l'accumulation est une fonction linéaire du temps.

CHAPITRE 2

L'intoxication par le mercure du cottus (*Myoxocephalus scorpius*), de la plie (*Pleuronectes platessa*), de la limande (*Limanda limanda*)

Le tableau 3 (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1974) démontre l'accumulation du Hg (HgCl_2) dans les organes du cottus, de la plie et de la limande et de l'anguille adaptée à l'eau de mer comme point de comparaison, lorsque ces poissons sont exposés à une dose de 0.1 ppm de Hg pendant 4, 8 ou 16 jours. Ces animaux ne reçoivent aucune nourriture et les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites pour l'anguille. Les résultats sont très similaires pour la plie, le cottus et la limande à ceux déjà décrits pour l'anguille. La vitesse d'accumulation semble cependant différente dans les organes où la demi-vie du mercure est faible : après 16 jours, la concentration en Hg des muscles de cottus et d'anguille passe de 0.5 à 5 ppm, mais les concentrations dans les branchies sont respectivement de ~40 et ~68 ppm pour le cottus et l'anguille.

Ces résultats indiquent que les observations faites par BOUQUEGNEAU sur des anguilles adaptées à l'eau de mer sont aussi valables pour d'autres téléostéens marins, du moins en ce qui concerne le processus d'accumulation par voie directe.

Le poisson *Myoxocephalus scorpius* a été étudié plus en détail par BOUQUEGNEAU (Math Modelsea 1975). Le tableau 4 montre la distribution du mercure dans des spécimens récoltés dans la région d'Ostende et de Den Helder (Pays-Bas). On ne trouve pas de différence significative entre les poissons d'origine différente, mais la charge totale (1.1 ppm) est très importante et est surtout localisée dans les muscles.

Le tableau 5 indique la charge totale en Hg et la distribution du métal dans des cottus intoxiqués durant 1 mois dans l'eau de mer contenant 1 ppb. de Hg (HgCl_2 ou CH_3HgCl). Les chiffres démontrent clairement l'accumulation du mercure dans les organes ; les branchies sont particulièrement affectées dans le cas de HgCl_2 , comme chez l'anguille. L'accumulation totale est plus importante avec CH_3HgCl , mais la distribution diffère de celle

Tableau 3

Accumulation du mercure dans différents organes d'anguilles, de plies, de limandes et de cottus exposés pendant 4, 8, 16 ou 24 jours à des doses de 0.1 ppm de Hg (HgCl₂) en eau de mer oxygénée

	Poissons intoxiqués en eau de mer en présence de 0.1 ppm de Hg pendant 4j.		
	anguille	limande	cottus
Branchies	21.1	21.4	25.7
Rein	5.4	38.6	13.3
Rate	13.9	38.6	12.0
Peau	4.3	-	3.4
Muscle	1.8	2.1	2.5
Foie	4.1	11.6	7.9
Tube digestif	2.1	4.7	2.1

	Poissons intoxiqués en eau de mer en présence de 0.1 ppm de Hg pendant 8j.		
	anguille	pie	limande
Branchies	40.4	35.0	40.1
Rein	18.9	39.5	63.9
Rate	27.1	22.2	47.7
Peau	6.7	3.2	-
Muscle	2.4	1.1	2.1
Foie	16.3	16.6	16.3
Tube digestif	3.4	4.8	11.1

	Poissons intoxiqués en eau de mer en présence de 0.1 ppm de Hg pendant		
	anguille	16j.	24j.
		cottus	cottus
Branchies	67.8	42.6	52.0
Rein	70.1	38.8	54.1
Rate	87.5	20.3	23.8
Peau	13.0	8.6	15.1
Muscle	5.4	5.1	6.6
Foie	39.6	20.7	46.3
Tube digestif	8.9	2.3	5.3

Tableau 4

Charge en mercure de *Myoxocephalus scorpius*

(1) : provenant de la Station de Recherches Maritimes à Ostende.

(2) : provenant du Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee à Den Helder (Hollande).

Poids des organes (en grammes)	Concentration en Hg dans les organes (en ppm)				$\bar{m} \pm ES$	Charge en Hg de chaque organe (en μg)
	(1)	(1)	(2)	(2)		
Muscles : 71.5	0.9	1.3	1.7	1.4	$1.3 \pm 0.2(n=29)$	93.0
Peau : 10.5	0.4	0.6	0.5	0.2	0.4 ± 0.1	4.2
Estomac : 5.1	0.4	0.7	0.7	0.6	0.6 ± 0.1	3.1
Branchies: 4.6	0.7	0.8	1.1	0.9	0.9 ± 0.1	4.1
Os : 3.2	-	0.4	0.8	0.9	0.7 ± 0.2	2.2
Foie : 2.4	0.5	1.5	2.2	1.0	$1.4 \pm 0.4(n=29)$	2.6
Gonade : 0.8	-	0.4	0.4	0.7	0.5 ± 0.1	0.4
Intestin: 0.7	0.4	0.5	0.9	0.8	0.7 ± 0.1	0.5
Rein : 0.4	0.8	1.0	1.0	0.7	0.9 ± 0.1	0.4
Bile : 0.3	-	0.3	-	0.4	0.4 ± 0.1	0.1
Rate : 0.2	0.5	0.7	1.0	0.8	0.8 ± 0.1	0.2
Coeur : 0.2	0.4	0.8	0.9	0.3	0.6 ± 0.1	0.1
Cerveau : 0.1	-	1.4	1.3	0.8	1.2 ± 0.2	0.1
Poids du corps : 100 g	Poids de Hg dans 100 g de cottus :					111.0 μg
	Concentration en Hg du corps :					1.1 ppm

Tableau 5

Charge en mercure de *Myoxocephalus scorpius* ayant séjourné pendant 30 jours dans de l'eau de mer contenant 1 ppb de Hg (sous forme de HgCl_2 et de CH_3HgCl)

Poids des organes (en grammes)	Charge en mercure dans chaque organe (en μg) 1 ppb de Hg dans l'eau pendant 1 mois		
	Témoins	HgCl_2	CH_3HgCl
Muscles : 71.5	93.0	100.1	135.9
Peau : 10.5	4.2	4.2	13.7
Estomac : 5.1	3.1	3.1	5.1
Branchies : 4.6	4.1	12.0	11.5
Os : 3.2	2.2	1.9	2.6
Foie : 2.4	2.6	4.6	7.4
Gonade : 0.8	0.4	0.4	1.0
Intestin : 0.7	0.5	0.5	0.8
Rein : 0.4	0.4	0.6	0.8
Bile : 0.3	0.1	0.3	0.4
Rate : 0.2	0.2	0.2	0.5
Coeur : 0.2	0.1	0.2	0.5
Cerveau : 0.1	0.1	0.2	0.2
Poids du corps : 100 g			
Poids de Hg dans le corps :	111.0 μg	128.3 μg	180.4 μg
Concentration en Hg du corps :	1.1 ppm	1.3 ppm	1.8 ppm
Facteur de concentration :	-	$(1.3-1.1) \cdot 100 =$ 200	$(1.8-1.1) \cdot 100 =$ 700

observée pour HgCl_2 .

La cinétique de l'accumulation et de l'élimination a été étudiée chez le cottus (BOUQUEGNEAU, Math Modelsea 1975). Les specimens restent pendant 24 jours dans de l'eau de mer naturelle contenant 0.1 ppm de Hg (HgCl_2) ; certains sont remis dans l'eau non contaminée après 8 jours.

La fig.25 représente ce qu'il se passe dans le foie, les branchies et les muscles. Les courbes et celles obtenues pour les autres organes indiquent que pour une durée d'intoxication donnée, les vitesses d'accumulation des différents organes se classent comme suit en ordre croissant :

muscle et estomac, os, cerveau, intestin et peau, bile, coeur, foie, rate, rein, branchies.

L'élimination paraît plus compliquée :

- a) les branchies, la peau, les intestins, la rate perdent le Hg assez vite ; le rein, le foie et les tissus osseux sont caractérisés par une demi-vie un peu plus grande.
- b) les muscles, le coeur, l'estomac gardent pratiquement tout le mercure dans les limites de temps de l'expérience ; la demi-vie du Hg dans ces organes est très longue, ce qui confirme les résultats obtenus pour l'anguille.
- c) la teneur en Hg de la bile continue à augmenter quand les poissons sont décontaminés, ce qui tend à démontrer que le mercure est éliminé en partie par le foie.

On peut construire à partir des différentes courbes obtenues pour les organes, un diagramme qui montre comment varie la charge totale en Hg du cottus en fonction du temps (fig.26) en comparaison avec ce qu'il se passe chez l'anguille. On s'aperçoit que le cottus accumule plus rapidement le mercure au départ et que l'élimination est aussi plus importante. Ceci pourrait être dû à la différence du poids relatif des organes tels que les muscles, les branchies et le foie dans les deux espèces : 71.5% et 84.8%, 4.6% et 1.9%, 2.4% et 0.9% respectivement.

Dans les conditions naturelles, le poisson *Myoxocephalus scorpius* a une teneur anormalement élevée en Hg. Les expériences d'intoxication montrent que le Hg s'accumule dans les muscles avec une durée de vie extrêmement longue ; le foie accumule et relâche le Hg beaucoup plus vite. Le fait que

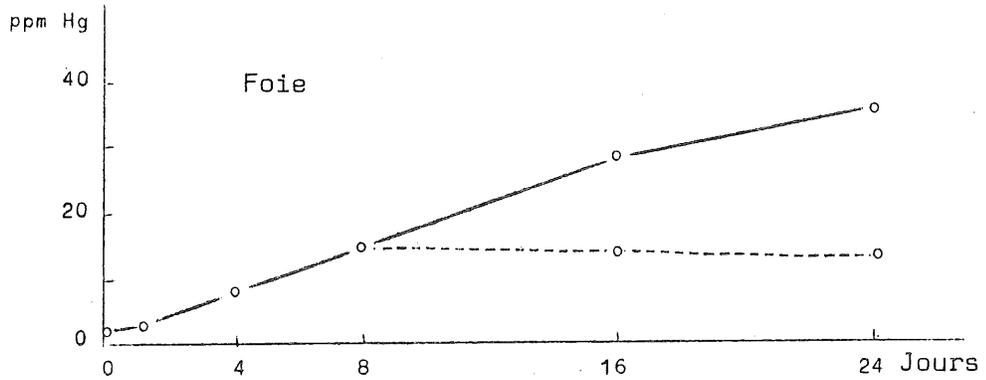
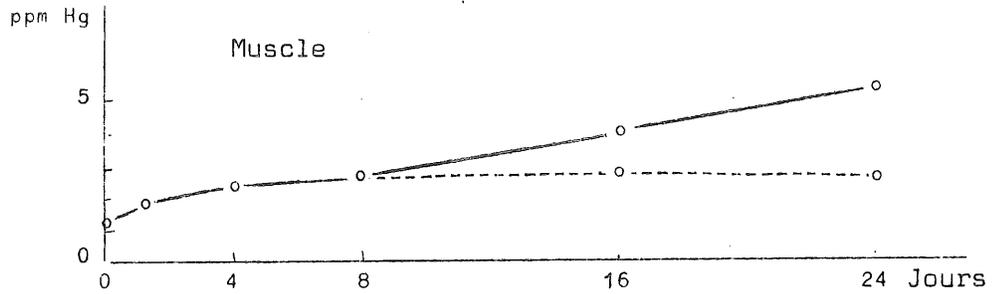
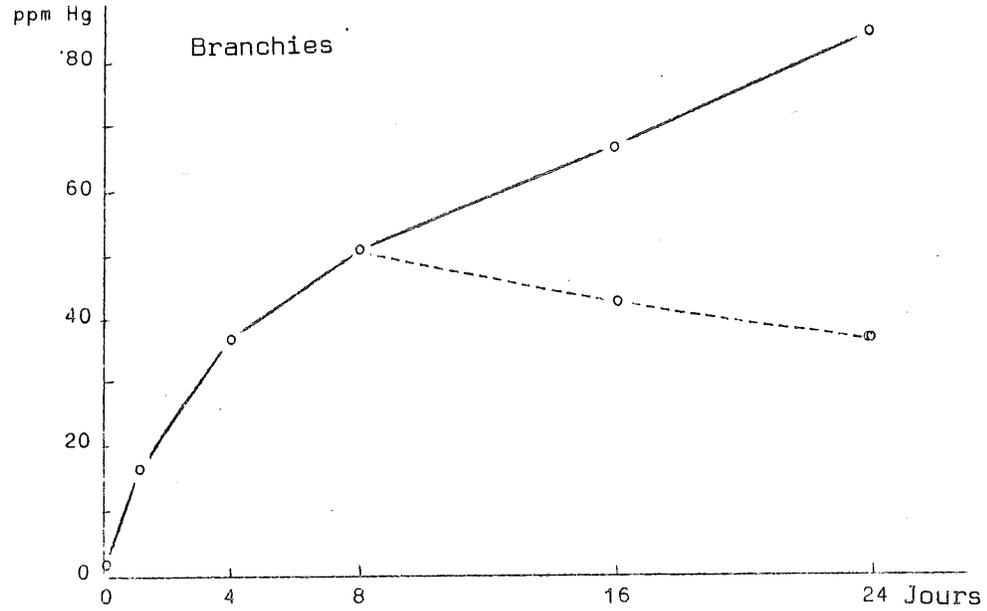


Fig.25. :Accumulation du Hg dans les branchies, muscles et foie du cottus (ligne en trait plein) vivant dans de l'eau de mer contenant 0.1 ppm de Hg. Variation de la concentration en Hg quand les poissons sont placés dans de l'eau non contaminée après 8 jours d'intoxication (ligne en traits interrompus).

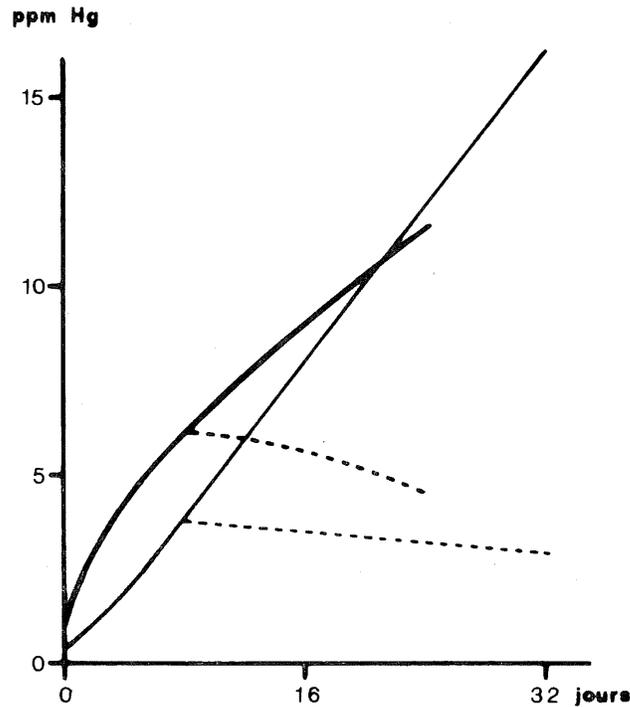


Fig.26 : Accumulation et perte de mercure par le *Cottus scorpius* (lignes en trait plein) comparé à l'anguille adaptée à l'eau de mer (lignes en trait fin).
Les deux espèces sont intoxiquées dans de l'eau de mer contenant 0.1 ppm de Hg ($HgCl_2$). Les lignes en pointillé correspondent à la variation de la charge totale du poisson quand il est remis dans de l'eau non contaminée.

les teneurs respectivement du foie et des muscles des poissons vivant à Ostende et à Den Helder sont du même ordre de grandeur, indique que le degré de pollution ne doit guère différer. L'accumulation directe par les branchies est très importante, comme le montrent les expériences décrites plus haut, mais dans les conditions naturelles, il conviendrait certes de tenir compte de l'intoxication par voie alimentaire (voir 3ème partie).

Les mécanismes excréteurs chez le poisson *Myoxocephalus scorpius* paraiss-

sent plus efficaces chez ce dernier que chez l'anguille où la concentration en Hg du rein continue à augmenter après passage dans l'eau non contaminée, alors qu'elle reste stationnaire chez le cottus.

On voit, bien qu'il y ait des différences d'espèce à espèce, que dans l'ensemble, les observations faites par BOUQUEGNEAU lors de l'étude détaillée de l'intoxication par le mercure de l'anguille adaptée à l'eau de mer, paraissent valables pour les téléostéens marins. Ceux-ci peuvent être intoxiqués par le mercure par voie directe au niveau des branchies, ils disposent de mécanismes protecteurs (les métallothionéines) qui leur permettent d'accumuler de très fortes quantités de mercure dont la demi-vie est très longue.

Ces résultats seront discutés plus loin plus en détails mais il est évident qu'ils sont d'une grande importance en écotoxicologie et en toxicologie humaine : les poissons sont capables de résister à des doses considérables de Hg et en l'accumulant sous forme inoffensive pour eux, deviennent un danger potentiel pour l'homme qui s'en nourrit.

Chapitre 3

L'intoxication par le cadmium de l'anguille adaptée à l'eau de mer

Les observations reprises sous cette rubrique ont été faites par LAMBOT (Math Modelsea 1975) qui a utilisé des anguilles adaptées à l'eau de mer naturelle et exposées à des doses croissantes de $CdCl_2$.

La fig.27 montre la mortalité à des doses létales de 30 et 50 ppm de Cd. Aux concentrations sublétales, les anguilles peuvent être gardées en vie pendant quatre mois dans de l'eau contenant 13 ppm de Cd. Elles sont donc très résistantes. Le cottus l'est moins, une dose de 5 ppm étant létale pour ce poisson.

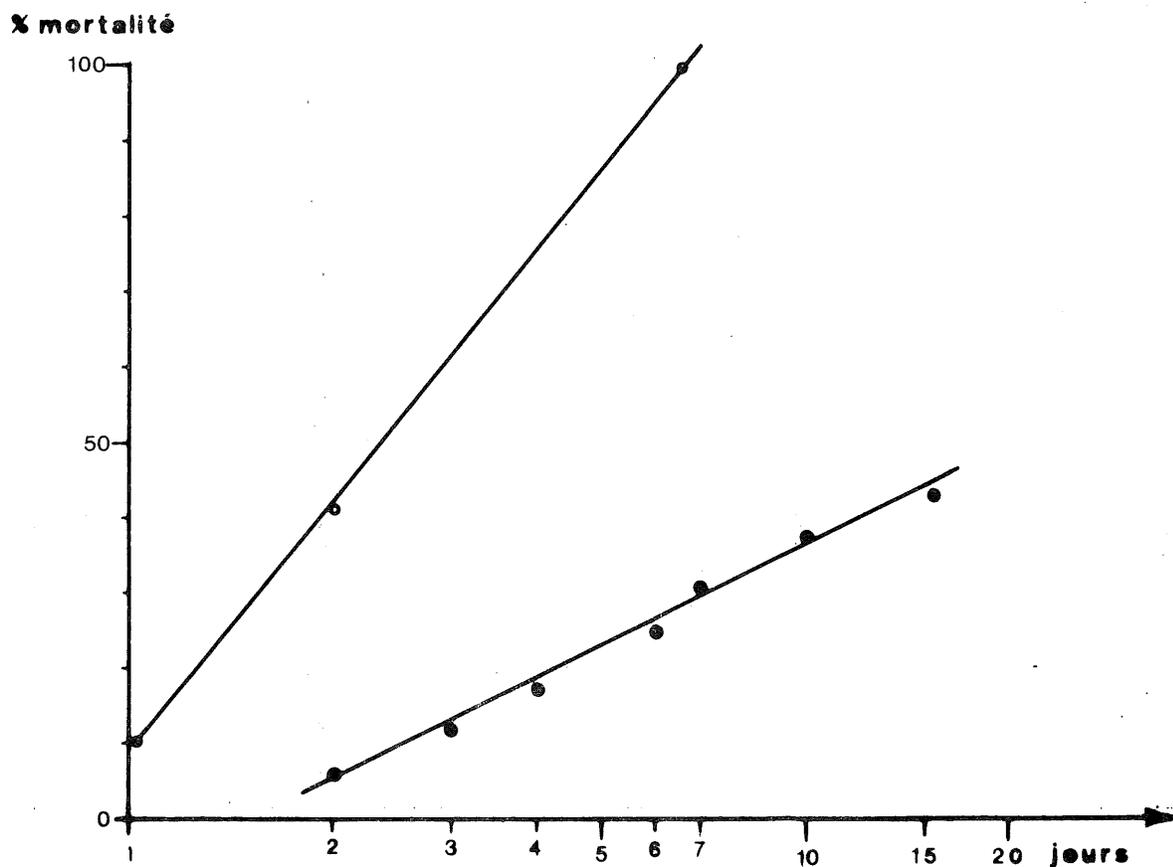


Fig.27 : Evolution de la mortalité chez l'anguille intoxiquée dans de l'eau mer contenant 30 ppm de Cd (●-●) ou 50 ppm de Cd (○-○).

3.1.- Cinétique d'entrée et de sortie du Cd chez l'anguille adaptée à l'eau de mer

La fig.28 (a,b,c) montre l'accumulation du Cd dans les organes et les compartiments fluides de l'anguille vivant dans de l'eau contenant 13 ppm de Cd, ainsi que l'effet d'un passage dans de l'eau de mer non contaminée après 60 jours d'intoxication.

L'accumulation est la plus élevée dans le foie, le rein et le duodénum. La sortie de Cd est négligeable quand les animaux sont remis dans de l'eau non contaminée. Le cas des corpuscules intestinaux sera examiné plus loin.

La table 6 donne la distribution du Cd chez des animaux gardés pendant 60 jours dans l'eau de mer naturelle contenant 0.013, 0.13 et 13 ppm de Cd. Le facteur de concentration $\frac{\text{ppm Cd tissulaire}}{\text{ppm Cd eau}}$ est d'autant plus grand que la concentration dans l'eau est petite.

La fig.29 donne la charge totale en fonction du temps à 13 ppm et 0.13 ppm.

Il est important de noter qu'après 120 jours de survie en présence de 13 ppm de Cd, les muscles (0.6 ppm Cd) ne contiennent que 7% de la charge totale du poisson alors qu'ils représentent 75% du poids de ce dernier. Le foie, qui correspond à 1% du poids de l'animal, contient 50% du Cd total.

A des doses moins fortes (0.13 ppm), les reins, le foie et le tube digestif contiennent 50% du Cd total, mais le duodénum et les reins contiennent plus de Cd que le foie. Chez les poissons non intoxiqués, où le Cd total est de l'ordre de 0.1 à 0.2 ppm, la concentration est aussi maximale dans le rein. L'accumulation dans le foie ne paraît dès lors se manifester qu'aux très fortes concentrations en Cd.

Ces observations concernant la faible teneur des muscles en Cd comparée aux fortes concentrations dans les viscères correspondent à des résultats décrits par HOURE et al (1972) sur des poissons provenant d'un fjord norvégien où le rapport moyen Cd foie/Cd muscle est de 42. D'un point de vue pratique, bien que la consommation de filets de poisson ne puisse jamais comporter un risque d'intoxication pour l'homme, le contrôle des viscères devrait être fait régulièrement et l'incidence de leur teneur sur la qualité

TABLEAU 16

REPARTITION DU Cd CHEZ L'ANGUILLE INTOXIQUEE PENDANT 60 JOURS
DANS DE L'EAU DE MER CONTENANT 0,013, 0,13 ou 13 ppm de Cd.

Teneur en Cd de l'eau de mer	0,013 ppm	0,13 ppm	13 ppm	0,013 ppm	0,13 ppm	13 ppm	
Organes	Concentration en Cd, ppm (poids frais)(1)			Poids des organes, g	Poids de Cd dans chaque organe, µg		
Muscles	< 0,5	< 0,5	0,57	75,5	7,5 ?	15,1 ?	43,0
Peau	0,2	0,4	1,2	10,6	2,1	4,2	12,7
Os	-	-	-	6,6	0,7 ?	1,3 ?	3,8 ?
T.D.	< 0,3	1,5	14,5	Σ = 2,1	1,9	17,4	65,3
Oesophage	< 0,3	-	5,2				
Estomac	2,2	19,2	60,8				
Duodenum	0,9	4,3	43,8				
Intest.post.	0,9	6,0	88,3				
Foie	1,6	21,8	56,2	1,2	1,1	7,2	106,0
Reins	< 0,2	0,5	3,2	0,7	1,1	15,3	39,3
Gonades	0,1	0,3	3,1	0,6	< 0,1	0,3	2,2
Plasma	0,7	2,6	16,5	0,5	< 0,1	< 0,1	1,8
Branchies	< 0,1	< 0,5	5,6	0,4	0,3	1,3	8,2
Liquide intest.	0,5	1,7	2,6	0,3	0,1	< 0,1	2,2
Globules	0,5	1,7	2,6	0,3	0,1	0,1	0,8
Rate	0,5	1,7	2,6	0,2	0,1	0,3	1,9
Vessie natatoire	0,4	-	2,5	0,2	< 0,1	-	0,5
Bile	0,4	0,4	1,2	0,1	< 0,1	0,1	0,1
Coeur	< 0,2	-	7,8	0,1	< 0,1	-	0,8
Liquide stomacal	-	-	9,7	0,1	< 0,1	< 0,1	1,0
Corpuscules intest.	2,0 ?	22,0	396,0	0,1	< 0,1	< 0,1	39,6
Cerveau	< 0,3	0,5	1,8	< 0,1	0,2	-	-
Corps entier	0,15	0,63	3,29	100	15,1	63,5	329,2
Facteur de concentration	11,6	4,9	0,25				

(1) 1 ppm = 1 µg/g

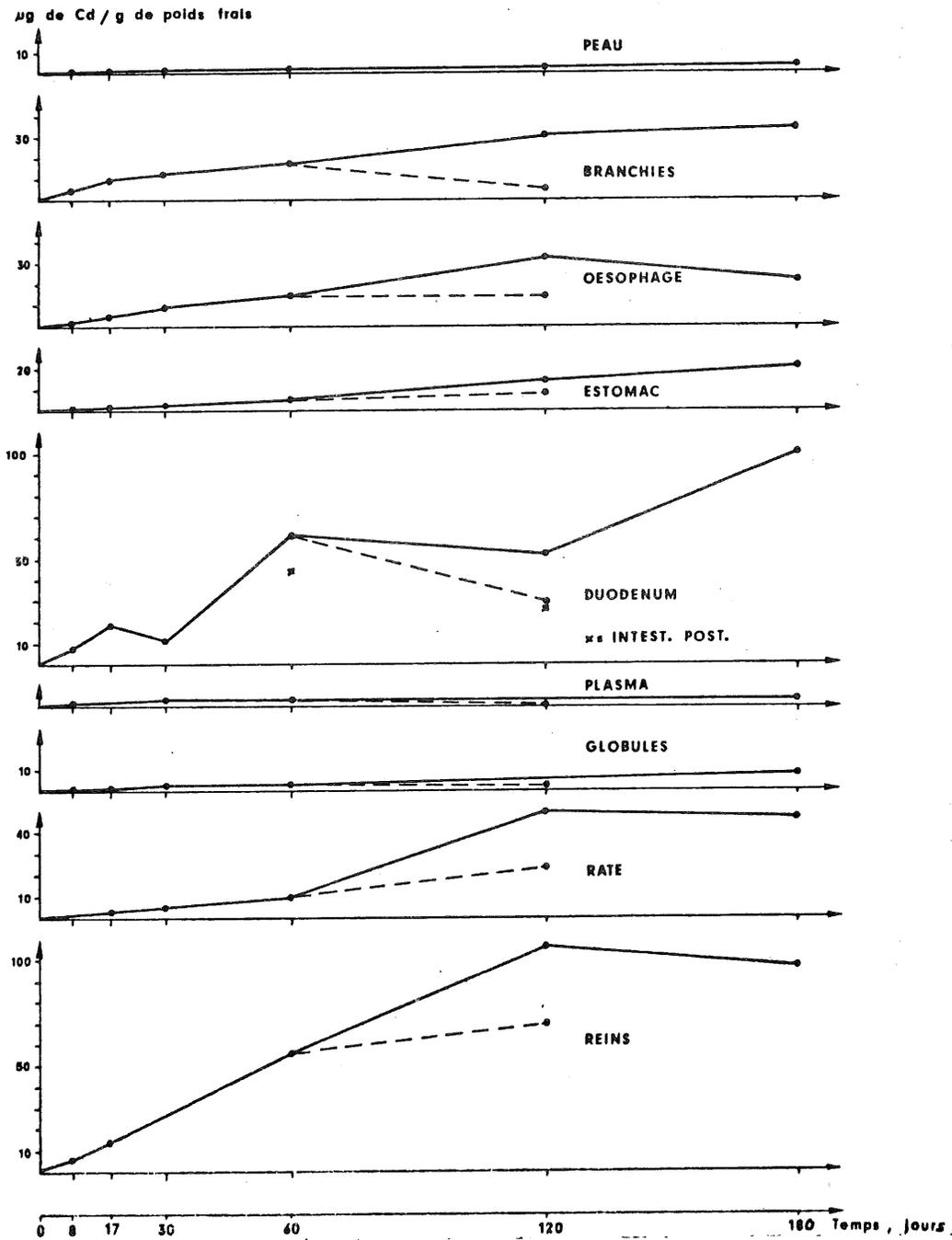


Fig.28a : Evolution de la teneur en Cd des organes de l'anguille maintenue dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd.

- - - = retour dans de l'eau de mer non polluée après 60 jours d'intoxication.

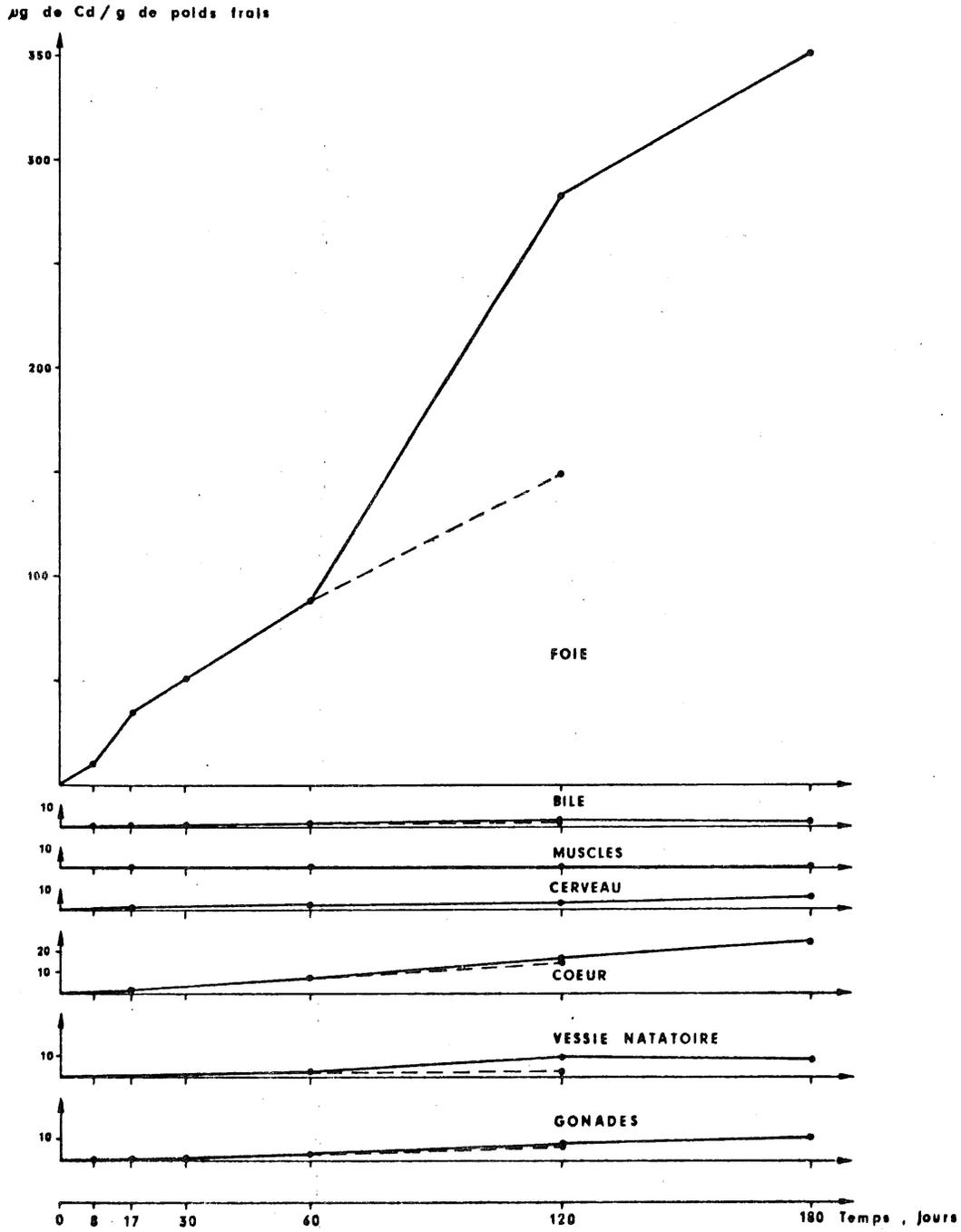


Fig.28b : Evolution de la teneur en Cd des organes de l'anguille maintenue dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd.

- - - = retour dans de l'eau de mer non polluée après 60 jours d'intoxication.

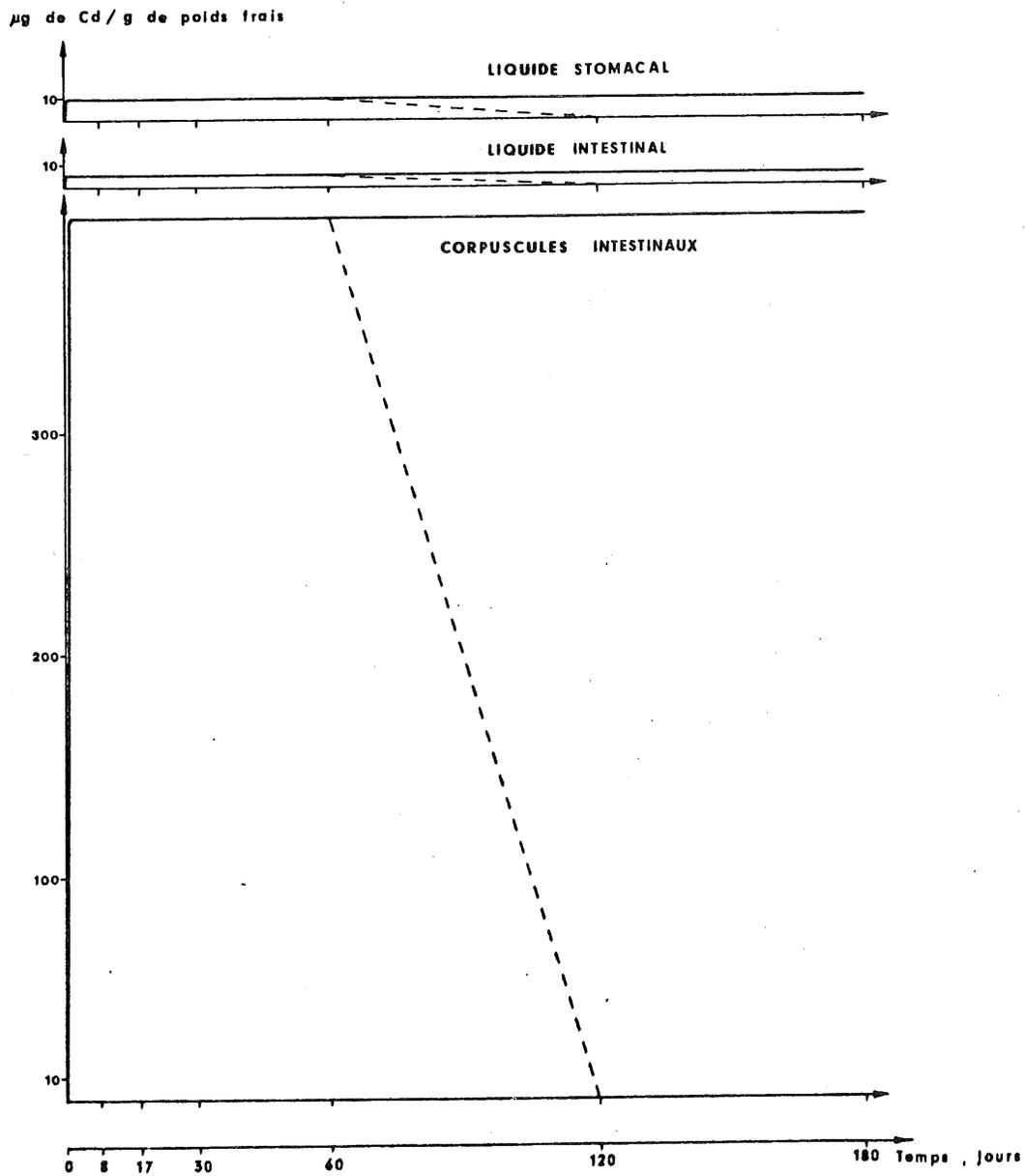


Fig. 28c : Evolution de la teneur en Cd des organes de l'anguille maintenue dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd.

- - - = retour dans de l'eau de mer non polluée après 60 jours d'intoxication.

Teneur en Cd du corps, μg de Cd/ g de poids frais

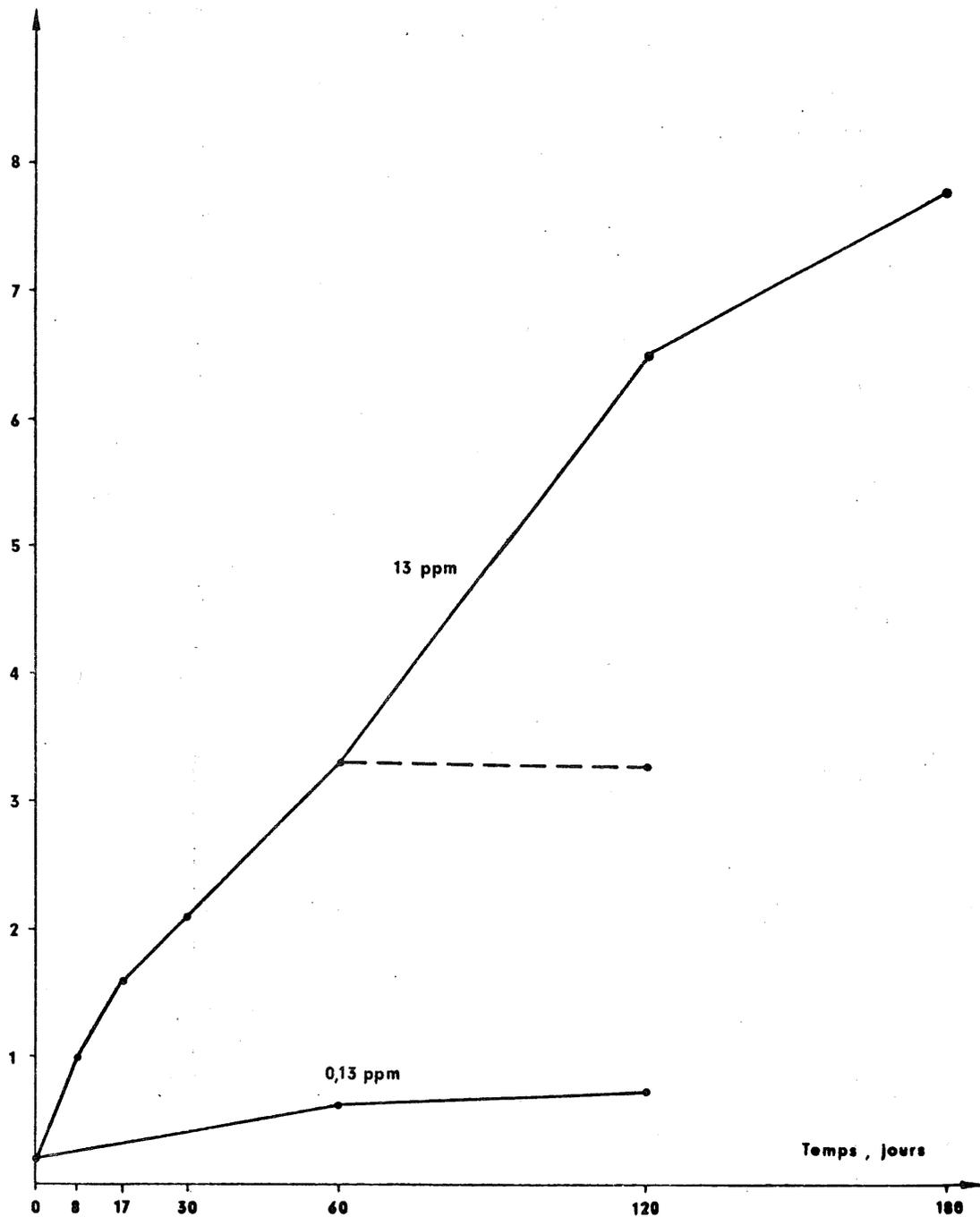


Fig.29 : Evolution de la charge en cadmium de l'anguille au cours d'une intoxication dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd ou 0.13 ppm de Cd.

- - - - = retour dans une eau de mer non polluée.

des farines préparées à partir d'animaux entiers est à vérifier.

Le tableau 7 montre la différence entre la distribution du Cd et du Hg dans les organes de l'anguille à des concentrations en métal pratiquement équivalentes mais pour des durées d'intoxication différentes. Cette table démontre toutefois clairement combien grande est la différence entre

Tableau 7

Comparaison de la distribution du cadmium à celle du mercure dans les organes d'anguilles exposées à de l'eau de mer contaminée

Organes	Conditions d'intoxication	
	0.13 ppm de Cd, 60 jours	0.1 ppm de Hg, 32 jours
	<u>Poids</u> de Cd dans chaque organe, µg	<u>Poids</u> de Hg dans chaque organe, µg
Muscles	15.1	1.136.3
Peau	4.2	163.6
Tube digestif	17.4	36.3
Branchies	1.3	126.7
Foie	7.2	43.7
Reins	15.3	92.6
Corps entier	63.5	1.614.4
Facteur de concentration	4.9	162.0

ces deux métaux tant en ce qui concerne leur répartition qu'en ce qui concerne leur facteur de concentration.

Le site d'entrée du Cd semble être surtout le tube digestif, mais jusqu'ici la cause de l'effet létal n'a pu être déterminée. A une dose létale aiguë (90 ppm), la concentration du Cd dans le plasma atteint 15 ppm en 10h, les concentrations dans les autres organes restent faibles ou sont similaires à celles observées durant des intoxications sublétales prolongées.

La résistance de l'anguille au Cd est assez extraordinaire et il était important de trouver une explication à ce phénomène. LAMBOT a montré

qu'elle pouvait être due à deux mécanismes : l'élimination du Cd par les corpuscules intestinaux et la formation de métallothionéines susceptibles de fixer le Cd dans les tissus. Nous les examinerons successivement.

3.2.- Rôle des corpuscules intestinaux chez les poissons

Chez l'anguille adaptée à l'eau de mer et chez le cottus, on observe des corpuscules blanchâtres dans les intestins (diam $\sim 1 \mu$). On les trouve aussi dans les anguilles vivant en eau douce.

Chez les anguilles adaptées à l'eau de mer et intoxiquées par le Cd, les corpuscules contiennent d'énormes quantités de Cd ainsi que le montre le tableau 8. Alors que leur masse totale n'est que de l'ordre de 0.1g, après 8 jours d'intoxication en présence de 13 ppm de Cd, les corpuscules contiennent la moitié du Cd trouvé dans l'animal. Après 120 jours, leur charge en Cd est égale à celle de tous les muscles.

Les corpuscules provenant d'anguilles non intoxiquées adsorbent le Cd *in vitro* : dans de l'eau distillée contenant 90 ppm de Cd, après 6h, on trouve 2.188 ppm de Cd fixé. Le même phénomène s'observe en eau de mer. Les corpuscules d'anguilles exposées à 90 ppm de Cd pendant 6h contiennent à peu près la même quantité de Cd (3000 ppm). Il semble donc que le Cd soit simplement adsorbé sur les corpuscules exposés à l'eau de mer avalée par l'animal. Cette adsorption abaisse évidemment fortement la teneur en Cd dans l'intestin.

Dans de l'eau de mer contenant 90 ppm de Cd, la concentration en Cd est de 45 ppm dans le liquide stomacal des anguilles et tombe à 1.3 ppm dans le liquide intestinal, alors que les corpuscules contiennent 3000 ppm de métal. La présence de ces corpuscules renforce la barrière intestinale de façon considérable et limite fortement l'entrée du Cd par cette voie. La composition des corpuscules d'anguilles adaptées à de l'eau de mer naturelle est donnée dans le tableau 9. Ils contiennent beaucoup de Ca et de Mg sans doute sous forme de carbonates précipités dans une matrice organique formée par les sécrétions des muqueuses intestinales ou par des débris cellulaires.

Tableau 8

Teneur en Cd des corpuscules intestinaux prélevés chez des anguilles
intoxiquées dans différents milieux

Teneur en Cd de l'eau de mer, ppm	Teneur en Cd des corpuscules intestinaux, ppm (poids frais)			Facteur de concentration maximal
	Min.	Max.	m	
0.005 (=EM de l'aquarium de l'U.Lg)			< 4	1000
0.013			< 4	< 307
0.13	5	27	22	207
0.9	7	71	55	79
13.0	141	859	396	66
90.0	33	3397	942	38

Tableau 9

Composition des corpuscules d'anguilles adaptées à l'eau de mer naturelle

Elément	ppm (poids sec)
Mg	126.000
Ca	75.000
Na	20.500
S	5.400
K	1.300
Sr	700
P	600
Si	150
As	74
Zn	46
Ti	31
Fe	27
F	20
Al	15
Cr	11
Br	10
Ba	5
Sb	5

3.3.- Rôle des métallothionéines lors de l'intoxication par le Cd de l'anguille adaptée à l'eau de mer

Les métallothionéines jouant un rôle important dans la régulation des teneurs en Cu et Zn des cellules (BREMNER et al, 1973), l'effet du Cd a été considéré compte tenu de ces métaux essentiels (LAMBOT, communication personnelle). Le manganèse a, d'autre part, été localisé au niveau de protéines ayant un haut poids moléculaire.

La fig.30 (A,B,C) représente les profils d'élution sur Sephadex G 75 (colonne de 76 x 3 cm) d'extraits de foie et de branchies d'anguilles, soit non intoxiquées, soit intoxiquées de façon chronique ou de façon aiguë par le Cd. Différentes longueurs d'ondes ont été utilisées pour repérer les protéines, compte tenu du spectre d'absorption très particulier des métallothionéines (KÄGI et VALLEE, 1961). Sans entrer dans l'analyse détaillée des diagrammes de la fig.30, il convient de signaler que la région I des figures correspond à une région hétérogène quant à la distribution des métaux mais où l'on recueille les protéines de poids moléculaire élevé ; la région II contient notamment les métallothionéines ; la région III renferme les constituants inférieurs à 10000 daltons, notamment les sels.

Lors d'intoxications chroniques (fig.30A), le Cd se trouve principalement au niveau du pic II et par conséquent est lié à des protéines dont le volume d'élution est identique à celui observé pour la Hg-thionéine par BOUQUEGNEAU et al (Math Modelsea 1975). Le pic II du foie manifeste dans l'U.V. des propriétés d'absorbance caractéristiques des métallothionéines. Il renferme une grande partie du Cu et du Zn présents dans le surnageant des extraits. Il est possible de calculer les proportions moléculaires de ces métaux liés aux métallothionéines ; elles s'établissent comme suit :
 $Cd:Zn:Cu = 11:1.5:0.3$, ainsi qu'il ressort du tableau 10.

La protéine de faible poids moléculaire qui fixe le Cd dans les branchies intoxiquées est présente en plus faible concentration. On ne détecte pas dans cette fraction la présence de quantités de Cu et de Zn importantes. Dans le cas des muscles, la quantité de Cd combinée aux métallothionéines est extrêmement faible et le métal semble principalement lié à des protéines de poids moléculaire élevé.

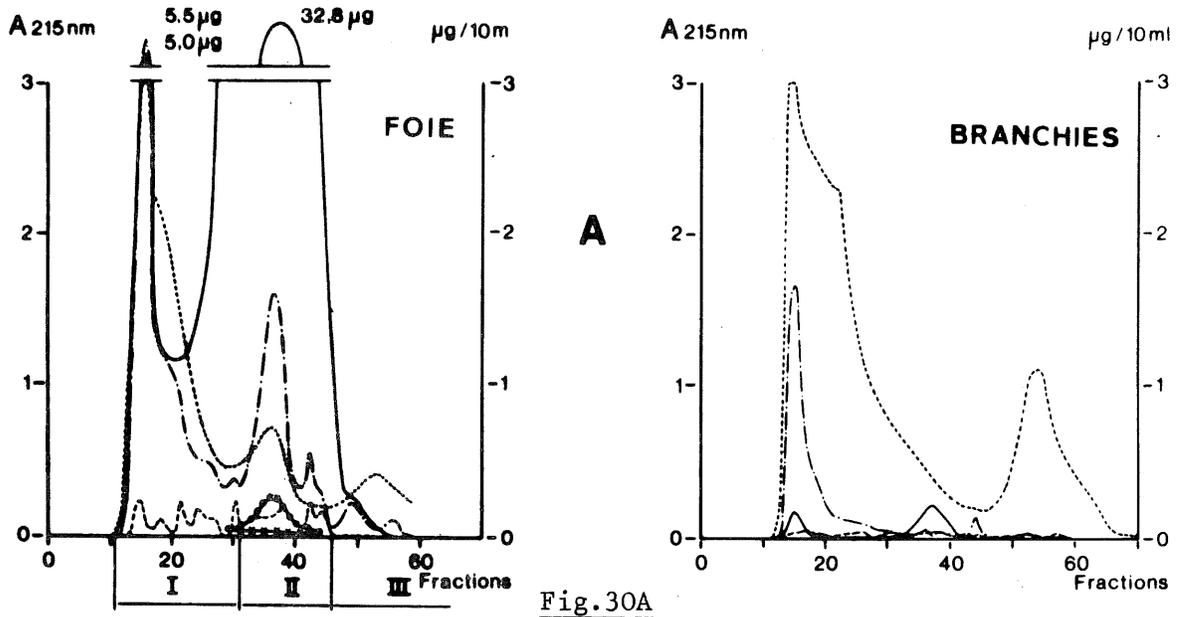


Fig.30A

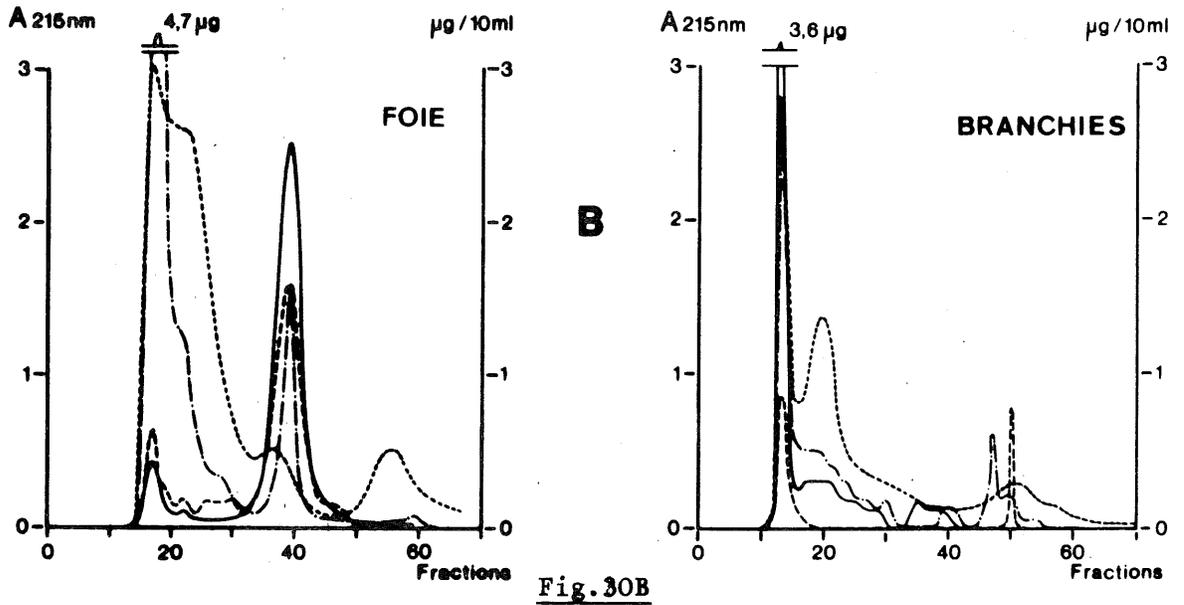


Fig.30B

Fig.30A et B : voir légende page suivante

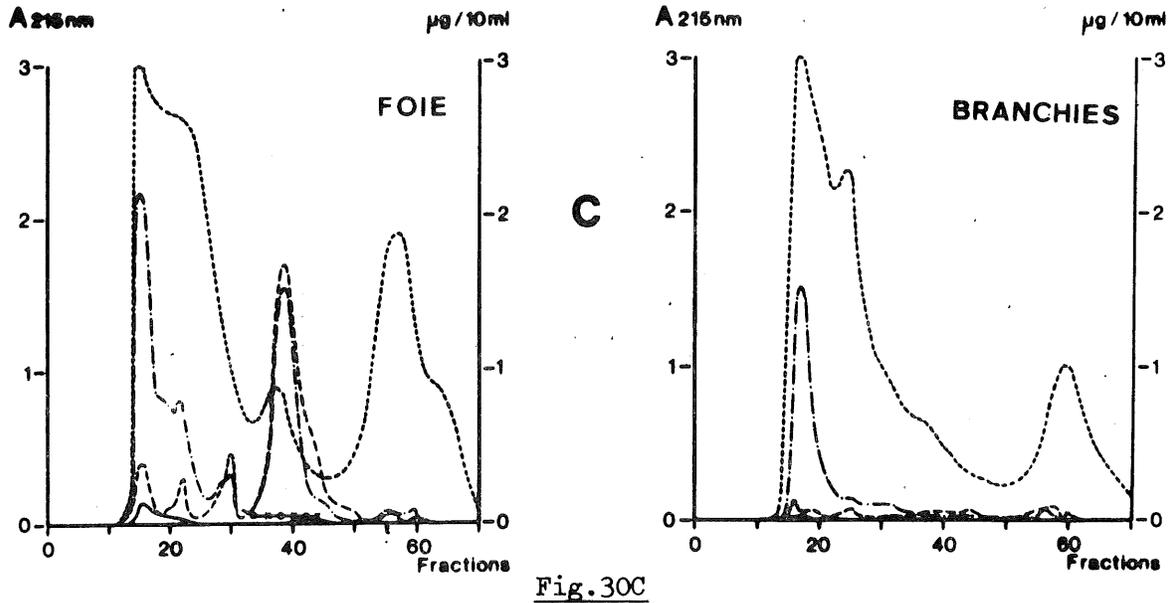


Fig.30C

Fig.30A,B,C: Profils d'élution sur colonne de Séphadex G 75 (76 x 3 cm) d'extraits de foie ou de branchies d'anguilles. Les teneurs en Cd, Zn et Cu des fractions ont été calculées pour 1 g d'organe.

A. Intoxications chroniques : 180 jours (cas du foie) ou 14 jours (cas des branchies) dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd (sous forme de CdCl₂).

B. Intoxication aiguë : 5 heures dans 200 ppm de Cd.

C. Anguilles non intoxiquées adaptées à l'eau de mer.

Absorbance à 215 nm (.....), 250 nm (—●—●—), 280 nm (—x—x—)
(—) Cd ; (---) Zn ; (---) Cu.

Tableau 10

Relations stoechiométriques entre les différents métaux associés à la fraction de chromatographie correspondant aux métallothionéines.

Conditions expérimentales	Quantité de métal associée au pic II, μ at.g/g organe				Rapport Cd:Zn:Cu
	Cd	Zn	Cu	Σ des 3 métaux	
180j, 13 ppm Cd	2.2	0.3	0.06	2.6	11 : 1.5 : 0.3
5h, 200 ppm Cd	0.06	0.11	0.08	0.25	0.3 : 0.5 : 0.4
Témoins	0.0005	0.15	0.12	0.27	0.002 : 0.8 : 0.6

Dans le cas d'une intoxication aiguë (fig.30B), 80% du Cd contenu dans le surnageant des extraits de foie est associé à la fraction correspondant aux métallothionéines. Une forte proportion du Zn et du Cu est également liée à cette fraction. Les rapports stoechiométriques sont (tableau 10): Cd:Zn:Cu = 0.3:0.5:0.4. Dans les branchies de ces anguilles intoxiquées de manière aiguë, le Cd, le Zn et le Cu sont presque exclusivement fixés aux protéines de haut poids moléculaire.

Chez les anguilles non intoxiquées (fig.30C), le peu de Cd présent dans le foie est principalement lié à des protéines de poids moléculaire élevé. On peut cependant détecter chez la plupart des individus la présence de Cd dans la zone correspondant aux métallothionéines. Environ 50% du Zn et du Cu de l'extrait sont localisés à ce niveau et les rapports stoechiométriques deviennent :

$$\text{Cd:Zn:Cu} = 0.002:0.8:0.6$$

Les protéines des fractions II ont été lyophilisées et il s'avère qu'il y en a moins chez les anguilles non intoxiquées.

On peut conclure de ces résultats que le Cd accumulé dans le foie chez les anguilles soumises à une intoxication chronique est principalement

lié à des protéines dont le poids moléculaire est proche de 10000 daltons et qui se caractérisent par un spectre d'absorbance qui permet de les identifier comme étant des métallothionéines. Elles existent également dans le foie des anguilles non intoxiquées mais en moindre quantité.

Leur synthèse paraît donc être induite par l'intoxication. Ces protéines jouent par conséquent un rôle important dans la rétention du Cd. Elles contiennent beaucoup de Cu et de Zn mais il n'apparaît pas encore clairement si le Cd déplace rapidement ces deux métaux des sites qu'ils occupent sur ces protéines ou s'il se fixe sur de nouvelles métallothionéines. La quantité de Cd, associée aux thionéines, semble toutefois d'autant plus grande que la charge du foie en Cd est importante ainsi que le montre la fig.31.

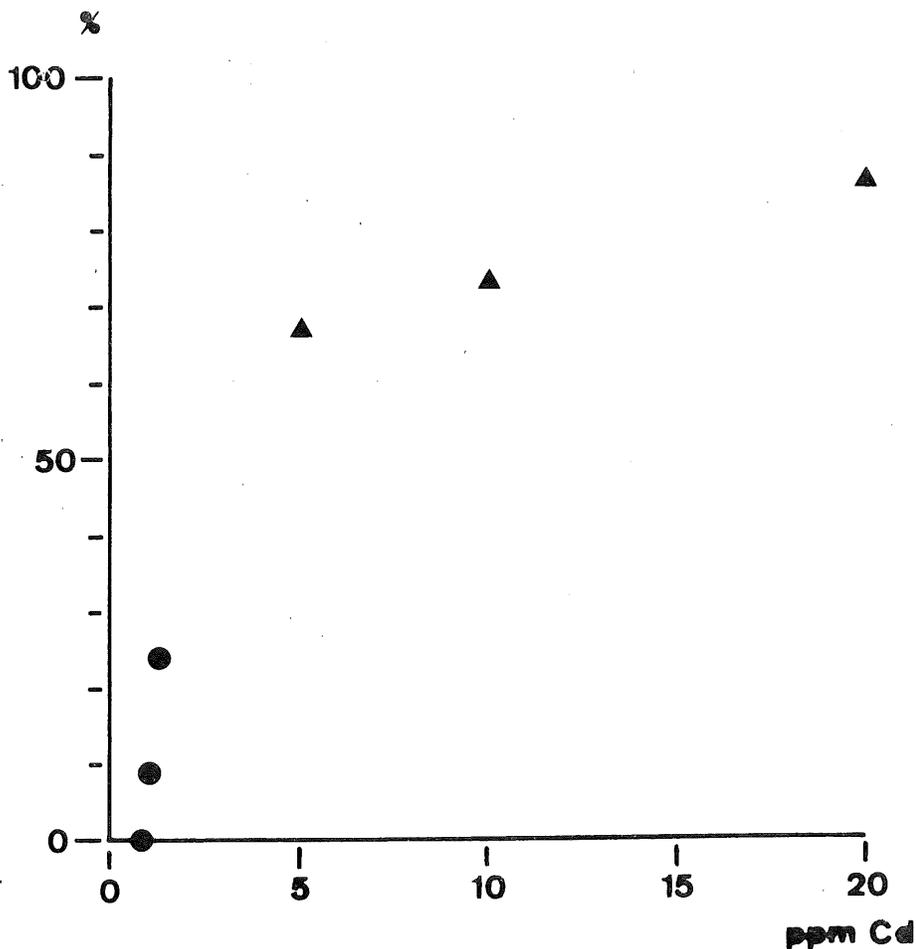


Fig.31 : Relation entre la proportion de Cd associée dans le foie à la métallothionéine (en % du contenu en Cd du surnageant) et la teneur en Cd de cet organe (en ppm).

● : anguilles témoins

▲ : anguilles intoxiquées 5 heures dans 200 ppm de Cd

En ce qui concerne la branchie, la répartition du Zn et du Cu sur les profils chromatographiques d'anguilles témoins ainsi que la fixation presque exclusive du Cd sur des protéines de poids moléculaire élevé lors d'intoxications brèves, semblent indiquer que les thionéines ne sont pas un constituant habituel des branchies. Ce n'est que dans le cas d'intoxications prolongées que ces protéines apparaissent. Elles seraient donc un constituant normalement abondant dans le foie mais non dans les branchies.

Quant au muscle, le peu de Cd retrouvé dans ce tissu même chez les animaux intoxiqués expérimentalement est principalement associé à des protéines de poids moléculaire élevé. On se rappellera les résultats de BOUQUEGNEAU et al (1975) obtenus pour le Hg : ce métal, dans le cas d'intoxications chroniques d'anguilles par HgCl_2 , se retrouve essentiellement au niveau des métallothionéines exception faite du tissu musculaire, des globules sanguins, du plasma et de la bile. Le faible pouvoir d'accumulation du tissu musculaire vis-à-vis du Hg^{2+} et du Cd^{2+} pourrait s'expliquer par sa faible faculté de synthèse de métallothionéines ou par l'imperméabilité de la paroi cellulaire des fibres musculaires au Hg et au Cd, ou enfin, parce que la vascularisation de ce tissu est faible.

La possibilité d'induire une synthèse importante de métallothionéines par le Cd, susceptibles de défendre l'animal contre l'intoxication par le Hg par échange des cations n'est pas à écarter et des expériences ont été conduites pour tenter de confirmer cette hypothèse qui en définitive revient à dire que, stockés sous forme de métallothionéines, le Cd et le Hg^{2+} deviennent biologiquement inertes. Quelques résultats expérimentaux obtenus dans d'autres laboratoires confirment actuellement ce point de vue (SUDA et al, 1974 ; RUGSTAD et NORSETH, 1975).

Chapitre 4

Mise en évidence du rôle protecteur des métallothionéines lors d'intoxications successives par le Cd et le Hg de l'anguille adaptée à l'eau de mer

La fig.32 (BOUQUEGNEAU, 1975) montre des courbes de mortalité d'anguilles adaptées à l'eau de mer dans diverses conditions expérimentales. Elles montrent que :

- 1° une intoxication préalable dans de l'eau de mer contenant une dose sub-létale de HgCl_2 provoque un déplacement de la courbe de mortalité vers la droite.
- 2° par contre, une intoxication préalable dans de l'eau de mer contenant une dose sub-létale de CH_3HgCl ne modifie pratiquement pas la courbe de mortalité d'anguilles exposées à une concentration létale de CH_3HgCl dans l'eau, mais modifie celle des poissons qui sont soumis à la même concentration de HgCl_2 .
- 3° une intoxication préalable dans de l'eau de mer contenant 15 ppm de cadmium (sous forme de CdCl_2) provoque un déplacement plus net encore de la courbe de mortalité, suite à une intoxication due à la présence de 10 ppm de Hg (HgCl_2) dans l'eau.

Les résultats démontrent bien l'effet protecteur des métallothionéines contre l'action des sels inorganiques de mercure. Les intoxications réalisées en présence de chlorure de cadmium sont particulièrement concluantes parce que, comme nous l'avons vu, le CdCl_2 induit dans les branchies d'anguilles l'apparition de métallothionéines qui fixent l'entièreté du cadmium présent dans le tissu (LAMBOT, Math Modelsea 1975).

Le Cd^{2+} est facilement déplacé des groupements $-\text{SH}$ par Hg^{2+} . De plus, et ceci paraît fort intéressant, ce sel n'a pas d'effet sur la régulation ionique de l'animal, ce qui est fort compréhensible quand on sait que les branchies, contrairement à certains autres organes comme le tube digestif ou le foie, n'accumulent pratiquement pas le cadmium : après une intoxication dans de l'eau de mer contenant 15 ppm de Cd pendant 8 jours, on n'en trouve que 4 ppm dans les branchies (LAMBOT, Math Modelsea 1975).

% mortalité

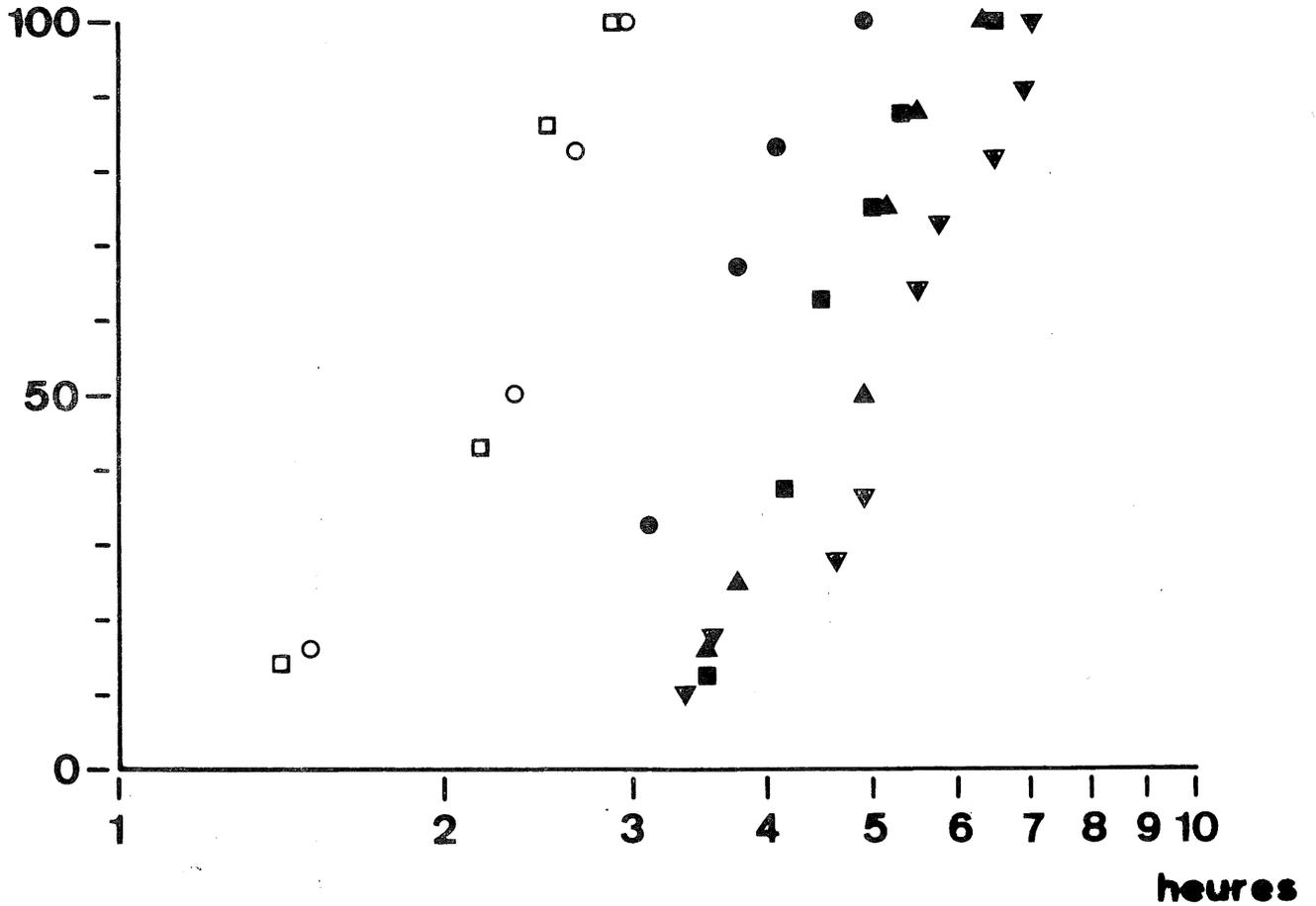


Fig.32 : Courbes de mortalité d'anguilles dans diverses conditions expérimentales (d'après BOUQUEGNEAU, 1975).
Conditions d'intoxication (concentration en mercure ou en cadmium dans l'eau) :

- : témoin + 10 ppm Hg (CH₃HgCl)
- : 0.2 ppm Hg (CH₃HgCl) pendant 8 jours + 10 ppm Hg (CH₃HgCl)
- : témoin + 10 ppm Hg (HgCl₂)
- ▲ : 0.1 ppm Hg (HgCl₂) pendant 8 jours + 10 ppm Hg (HgCl₂)
- : 0.2 ppm Hg (CH₃HgCl) pendant 8 jours + 10 ppm Hg (HgCl₂)
- ▼ : 15 ppm Cd (CdCl₂) pendant 8 jours + 10 ppm Hg (HgCl₂)

Les résultats obtenus en présence de chlorure de méthylmercure sont également en accord avec ce qui a été décrit plus haut et avec les conclusions de CHEN et al (1973) : cet agent toxique a peu d'affinité pour les métallothionéines et c'est vraisemblablement la transformation d'une partie de CH_3Hg^+ en Hg^{2+} qui est responsable de leur synthèse puisqu'on les trouve dans le tissu suite à une intoxication chronique due à la présence du polluant sous forme méthylée dans l'eau. Les métallothionéines n'ont pas d'effet protecteur dans les cas d'intoxications aiguës par le chlorure de méthylmercure car elles ne déplacent pas l'ion CH_3Hg^+ des sites où il est fixé. Par contre, elles en ont un lors d'intoxications aiguës par le chlorure mercurique. Ces phénomènes expliquent la plus grande toxicité de la forme méthylée du mercure, par ailleurs soluble dans les lipides, lors des intoxications chroniques, ainsi qu'il a déjà été dit.

Ces observations faites au moyen d'expériences aussi simples que des courbes de mortalité se confirment lorsqu'on fait appel aux techniques élaborées de la chromatographie sur colonne d'extraits protéiniques à partir de foie ou de branchies d'anguilles exposées à des intoxications successives par le Cd et le Hg (LAMBOT, communication personnelle).

La fig.33 montre la chromatographie de la fraction soluble de branchies d'anguilles intoxiquées pendant 14j dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd. Le pic de Cd au niveau des métallothionéines est nettement visible.

La fig.13b à laquelle on voudra bien se reporter, montre la distribution du Hg lié à des protéines de haut poids moléculaire dans les branchies de poissons intoxiqués à dose létale de 5 ppm de Hg pendant 5h.

La fig.34 montre la répartition du Cd et du Hg dans des extraits d'anguilles intoxiquées pendant 14j en présence de 13 ppm de Cd, puis pendant 5h en présence de 10 ppm de Hg. Le Hg se répartit entre les protéines de poids moléculaire élevé et les thionéines où il déplace vraisemblablement le Cd. On peut en conclure qu'un certain degré de protection vis-à-vis du Hg résulte d'une intoxication préalable par le Cd.

Les fig.35, 36 et 37 reprennent les résultats d'expériences identiques faites sur le foie et on voit à nouveau que le Hg, dans le cas d'intoxications successives Cd-Hg, se fixe davantage aux métallothionéines.

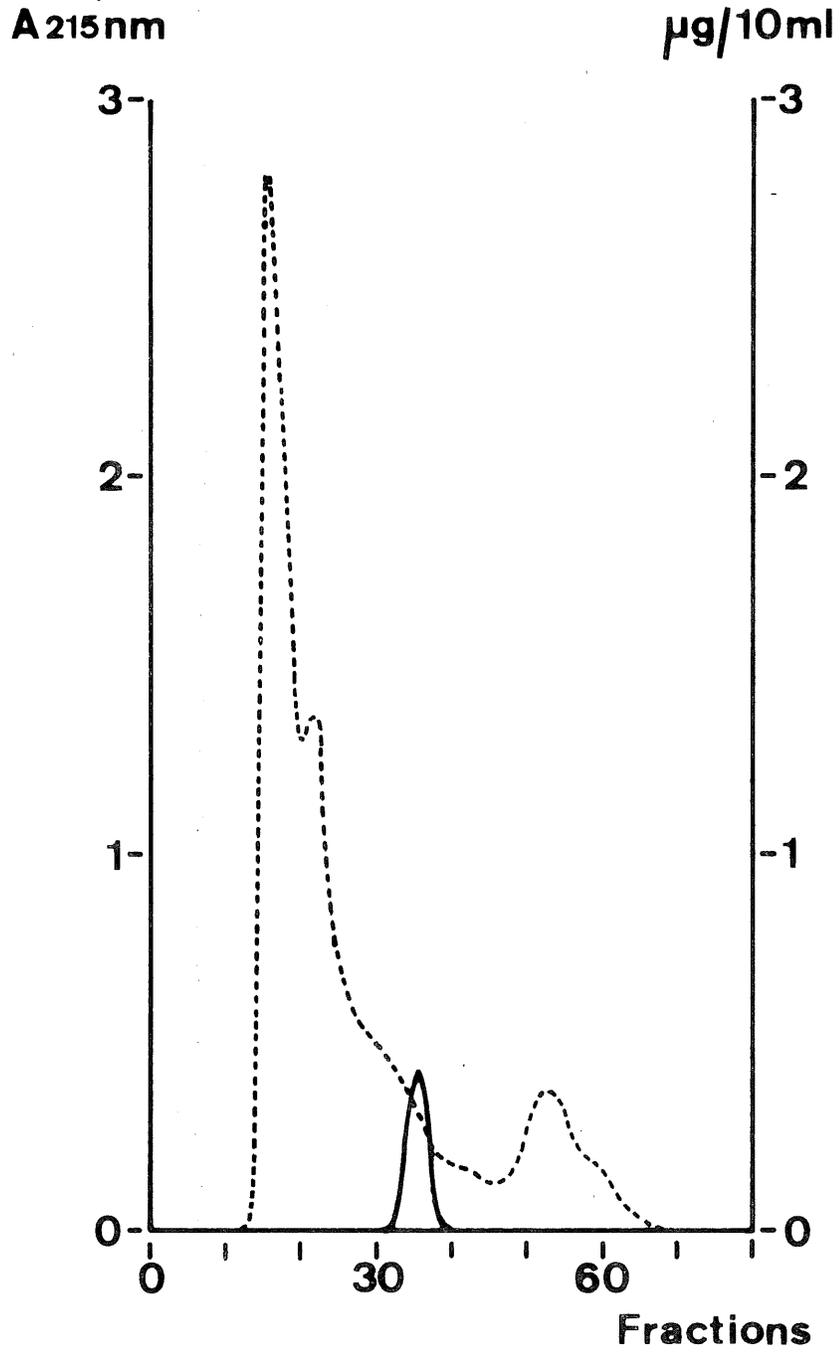


Fig.33. : Chromatographie de la fraction soluble des branchies d'anguilles intoxiquées pendant 14 jours dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd.

— = Cd
---- = Absorbance à 215 nm

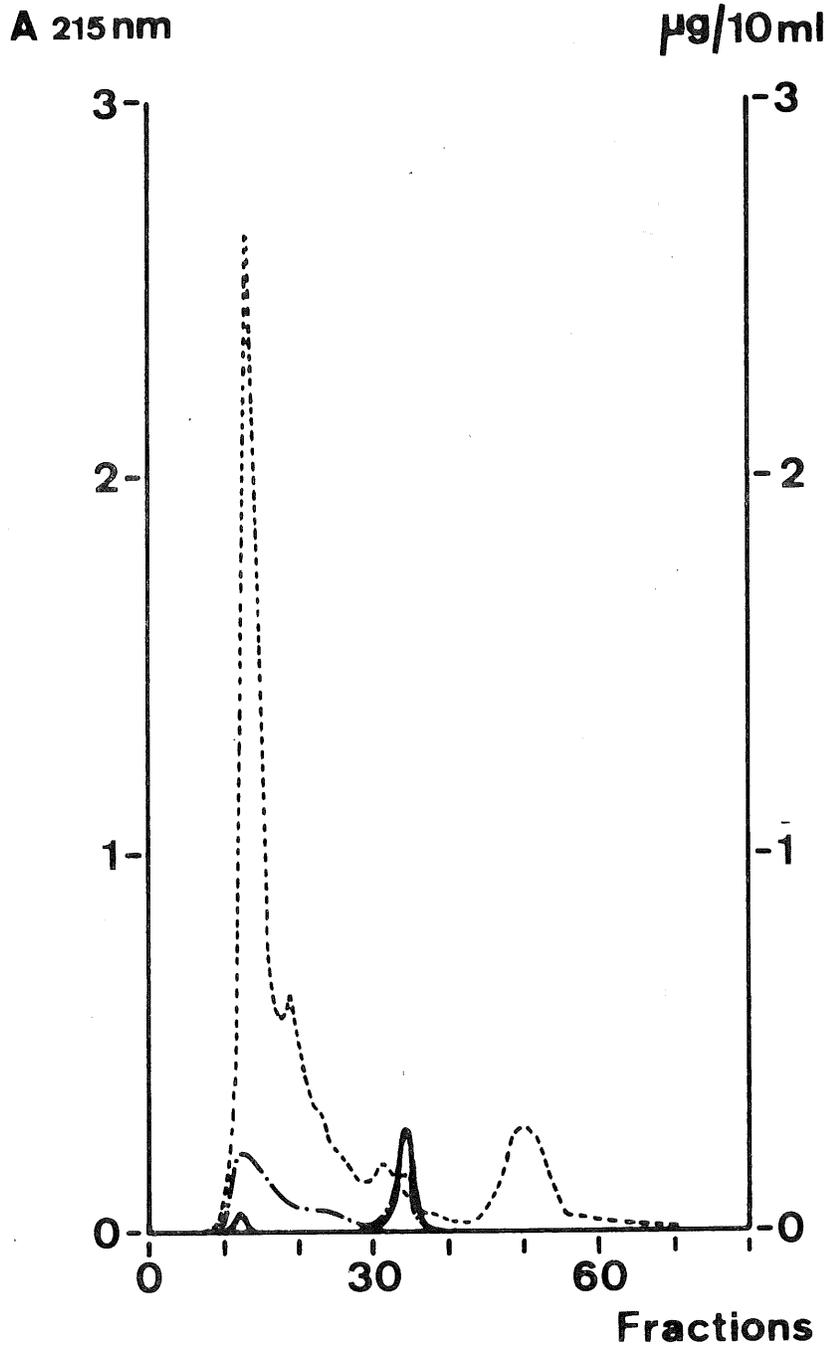


Fig.34. : Chromatographie de la fraction soluble des branchies d'anguilles intoxiquées pendant 14 jours dans 13 ppm de Cd puis pendant 5 heures dans 10 ppm de Hg.

— : Cd
- - - : Hg
· · · : Absorbance à 215 nm.

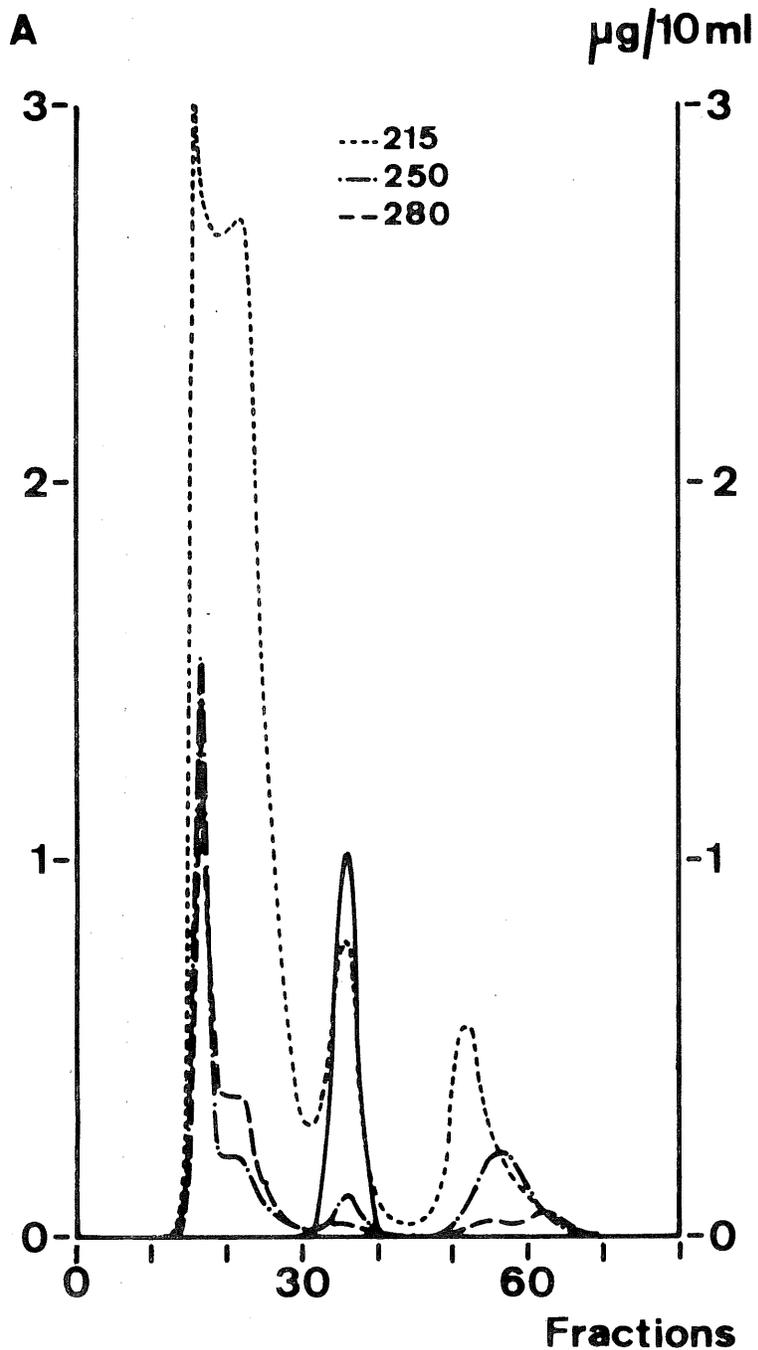


Fig. 35 : Chromatographie de la fraction soluble du foie d'anguilles intoxiquées pendant 14 jours dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd.

— : Cd
---- : Absorbance à 215 nm
-·-· : Absorbance à 250 nm
-- : Absorbance à 280 nm

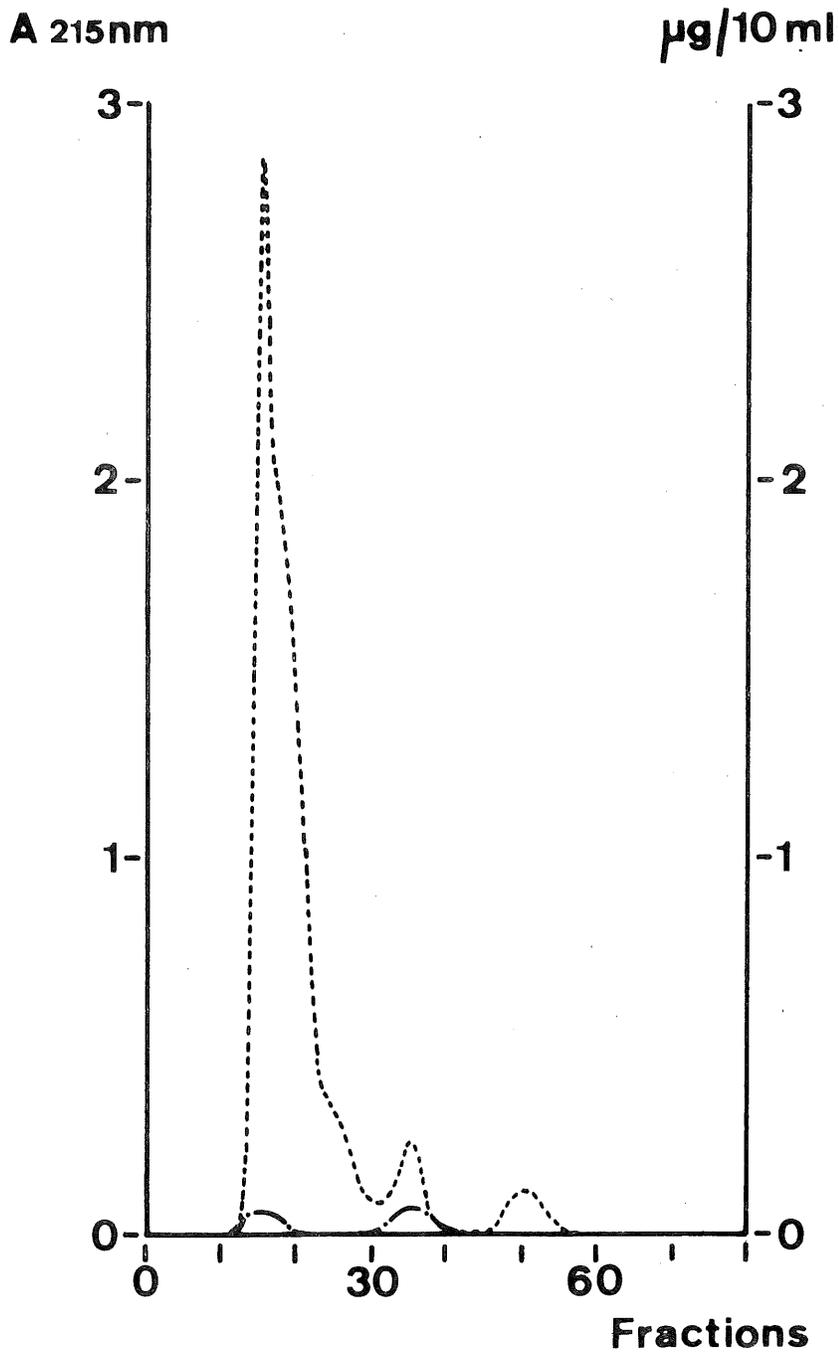


Fig. 36 : Chromatographie de la fraction soluble du foie d'une anguille intoxiquée pendant 5 heures dans de l'eau de mer contenant 10 ppm de Hg.

--- : Hg
-.-.- : Absorbance à 215 nm

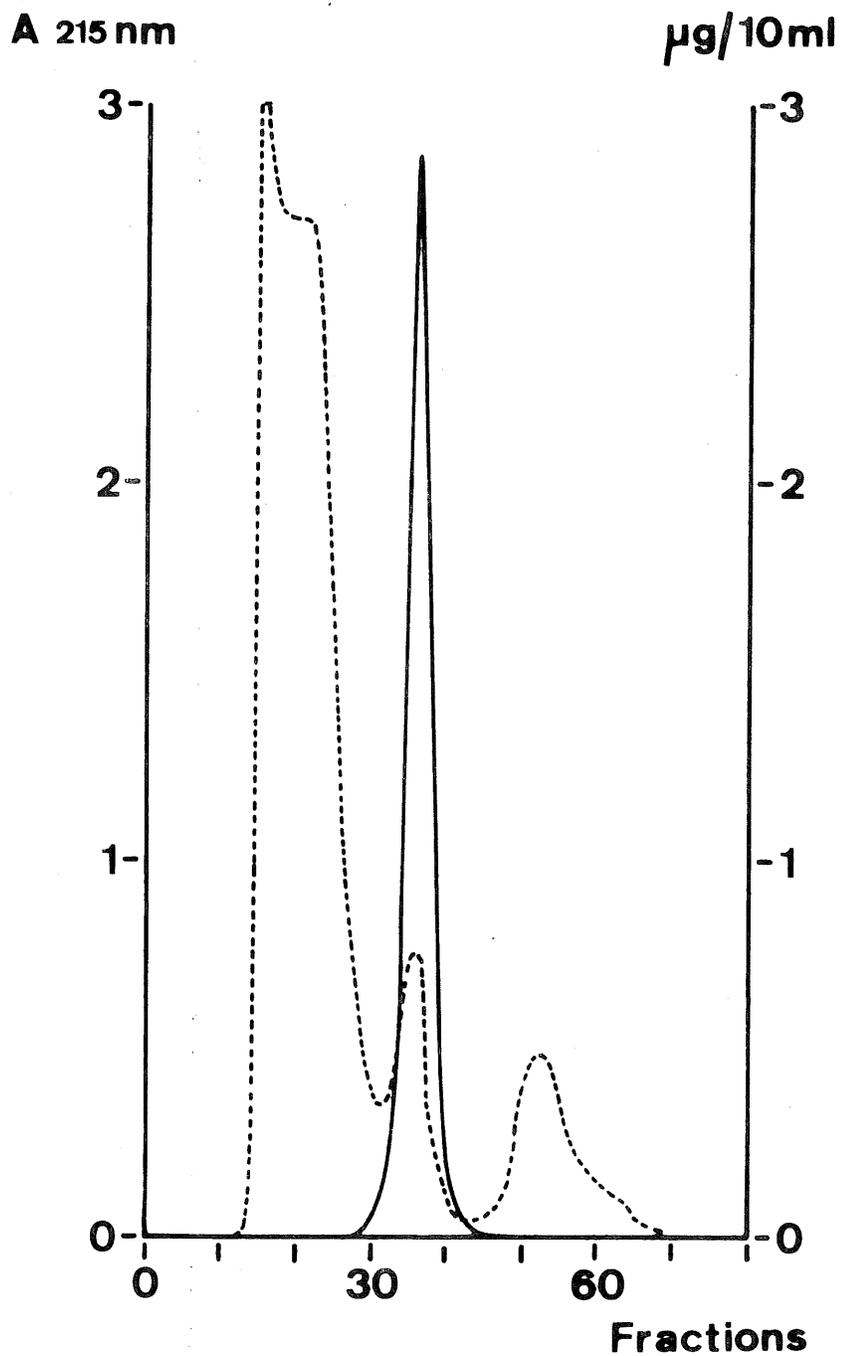


Fig. 37 : Chromatographie de la fraction soluble du foie d'anguilles intoxiquées pendant 14 jours dans 13 ppm de Cd puis pendant 5 heures dans 10 ppm de Hg.

— : Cd
- - - : Hg
· · · : Absorbance à 215 nm

LAMBOT a, d'autre part, pu montrer qu'une intoxication préalable de l'anguille au Cd n'entraîne pas de protection lors d'une intoxication subséquente par le Cd à dose létale, au contraire la résistance des animaux semble diminuer. Il se pourrait que dans ces conditions l'on dépasse la capacité de l'organe à former des métallothionéines, mais il faudrait réaliser des expériences sur une gamme beaucoup plus étendue de concentrations pour arriver à une interprétation définitive.

+ + +

Il ressort de ces études sur l'effet du Hg et du Cd par voie directe sur certains téléostéens marins ou susceptibles d'être adaptés à l'eau de mer, que ces animaux sont capables d'accumuler de fortes quantités de ces métaux lourds à des doses sublétales. Les concentrations sont élevées dans les viscères. La demi-vie d'élimination est très longue.

Le mécanisme de la résistance réside principalement dans la capacité des poissons de synthétiser des métallothionéines, normalement impliquées dans le métabolisme du Cu et du Zn qui sont des métaux essentiels. En cas d'intoxications, les métaux tels que le Hg ou le Cd déplacent probablement le Cu et le Zn et/ou induisent la synthèse de métallothionéines, peut-être de nature quelque peu différente selon les organes.

On peut encore noter que le Cd est éliminé en quantité abondante par adsorption sur les corpuscules intestinaux.

Aux doses létales, la cause de la mort diffère selon le métal considéré : le mercure provoque une rupture de la balance osmotique due à la perturbation du rôle osmorégulateur de la branchie, qui n'est pas affecté par le Cd ; ce dernier perturbe probablement le fonctionnement du foie, mais ceci demande encore à être vérifié.

L'importance des métallothionéines est telle que leur recherche chez d'autres organismes marins nous semble s'imposer. Quelques résultats obtenus chez certains invertébrés seront décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Les effets des métaux lourds sur la moule (*Mytilus edulis*) et l'étoile de mer (*Asterias rubens*)

5.1.- Mortalité et échelle de toxicité (Cu, Hg, Pb) chez la moule et l'étoile de mer

La fig.38 (GERETS, DELHAYE et PERPEET, Math Modelsea 1973) permet de lire le temps nécessaire (T_{50}) pour réduire de moitié une population de moules (50 individus) placées dans 10 litres d'eau de mer artificielle aérée (32 ‰, sel marin HW) et intoxiquées par Cu^{2+} ($CuSO_4$) entre 0.1 et 5 ppm. Des expériences similaires ont été réalisées pour Hg^{2+} (0.1-5 ppm $HgCl_2$), Zn^{2+} (0.1-10 ppm $ZnSO_4$), Pb^{2+} (0.1-10 ppm $Pb(NO_3)_2$). Il n'a pas été tenu compte de la teneur en métaux lourds dans l'eau de mer artificielle ni de l'évolution dans le temps des concentrations dans les aquariums.

Ces expériences avaient pour but d'établir une échelle comparative de toxicité et de rechercher rapidement l'élément le plus nocif.

Les effets toxiques des métaux étudiés s'ordonnent comme suit :



Il a été observé, pour le cuivre et le mercure, un effet antagoniste : 1 ppm d'un mélange de Cu^{2+} Hg^{2+} est moins nocif qu'1 ppm de Cu^{2+} ou 1 ppm de Hg^{2+} .

Asterias rubens se révèle très sensible au cuivre : une concentration de 0.04 ppm de Cu^{2+} (citrate de Cu) provoque la mort de toute la population test en eau de mer artificielle endéans les 5 jours ; le Cu^{2+} est beaucoup plus toxique que le Hg^{2+} ou le Pb^{2+} .

5.2.- Effets physiologiques des métaux lourds sur la moule et l'étoile de mer

Chez la moule, GERETS et al (Math Modelsea 1973) ont montré que l'activité de la glande à byssus reste plus ou moins normale jusqu'à 0.1 ppm pour le Cu^{2+} , 1 ppm pour le Hg^{2+} ; elle est réduite pour des concentrations plus élevées et les animaux ne se fixent plus sur leur substrat. La filtration d'eau (la moule renouvelle normalement 50 à 100 fois son volume d'eau

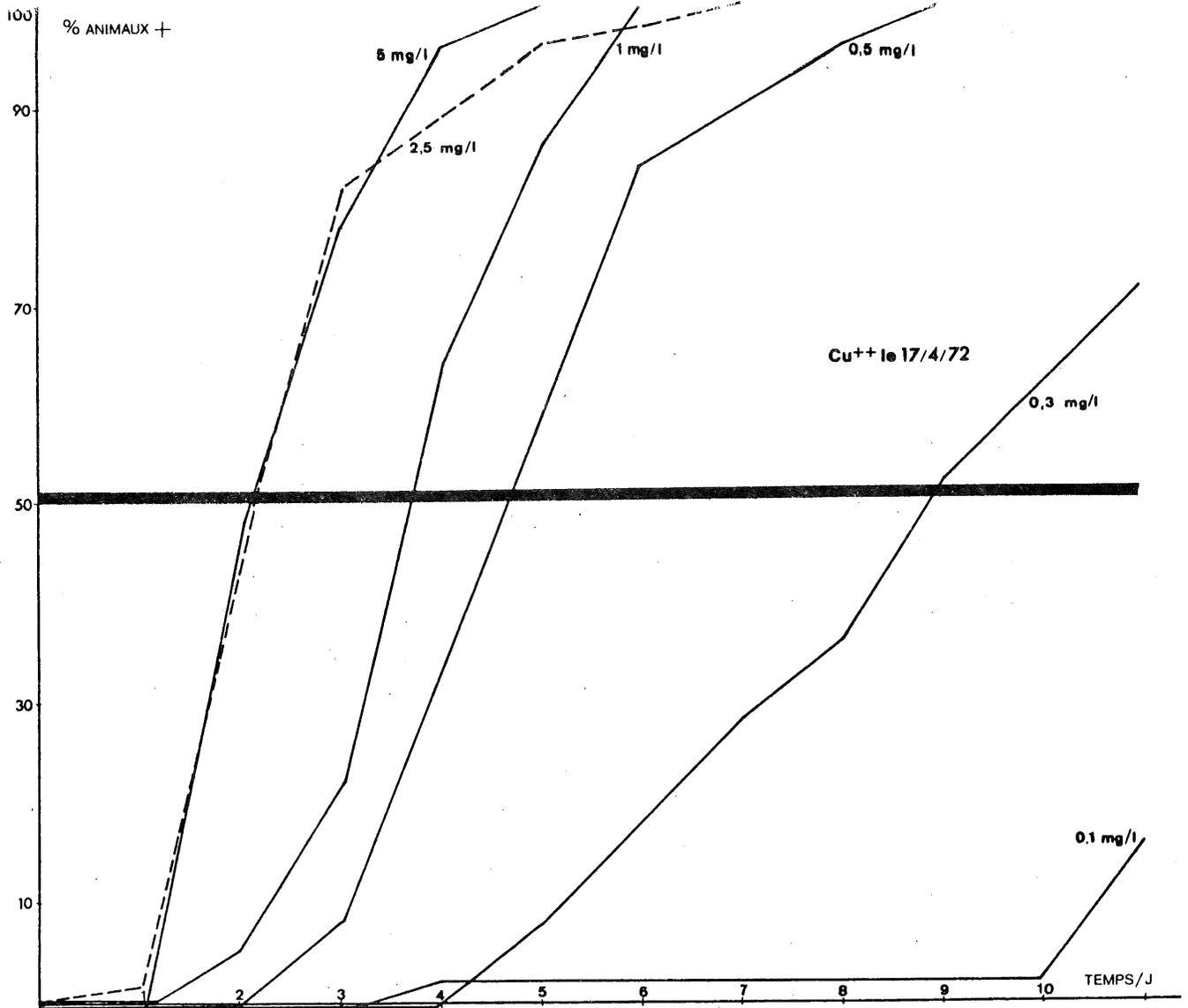


Fig. 38 : Effet de la concentration en Cu^{++} de l'eau et du temps d'intoxication sur la mortalité de *Mytilus edulis*.

par heure pour respirer et se nourrir) diminue en fonction du degré d'intoxication ; il y a fermeture des valves, ce qui peut faire apparaître un temps de latence dans l'effet toxique (plus long dans le cas de Hg^{2+}), durant lequel les échanges avec l'extérieur sont réduits. La fig.39 montre que la sensibilité au cuivre de mars à juin dépend de la maturation sexuelle. Le Cu^{2+} a d'autre part un effet sur la respiration de la moule. La consommation d'oxygène a été mesurée en plaçant les animaux dans une seringue de 100 cm³ et en suivant le changement dans le temps de l' O_2 dissous au moyen d'une électrode Beckman-Spinco.

La concentration initiale correspond à une pression partielle de 150 mm de Hg. La teneur en oxygène n'étant pas constante dans le milieu, les résultats n'ont qu'une valeur comparative entre eux. Les fig.40 et 41 (d'après GERETS et al, Math Modelsea 1973) montrent que

- a) chez les moules témoins, 50% de l'oxygène est utilisé pour des animaux de poids voisins (3-4, 3-8g) entre 3 et 8 heures ; la consommation est maximum pendant la période de ponte (mars).
- b) chez les moules intoxiquées par Cu^{2+} : entre 0.025 et 0.13 ppm, la respiration est normale ; à partir de 0.25 à 3 ppm, elle est fortement diminuée ; l'effet est précoce et réversible jusqu'à 0.25 ppm, le rythme saisonnier reste visible.

Chez l'étoile de mer, les animaux intoxiqués révèlent une sécrétion muqueuse intense ; ils se dépigmentent, gonflent et s'engourdissent (ces symptômes sont analogues à ceux observés en milieu hypotonique) ; l'examen histologique révèle un bouleversement de l'organisation de l'épithélium externe.

La respiration chez les étoiles de mer se fait par diffusion au niveau des pieds ambulacraires et d'excroissances dermiques. La fig.42 (d'après GERETS et al, Math Modelsea 1973) montre la consommation d'oxygène par gramme et par heure en fonction du poids de l'animal. A poids égal, la respiration diminue chez les individus intoxiqués. L'activité de la déshydrogénase succinique qui joue un rôle au niveau du cycle de Krebs dans les mécanismes respiratoires est plus faible dans les broyats de podia d'individus intoxiqués ; le Cu^{2+} pourrait dès lors intervenir directement au niveau des enzymes respiratoires.

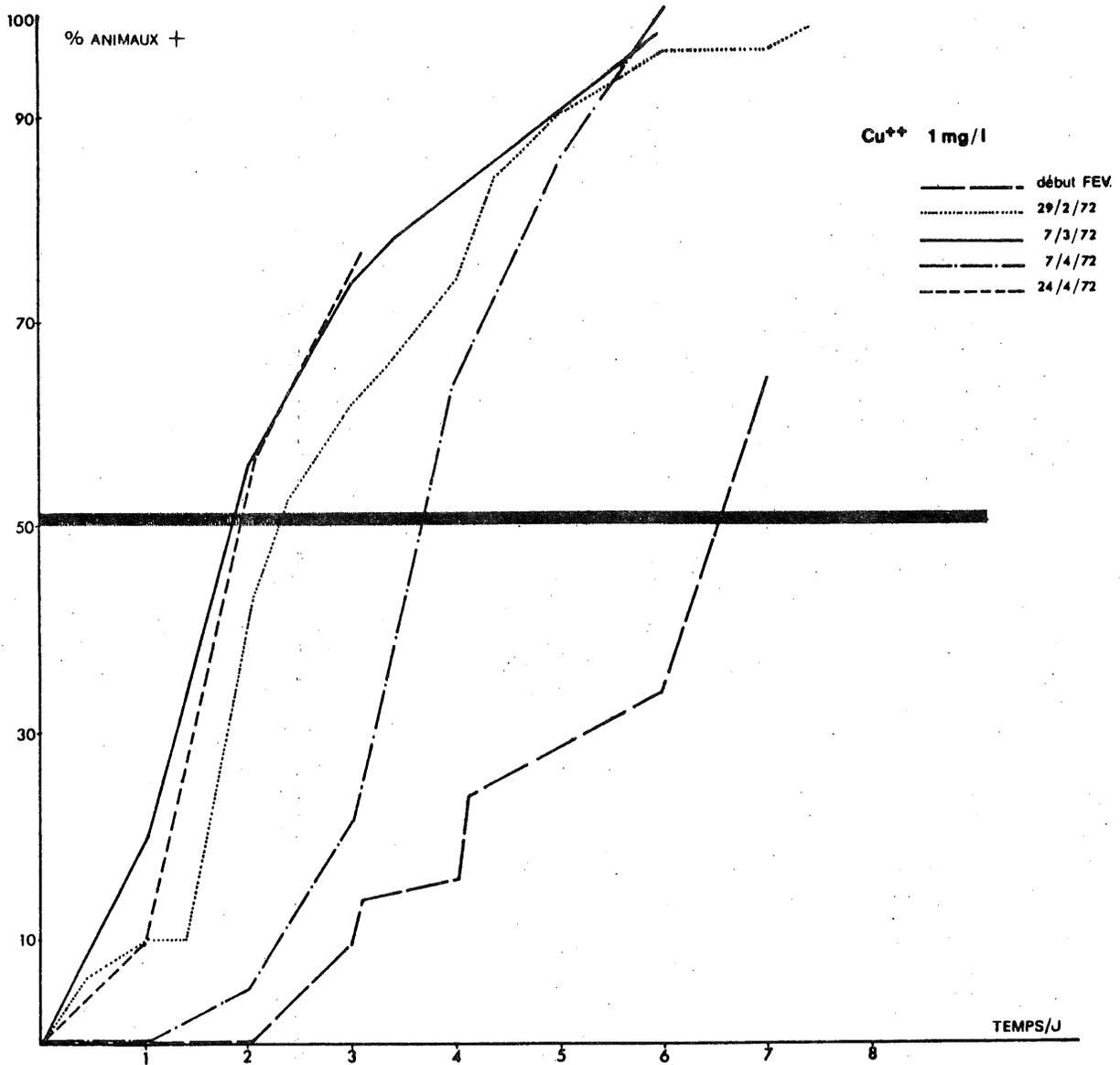


Fig. 39 : Effet de la période de reproduction sur la sensibilité au cuivre chez *Mytilus edulis*.

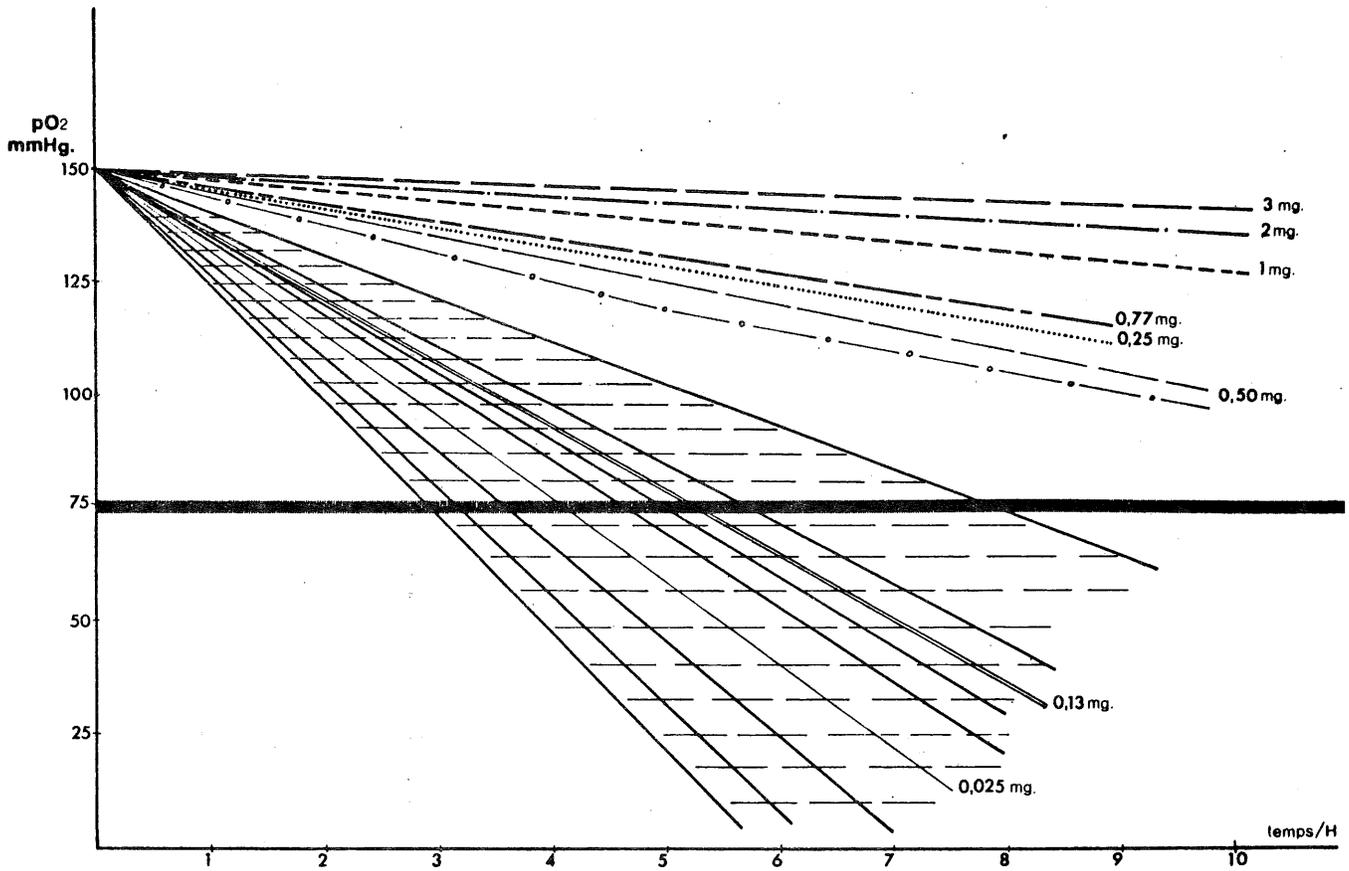


Fig. 40 : Effets relatifs de diverses concentrations en Cu^{2+} sur la respiration chez *Mytilus edulis*.

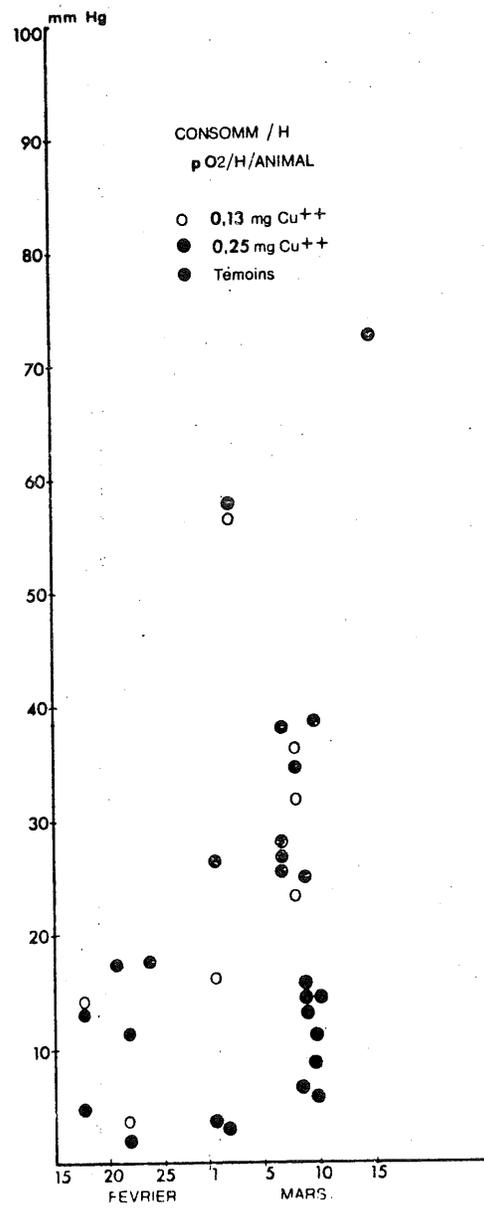


Fig.41 : Effet du rythme saisonnier sur la respiration chez *Mytilus edulis* en présence d'ions Cu²⁺.

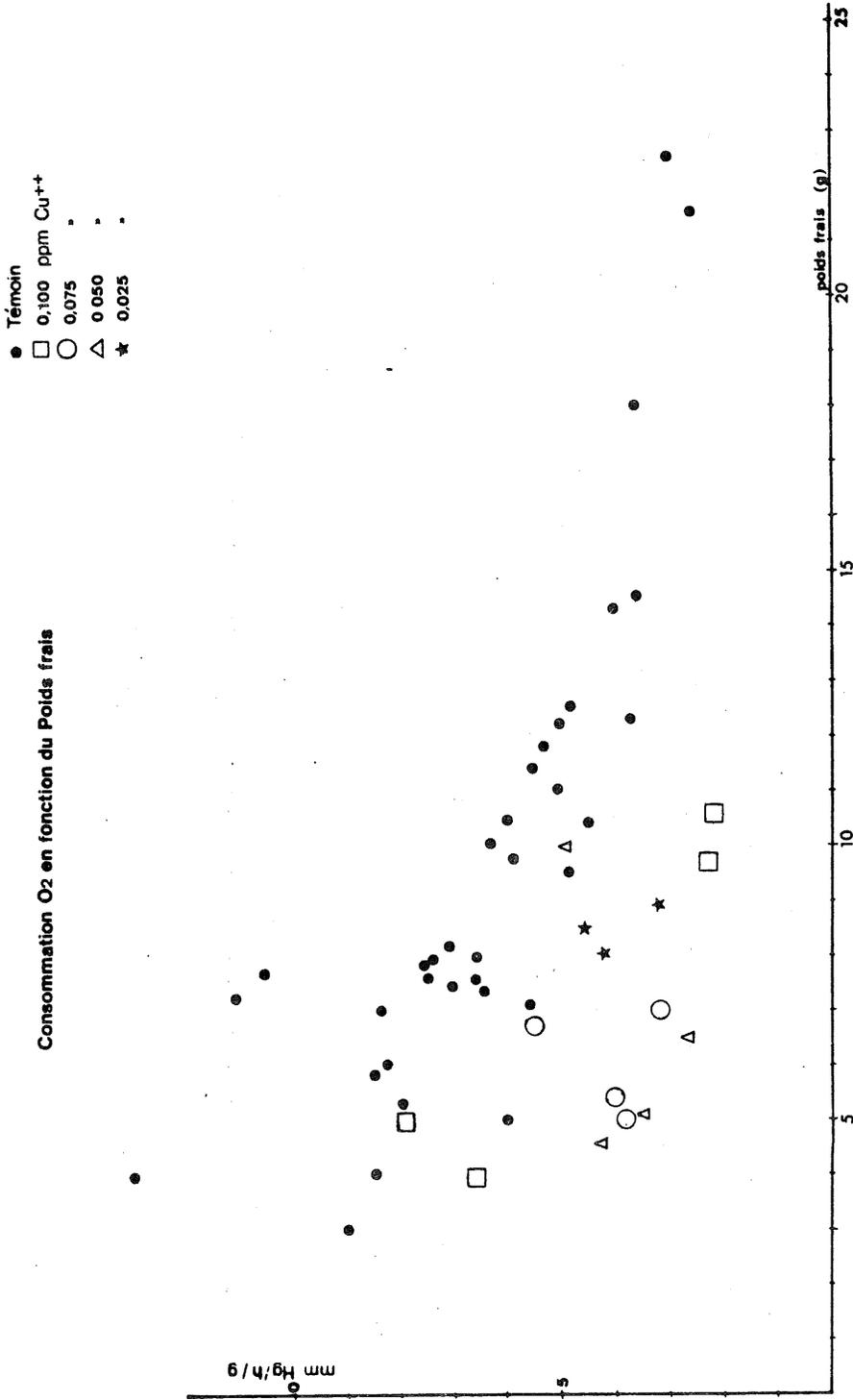


Fig. 42 : Consommation d'O₂ chez *Asterias rubens* par gramme et par heure en fonction du poids de l'animal et effet de diverses concentrations en Cu²⁺.

VAN DEN BOSSCHE (communication personnelle) a par ailleurs montré que les métaux lourds à des doses relativement élevées, sont responsables de malformations dans le développement larvaire des astéries.

5.3.- Contenu en métaux lourds de moules récoltées à différents sites en Mer du Nord et dans l'estuaire de l'Escaut

Les fig.43 et 44 de PERPEET et VLOEBERGH (Math Modelsea 1974) montrent les teneurs en Hg, Cu, Zn, Pb, Cd, Fe et Cr mesurées par absorption atomique dans des lots de moules (70-90 réparties par groupe de 10 selon la taille) recueillies dans la baie de Morgat, à Knokke, Hoofdplaat, Terneuzen et Perkpolder. Les concentrations sont exprimées en ppm (PS) sauf pour le Hg où elle est exprimée en ppm (PF). Il n'y a pas de corrélation avec la dimension des moules et les résultats varient fortement à un même endroit. Il est clair toutefois que la charge en métal lourd augmente à partir de la baie de Morgat (Finistère) vers l'Escaut. Des exceptions sont observées pour le Pb et le Zn dont la teneur est assez forte à Morgat sans doute à cause de l'industrie locale.

La comparaison avec les données de BERTINE et GOLDBERG (1972) sur des tissus de moules récoltées à Nieuwpoort en 1971 montre un accord raisonnable : ces auteurs trouvent des valeurs entre 400 et 1400 ppm pour le Fe, 0.5-2.0 ppm pour le Cr, 0.5-1.6 ppm (PS) pour le Hg, mais leurs valeurs pour le Zn sont entre 30 et 60 ppm, c'est-à-dire à peu près quatre fois plus petites que celles données ci-dessus.

Si ces résultats tendent à montrer que les moules pourraient être de bons indicateurs de pollution, cela ne veut cependant pas dire que les métaux sont réellement accumulés dans les tissus. Une grande partie du polluant doit se trouver dans le tractus digestif et il serait intéressant de répéter ces expériences sur les tissus disséqués.

Selon BERTINE et GOLDBERG, dans le cas de spécimens de musée, une grande partie des métaux, le Fe p.ex., contenus dans le tube digestif, passent lentement en solution et contaminent les tissus. Dans ce cas, les moules entières seraient plutôt à considérer en tant que réceptacles de matière en suspension ayant subi une digestion plus ou moins complète de la matière

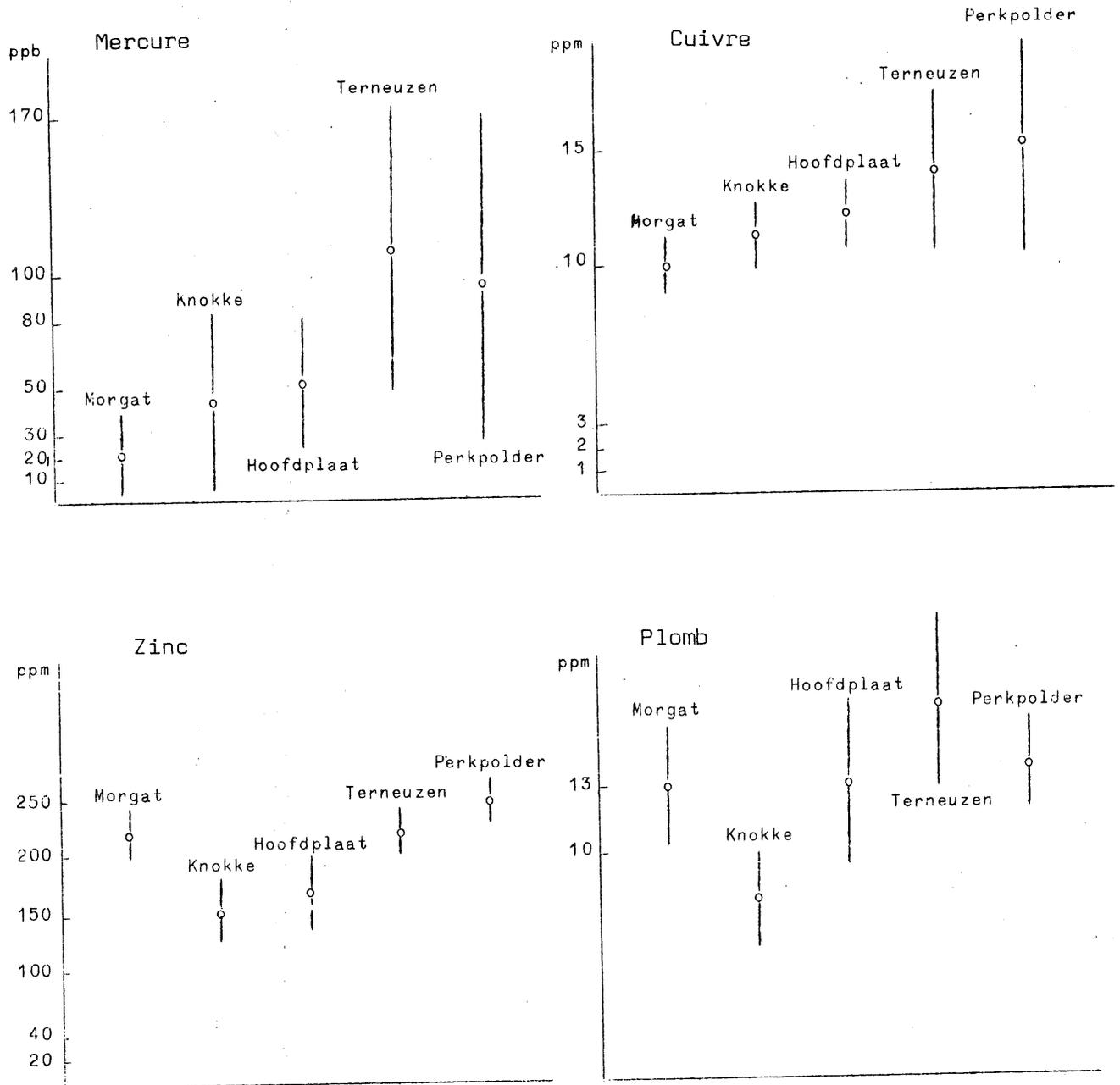


Fig.43 : Contenu en métaux lourds de moules récoltées à différents endroits de la Mer du Nord et de l'estuaire de l'Escaut (Hg ppm poids frais ; les autres métaux, ppm poids sec ; la hauteur des traits verticaux correspond à la dispersion des résultats).

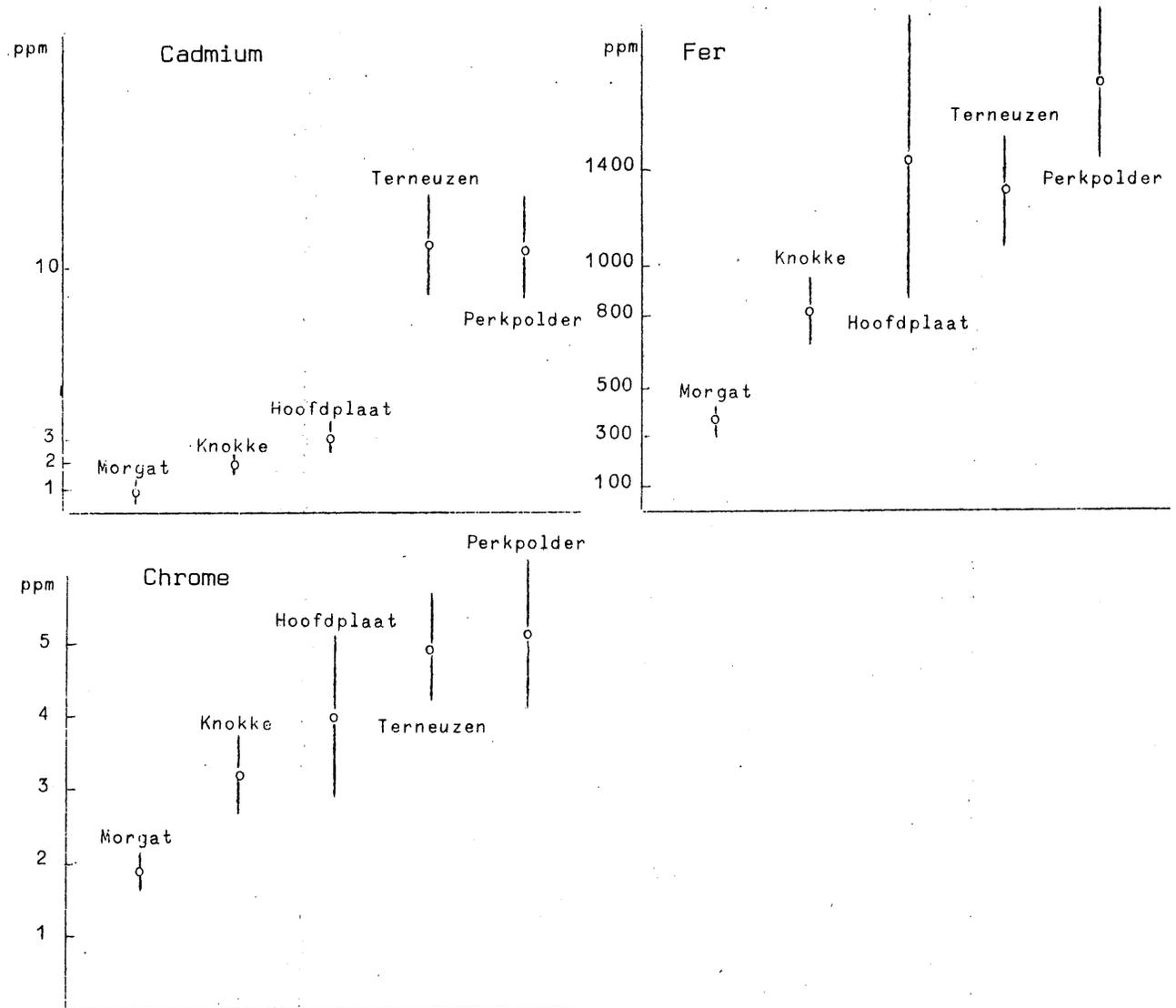


Fig.44 : Contenu en métaux lourds de moules récoltées à différents endroits de la Mer du Nord et de l'estuaire de l'Escaut (ppm poids sec ; la hauteur des traits verticaux correspond à la dispersion des résultats).

organique. Le contenu du tube digestif s'ajouterait à une éventuelle accumulation dans d'autres tissus, soit par voie alimentaire ou à cause du flux d'eau et on pourrait peut-être expliquer ainsi la grande dispersion des résultats.

VANDEN BOSSCHE (Math Modelsea 1975) a répété les expériences de PERPEET et VLOEBERGH (Math Modelsea 1974) pour rechercher un éventuel effet saisonnier sur le contenu des animaux récoltés dans l'estuaire de l'Escaut à Perkpolder, Terneuzen et Hoofdplaat. Les spécimens (100) ont été prélevés en janvier et mai, moment où se produit la maturation sexuelle. Les spécimens ont été groupés 4 par 4 selon la taille qui varie de 2 à 6 cm. Les analyses sont faites par absorption atomique après calcination à 450°C et mise en solution dans HNO_3 .

Les fig.45 à 51 donnent les valeurs en ppm (PS). Ici non plus, il n'apparaît pas de corrélation entre la taille et la teneur en métal : l'accumulation n'est pas plus importante chez les spécimens les plus âgés. Aucun des résultats n'indique une augmentation ou une diminution simultanée de tous les métaux en un endroit donné. Il est impossible de décider quel est l'endroit le plus pollué. La comparaison des données en janvier avec celles obtenues en mai montre une certaine régularité : les concentrations de Cd, Cu, Fe, Mn et de Cu sont plus faibles en mai à Perkpolder et Terneuzen. Ceci n'est toutefois pas vrai pour le Zn et le Pb à Perkpolder.

On notera que les résultats à Hoofdplaat en janvier pourraient être trop faibles suite à des modifications dans la technique de filtration ; d'autre part, les concentrations en Cd à Perkpolder en janvier sont probablement trop basses suite à une défektivité technique : la valeur moyenne devrait se trouver autour de 16 ppm.

Ces résultats, comparés à ceux de PERMEET et VLOEBERGH indiquent des valeurs plus faibles pour le Cu, le Zn et le Fe, mais sont du même ordre pour le Pb, le Cd et le Cr.

Le fait que des concentrations plus faibles semblent se manifester en mai pourrait indiquer l'existence d'un mécanisme excréteur, mais ceci n'est qu'une hypothèse car l'auteur ne dispose malheureusement pas des teneurs des métaux dans l'eau, les sédiments, la matière en suspension, aux mêmes endroits, à la même époque.

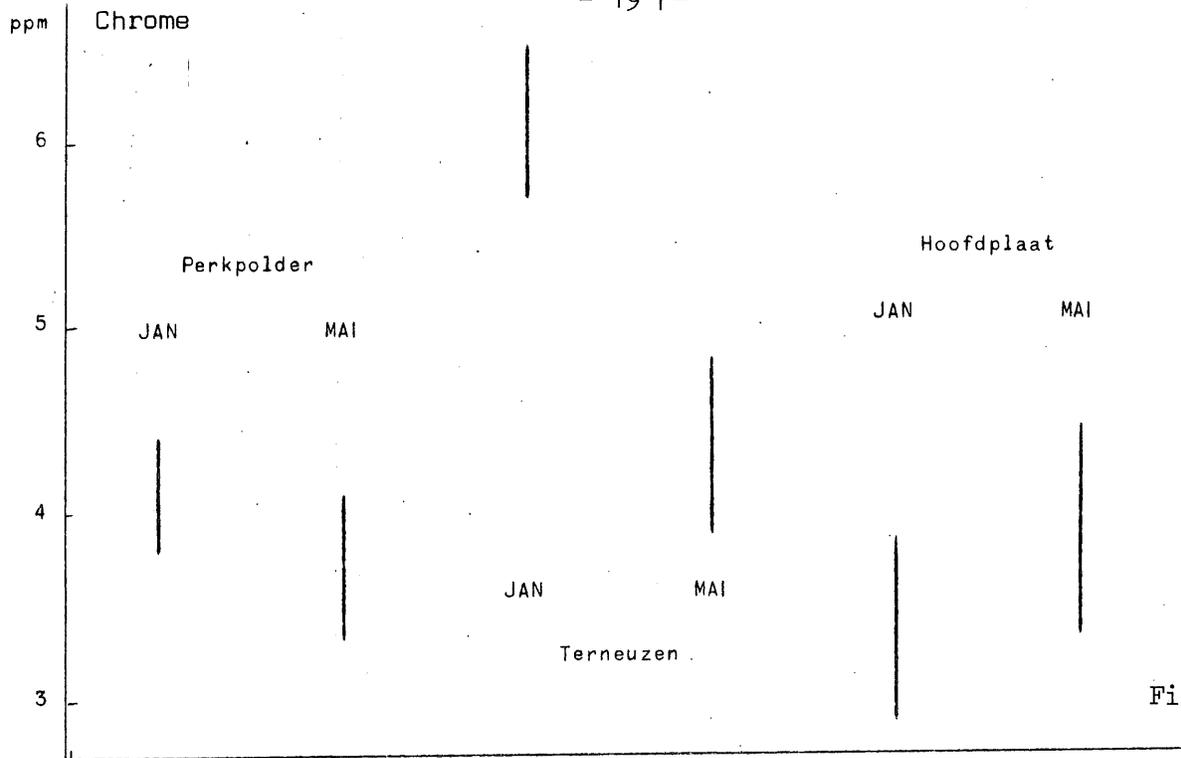


Fig.45

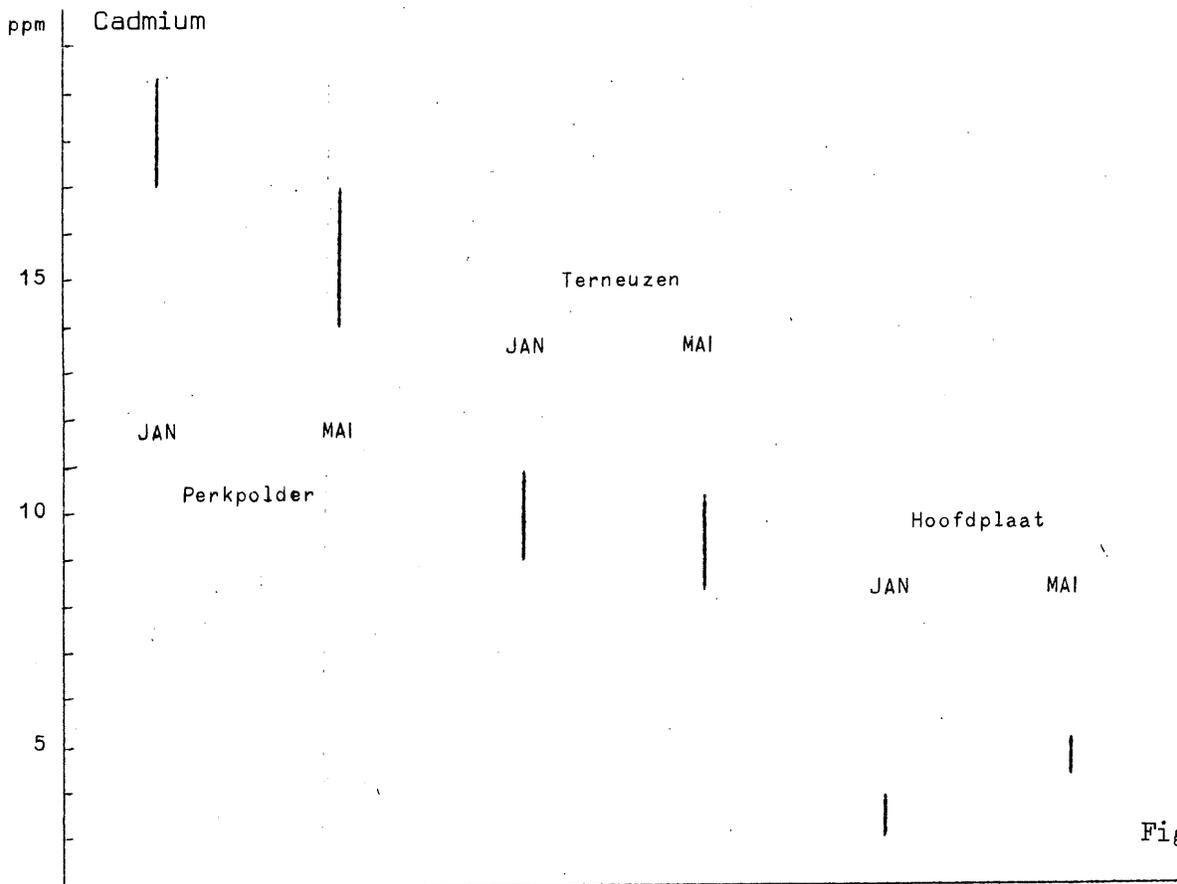


Fig.46

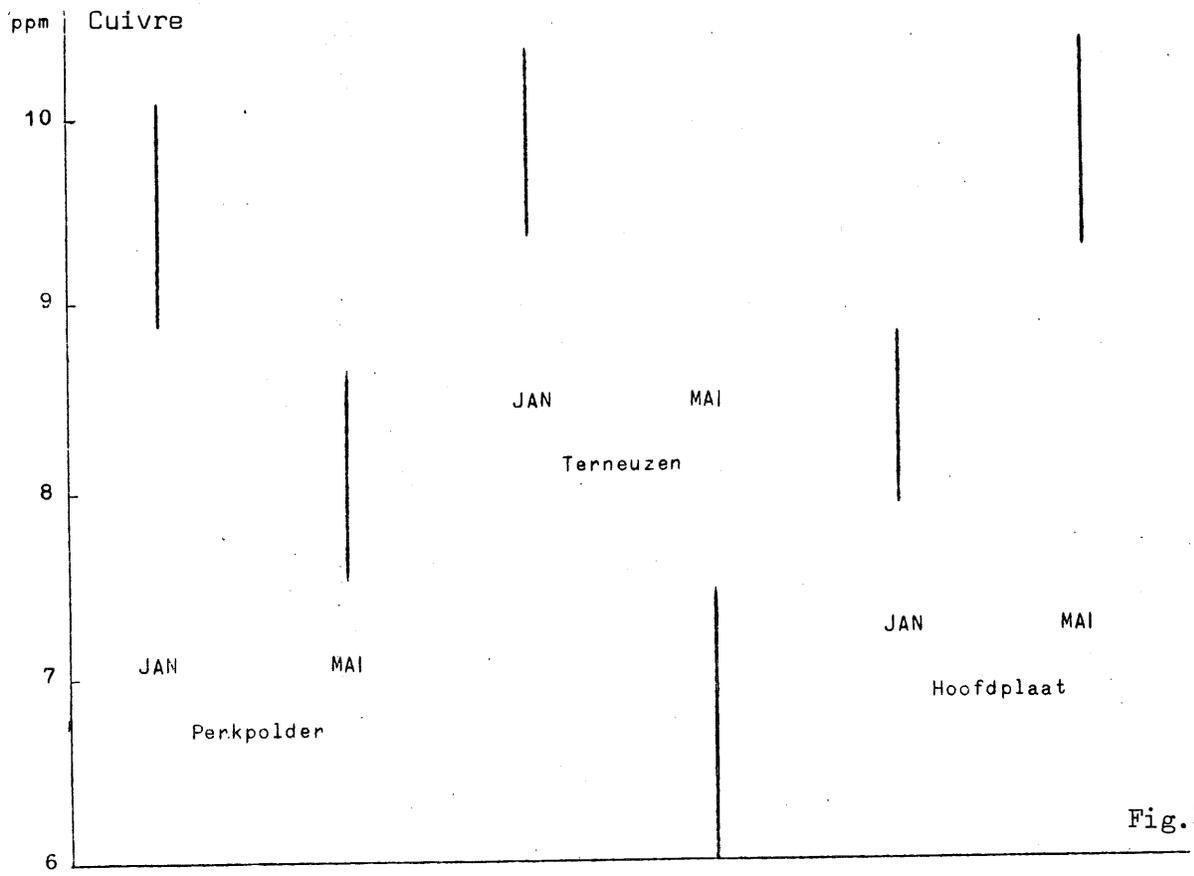


Fig.47

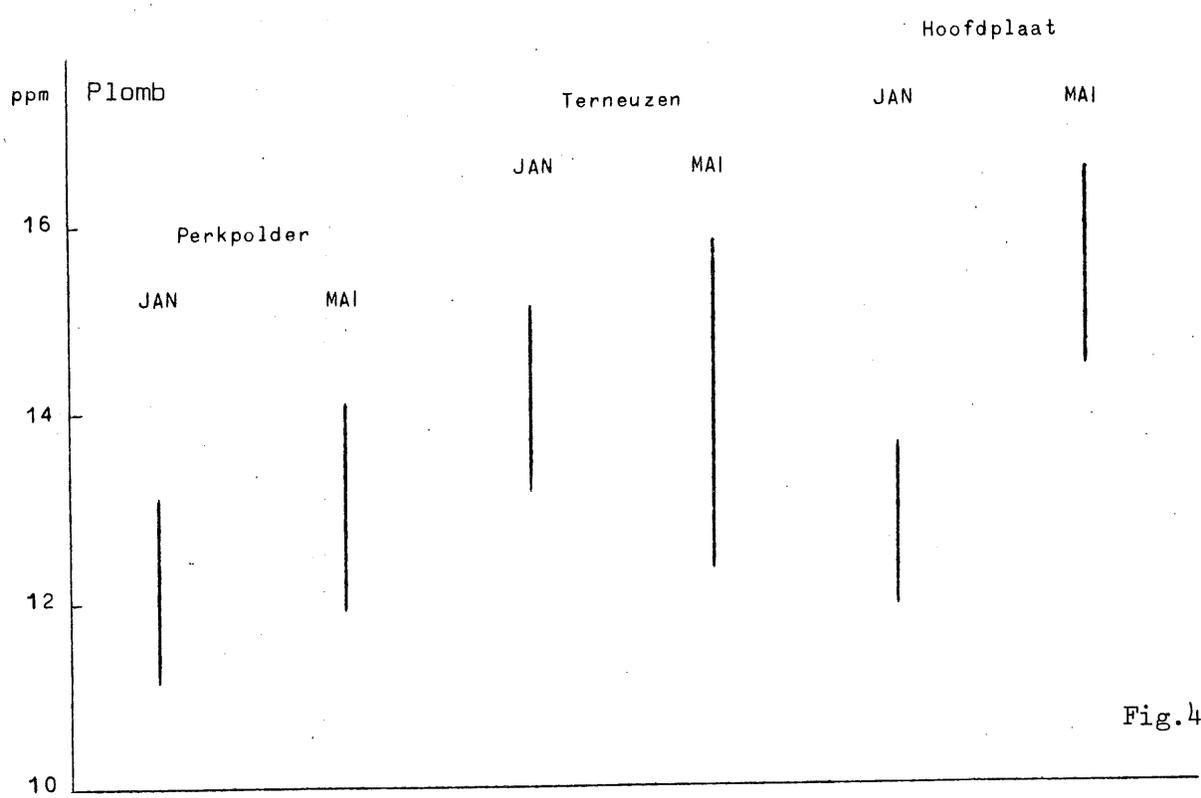
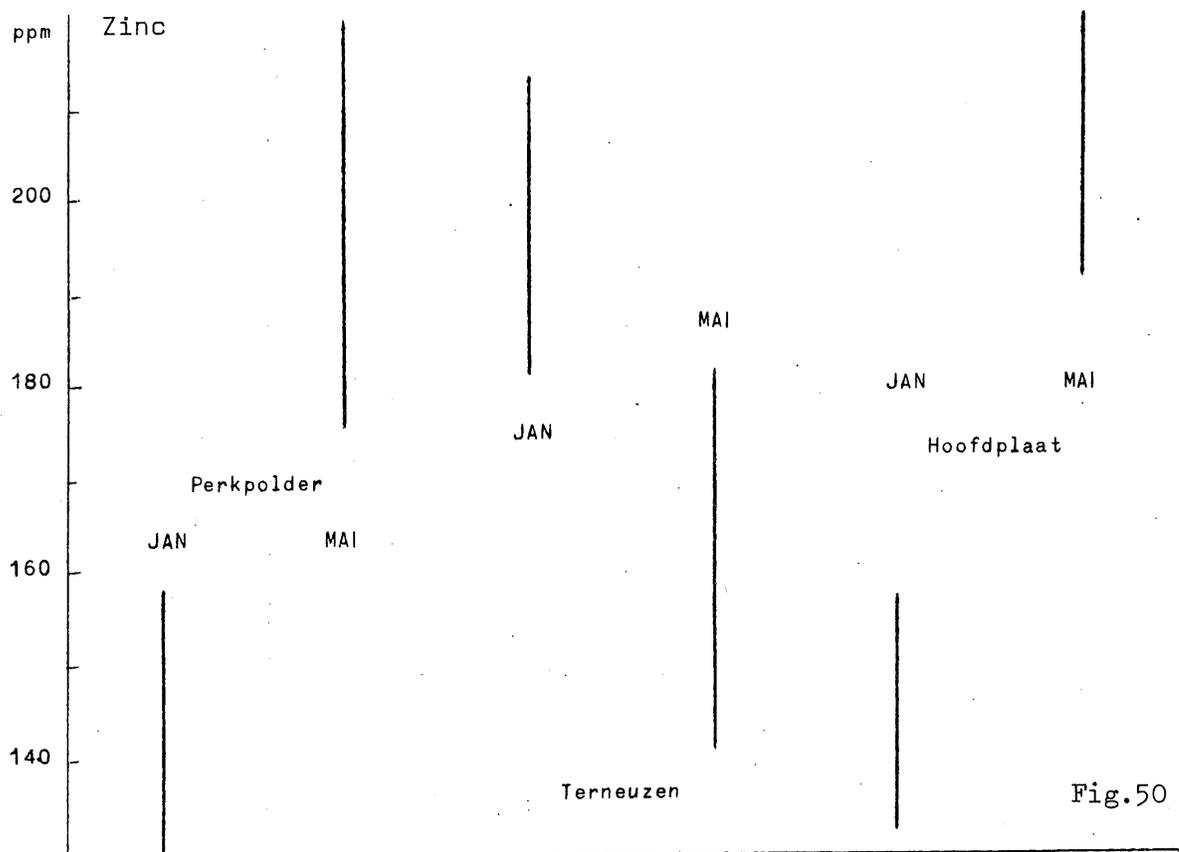
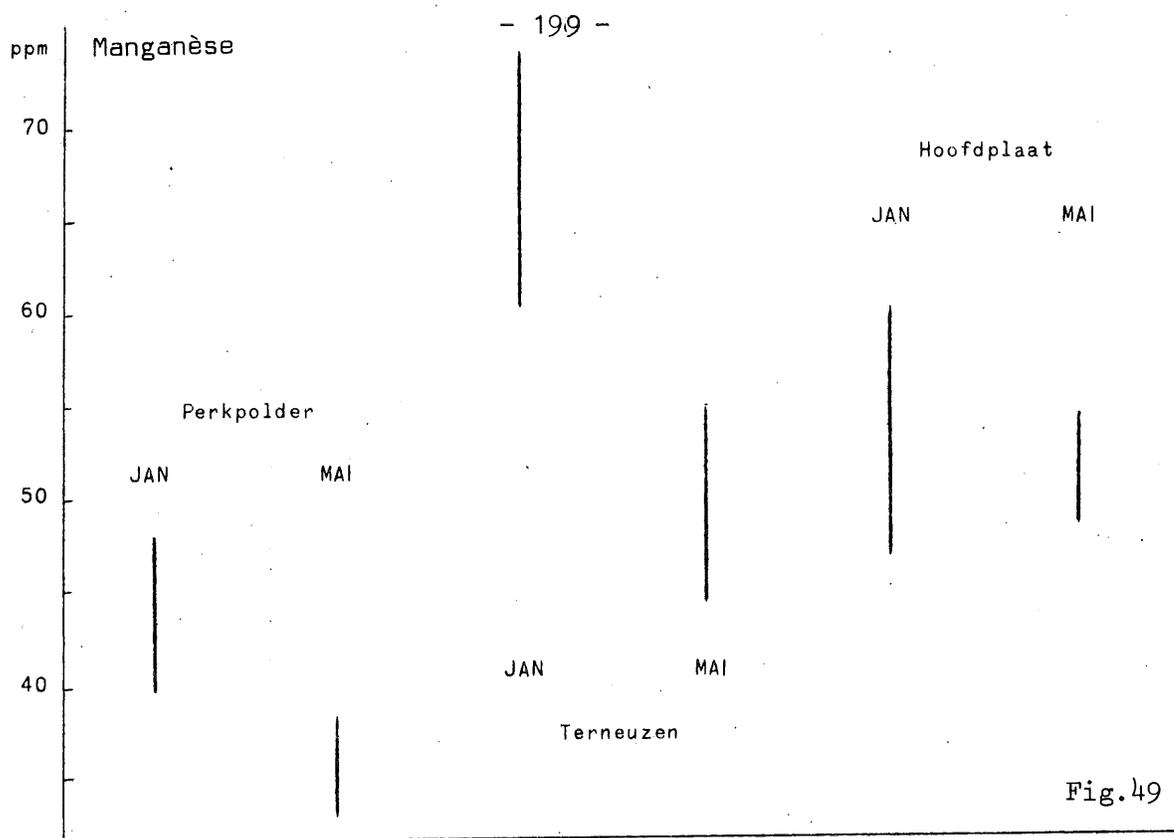


Fig.48



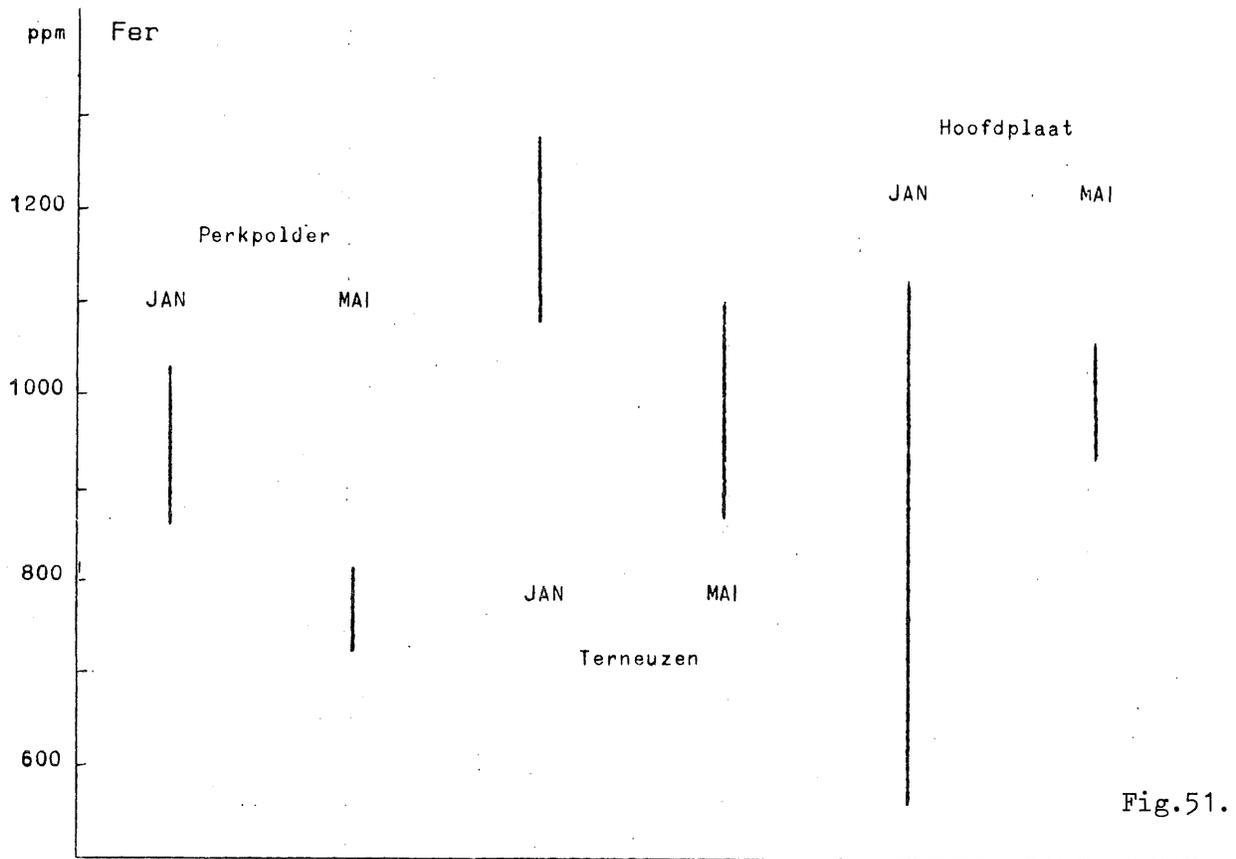


Fig.45 à 51 : Teneur en Cr, Cd, Cu, Pb, Mn, Zn, Fe de spécimens de *Mytilus edulis* récoltés dans l'estuaire de l'Escaut.

5.4.- Accumulation du cuivre dans des étoiles de mer gardées en aquarium

Les fig.52 et 53 de GERETS et al (Math Modelsea 1973) montrent que le Cu s'accumule de façon privilégiée dans les podia ; les teneurs relativement élevées observées dans les caeca pyloriques ne paraissent pas altérer le comportement de l'animal. Les données sont à considérer avec prudence, la teneur en Cu dans l'aquarium n'ayant pas été contrôlée durant toute l'expérience. Il n'a donc pas été tenu compte d'une distribution éventuelle sur les parois, les matières en suspension, etc...

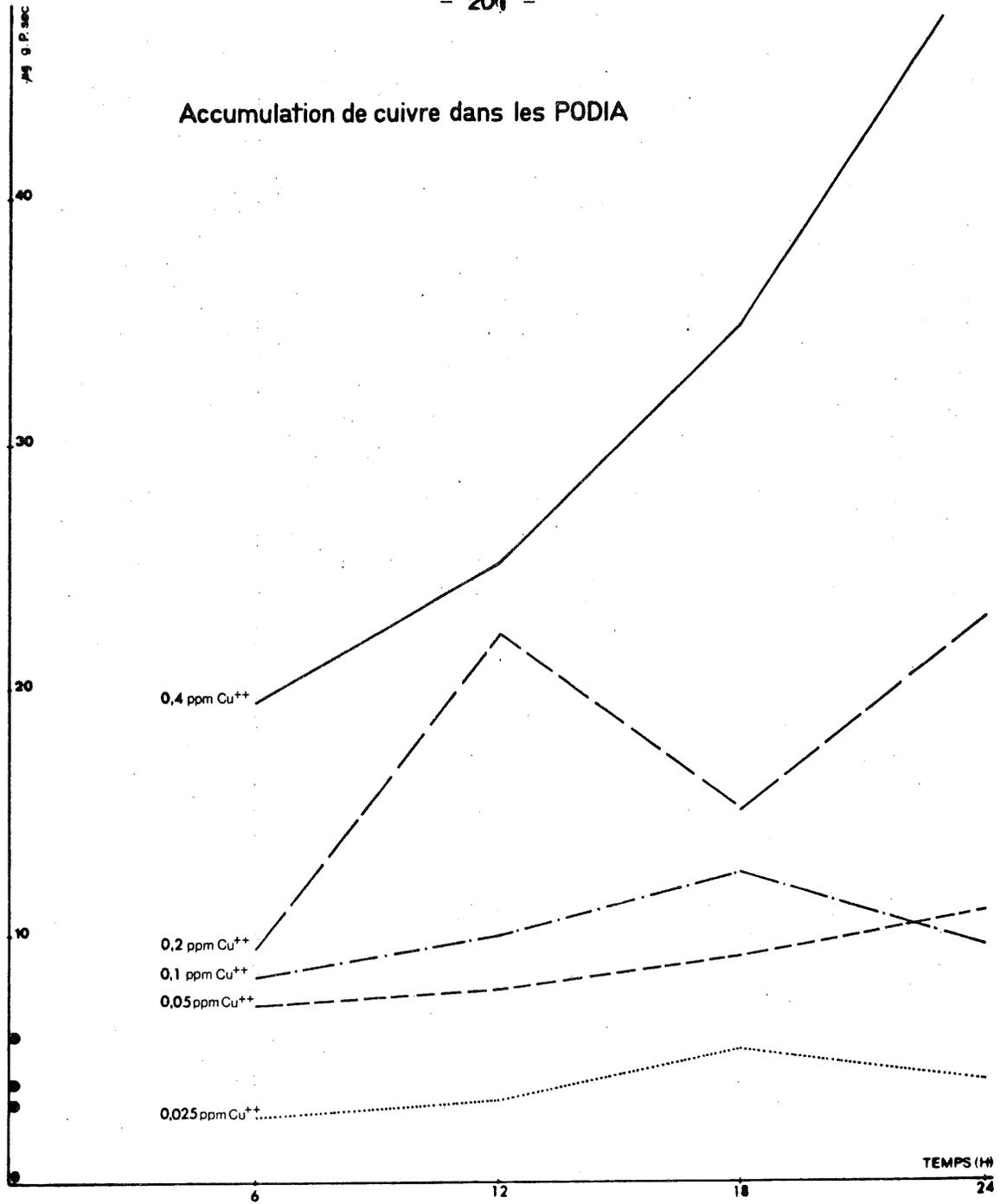


Fig.52 : Accumulation du Cu dans les podia chez *Asterias rubens* en fonction du temps et de la teneur en Cu²⁺ de l'eau.

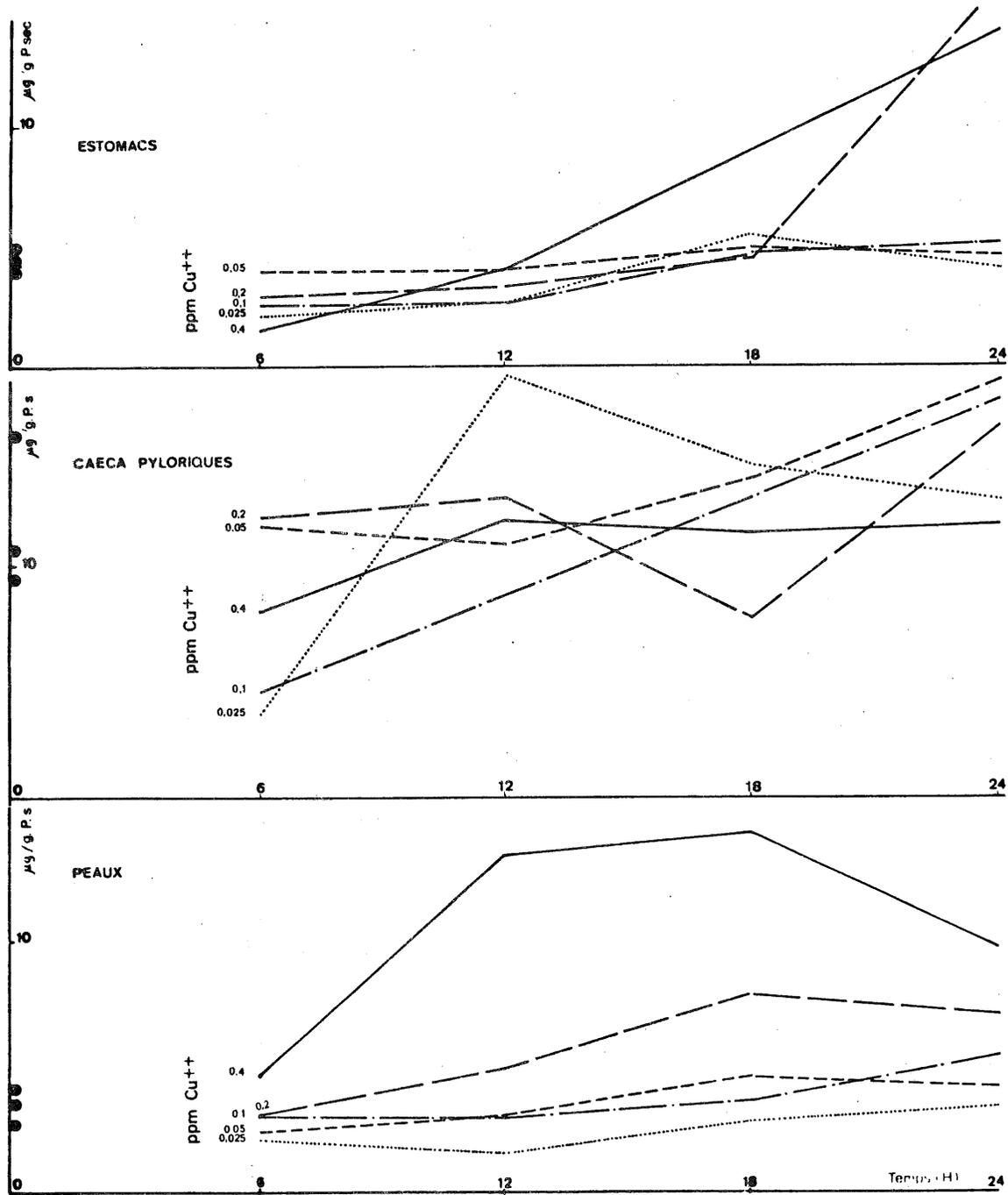


Fig.53 : Accumulation du Cu dans divers organes d'*Asterias rubens* en fonction du temps et de la teneur en Cu²⁺ de l'eau.

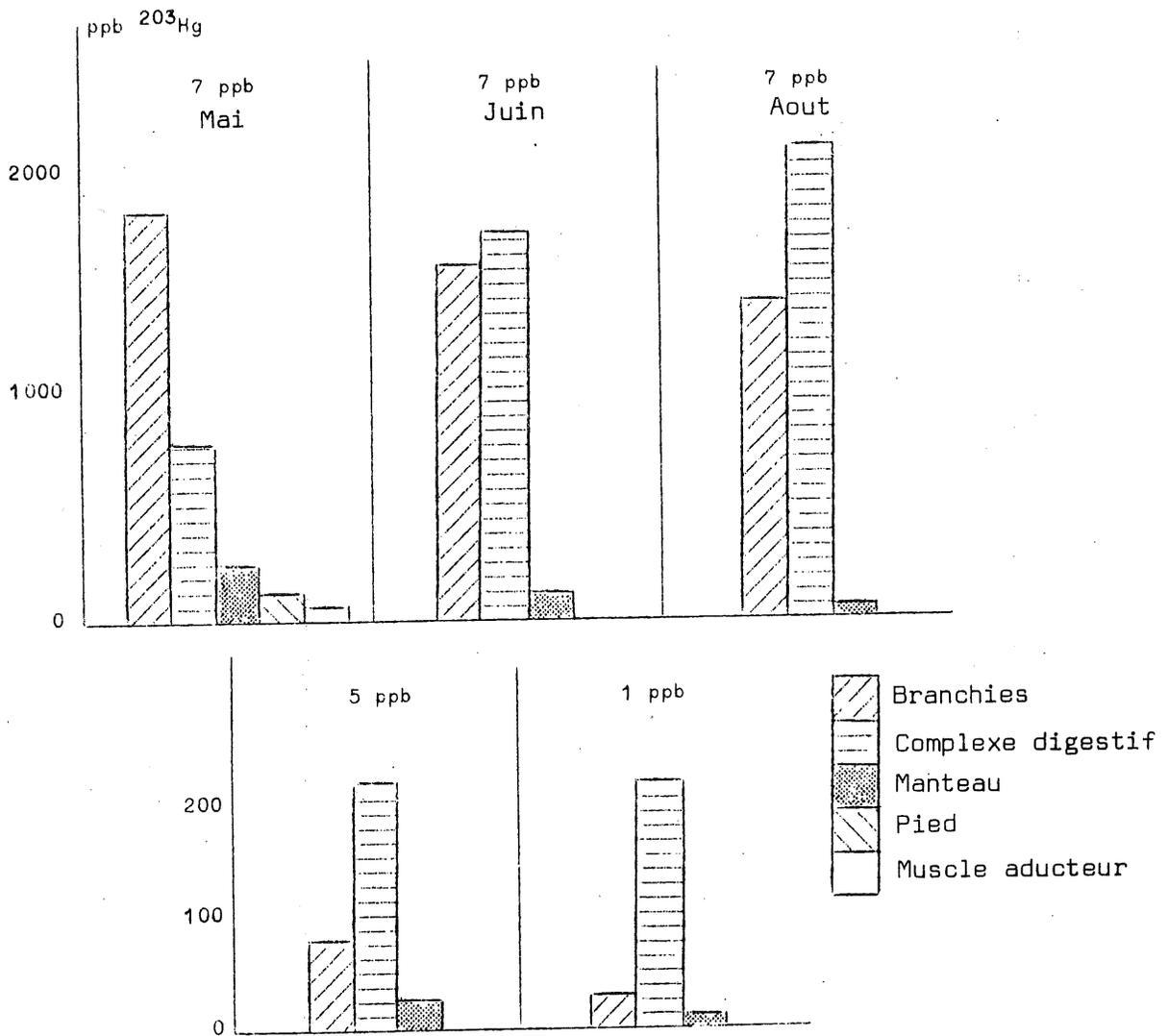


Fig.54 : Contenu en Hg des organes de *Mytilus edulis*, spécimens exposés dans de l'eau de mer contenant 7, 5 et 1 ppb Hg.

5.5.- Accumulation de Hg²⁺ chez la moule et l'étoile de mer gardées en aquarium ; étude de la chaîne trophique correspondante

PERPEET et VLOEBERGH (Math Modelsea 1975) ont réalisé une série d'expériences avec l'isotope ²⁰³Hg qui sont décrites ci-dessous :

5.5.1.- Cinétique d'accumulation et de perte de ²⁰³Hg chez *Mytilus edulis* intoxiquée par voie directe

Les moules (20 spécimens) sont placées pendant 24h dans 5 litres d'eau de mer artificielle (S 32 ‰) contaminée par 7 ppb de ²⁰³Hg (0.005 µ Cie-HgCl₂). La radioactivité dans les branchies, le tractus digestif et les annexes, le manteau, le muscle adducteur et le pied, est mesurée par une technique de scintillation liquide. Les tissus sont dissous dans 1 cm³ de Soluene 350 (50°C, 2h) ; on ajoute 10 cm³ de Dimilumen.

Les expériences sont faites en mai, juin et août. On se rappellera qu'en mai, les moules sont à maturité sexuelle et qu'elles ont utilisé la plus grande partie des réserves de glucides et de lipides. La fig.54 montre qu'en mai, l'accumulation est la plus grande dans les branchies ; elle reste importante en juin et août, mais est dépassée par la concentration dans le tractus digestif dès juin et août. Le muscle adducteur contient 30 fois moins de Hg, le manteau et le pied sont légèrement plus contaminés.

A 1 ppb et 7 ppb durant la période de repos sexuel, la distribution est assez semblable mais les quantités de Hg sont beaucoup plus faibles. Il semble y avoir un seuil entre 5 et 7 ppb où l'accumulation augmente très rapidement. La cinétique d'accumulation de ²⁰³Hg dans les organes à 5 et 1 ppb est donnée dans la fig.55. L'eau de mer est remplacée chaque jour pendant 7 jours. L'accumulation est d'autant plus rapide que la concentration en Hg est élevée. La fig.56 montre l'effet de la salinité : les branchies accumulent à une vitesse initiale plus basse dans de l'eau de mer à 16 ‰ contenant 5 ppb de ²⁰³Hg.

La cinétique de la perte de la charge en ²⁰³Hg lorsque les moules sont remises dans de l'eau de mer non contaminée, a été suivie chez des animaux intoxiqués durant 24h dans l'eau contenant 7 ppb de ²⁰³Hg. L'eau de mer non contaminée est changée chaque jour. On ne trouve pas de ²⁰³Hg dans l'eau, le métal semble éliminé dans des pseudo-feces. La fig.57 indique qu'une re-

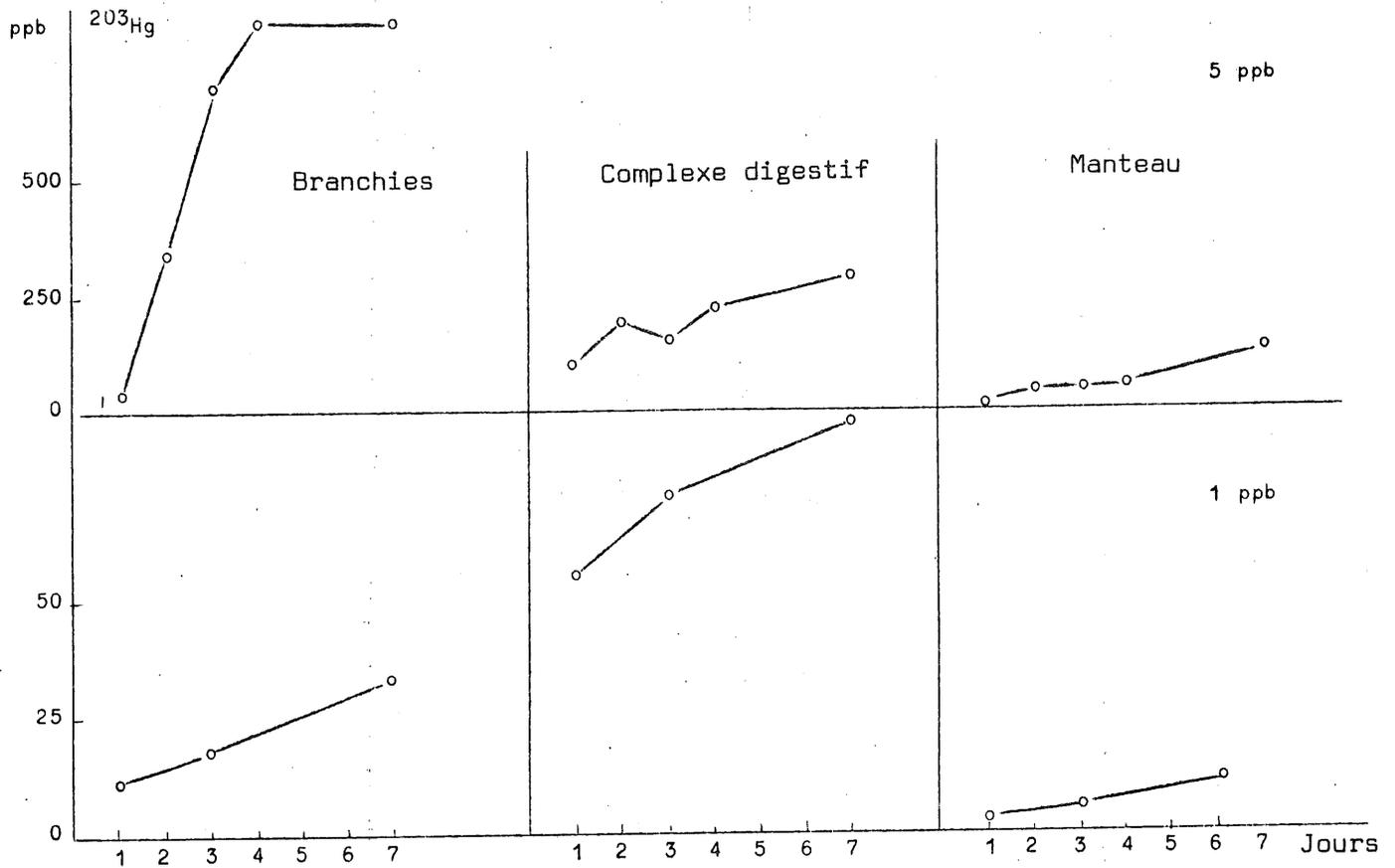


Fig.55 : Cinétiques d'accumulation du Hg chez *Mytilus edulis* ; spécimens placés dans de l'eau de mer contenant 5 et 1 ppb de Hg.

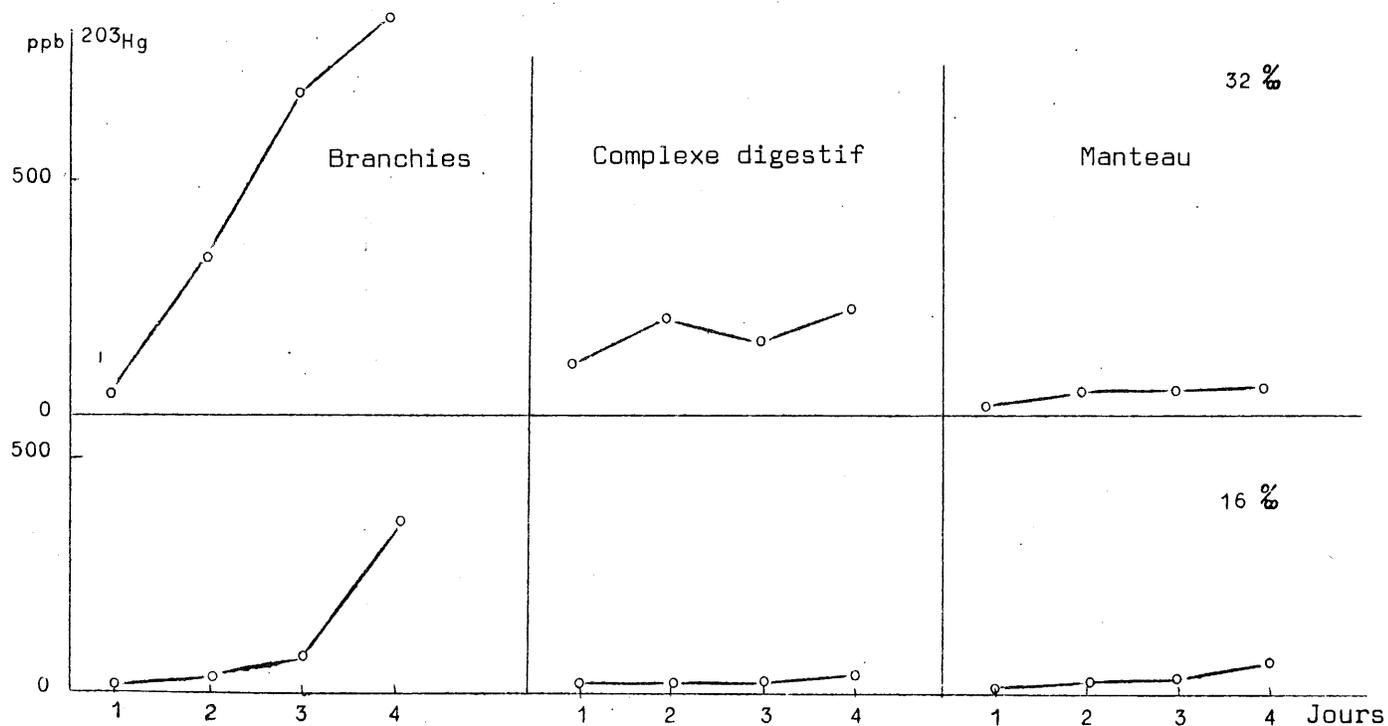


Fig.56 : Effet de la salinité sur l'accumulation de Hg par *Mytilus edulis* ;
spécimens placés dans de l'eau de mer contenant 5 ppb de Hg.

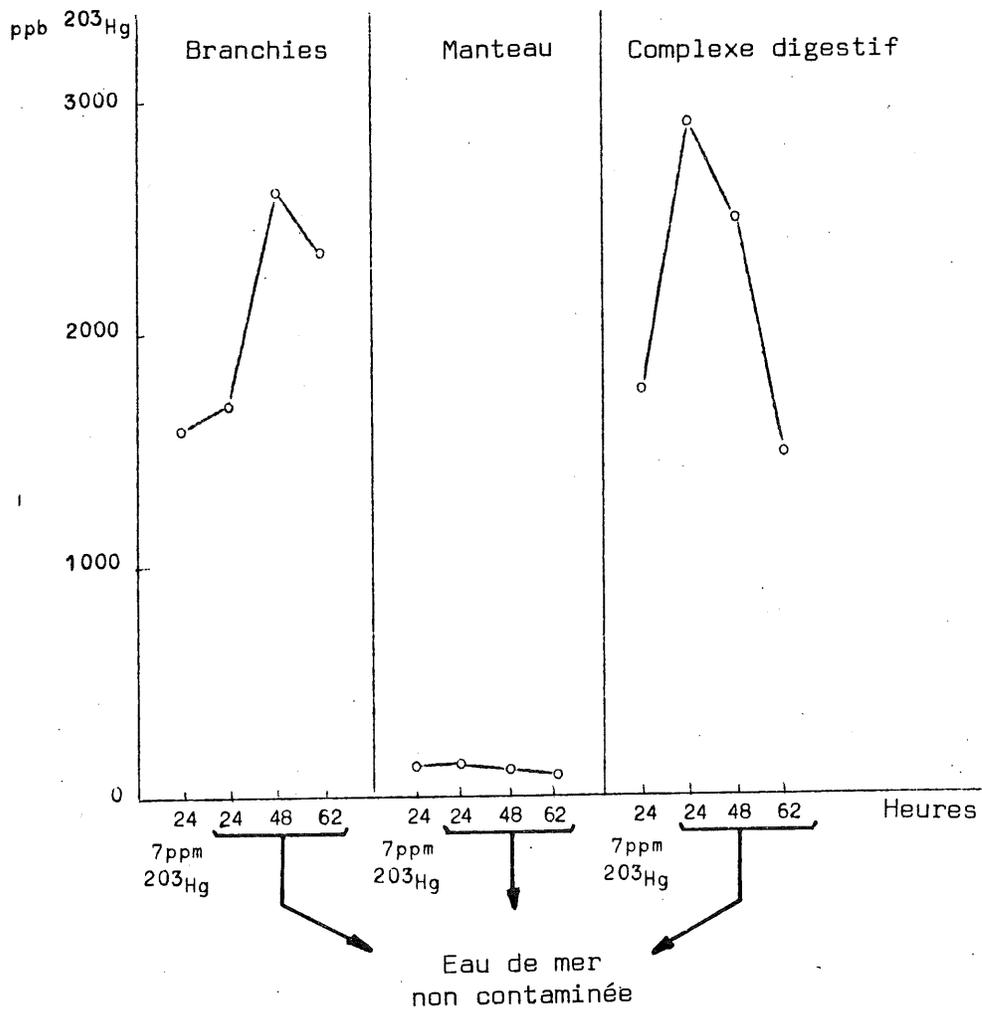


Fig.57 : Elimination du Hg par *Mytilus edulis* ; spécimens placés dans de l'eau de mer non contaminée après une intoxication de 24 heures dans 7 ppb de Hg.

distribution du mercure se produit probablement avant la perte qui est la plus rapide dans les organes digestifs.

Les auteurs ont tenté d'évaluer la quantité de ^{203}Hg perdu dans l'atmosphère, adsorbé sur des particules en suspension et sur les parois de l'aquarium. Dans de l'eau de mer naturelle, leurs résultats indiquent (voir plus loin) que le Hg est rapidement adsorbé sur la matière en suspension. Ils utilisent un aquarium formant un système fermé doté de pièges à l'arrivée et à la sortie de l'air (solution acide de KMnO_4).

En partant d'une eau de mer naturelle contenant 10 ppb de Hg en solution, l'expérience s'achève après 65 min. à une teneur de 8.6 ppb et l'on trouve 9.5 ppb de Hg sur les particules retenues sur filtre millipore.

Dans l'eau de mer artificielle, en présence de moules, de fines particules se forment qui restent en suspension et adsorbent une partie du Hg. La perte par évaporation reste cependant le facteur le plus important. Après 8 jours dans ces conditions à une concentration initiale de 23 ppb, des moules contiennent environ 2.3 ppm de ^{203}Hg en moyenne.

5.5.2.- Distribution et cinétique d'accumulation et de perte de ^{203}Hg chez *Asterias rubens* intoxiquée par voie directe

Cinq spécimens d'étoile de mer sont exposés dans 5 litres d'eau de mer contaminée par HgCl_2 marqué au ^{203}Hg . Les résultats sont exprimés comme si la quantité totale de Hg était radioactive.

La distribution et la vitesse d'incorporation dans les organes lorsque l'eau contient 1 ppm de Hg est donnée par la fig.58 qui montre que les podia et différentes parties de la peau accumulent de fortes quantités de Hg. Après 15h, les animaux sont en très mauvaise condition physique (gonflement du disque et des bras, perte de pigmentation, cessation des mouvements). Cette intoxication sévère explique sans doute la perte du Hg initialement accumulé. Les organes digestifs ne participent pratiquement pas à cette accumulation.

La vitesse avec laquelle *Asterias rubens* intoxiquée initialement dans de l'eau de mer contenant 0.2 ppm de Hg perd le Hg, peut être estimée pour les divers organes dans la fig.59. Les animaux d'abord intoxiqués durant 24h sont en meilleure condition qu'à la concentration de 1 ppm de Hg.

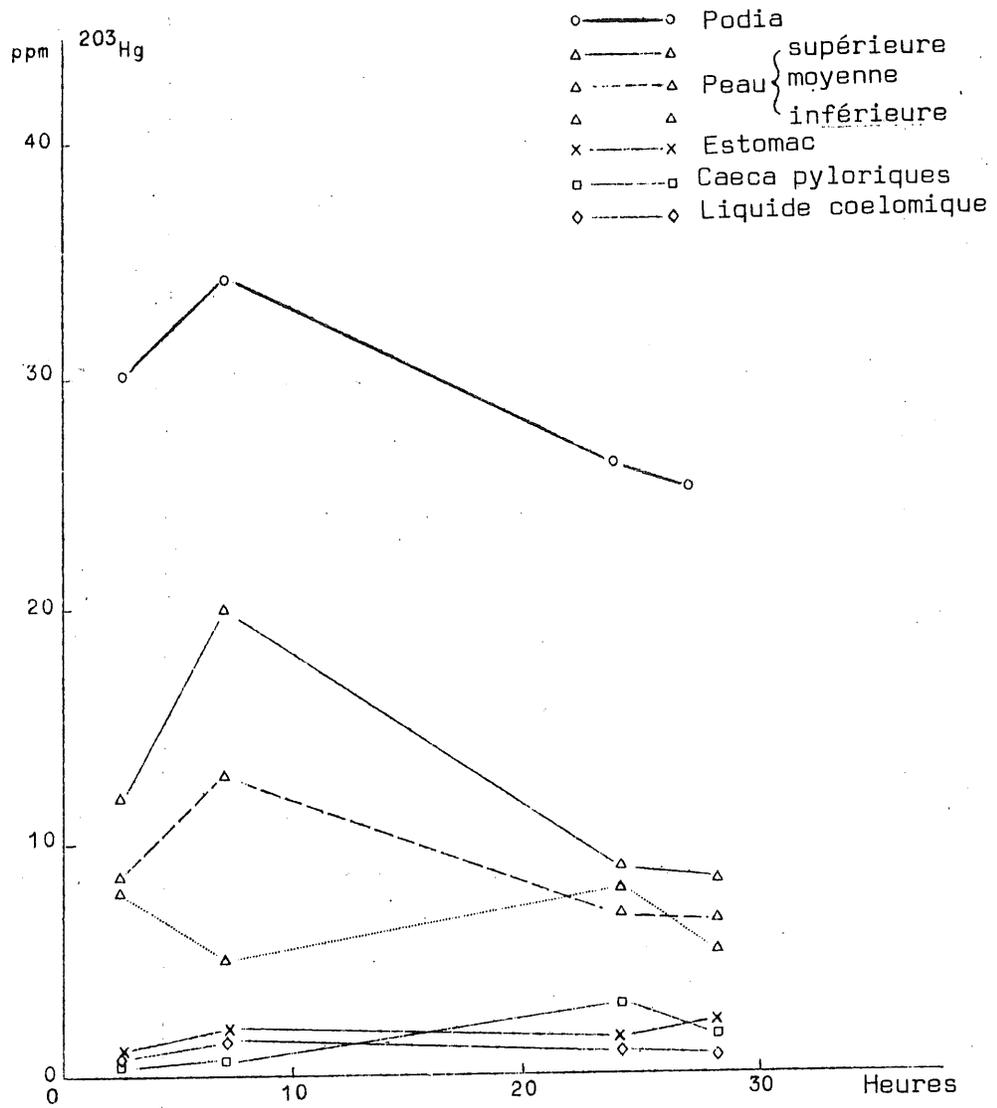


Fig.58 : Accumulation du Hg chez *Asterias rubens* exposée à de l'eau de mer contenant 1 ppm de Hg.

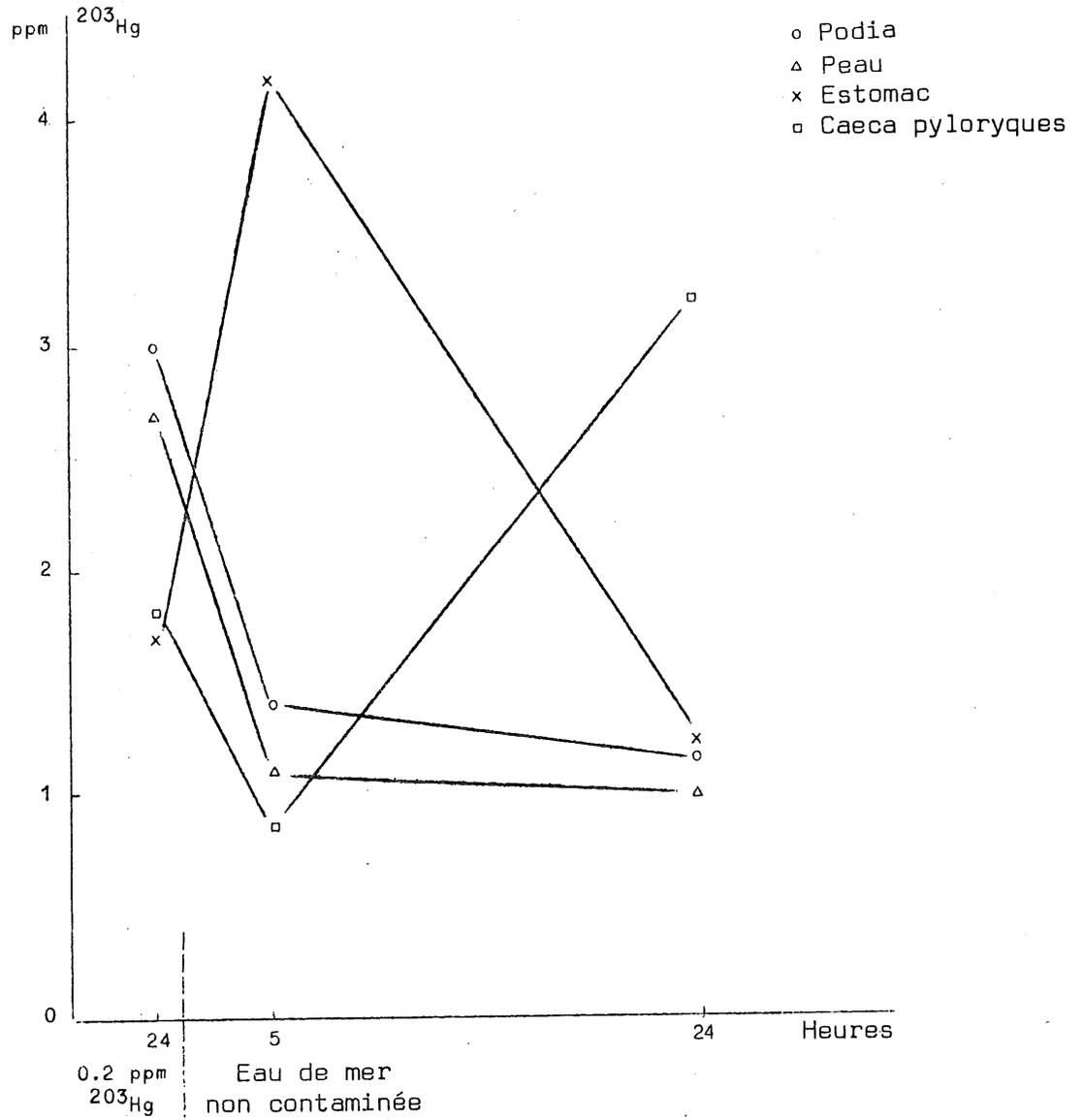


Fig.59 : Elimination du Hg par *Asterias rubens* préalablement intoxiqué par de l'eau de mer contenant 0.2 ppm de Hg.

Le tube digestif et les podia accumulent le Hg ; comme dans le cas de Cu^{2+} , il semble que le métal lourd bloque le système respiratoire, ce qui limite l'entrée dans les autres organes. A de plus faibles concentrations, le Hg est d'ailleurs distribué dans d'autres organes que les podia.

La fig.59 montre que la perte est rapide à partir des podia et de la peau, mais la situation est très différente quant à l'estomac et aux caeca pyloriques, montrant une redistribution du métal lourd.

5.5.3.- Intoxication d'*Asterias rubens* se nourrissant de moules contaminées

PERPEET et VLOEBERGH (Math Modelsea 1975) ont montré dans des expériences préliminaires qu'une moule contaminée dans de l'eau de mer contenant 0.8 ppm de Hg et servant de nourriture à une étoile de mer, provoque un accroissement de radioactivité dans l'estomac et les caeca pyloriques. Les podia et la peau sont peu affectés. L'étoile de mer contient environ 10 fois moins de Hg par gramme que la moule.

Quand on nourrit l'étoile de mer avec une moule exposée à 5 ppb de Hg, l'astérie accumule progressivement le Hg dans les caeca pyloriques comme le montre le tableau 11.

Du mucus est formé par les étoiles de mer qui contiennent 13 ppb de Hg. Le processus pourrait révéler un système d'excrétion inattendu.

Les expériences réalisées avec ^{203}Hg permettent d'étudier de très faibles concentrations de Hg. Elles montrent que l'intoxication directe chez *Asterias rubens* est relativement plus efficace que l'ingestion de moules contaminées. Elles montrent aussi que le Hg est rapidement concentré dans les branchies des moules. Des conditions similaires à celles du laboratoire se rencontrent rarement dans la nature, car le Hg est adsorbé sur la matière particulaire dans la colonne d'eau ou dans les sédiments. Dans ceux-ci, des formes stables peuvent apparaître en condition anaérobie, mais certaines bactéries sont susceptibles de former de dangereuses formes méthylées.

Quoiqu'il en soit, la contamination directe est très rapide et existe même à de très faibles concentrations en ions libres et elle constitue une voie d'entrée importante pour les métaux lourds chez les animaux marins qui filtrent d'énormes quantités d'eau à travers leur système respiratoire. Certains retiennent de la matière en suspension chargée éventuellement de

Tableau 11

Contenu en ^{203}Hg (ppb) des organes d'*Asterias rubens* nourrie avec des moules contaminées

Organes	Contrôles		48 h digestion		106 h digestion		127 h digestion	
Podia	0.27	0.51	0.98	0.48	1.47	2.34	0.85	1.22
Peau	1.11	0.54	0.98	1.24	0.63	1.55	1.48	0.87
Estomac	0.17	0.41	0.91	1.80	1.29	13.37	1.50	0.60
Caeca pyl.	0.09	0.17	6.20	4.65	10.10	3.89	55.17	14.13
Caeca rect.	0.32	1.50	2.29	1.04	1.65	6.79	13.60	6.50
Gonade	0.14	0.33	1.39	5.00	0.80	-	6.40	0.39

métaux lourds. Ces problèmes de l'importance relative de la chaîne alimentaire vis-à-vis de l'intoxication directe seront discutés ultérieurement plus en détail à la lumière des données les plus récentes de la littérature (voir 3ème partie).

On retiendra pour finir que le rejet de Hg dans la mer doit probablement, la plupart du temps, produire un effet local à cause de l'adsorption rapide sur la matière en suspension ; FIMREITE et al (1971) ont montré que des moules récoltées à 3 km d'un point de rejet contiennent 0.93 ppm de Hg alors que des spécimens trouvés à 11 km de distance n'en contiennent que 0.11.

5.6.- Démonstration de l'existence de métallothionéines chez *Mytilus edulis* intoxiquée par le Cd ; distribution du Cd, Zn et Cu en fonction du poids moléculaire des protéines des extraits

NOËL-LAMBOT (Math Modelsea 1975) a analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique des fractions d'extraits des parties molles de moules intoxiquées par le Cd en eau de mer naturelle. Ces fractions sont récoltées après passage sur colonne de Sephadex G 75, en vue de localiser le Cd, le Cu et le Zn. Ces derniers métaux, comme on l'a déjà dit, sont normalement chez

les poissons partiellement liés à une ou des métallothionéines.

La fig.60 montre les profils d'élution obtenus chez des moules intoxiquées pendant 36 jours dans de l'eau contenant 0.13 ppm de Cd (CdCl_2), 90 jours en présence de 0.005 ppm de Cd et chez des spécimens non intoxiqués, recueillis à la côte belge.

Les parties A et B du diagramme montrent que le Cd accumulé lors de l'intoxication chronique est associé à trois fractions. La fraction I est située au niveau des protéines de haut poids moléculaire ; la fraction II correspond à deux pics a et b non distincts, dont le second (IIb) a un volume d'élution correspondant exactement à celui du pic de cadmium trouvé chez différents tissus de l'anguille intoxiquée par ce métal, et caractéristique des métallothionéines (poids moléculaire proche de 10000 daltons). La fraction III a le même volume d'élution que le Cd libre.

La fraction II ne contient pas de fortes quantités de Zn et de Cu comme chez le foie d'anguille (voir page 173).

Chez les moules témoins (C), le Cd est presque exclusivement lié aux protéines de haut poids moléculaire. Ce fait et l'observation que pour des intoxications brèves, la fraction II ne contient que très peu de Cd (voir fig.61), semble indiquer que la métallothionéine détectée lors d'un traitement prolongé par le Cd n'existe qu'en très faible quantité chez les moules non intoxiquées. Ceci démontrerait que le Cd, même à faible dose, peut induire la synthèse des métallothionéines, riches en cystéine comme il a déjà été dit (voir page 134).

S'il s'avérait que l'existence de telles protéines bien connues chez de nombreux vertébrés et en particulier chez les poissons, peut être démontrée aussi chez d'autres mollusques que la moule, cela signifierait que ceux-ci sont effectivement capables de concentrer des quantités importantes de Cd et de devenir ainsi potentiellement dangereux pour l'homme, tout en étant dotés d'un mécanisme de défense particulièrement efficace.

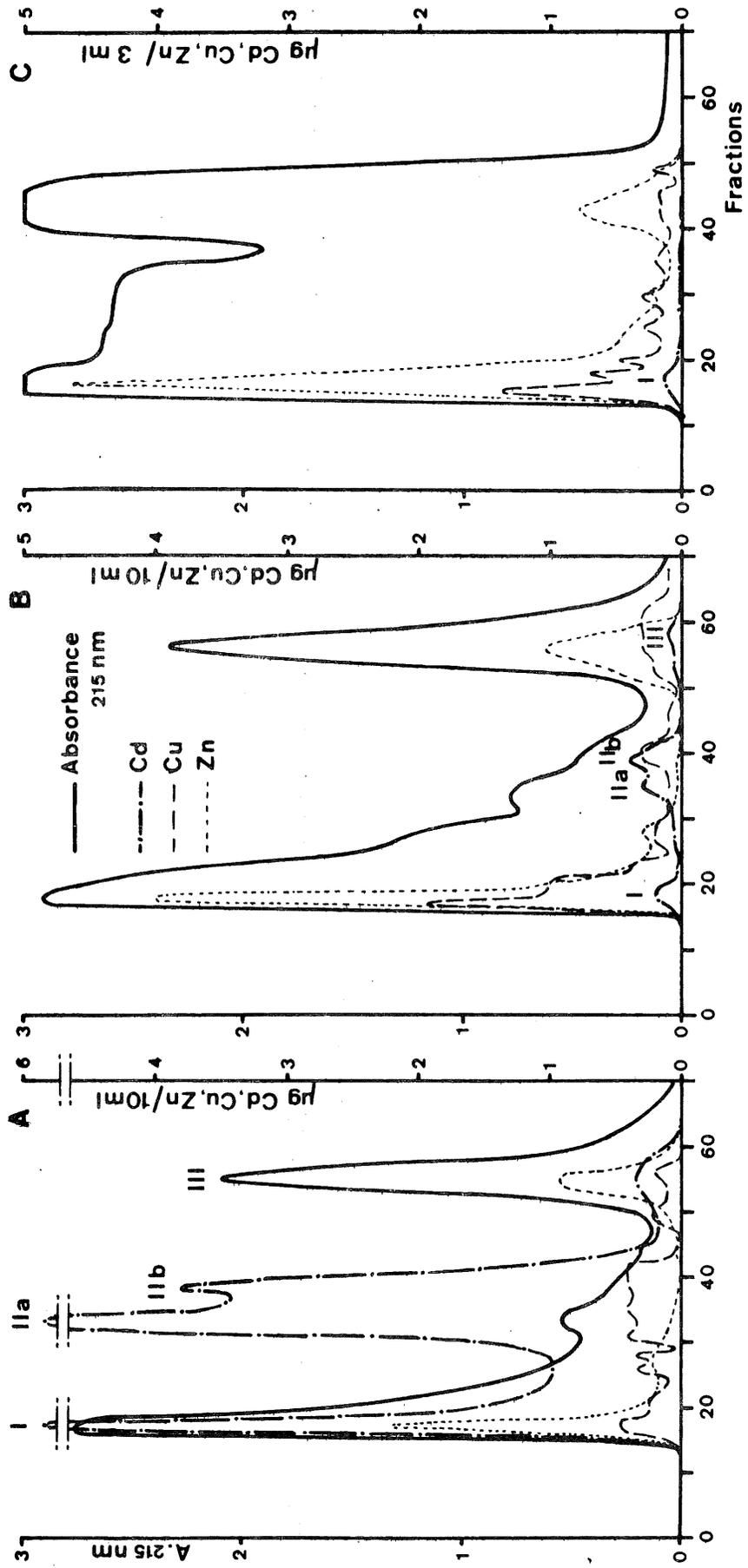


Fig.60 : Profils d'élution sur colonne de Séphadex G 75 de 76x3 cm (graphiques A et B) ou sur colonne de LKB Ultrogel Aca 54 de 40x2 cm (graphique C) d'extraits de moules.
 Volume des fractions : 3 ml.
 A. Intoxication de 36 jours dans de l'eau de mer contenant 0.13 ppm de Cd (sous forme de CdCl₂). Teneur en Cd des animaux : 80 ppm poids frais.
 B. Intoxication de 90 jours dans de l'eau de mer contenant 0.005 ppm de Cd. Teneur en Cd des animaux : 2.8 ppm poids frais.
 C. Moules non intoxiquées provenant de la côte belge (concentration dans l'eau : 0.0001 à 0.001 ppm de Cd). Teneur en Cd des animaux : environ 1 ppm poids frais.

Chapitre 6

Les effets des métaux lourds sur certains Arthropodes marins

6.1.- Distribution du Cd, Zn, Cu et Hg dans certains organes du crabe chinois *Eriocheir sinensis* adapté à l'eau de mer. Effet de l'intoxication par le Hg et démonstration de l'existence de métallothionéines

BOUQUEGNEAU et LAMBOT (communication personnelle) ont intoxiqué les crabes dans de l'eau de mer naturelle, contenant 10 ppb de mercure (sous forme de HgCl_2) pendant 30 jours. Les branchies, l'hépatopancréas et des muscles ont été prélevés. Seuls les échantillons de branchies et de foie ont été examinés jusqu'à présent. Dans de telles conditions d'intoxication, les branchies accumulent le mercure cinq fois plus que le foie, comme le montre le tableau suivant :

	Concentration en Hg (en ppm poids frais)	
	Branchies	hépatopancréas
Témoins	0.53 ppm	0.58 ppm
10 ppb Hg (HgCl_2) pdt 30 jours	7.67 ppm	1.93 ppm

Si on compare ces résultats à ce qui a été observé chez l'anguille (voir page 141), il apparaît que l'hépatopancréas accumule relativement peu le mercure chez le crabe.

La répartition du Hg a été examinée, de même que celle du Cd, du Zn et du Cu (dans le cas des individus témoins) après passage d'extraits de ces deux organes sur une colonne de Sephadex G 75 (76 x 3 cm). Les résultats sont consignés dans les fig.60, 61, 62 et 63.

Dans l'hépatopancréas des crabes témoins (fig.61), il apparaît un pic important de Zn, de Cu et de Cd dans un volume d'élution correspondant à

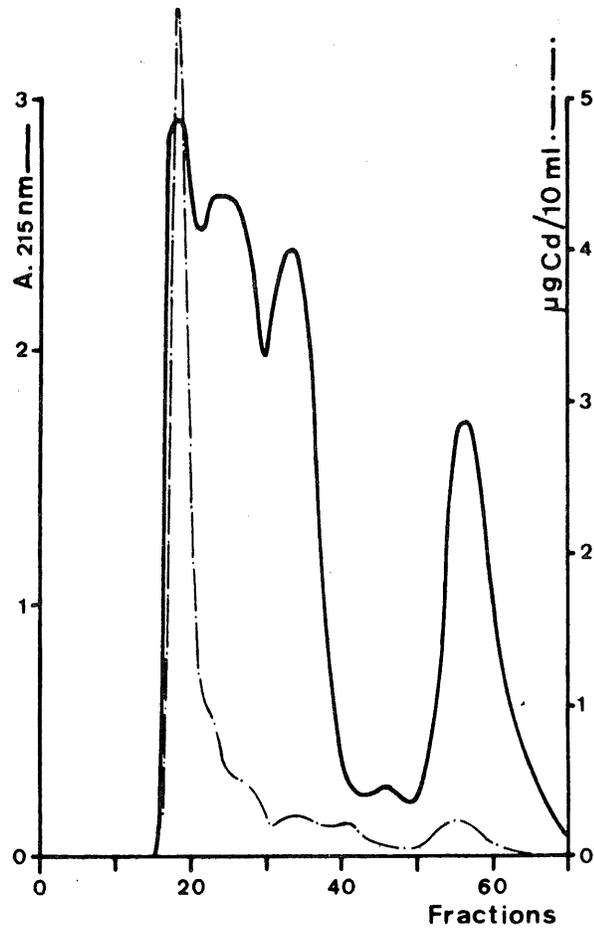


Fig.61 : Profil d'élution sur colonne de Séphadex G 75 (76x3 cm) d'extraits de moules intoxiquées pendant 3 jours dans de l'eau de mer contenant 13 ppm de Cd (intoxication aiguë).
Teneur en Cd des animaux : 26 ppm poids frais.

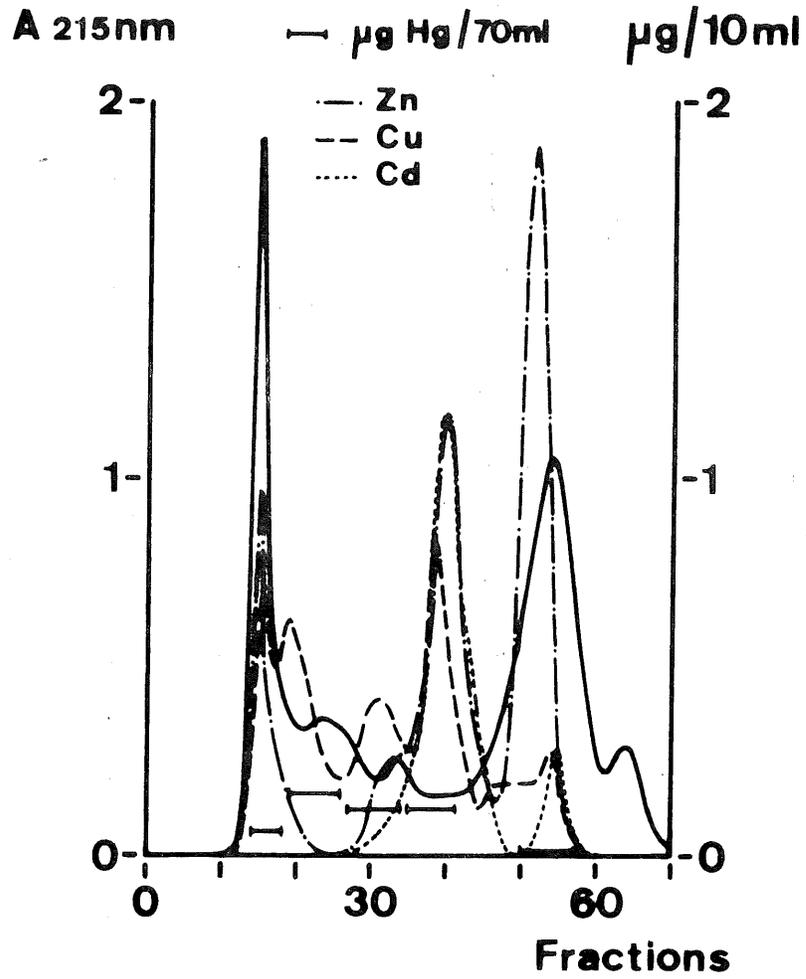


Fig.62 : Hépatopancreas de crabes témoins (voir légende de la fig.61 pour les détails techniques).

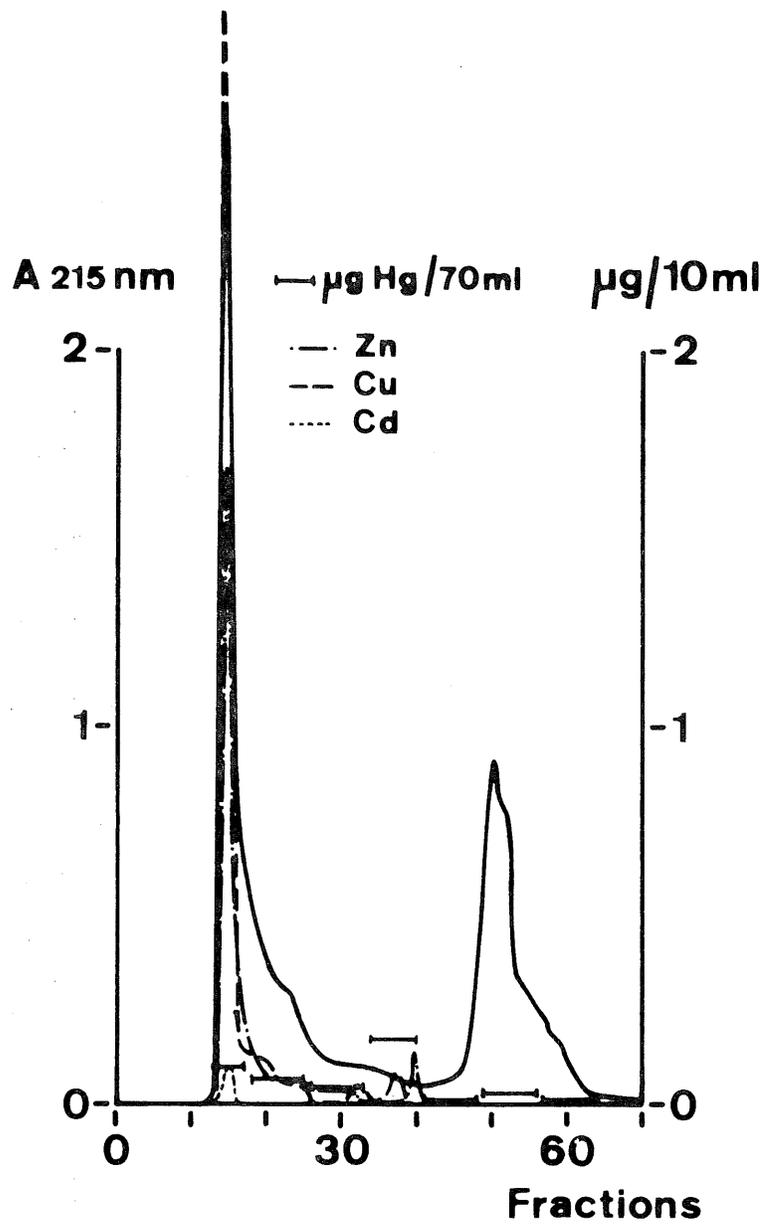


Fig.63 : Branchies de crabes témoins (voir légende de la fig.61 pour les détails techniques).

celui des métallothionéines. Le mercure ne paraît pas particulièrement lié à cette fraction. Par contre, dans les branchies témoins (fig.63), la majeure partie du Zn et du Cu (il n'y a que très peu de Cd) est liée aux substances de poids moléculaire élevé (>50000). Ces métaux ne se retrouvent qu'en très faible quantité dans la zone des métallothionéines. Cependant, une grande part du mercure présent dans l'organe semble y être liée.

Chez les animaux intoxiqués (fig.64 et 65), on distingue dans les deux cas deux pics de mercure : un au niveau des grosses protéines et un au niveau des métallothionéines. Ce dernier pic est particulièrement élevé au niveau des branchies (fig.65) alors qu'il est faible dans le cas du foie (fig.64).

Au vu de ces résultats préliminaires, il semble bien que les métallothionéines du foie d'*Eriocheir sinensis* ont une affinité relativement faible pour le mercure, ou ne sont synthétisées que lentement dans cet organe dont la vitesse d'accumulation est faible. La situation est très différente dans les branchies où les métallothionéines finissent par apparaître comme un agent favorisant le stockage du polluant tout en protégeant l'animal contre la toxicité de ce dernier.

Ces recherches renforcent encore l'opinion de nombreux toxicologistes qui concluent à l'ubiquité de ces protéines dans le monde vivant. MACLEAN et al (1972) en ont récemment découvert chez les algues bleues.

6.2.- Effets combinés du Zn^{2+} et du Pb^{2+} sur le développement larvaire du crabe *Rithropanopeus harrisi*

BENIJTS, CLAUS et SORGELOOS (Math Modelsea 1975) ont réalisé des élevages de ce petit crabe vivant dans la boue selon une technique mise au point par COSTLOW et BOOKHOUT (1959).

Les larves sont gardées dans de l'eau de mer à 20 ‰ de salinité dans des boîtes de Petri. Elles sont nourries avec des larves d'*Artemia* à la température de 23.5°C. L'élevage se fait durant 2h dans l'obscurité et 12h dans des conditions d'éclairage contrôlées. Les larves passent par plusieurs stades avant d'arriver au stade megalops où on les isole pour éviter le cannibalisme. On suit le développement jusqu'au premier stade crabe.

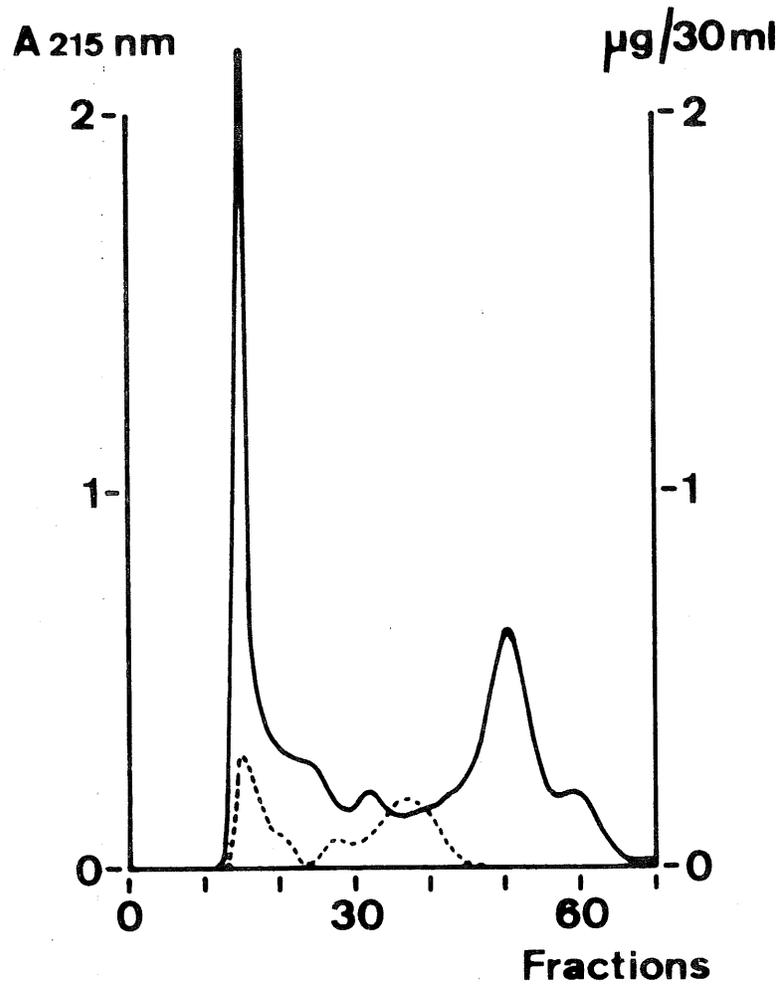


Fig.64 : Hépatopancréas de crabes intoxiqués par 10 ppb Hg pendant 30 jours (voir légende de la fig.61 pour les détails techniques).

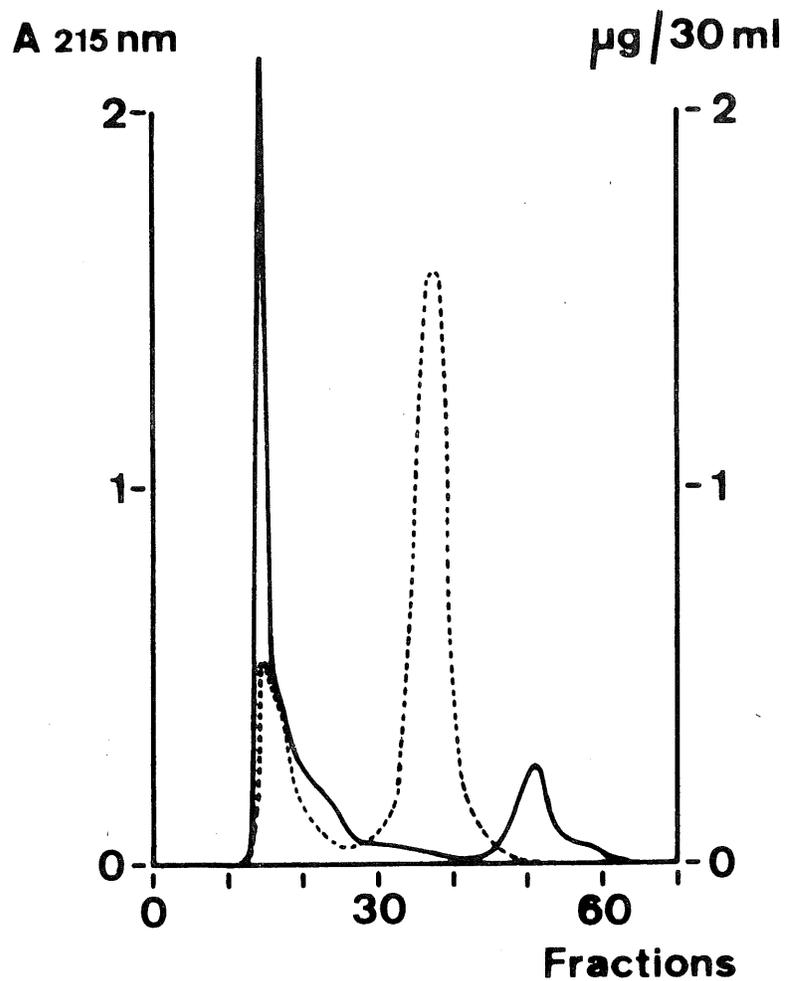


Fig.65 : Branchies de crabes intoxiqués par 10 ppb Hg pendant 30 jours (voir légende de la fig.61 pour les détails techniques).

Le Zn^{2+} et le Pb^{2+} sont ajoutés sous forme de chlorures et on mesure la durée du développement pour une série de paires de concentration (0, 25, 50 ppb). Pour chaque paire de concentration, il est réalisé cinq expériences parallèles avec dix larves. Le temps moyen du développement est calculé, la combinaison 0 ppb Zn^{2+} et 0 ppb Pb^{2+} étant le blanc auquel correspond une durée de développement de 14,35 jours.

Les résultats après traitement statistique sont représentés par la fig.66 montrant les contours d'égale durée moyenne de développement en fonction des concentrations en Zn^{2+} et en Pb^{2+} .

Le graphique montre une combinaison optimum d'environ 30 ppb de Zn^{2+} et 25 ppb de Pb^{2+} qui conduit à un raccourcissement du développement larvaire qui se trouve ramené à 13,95 jours.

Une augmentation de la concentration en Pb^{2+} de 0 à 50 ppb augmente la durée du développement selon une fonction quadratique. A 50 ppb de Pb^{2+} et 0 ppb de Zn^{2+} , la durée est de 14,35 jours. Une augmentation de la concentration du Zn^{2+} de 0 à 50 ppb n'a pas d'effet significatif. Le Pb^{2+} est plus toxique que le Zn^{2+} .

Le synergisme "dramatique" décrit pour le Zn^{2+} , le Pb^{2+} et le Hg^{2+} sur la croissance du cilié *Cristigera* par GRAY et VENTILLA (1973) dans la gamme 0-100 ppb Zn^{2+} et 0-188 ppb Pb^{2+} (les effets de ces deux métaux sont plus importants que celui de Hg^{2+}) n'a pas été observé dans le cas présent, bien au contraire.

On voit combien le choix de l'organisme test est critiqué. De plus, il doit certainement exister à des concentrations aussi faibles en métaux des animaux où les ions métalliques jouent un rôle essentiel dans certaines chaînes de réactions enzymatiques. Ces ions, dès lors, pourraient jouer un rôle potentiateur.

Quoiqu'il en soit, la méthode utilisée par ces auteurs est particulièrement élégante pour mettre en évidence des effets synergiques positifs ou négatifs de certains facteurs qu'ils soient polluants ou non.

6.3.- Effets d'hydrocarbures aliphatiques (C_{14} à C_{27}) sur la croissance des larves d'*Artemia salina*

BENIJTS et VERSICHELE (1975) ont montré que la mortalité des larves

d'*Artemia salina*, élevées dans de l'eau de mer contenant une suspension de *Scenedesmus* en poudre augmente quand l'eau contient des concentrations d'hydrocarbures aliphatiques de la série C₁₄-C₂₇, atteignant 100 % lorsque la teneur en hydrocarbures est de l'ordre de 100 ppb.

L'effet peut être observé lorsqu'on utilise de l'eau de mer ayant stagné dans le bassin de Chasse d'Ostende, site d'élevage d'huitres et dont l'eau est renouvelée à certains intervalles.

Il est possible de montrer qu'après quelques semaines, la teneur de l'eau en hydrocarbures augmente, parce que les sédiments du bassin sont contaminés (fig.67 -article) et dans ces conditions, elle devient impropre à la croissance des larves d'*Artemia salina*. La contamination résulte vraisemblablement de fuites dans les réservoirs enterrés d'hydrocarbures situés à proximité. Les conditions *in situ* peuvent être reproduites en laboratoire en utilisant de l'eau contaminée passée à l'autoclave et ensuite enrichie artificiellement en hydrocarbures comme le montre le tableau suivant :

	témoin	témoin + 45 ppb C ₂₀ -C ₂₅	témoin + 90 ppb C ₂₀ -C ₂₅	témoin + 135 ppb C ₂₀ -C ₂₅
% mortalité	5.0	1.0	80.0	110.0
	6.0	0.0	100.0	100.0
	11.0	-	97.5	100.0

Les expériences démontrent clairement l'effet que peuvent avoir certains hydrocarbures aliphatiques sur le développement larvaire d'organismes marins dans des élevages établis dans des bassins isolés ou des baies relativement fermées où la pollution peut localement atteindre un niveau élevé. Dans le bassin de Chasse d'Ostende, les larves d'huitres ne grandissent pas, alors qu'elles se développent normalement dans de l'eau de la Mer du Nord ou dans de l'eau de mer artificielle. Les auteurs estiment que la cause de l'arrêt de la croissance des larves d'huitres est également liée à la présence d'hydrocarbures.

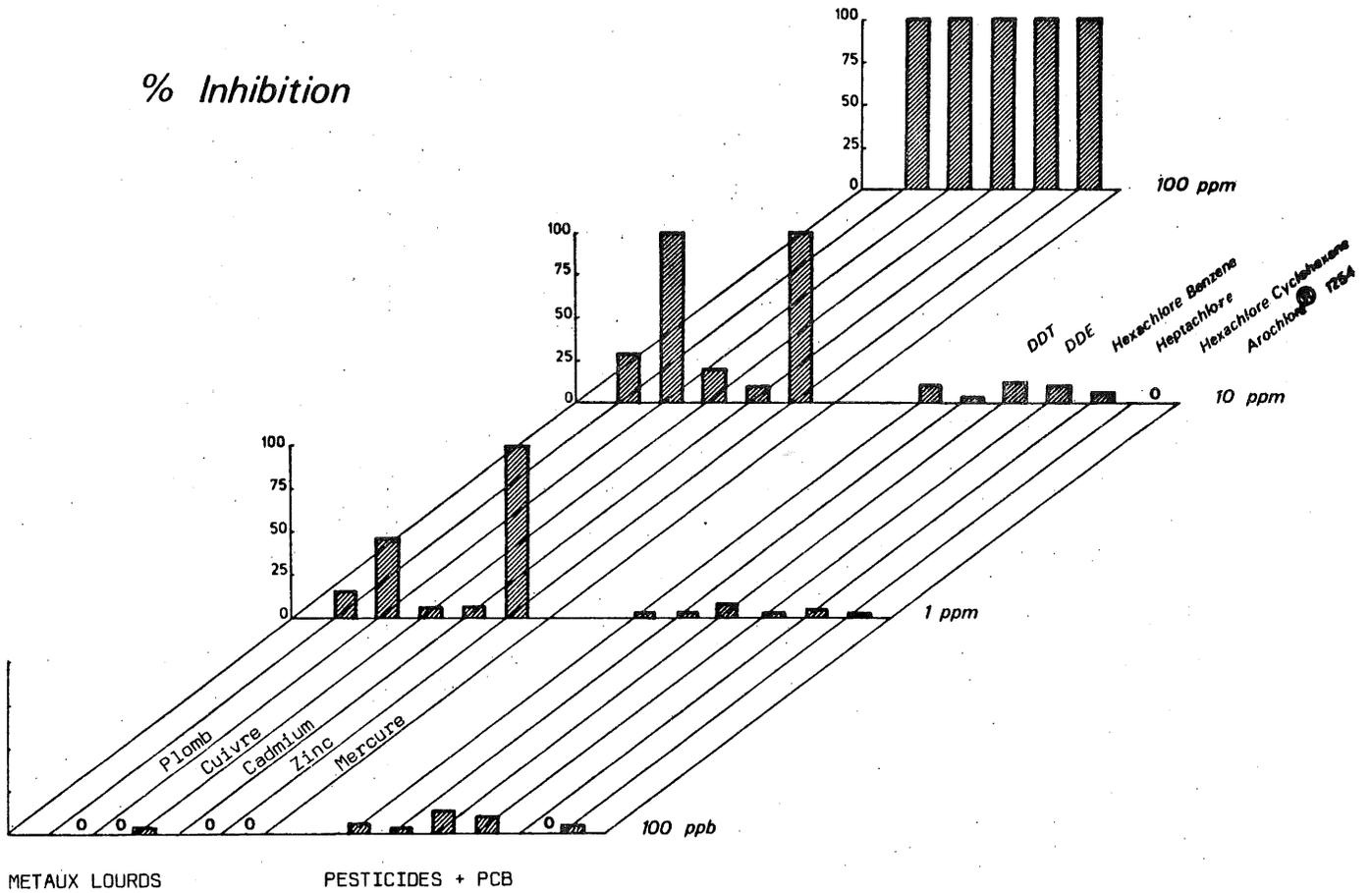


Fig.67 : Effet de métaux lourds et de pesticides (+ PCB) sur la multiplication d'*Euplotes vannus* (cilié benthique).

$$100 - \left(100 \times \frac{N \text{ générations} + \text{polluant}}{N \text{ générations} \text{ contrôle}} \right)$$

Chapitre 7

Les effets des métaux lourds et des pesticides sur des organismes monocellulaires

7.1.- Effet des métaux lourds et de pesticides organiques sur la multiplication d'un cilié hypotriche, *Euplotes vannus*

PERSOONE et UYTTERSROT (1975) ont mis au point des cultures d'un cilié benthique vivant dans les sédiments de vase sableuse. C'est un organisme susceptible de régénérer des nutriments et de servir d'aliment à d'autres organismes. Des variations significatives de sa densité de population pourraient se refléter à d'autres niveaux trophiques.

L'organisme test est cultivé sur une suspension de levure dans l'eau de mer (Fleischmann dry yeast et eau de mer artificielle 35 ‰). Les métaux lourds (Pb, Cu, Cd, Zn, Hg) sont ajoutés sous forme de chlorures. Les pesticides organiques sont d'abord dissous dans l'acétone (1cc par litre d'eau). Après 48h d'incubation à 28°C, le nombre de division cellulaire est calculé d'après le comptage des cellules après fixation. L'inhibition est évaluée d'après la relation :

$$\% \text{ inhibition} = 100 - \left(100 \times \frac{N \text{ moyen de générations} + \text{polluant}}{N \text{ moyen de générations de contrôle}} \right)$$

La fig.67 montre les résultats. L'échelle de toxicité est Hg > Cu > Pb > Cd > Zn. Il est clair que la multiplication de *Euplotes* n'est affectée qu'à des concentrations très élevées comparées à celles des eaux côtières de la Mer du Nord, et même de l'estuaire de l'Escaut (voir page).

Il est toutefois possible que l'eau interstitielle dans certains sédiments puisse affecter la multiplication de ce cilié. Il faut cependant ne pas perdre de vue qu'une grande partie des métaux est fixée à la matière organique ou à l'argile des sédiments et que les métaux n'existent que très partiellement sous forme libre.

La multiplication d'*Euplotes* est particulièrement peu sensible à la présence de pesticides et de PCB. Les concentrations dans l'eau de mer naturelle sont de l'ordre de 0.01 ppb, exceptionnellement de 1.5 ppb. Dans les sédiments, on trouve de 1 à quelques ppb, valeurs beaucoup plus faibles

que les concentrations utilisées par PERSOONE et UYTTERSROT dans leurs expériences. *Euplotes* apparaît donc comme particulièrement résistant, ce qui n'est peut-être pas surprenant puisqu'on le rencontre parmi les organismes responsables du "fouling" dans les ports. Il serait intéressant de vérifier si ce cilié, à cause de sa haute résistance, accumule ou n'accumule pas les polluants dont certains, tels le DDT, pénètrent très rapidement dans le phytoplancton, parce que très liposolubles. S'il y avait accumulation, *Euplotes* pourrait être une route d'entrée dangereuse pour certains pesticides dans la chaîne alimentaire benthique.

7.2.- Effet global d'eau de mer naturelle et d'extraits de sédiments provenant de régions polluées ou non sur la multiplication de flagellés autotrophes *Monochrysis lutheri* et *Dunaliella salina*

Les recherches décrites sous cette rubrique ont été entreprises par PERSOONE et UYTTERSROT (Math Modelsea 1973) en vue de réaliser une technique d'évaluation de la "qualité" de l'eau ou d'extraits de sédiments en mesurant l'effet de l'eau ou des extraits sur la multiplication de flagellés autotrophes.

Nombreux sont les biologistes qui espèrent qu'un tel test (bioassay) pourrait être significatif et servir de technique de contrôle de routine.

7.2.1.- La croissance des flagellés autotrophes dans des échantillons d'eau de mer provenant de la Mer du Nord

Les organismes choisis sont *Monochrysis lutheri* et *Dunaliella salina*. Les échantillons d'eau après traitement sur des filtres laissant passer les particules de 0.2 μ proviennent de 25 points du réseau dont l'étude détaillée est entreprise depuis 1971. Les flagellés proviennent de souches sélectionnées et servent à ensemercer les échantillons d'eau où leur croissance se poursuit ensuite dans des conditions standard, rigoureusement contrôlées en ce qui concerne la température, le CO₂, la longueur d'onde et l'intensité lumineuse.

Le comptage des cellules par unité de volume permet de suivre la croissance dans les cultures réalisées avec ou sans milieu nutritif ajouté. Les blancs correspondent à des mesures en eau de mer artificielle. Les résultats sont exprimés par le rapport en % des intégrales des courbes de croissance

observées en milieu naturel, avec ou sans ajout et dans le milieu artificiel. Ils sont également exprimés par le rapport du nombre de cellules dans le test au nombre de cellules dans le blanc, observés après 120h de culture.

Cette dernière façon de représenter les résultats permet de tenir éventuellement compte de l'allure régulière de la sigmoïde de la courbe de croissance.

1° Monochrysis lutheri avec milieu de culture d'appoint

La fig.68 montre par des blocs noirs ou blancs dirigés vers le haut l'effet potentiateur des échantillons d'eau naturelle ; un effet inhibiteur est indiqué vers le bas.

Les résultats, bien qu'assez variables, indiquent :

- a) un effet potentiateur de croissance le long des côtes belges (points 1,2,3, 4,5,11) ;
- b) un effet potentiateur marqué au niveau de l'estuaire de l'Escaut (points 11,12,5,6), le point 6 apparaissant comme privilégié ;
- c) l'existence d'un gradient décroissant vers le large (points 11,12,13,14).

2° Dunaliella salina

1. Avec milieu de culture d'appoint.

La fig.69 révèle une image très différente de la fig.68.

- a) les points le plus loin de la côte donnent les meilleurs résultats (19,20, 21,22,23,24,25) ;
- b) les autres points donnent des valeurs proches des blancs, même au voisinage de l'Escaut où cependant le point 6 continue à faire exception.

2. Sans milieu de culture d'appoint.

La fig.70 indique un effet inhibiteur dans les eaux non enrichies : les points 12,13,5,6,7 et 8 sont révélateurs à cet égard et on notera que le point 6 n'est ici que légèrement positif.

On voit que la présence de grandes quantités de substances nutritives masque quelque peu l'effet inhibiteur de l'eau et que les résultats obtenus sur *Dunaliella salina* sont inverses de ceux observés sur *Monochrysis lutheri*. Il resterait cependant à examiner la croissance de cette dernière espèce en l'absence de milieu nutritif d'appoint.

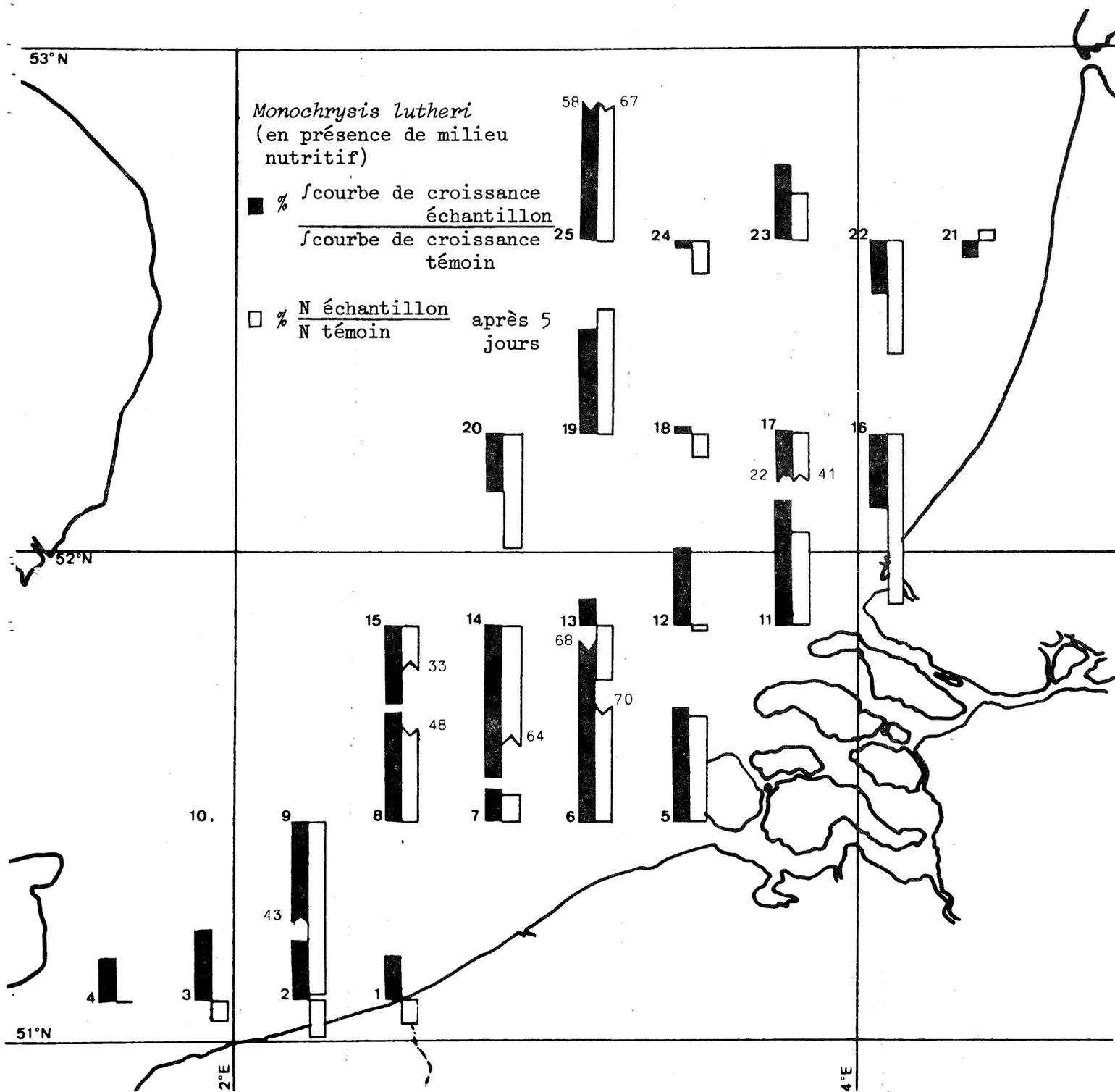


Fig.68 : Croissance de *Monochrysis lutheri* dans des échantillons d'eau (avec milieu de culture d'appoint) prélevés aux points du réseau du Programme national belge d'Etude de la Pollution en Mer du Nord.

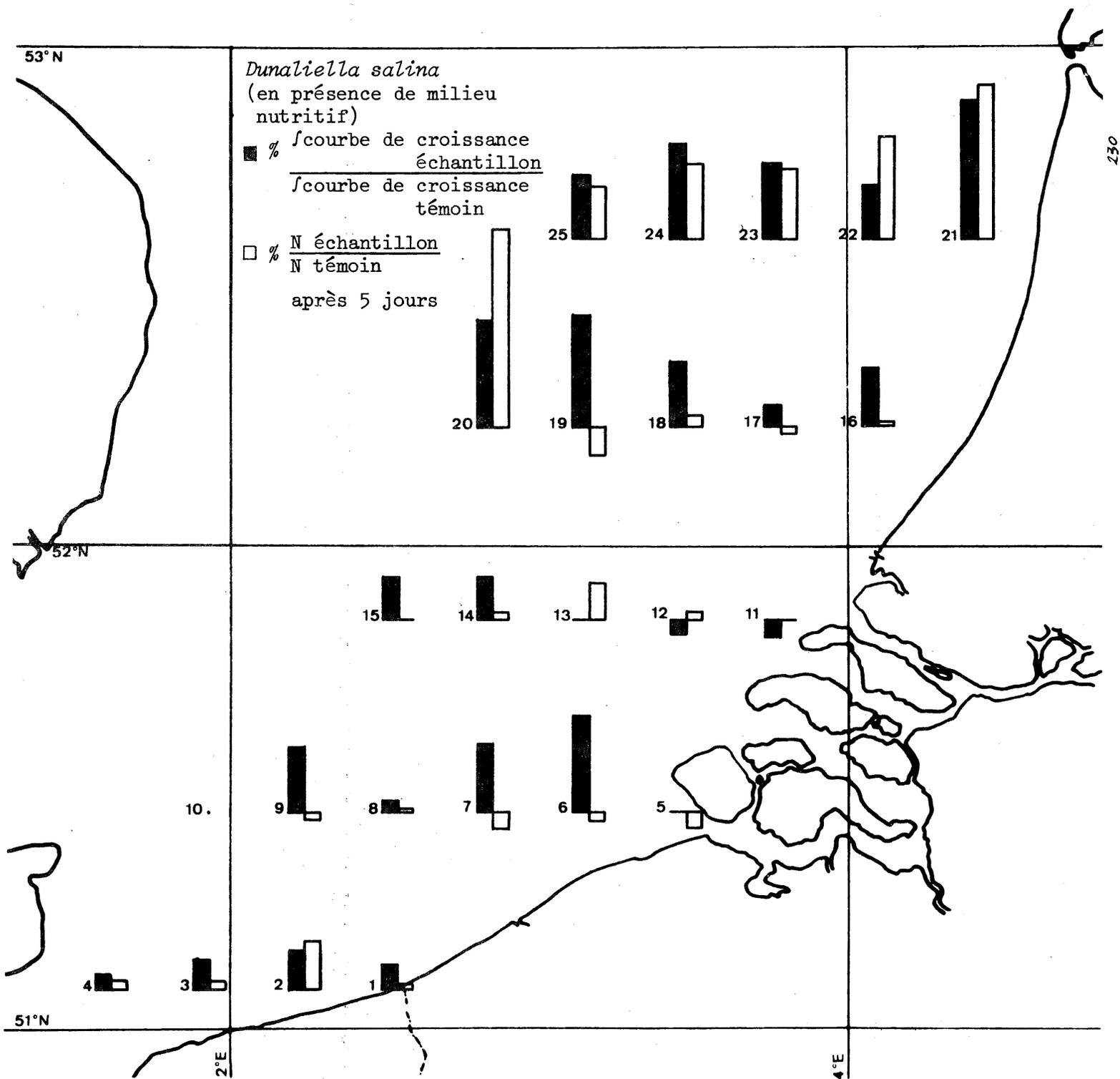


Fig.69 : Croissance de *Dunaliella salina* dans des échantillons d'eau (avec milieu de culture d'appoint) prélevés aux points du réseau du Programme national belge d'Etude de la Pollution en Mer du Nord.

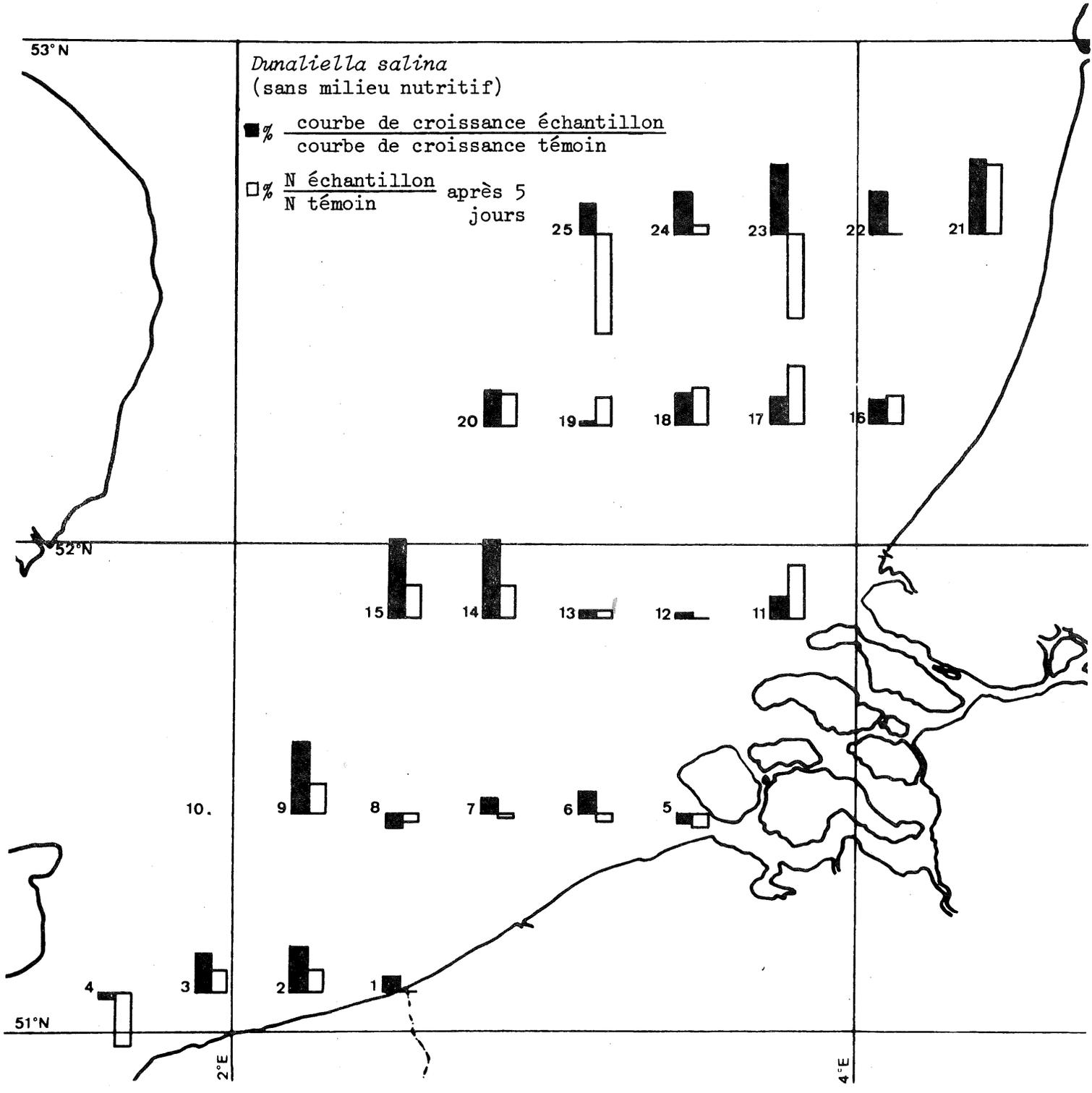


Fig.70 : Croissance de *Dunaliella salina* dans des \acute{e}chantillons d'eau (sans milieu de culture d'appoint) pr\`elev\`es aux points du r\`eseau du Programme national belge d'Etude de la Pollution en Mer du Nord.

Des études réalisées sur des échantillons prélevés aux environs de Lombardzijde montrent qu'il existe des variations saisonnières et que les eaux de l'Yser peuvent être inhibitrices.

7.2.2.- La croissance de flagellés autotrophes dans des extraits d'échantillons de sédiments de la Mer du Nord

PERSOONE et UYTTERSROT (Math Modelsea 1974) ont tenté d'utiliser la technique de culture de flagellés autotrophes afin d'évaluer la qualité ou la toxicité potentielle de sédiments en mesurant la multiplication de ces organismes dans des extraits de sédiments. Ces échantillons sont prélevés au moyen du grappin Van Veen aux endroits repris sur la fig.71 où est indiqué le pourcentage de matière organique des sédiments superficiels (calculé à partir du rapport entre le poids sec et le poids des résidus après calcination).

Les extraits sont réalisés en utilisant une quantité de sédiment correspondant à 10g de matière organique. Après mise en suspension dans 1 l d'eau de mer artificielle, les extraits sont passés sur filtre Millipore 0.45. Des aliquots (100 cm³) du filtrat sont inoculés avec 100.000 cellules d'algues (*Dunaliella viridis* Teodoresco) (avec ou sans addition du milieu de culture de Vlasblom. Ces contrôles sont réalisés dans de l'eau de mer artificielle enrichie ou non du substrat de Vlasblom (FeSO₄, NaH₂PO₄, NaNO₃, NaCl, glycine)).

Les résultats sont représentés de la même façon que pour les fig.68 à 70.

La fig.72 montre qu'en présence de substrat de Vlasblom, la différence entre la multiplication des algues dans les blancs et les extraits de sédiments est petite. La moyenne de cette différence pour tous les points est pratiquement nulle, la seule exception est le point 5 où on observe 36% d'inhibition.

La fig.73 donne les résultats en l'absence d'enrichissement artificiel. En moyenne, la multiplication est favorisée mais le point 5 révèle 50% d'inhibition. Le développement des cultures est plus faible dans la région de l'estuaire mais augmente vers le large ; au contraire, la multiplication est plus forte près de la côte le long des lignes 1-4 et 16-20 mais une situation différente et plus compliquée est observée sur la ligne 21-25.

Il paraît clair que lorsqu'on ajoute le milieu de Vlasblom, il n'y

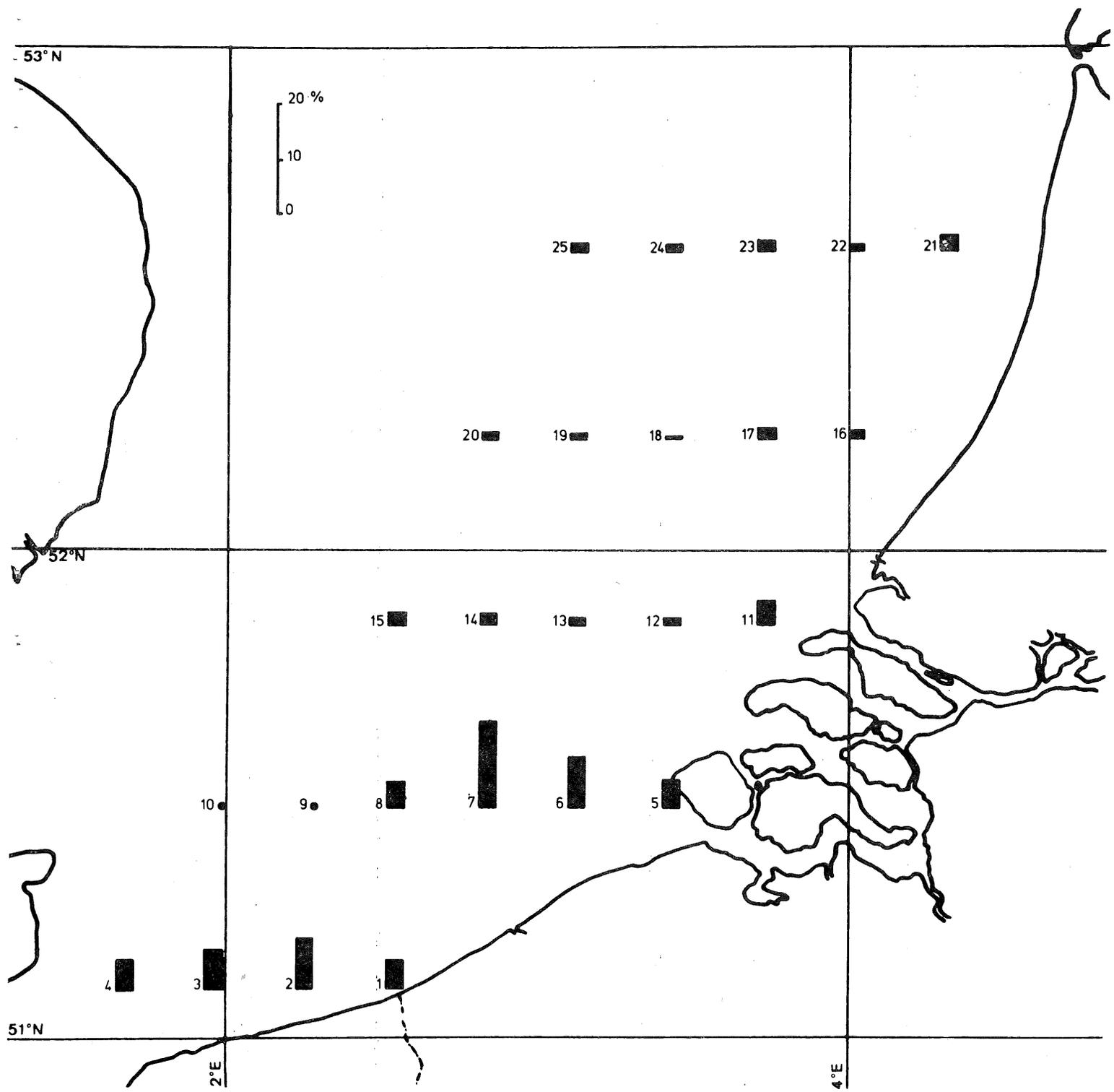


Fig.71 : Pourcentage de matière organique des sédiments.

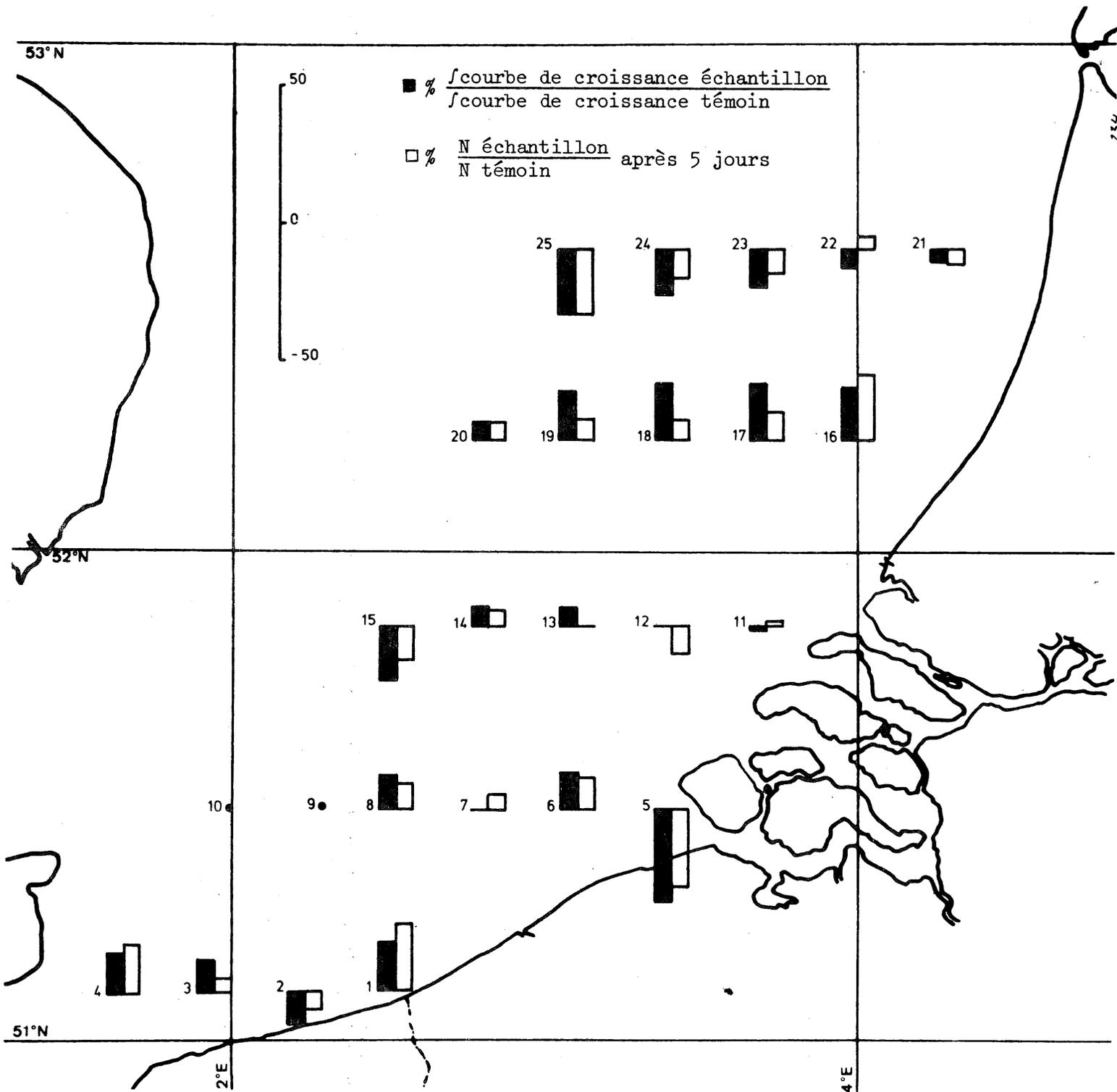


Fig.72 : Croissance de *Dunaliella viridis* dans des extraits de sédiments en présence de milieu de culture.

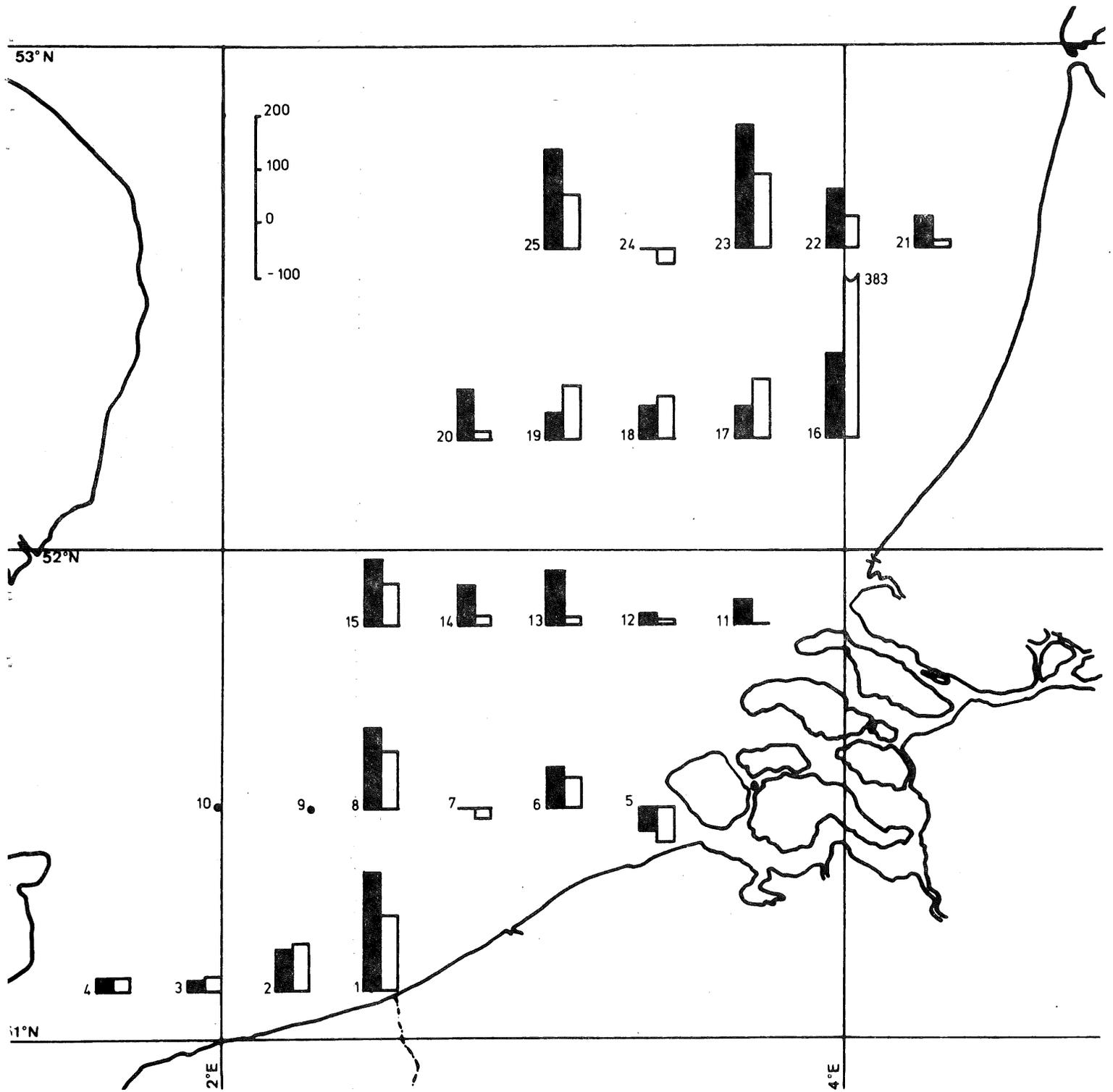


Fig.73 : Croissance de *Dunaliella viridis* dans des extraits de s\ediments en l'absence de milieu de culture.

■ % $\frac{f_{\text{courbe de croissance \acute{e}chantillon}}}{f_{\text{courbe de croissance t\acute{e}moin}}}$
 □ % $\frac{N_{\text{\acute{e}chantillon}}}{N_{\text{t\acute{e}moin}}}$ apr\es 5 jours

a pas de limitation de substrat, ce qui rend compte du fait que les algues se multiplient à la même vitesse dans les contrôles et les extraits. En l'absence de milieu d'appoint, il semble, à la lumière de ce qui se passe au point 5, que l'influence de substances toxiques éventuelles augmente quand les conditions de culture sont moins bonnes, les organismes étant soumis à des contraintes multiples. Le point 5 est connu pour être à proximité de sites de dumping de déchets industriels organiques. La mesure de la biomasse benthique et des poissons autour des points 5 et 6 montre cependant une augmentation relative en contradiction avec les résultats *in vitro* de PERSOONE et UYTTERSROT.

Bien que la fig.73 montre probablement comment la multiplication *Dunaliella viridis* est activée par les extraits de sédiments et modulée par l'effet synergique de substances toxiques ou inhibitrices localisées dans la matière organique sédimentaire, il reste douteux que cette image puisse être prise comme démonstratrice du degré général de la pollution dans la région indiquée sur les cartes.

Les résultats obtenus aux moyens de cultures de *Dunaliella salina* dans des échantillons d'eau prélevés aux mêmes endroits présentent des ressemblances avec ceux réalisés sur les extraits de sédiments, mais les contradictions observées quand on utilise *Monochrysis lutheri* n'en sont pas pour autant levées.

Il paraît à l'auteur du présent rapport que l'utilisation d'un seul organisme, dont on mesure "la santé" par son aptitude à se multiplier, comme indicateur de la qualité ou de la toxicité d'échantillons d'eau ou de sédiments est d'une valeur très relative et n'offre guère de garanties d'autant plus que la nature des produits toxiques, des nutriments éventuels ou la présence de substances inhibitrices ou potentiatrices de croissance restent totalement inconnues.

Il paraît beaucoup plus sensé mais malheureusement moins rapide de se fier à l'inventaire *in situ* de la production primaire et secondaire, de la mesure de la biomasse des populations benthiques et pélagiques, compte tenu de leurs indices de diversité.

PERSOONE et UYTTERSROT (Math Modelsea 1974) ont par ailleurs tenté de se servir de cultures en masse de *Dunaliella viridis* élevées dans des échan-

tillons d'eau de mer naturelle, pour nourrir des *Artemia salina*, servant elles-mêmes à alimenter des poissons d'eau douce (*Brachydanio rario*).

30 l de suspension d'algues contenant 1.1 à 3.210^6 cellules/cm³ sont données à 100.000 *Artemia* en deux jours, et les *Artemia* congelées sont administrées pendant deux mois à deux poissons. Ces chiffres rendent compte des extraordinaires difficultés expérimentales rencontrées pour réaliser une chaîne alimentaire artificielle comprenant trois maillons.

Les résultats obtenus sur des échantillons provenant de 22 points du réseau (voir p.ex. fig.68) et de l'estuaire de l'Escaut sont peu concluants. Les causes de la mortalité au premier, au deuxième ou au troisième niveau trophique n'ont pu être déterminées étant donné les très grandes difficultés analytiques.

D'autre part, même si elles l'avaient été, toute corrélation avec les mesures *in situ* n'en aurait pas pour autant été évident. L'eutrophisation côtière, l'accroissement de la biomasse des espèces résistantes, l'effet de la prédation dans des communautés complexes, la sélection de la nourriture sont autant de facteurs parmi beaucoup d'autres qu'il est malheureusement impossible de simuler *in vitro* où des conditions extrêmes sont réalisées.

L'intérêt de telles expériences est toutefois certain lorsqu'elles permettent de mesurer la cinétique de passage d'un maillon à l'autre d'une substance donnée ou d'un groupe d'entre elles dans des conditions expérimentales contrôlées.

7.3.- Effet du Hg²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ et Cd²⁺ sur la multiplication du phyto-flagelle *Dunaliella viridis* et de la diatomée *Phaeodactylum tricorutum* et étude de la cinétique d'accumulation du Zn²⁺ chez ces deux organismes

Les flagellés sont cultivés dans des conditions contrôlées (lumière, aération, CO₂, température) dans 150 cm³ d'eau de mer artificielle (S : 30‰) préparée selon DIETRICH et KALLE (1963). L'eau est filtrée sur des membranes de 45 µm ; elle est utilisée avec ou sans milieu de Vlasblom.

Les métaux lourds sont ajoutés sous forme de chlorures et les cultures d'algues sont suivies pendant 120h par rapport à celle des témoins. A nouveau, le rapport intégrale de la courbe de croissance dans test / intégrale de la courbe de croissance dans témoin permet

d'exprimer le % d'inhibition dû à la présence de métaux lourds.

Les résultats apparaissent dans les fig.74 à 77 (d'après BENIJYS et al, Math Modelsea 1975).

Les deux types de flagellés réagissent différemment. Les échelles de toxicité sont :

Dunaliella viridis : $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} \gg Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$ en l'absence de milieu de culture

$Pb^{2+} \gg Hg^{2+} \gg Zn^{2+}, Cu^{2+} \gg Cd^{2+}$ en présence de milieu de culture.

Phaeodactylum tricornutum :

$Hg^{2+}, Cu^{2+} \gg Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$ en l'absence de milieu d'appoint

$Hg^{2+} \gg Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$ en présence de celui-ci.

On notera que l'addition du milieu de Vlasblom réduit considérablement l'effet toxique des métaux, les contraintes imposées étant moins drastiques. Ces données, toutefois, montrent une fois de plus combien il est difficile de se fier à un seul organisme témoin pour évaluer la qualité d'une eau. Les réactions diffèrent d'un organisme à l'autre et les observations sont sensibles à la présence de phosphates, de nitrates, de fer et d'acides aminés, qui tous sont favorables à l'eutrophisation mais que l'on trouve à des concentrations extrêmement variables dans le milieu naturel.

On s'aperçoit aussi que *Dunaliella* et *Phaeodactylum* sont très résistantes quand on se réfère aux concentrations en métaux lourds rencontrées en mer.

La cinétique d'accumulation du Zn^{2+} par ces deux organismes phytoplanctoniques a été suivie par BENIJYS et al (Math Modelsea 1975).

Les cultures sont conduites à 23°C dans de l'eau de mer artificielle enrichie par le milieu de Vlasblom (avec 0.03 mg/l de Na_2SiO_3 dans le cas des diatomées). La multiplication est suivie au Coulter counter et des échantillons sont prélevés pour l'analyse par absorption atomique. Le poids sec des cultures est respectivement de 160 à 200 µg par 10⁶ cellules et de 240 µg par 10⁶ cellules pour *Dunaliella* et *Phaeodactylum*.

Les fig.78 et 79 montrent l'effet de l'augmentation de la concentration en Zn^{2+} sur les courbes de croissance des populations, les fig.80 et

Dunaliella viridis
sans addition de
milieu de culture

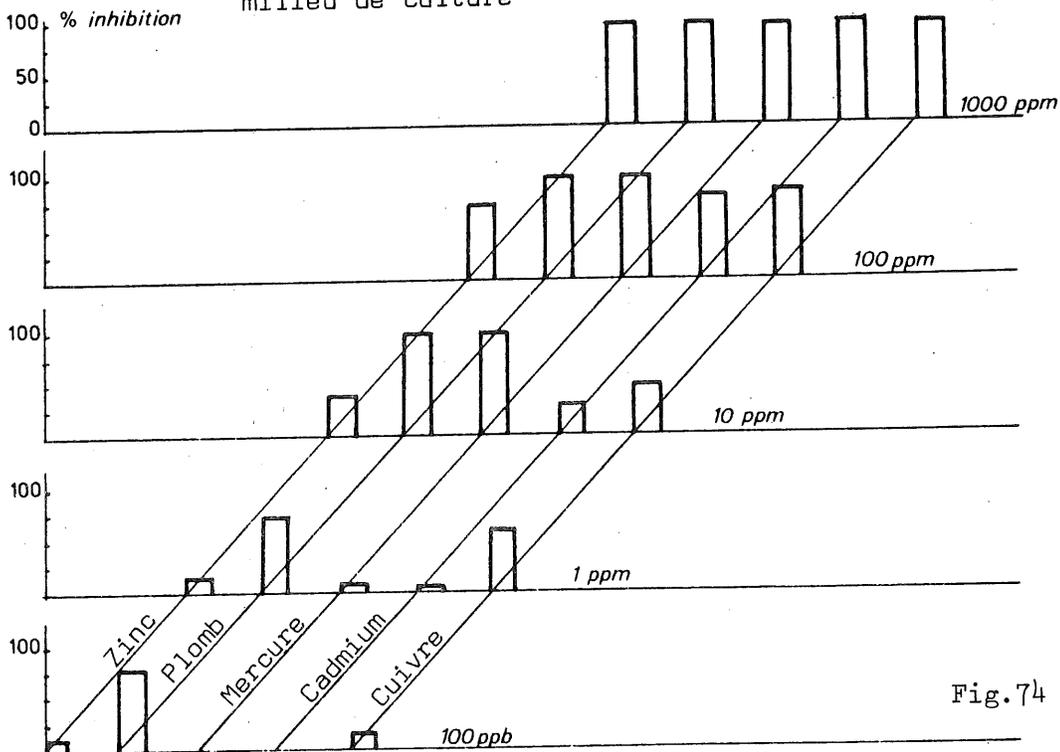


Fig.74

Dunaliella viridis
avec addition de
milieu de culture

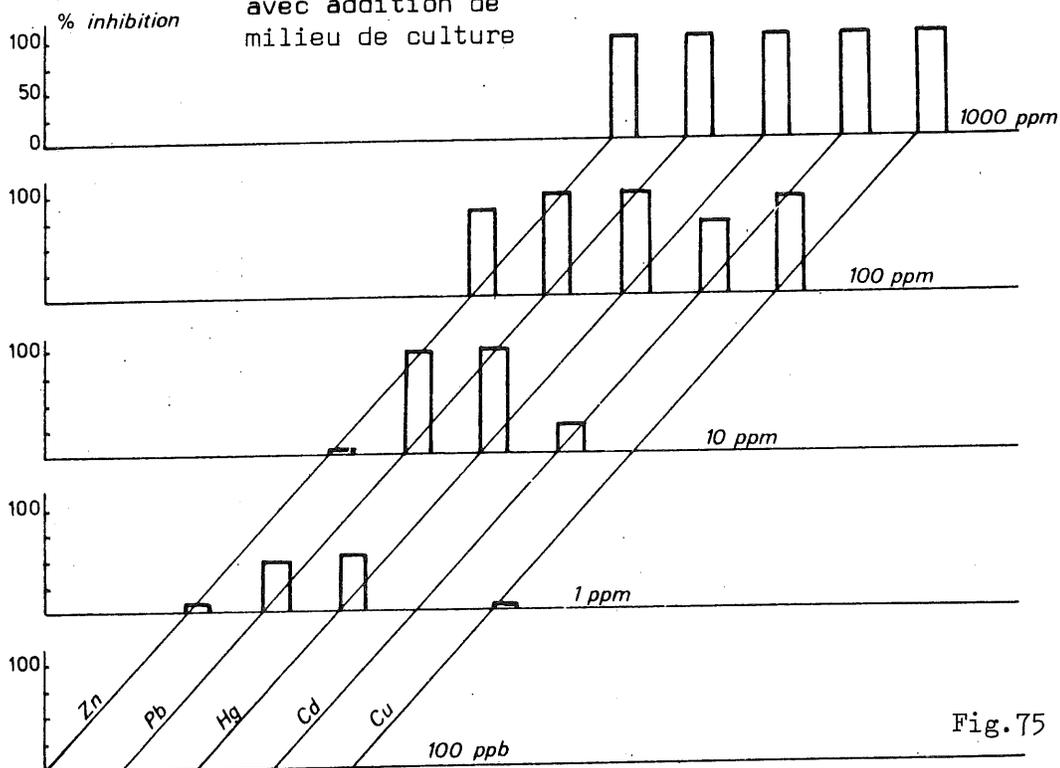
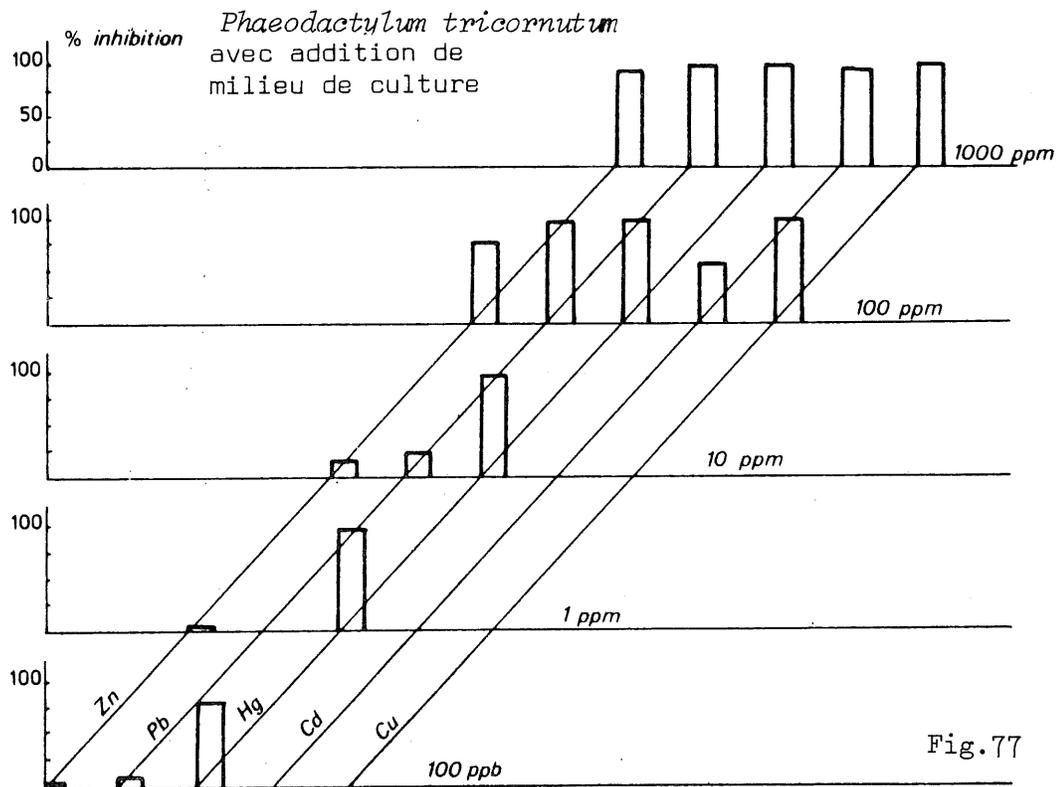
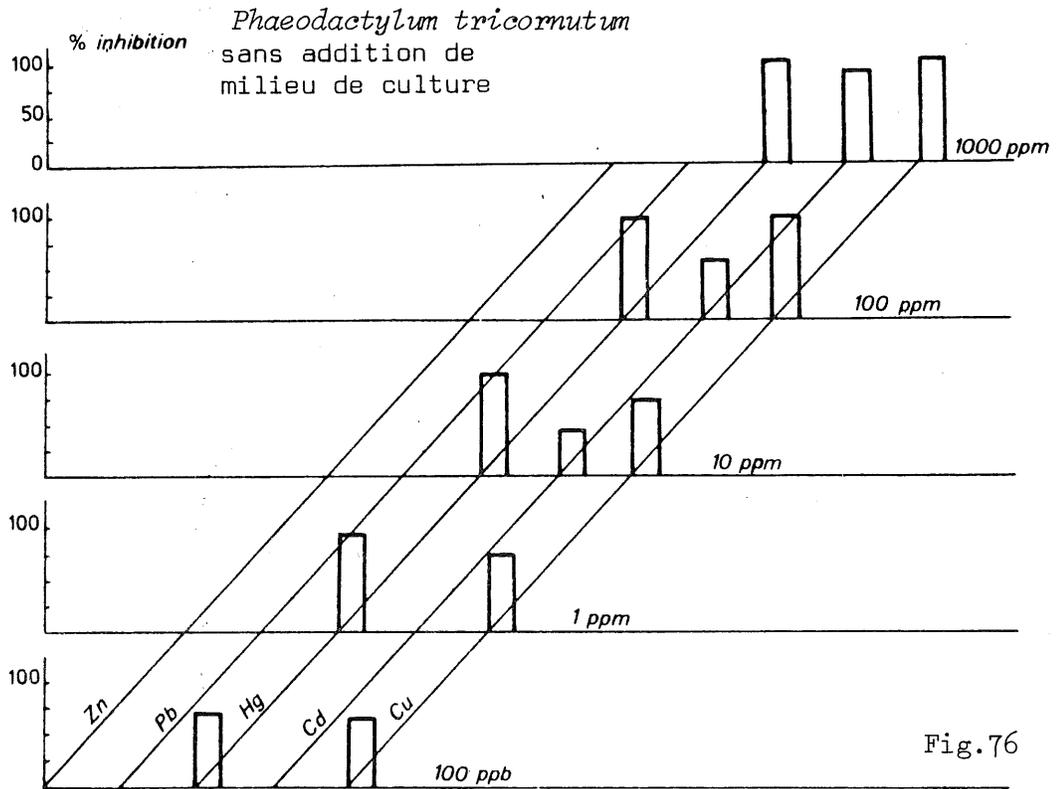


Fig.75



Dunaliella viridis courbes de croissance

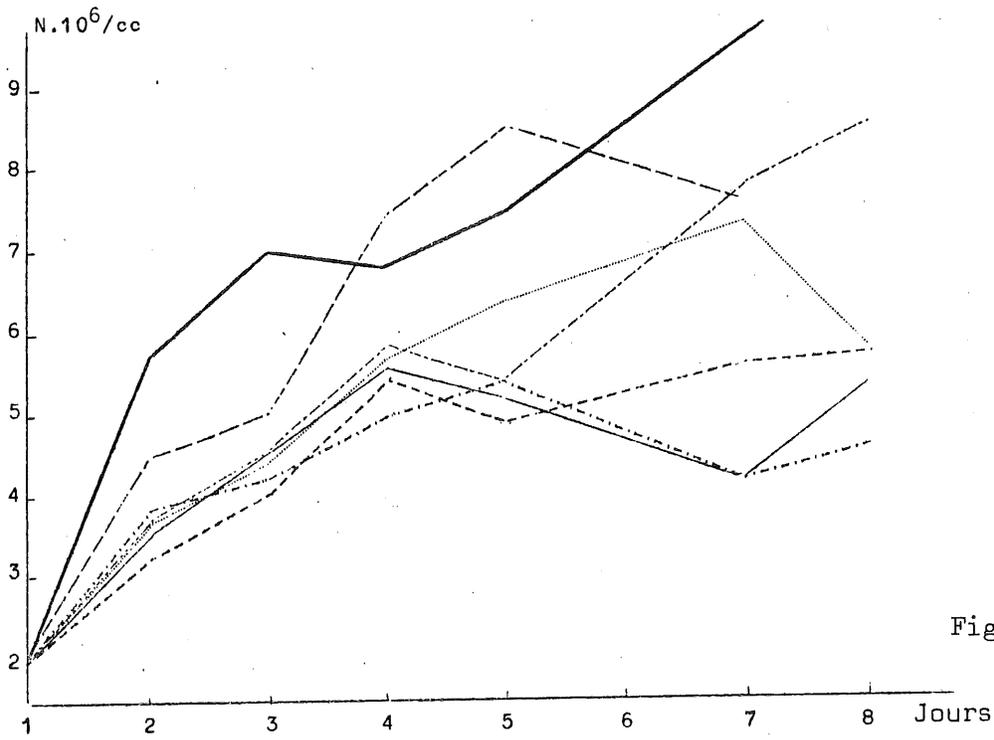


Fig.78

Phaeodactylum tricornutum courbes de croissance

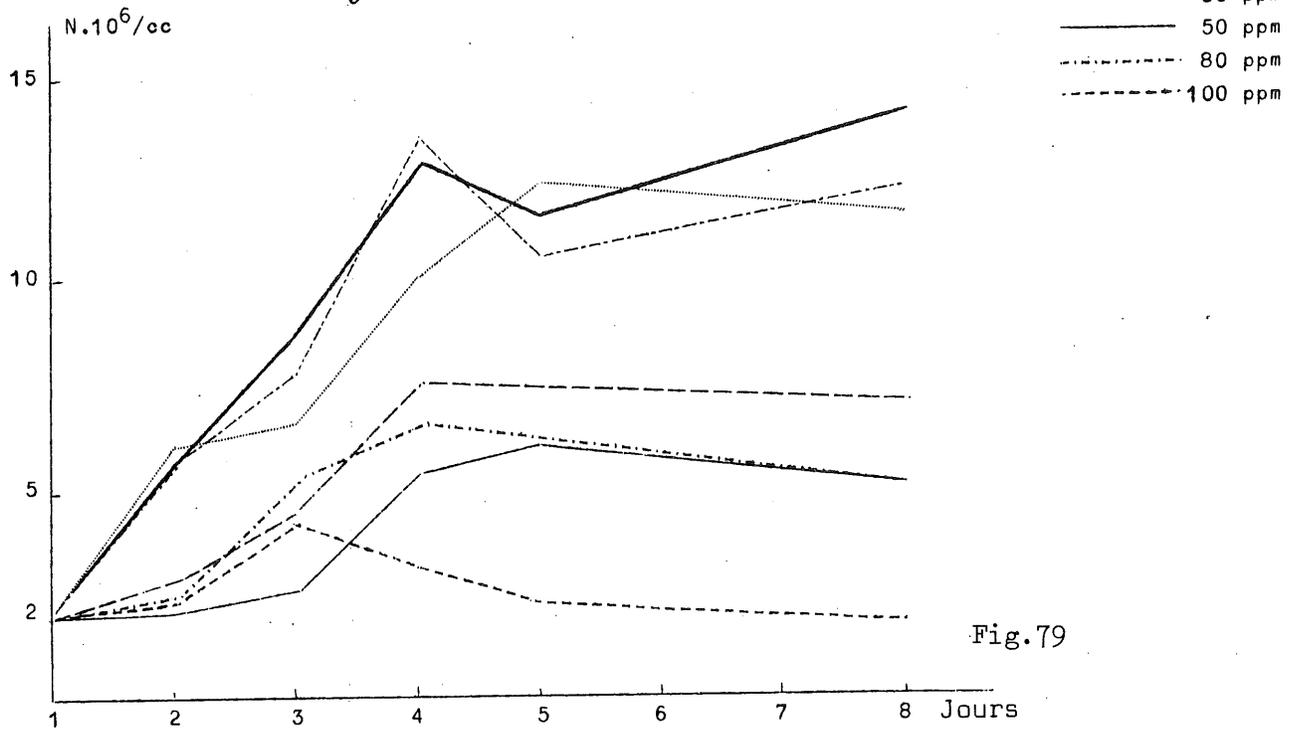


Fig.79

241

10^{-9} mg Zn⁺⁺/cellule

- 242 -

Dunaliella viridis
Zn ad-absorption par cellule

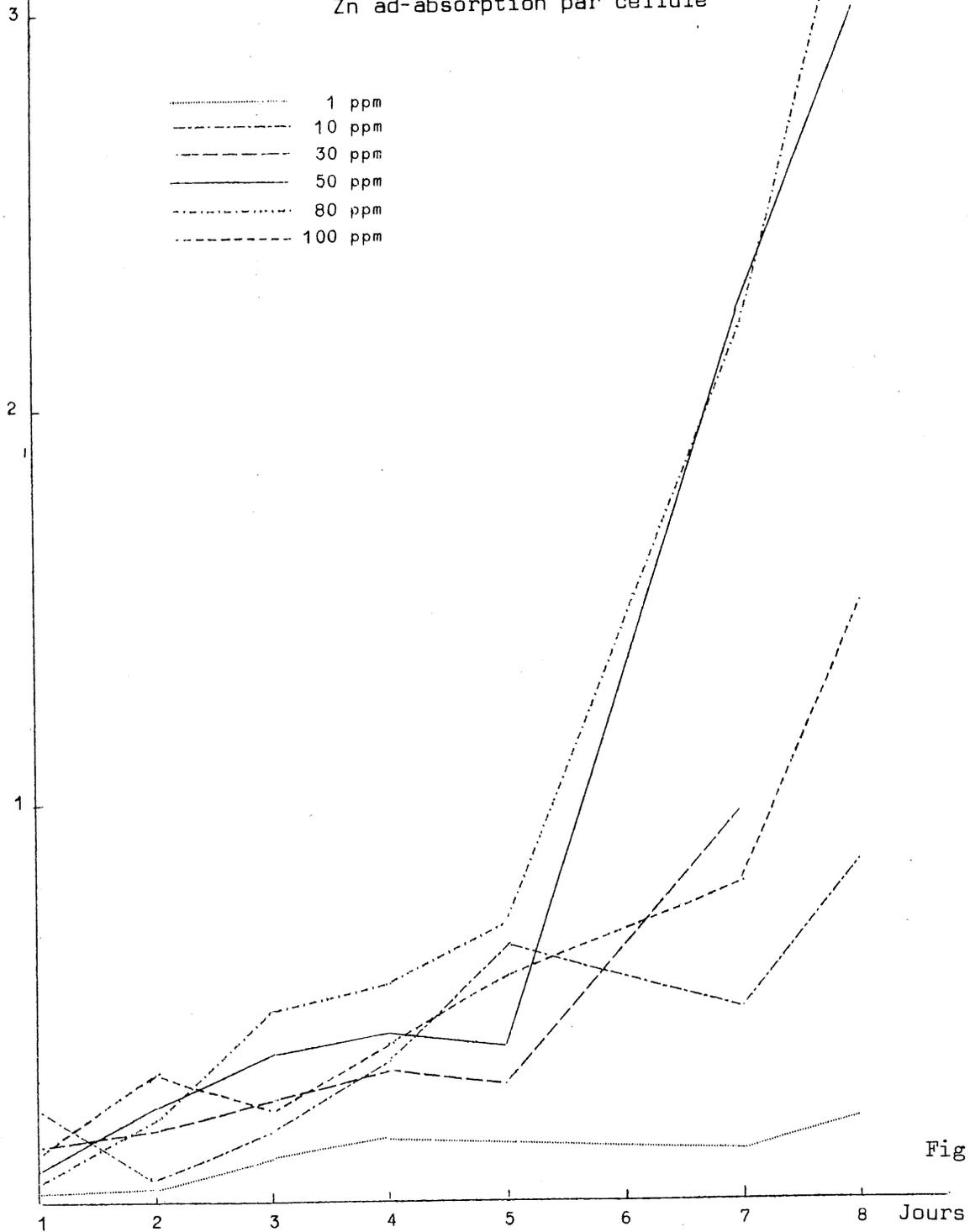
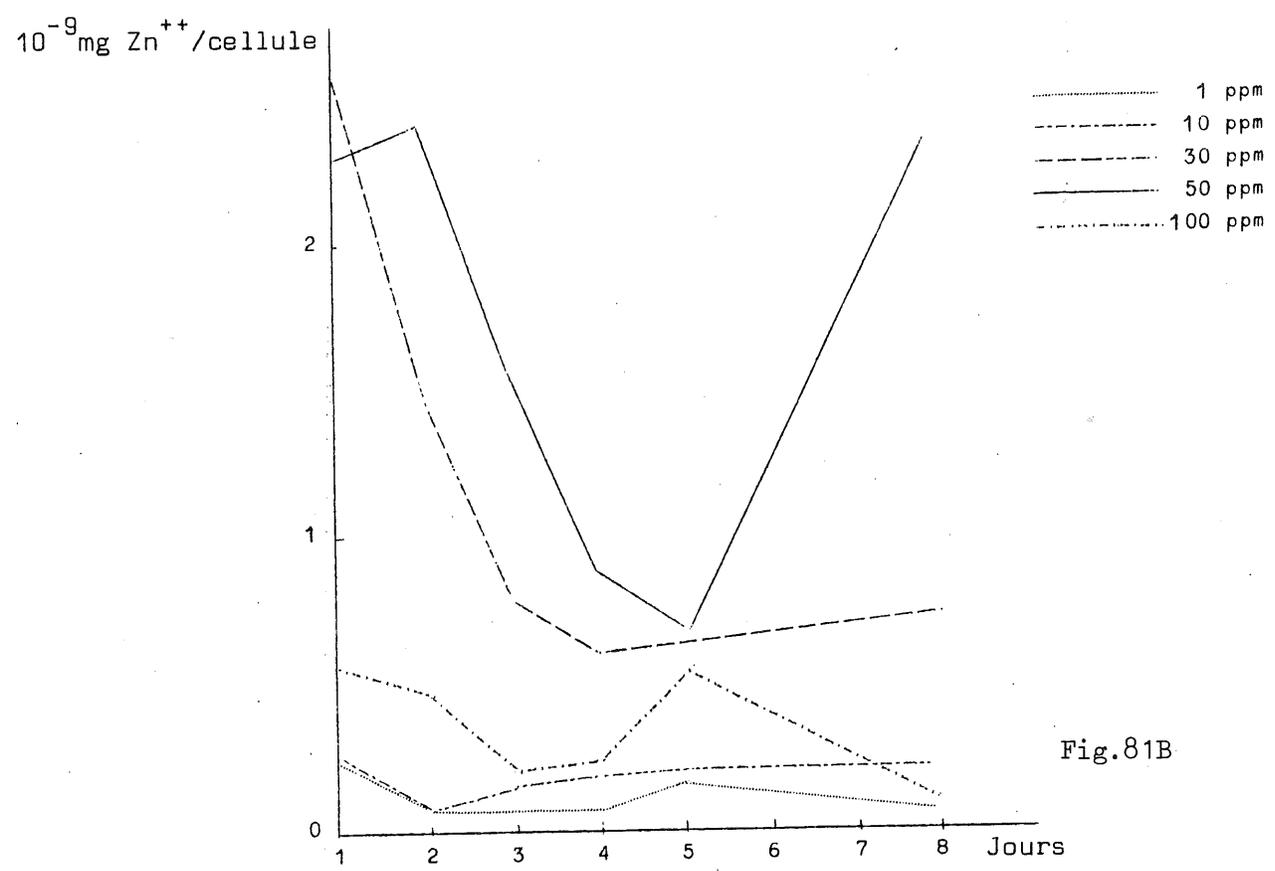
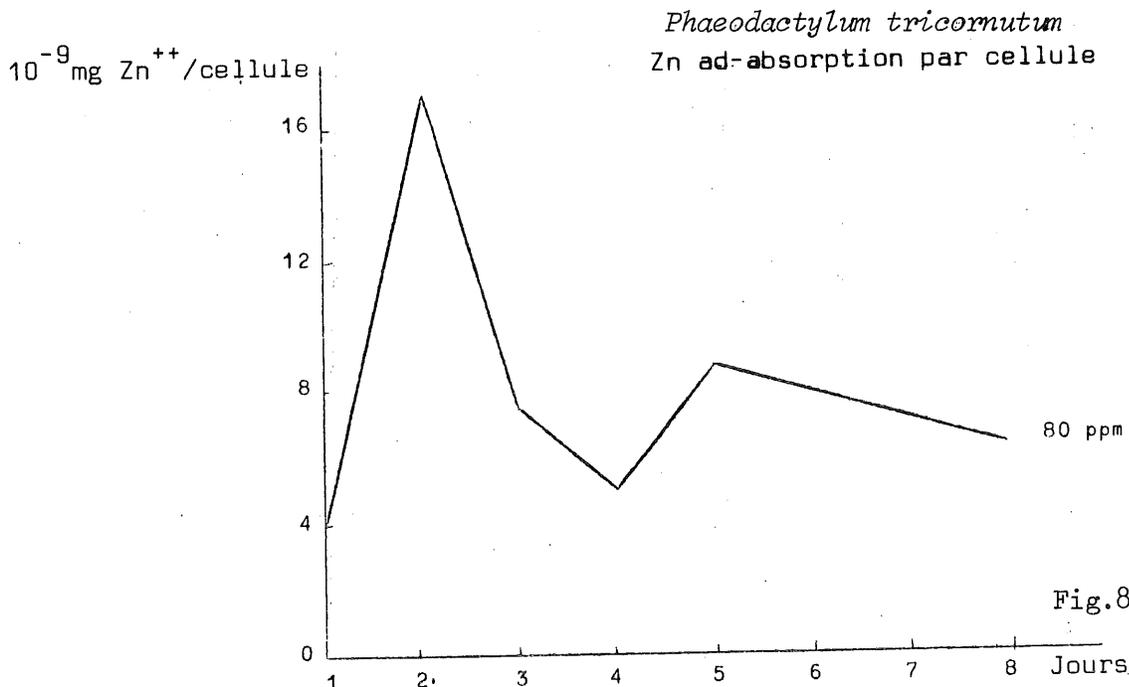


Fig.80

243



81 a,b donnent la quantité totale de Zn adsorbé ou/et incorporé dans les cellules, en fonction du temps, exprimée en 10^{-9} mg de Zn par cellule.

Il est clair que les résultats diffèrent fortement selon l'organisme utilisé :

- a) chez *Dunaliella*, la charge en Zn des cellules après 1 jour est presque la même, quelle que soit la quantité de Zn dans l'eau ; chez *Phaeodactylum*, le contenu en Zn varie très fortement après 1 jour selon les concentrations de Zn^{2+} utilisées (à l'exception du cas observé à 100 ppm).
- b) les cellules de *Dunaliella* accumulent plus de Zn en fonction du temps quand la concentration augmente (à l'exception de ce qu'il se passe à 100 ppm) et les courbes montrent qu'une plus forte accumulation est liée à une chute de la croissance de la population.
- c) les cellules de *Phaeodactylum* présentent une forte teneur en Zn dans les phases initiales des cultures, elles perdent le Zn durant la phase active de la croissance de la population (à l'exception de ce qui est observé à 80 ppm).

Le tableau 12 donne le contenu en Zn des cellules après 7 jours.

Tableau 12

Zn^{2+} ajouté (ppm)	Zn (10^{-9} mg) par cellule	
	<i>Dunaliella</i>	<i>Phaeodactylum</i>
1	0.12	0.09
10	0.47	0.19
30	0.97	0.70
50	2.23	1.82
80	2.22	5.84
100	0.80	0.22

Le contenu en Zn par cellule après 7 jours augmente en fonction de la concentration initiale de Zn dans l'eau sans que les courbes de croissance soient très différentes. On observe un maximum à 80 ppm. A 100 ppm, certai-

nement chez *Phaeodactylum*, la croissance est limitée, ce qui paraît correspondre à une forte diminution de la teneur en Zn des cellules. Cet effet est moins marqué chez *Dunaliella* où les courbes de croissance s'aplatissent à 50, 80 et 110 ppm.

Il semble ainsi que durant la phase active de la croissance, une diminution de la vitesse de croissance soit liée à une augmentation de la teneur en Zn. Une forte inhibition de la croissance a l'effet opposé et diminue l'accumulation.

L'interprétation n'est pas aisée puisqu'on ne peut distinguer le Zn adsorbé et le Zn incorporé au protoplasme sans l'aide de radioisotopes, d'autre part la mortalité n'a pas été évaluée. Nous verrons dans le paragraphe suivant que des cellules mortes peuvent se comporter très différemment des vivantes dans le cas de la fixation du Hg.

Le travail montre toutefois que la charge par cellule peut atteindre des valeurs très élevées et qu'il y a une grande différence entre les cellules nues et celles qui possèdent une coque de silice. Si la quantité de Zn adsorbée sur la paroi est grande par rapport à ce qui entre dans la cellule et varie dans le temps, les expériences de toxicité deviennent d'autant plus malaisées à interpréter, mais l'importance de la voie d'entrée dans la chaîne alimentaire peut être évaluée.

Une autre difficulté réside dans le fait que la quantité de Zn fixé par les cellules est suffisamment grande pour modifier la concentration initiale en Zn^{2+} dans l'eau. A 1 ppm, 88% du Zn est fixé aux cellules après 7 jours chez *Dunaliella*, 11.7% à 80 ppm et 4.5% à 110 ppm. Des effets similaires sont observés chez *Phaeodactylum*.

C.E. STYRON et al (1976) ont récemment montré l'importance de la salinité et de la température sur l'accumulation du ^{65}Zn et du ^{137}Cs par six espèces d'algues monocellulaires.

La méthode utilisée est celle de l'analyse factorielle (voir page), couvrant une échelle de température de 6 à 40°C et de salinité de 3.5 à 44.0 ‰. Les facteurs de concentration (($\mu Ci/g$ poids sec algues)/($\mu Ci/ml$ milieu de culture)) observés après 7 jours de culture en l'absence de milieu nutritif pour *Dunaliella salina*, *Phaeodactylum tricornutum* sont pour le Zn^{2+} de 500 à 1000 et de l'ordre de ceux constatés par BENIJTS et al, si l'on exprime les résultats

de BENIJTS et al, en fonction du poids sec des algues, et pour la concentration de 1 ppm de Zn^{2+} initiale utilisée par ces auteurs ; toutefois, si l'on utilise la concentration en Zn^{2+} du milieu de culture après 7 jours (0.1 ppm), les chiffres de BENIJTS et al sont à multiplier par 10. Les comparaisons sont d'autant plus difficiles que STYRON et al, qui utilisent une concentration totale en Zn^{2+} de 1.66 ppm, n'indiquent pas si leurs facteurs de concentration est calculé en fonction de la concentration initiale ou finale de l'expérience, ou si la concentration en Zn^{2+} a été maintenue constante durant la croissance des algues. L'effet du milieu nutritif a été négligé par STYRON et al, de même que l'allure générale très différente des courbes donnant l'accumulation en fonction de la durée de la culture pour les deux espèces d'algues. On voit combien il est important de standardiser les "bioassays", mais aussi combien il est dangereux de faire cette standardisation sans tenir compte de toutes les variables qui peuvent influencer la croissance d'un organisme déterminé. A cette remarque, il convient d'ajouter que les résultats de STYRON et al montrent que pour les six espèces d'algues, les facteurs de concentration, selon les conditions du milieu et l'espèce, peuvent varier de 1 à 22000 pour le Zn^{2+} et de 1 à 403 pour le Cs. On conçoit dès lors combien il convient d'être prudent dans l'utilisation des "bioassays".

Aux très faibles concentrations, il convient dès lors de contrôler très strictement la répartition du métal dans les différents compartiments du système ou de maintenir artificiellement la concentration à un niveau constant.

7.4.- Etude de la fixation du ^{203}Hg sur des cellules vivantes de *Dunaliella viridis*, sur des cellules mortes ou en mauvaise condition physiologique, sur des particules minérales (kaolinite) et des particules organiques non définies

Les cultures de *Dunaliella* sont introduites dans des récipients fermés (VLOEBERGH et PERPEET, Math Modelsea 1975), intercalés entre des pièges contenant du $KMnO_4$ acide afin de recueillir le ^{203}Hg s'échappant du milieu et pour éviter d'en introduire artificiellement par le système d'aération. Le ^{203}Hg est ajouté au temps 0 à des concentrations variant entre 2 et 100 ppb. Après agitation de 15 sec, des prélèvements de 5 ml sont effectués après 1, 2

et 5 minutes et jusqu'à 1 heure. Les échantillons sont filtrés sur millipore AA 0.80 μ ; le filtre et 1 ml du liquide filtré sont traités par du Dimilume aux fins de comptage par la méthode de scintillation liquide. Les pièges et les blancs sont traités de même.

La fig.82 montre sur une solution (100 cm^3) contenant 10^6 cellules/ cm^3 d'une culture en phase active de croissance, que le ^{203}Hg est fixé par les algues, qu'il diminue dans le milieu et que la totalité du Hg est retrouvée quand on tient compte de ce qu'il y a dans le piège. La fixation est immédiate, se poursuit au cours du temps et dépend de la concentration en mercure ajoutée.

La fig.83 donne les isothermes d'"adsorption" (concentration en ^{203}Hg dans les algues en fonction de la concentration dans le milieu).

Les fig.84 et 85 montrent la différence avec des algues chloroformées, des broyats chloroformés et non chloroformés. Les cultures contiennent à nouveau 10^{-6} cellules/ cm^3 , un échantillon de 100 cm^3 est additionné de 0.1 cm^3 de chloroforme, un autre est traité aux ultrasons, un troisième est traité aux ultrasons et additionné de chloroforme. L'usage du chloroforme a été utilisé dans l'espoir d'éliminer les bactéries sans affecter les algues.

Les fig.84 et 85 montrent que la fixation sur les algues détruites est de loin supérieure à celle observée sur les algues intactes. Endéans 1 min, 6 à 14% du mercure se fixent sur les algues intactes, de 50 à 60% sont retrouvés sur les algues broyées. Le chloroforme a une action importante. Il provoque la contraction des cellules qui permettrait d'expliquer leur plus grande capacité de fixation, la perméabilité sélective de leur membrane étant vraisemblablement fortement altérée. On distingue nettement les différences entre les quatre fractions sur la fig.86 qui montre les isothermes d'"adsorption" à 5 min.

Le broyage des algues offre une surface plus grande et libère éventuellement des substances ayant une grande affinité pour le mercure. Le chloroforme toutefois ne détruit pas mécaniquement la cellule, ce qui laisserait supposer que l'état physiologique de la cellule pourrait jouer un rôle dans sa capacité de fixer le Hg.

En utilisant une "mauvaise" culture d'algues, où les bactéries l'emportent, on peut y distinguer une partie surnageante contenant des algues

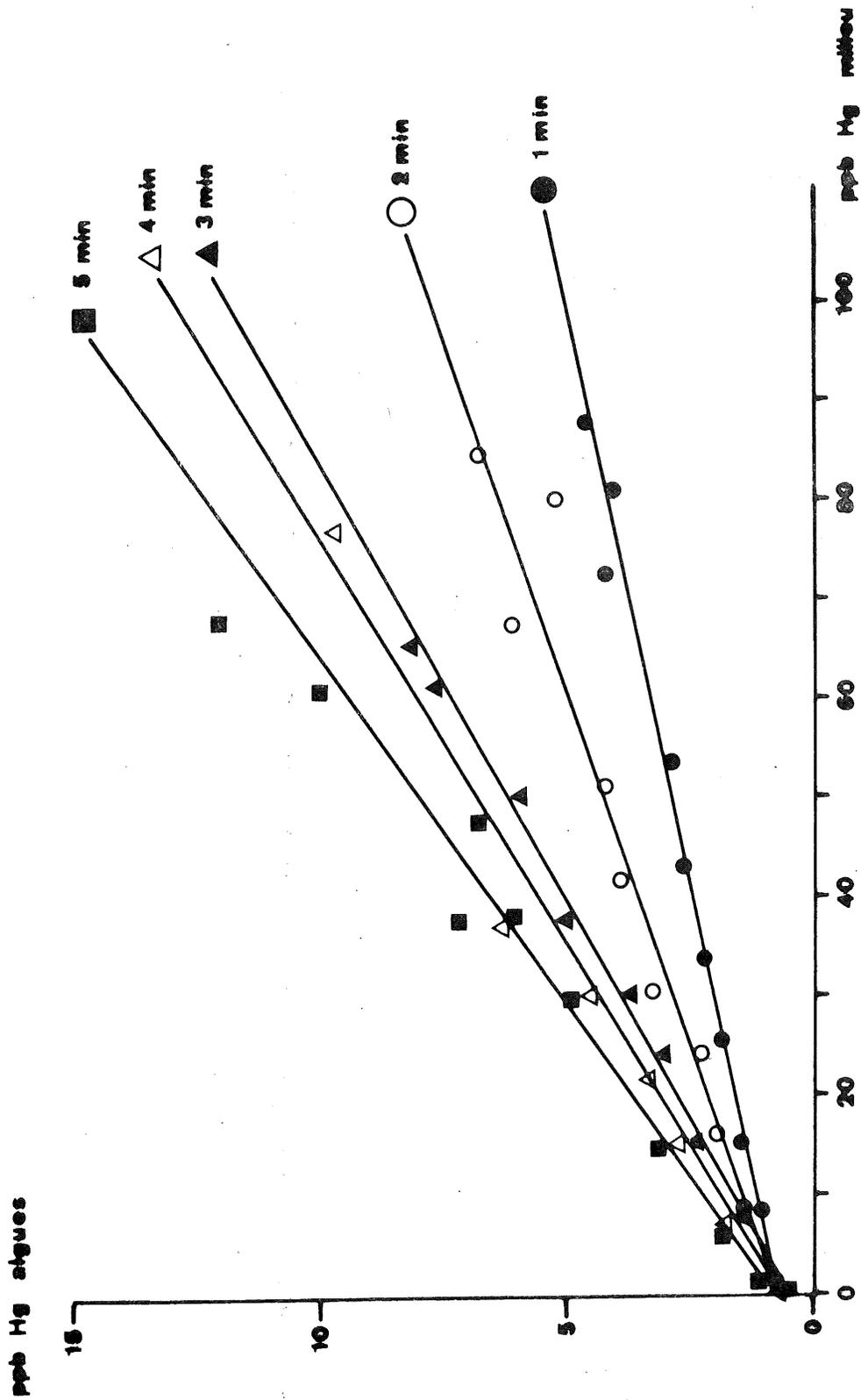


Fig. 83.

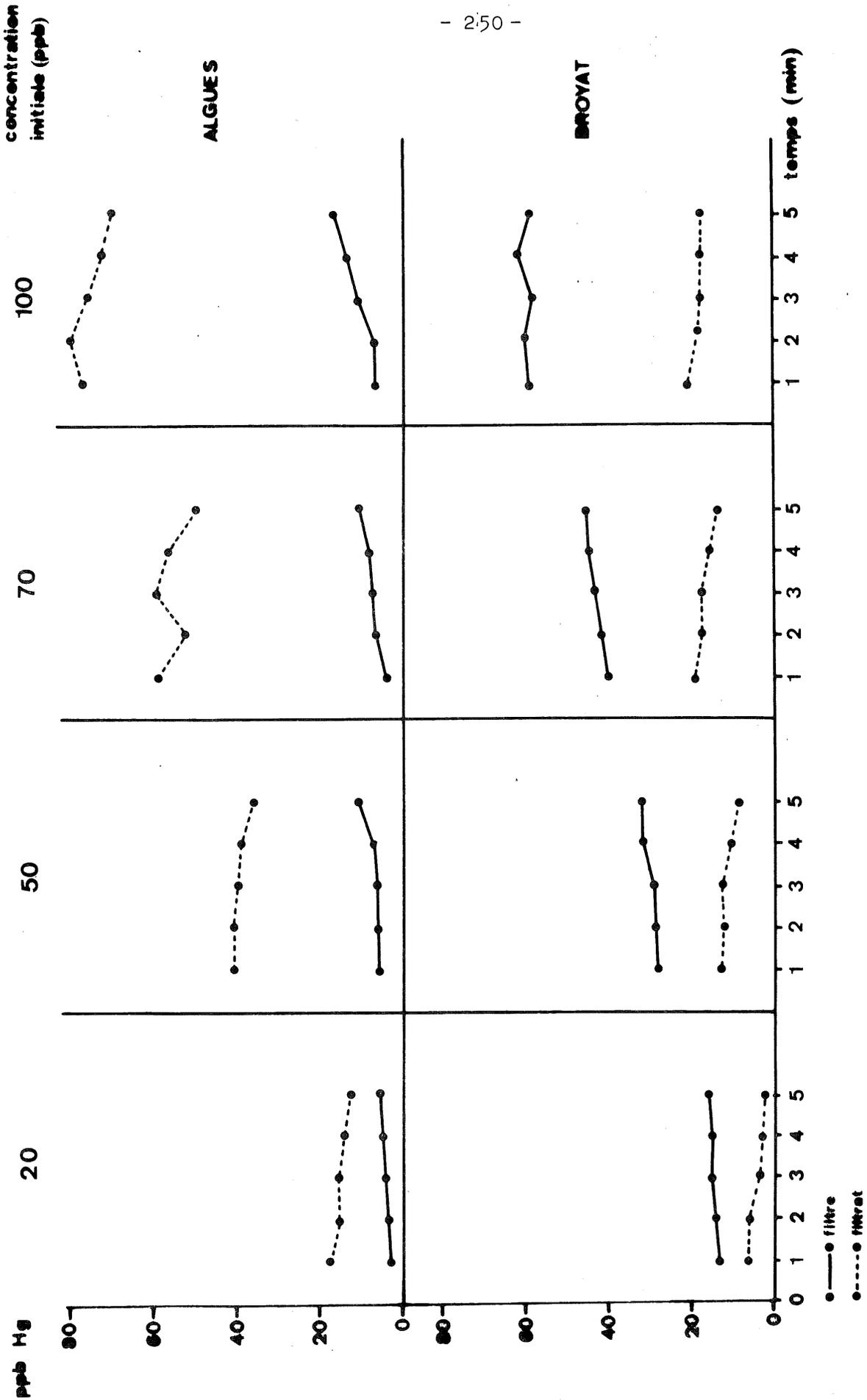


Fig. 84.

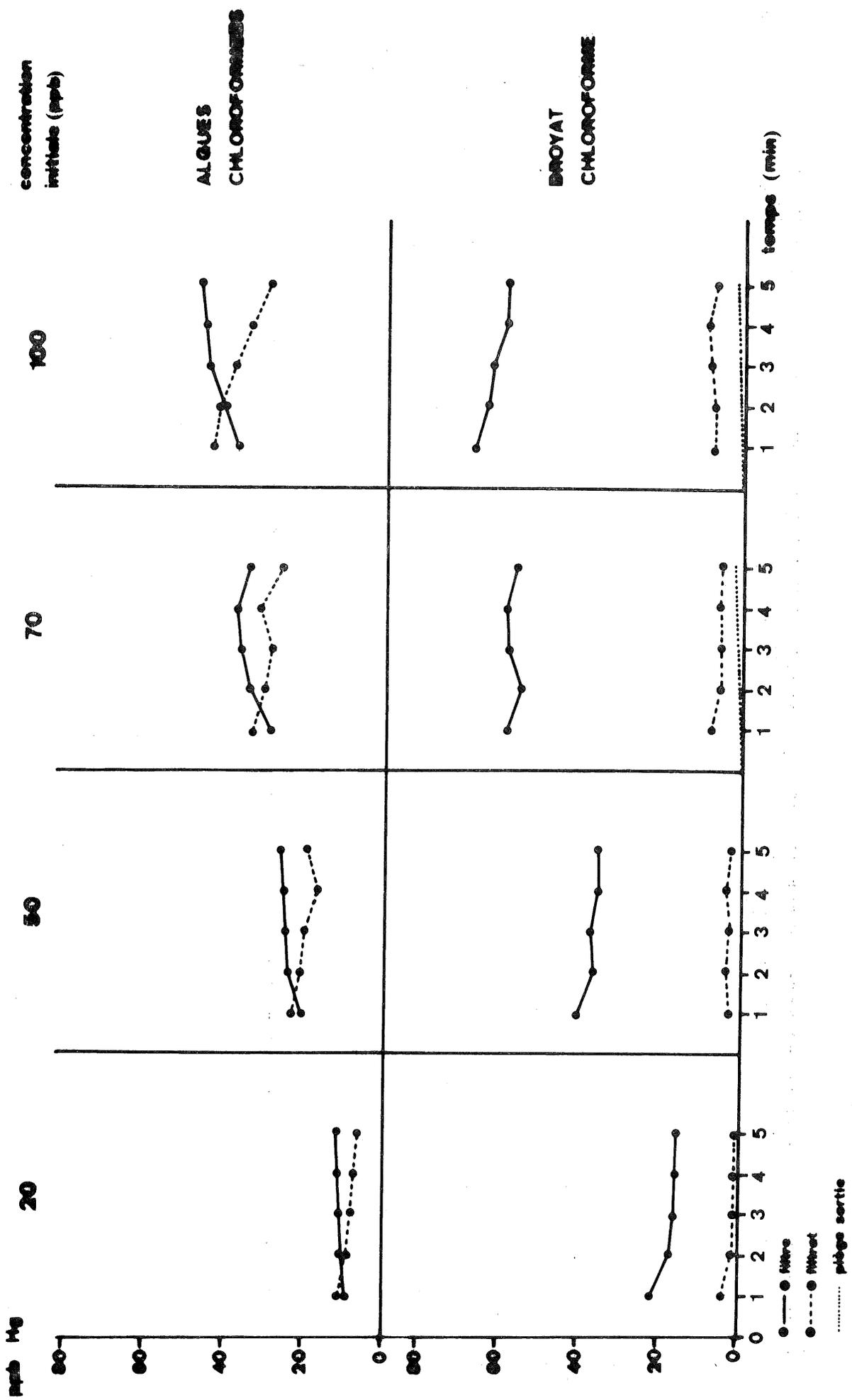


Fig. 85.

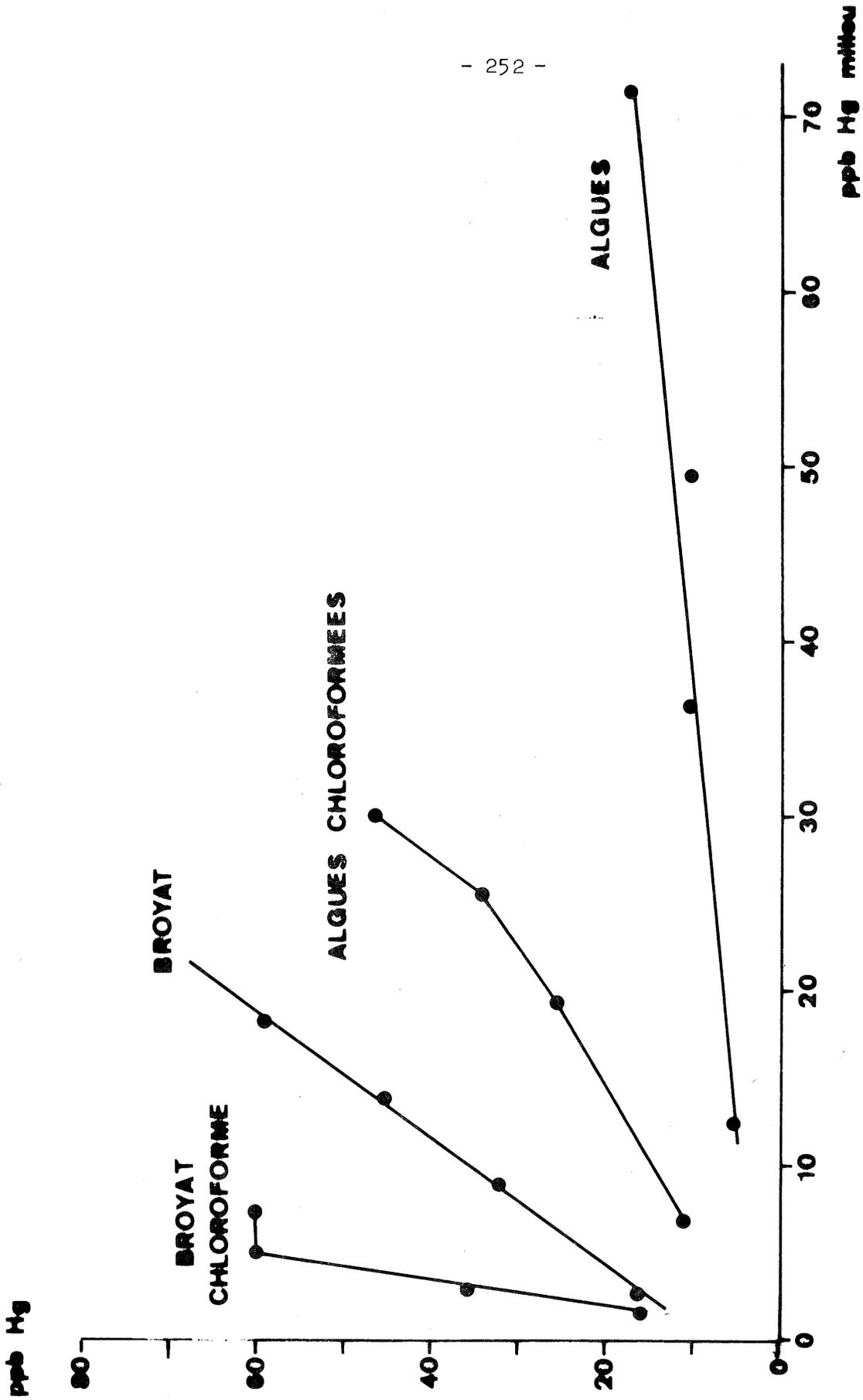


Fig. 86.

vivantes, des bactéries et de flagellés et un dépôt d'algues mortes, de bactéries et de flagellés.

Les fig.87 et 88 confirment que la fixation de ^{203}Hg augmente sur la matière organique morte. Le phénomène s'installe rapidement et se stabilise ensuite durant une heure d'observation.

On peut réaliser des expériences similaires en utilisant une eau d'égout (Zandbeek) chargée en particules organiques ainsi que le montrent les fig.89 et 91 où il est clair que le Hg est fortement retenu sur la matière organique (les isothermes "d'adsorption" sont établies à 5 min).

Les fig.90 et 91 montrent l'adsorption du Hg sur la kaolinite, mais elle est relativement faible. 100 ml de kaolinite à 50 mg/l offrent une surface adsorbante de 0.25 m^2 , 100 ml d'une culture de cellules contenant 10^6 cellules/cm³ ont une surface de 0.01 m^2 . A surface égale, le Hg se fixe essentiellement à des particules organiques d'autant plus fortement qu'il s'agit de particules mortes.

L'importance de la matière particulaire organique et minérale en tant que piège pour le Hg et d'autres métaux lourds n'échappe à personne, mais les expériences décrites ci-dessus le démontrent de façon parfaite. La matière particulaire organique formant une part non négligeable de la nourriture du zooplancton et d'organismes filtrants benthiques, elle constitue par conséquent une voie d'entrée particulièrement importante dans la chaîne alimentaire.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que cette matière organique est rapidement dégradée dans la colonne d'eau et dans les sédiments par les bactéries. Il est intéressant de se demander si le fait que les métaux lourds sont piégés par la matière organique morte et vivante, n'est pas un des mécanismes qui, notamment dans les zones eutrophisées, contrôlent la concentration en métaux libres ou accrochés à des complexes organiques de faible poids moléculaire, dans la colonne d'eau. L'existence de toute une gamme de "supports" pour les métaux lourds ne peut laisser le physiologiste indifférent car il ignore encore leurs actions respectives sur les animaux et les plantes.

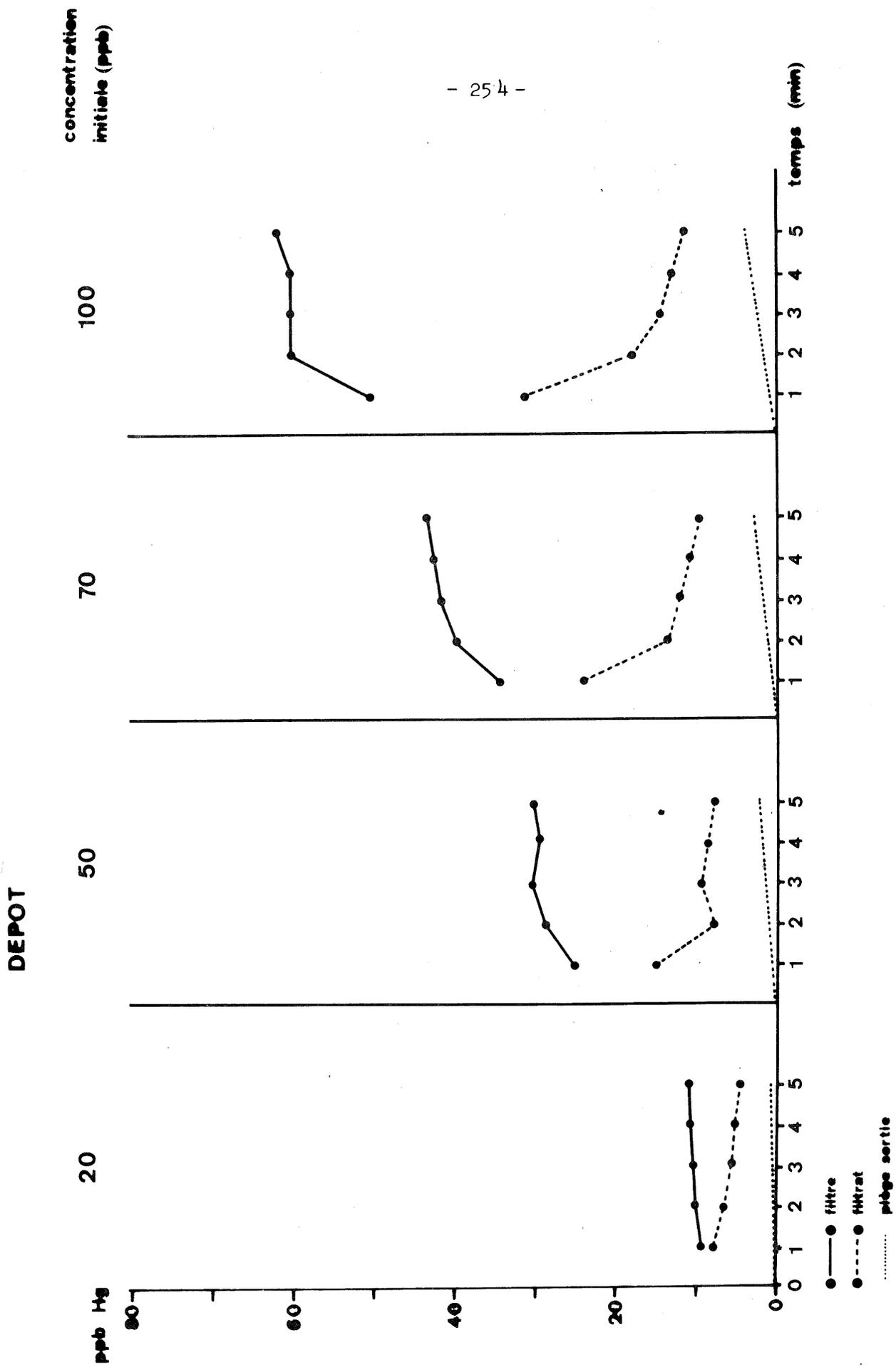


Fig.87.

SURNAGEANT

concentration
initiale (ppb)

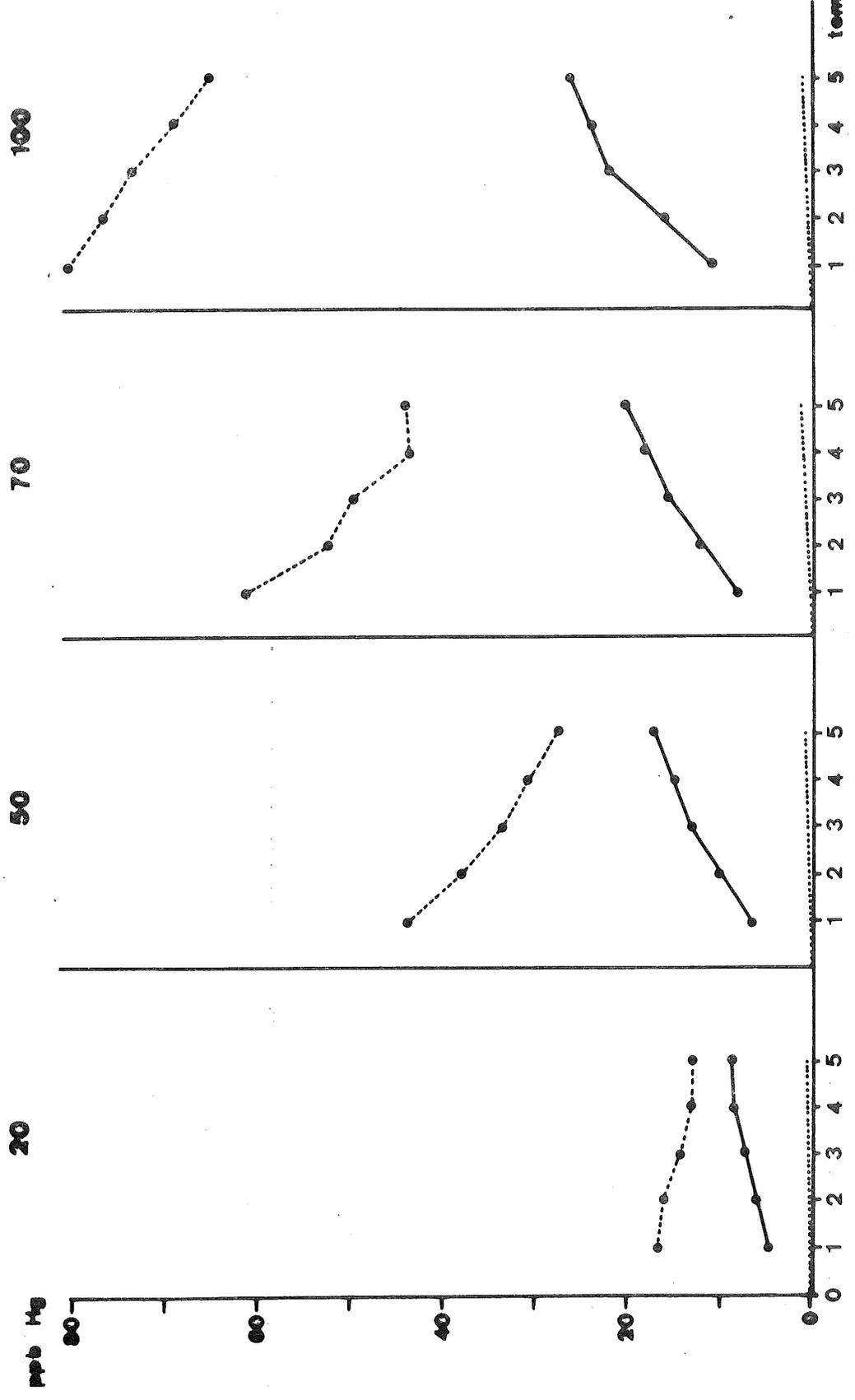


Fig. 88.

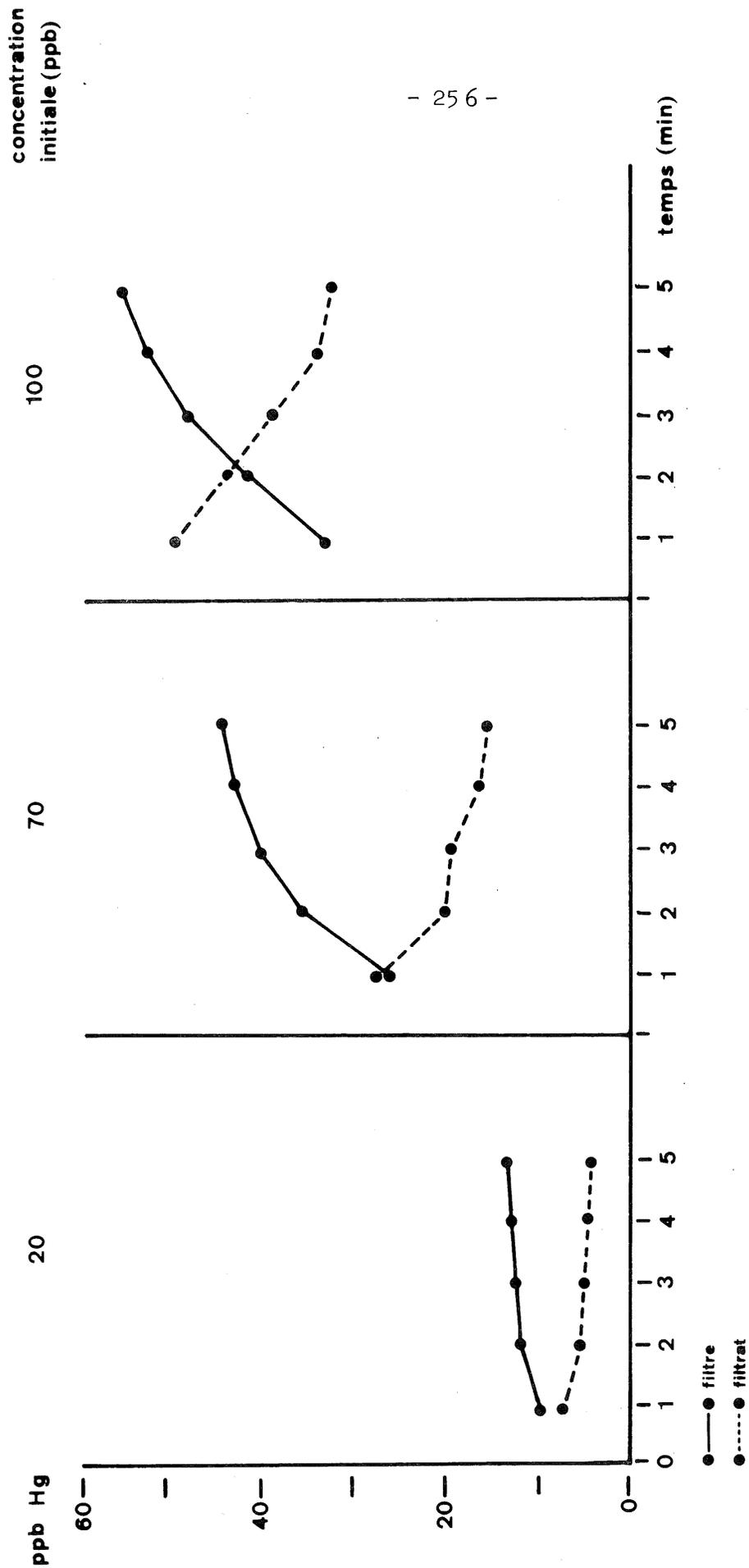


Fig. 89.

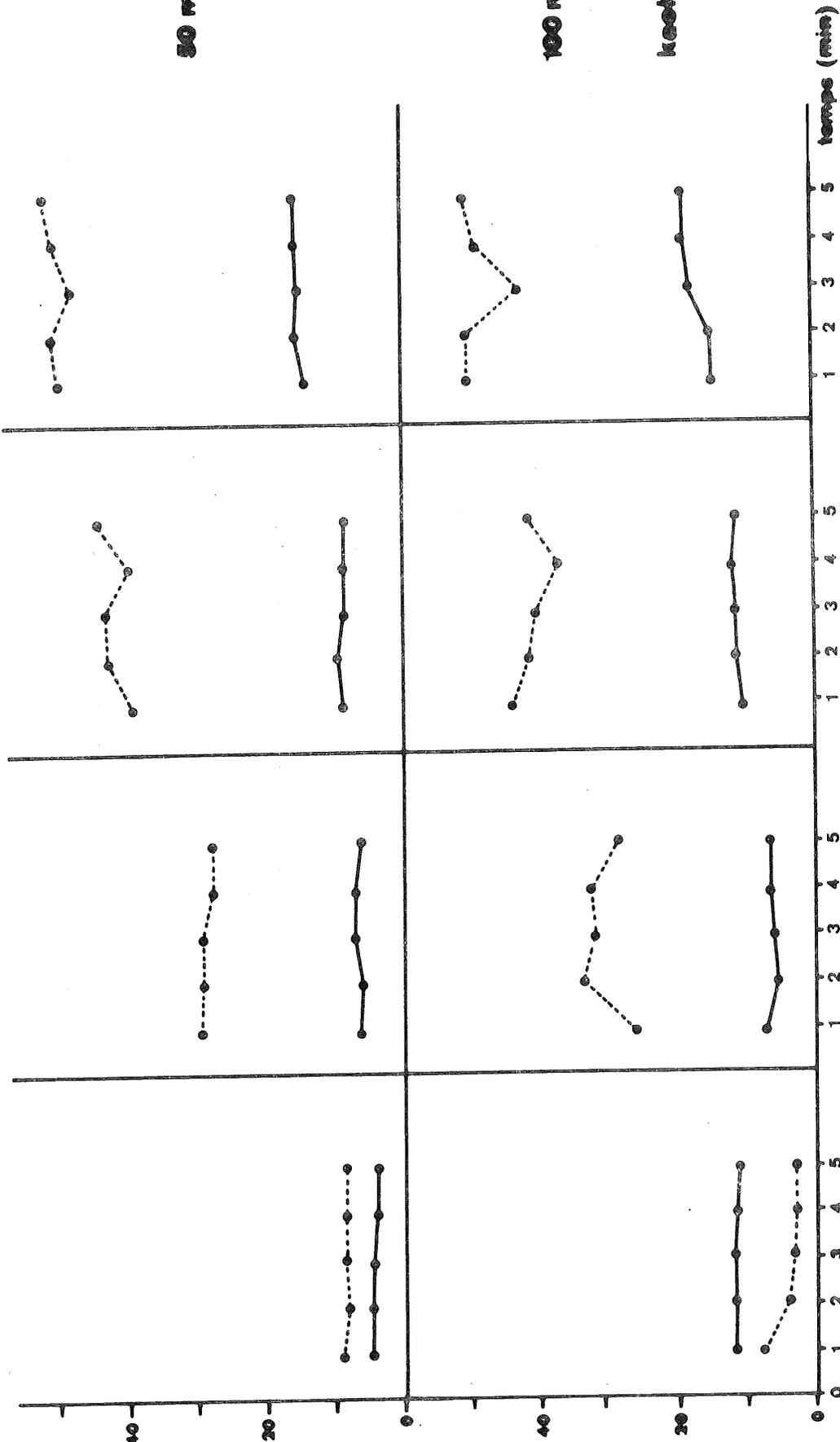
concentration
initiale (ppb)

50 mg/l

100 mg/l

kaolinite

ppb MG



●—● Mitre
●- - -● Mtrat

Fig. 90.

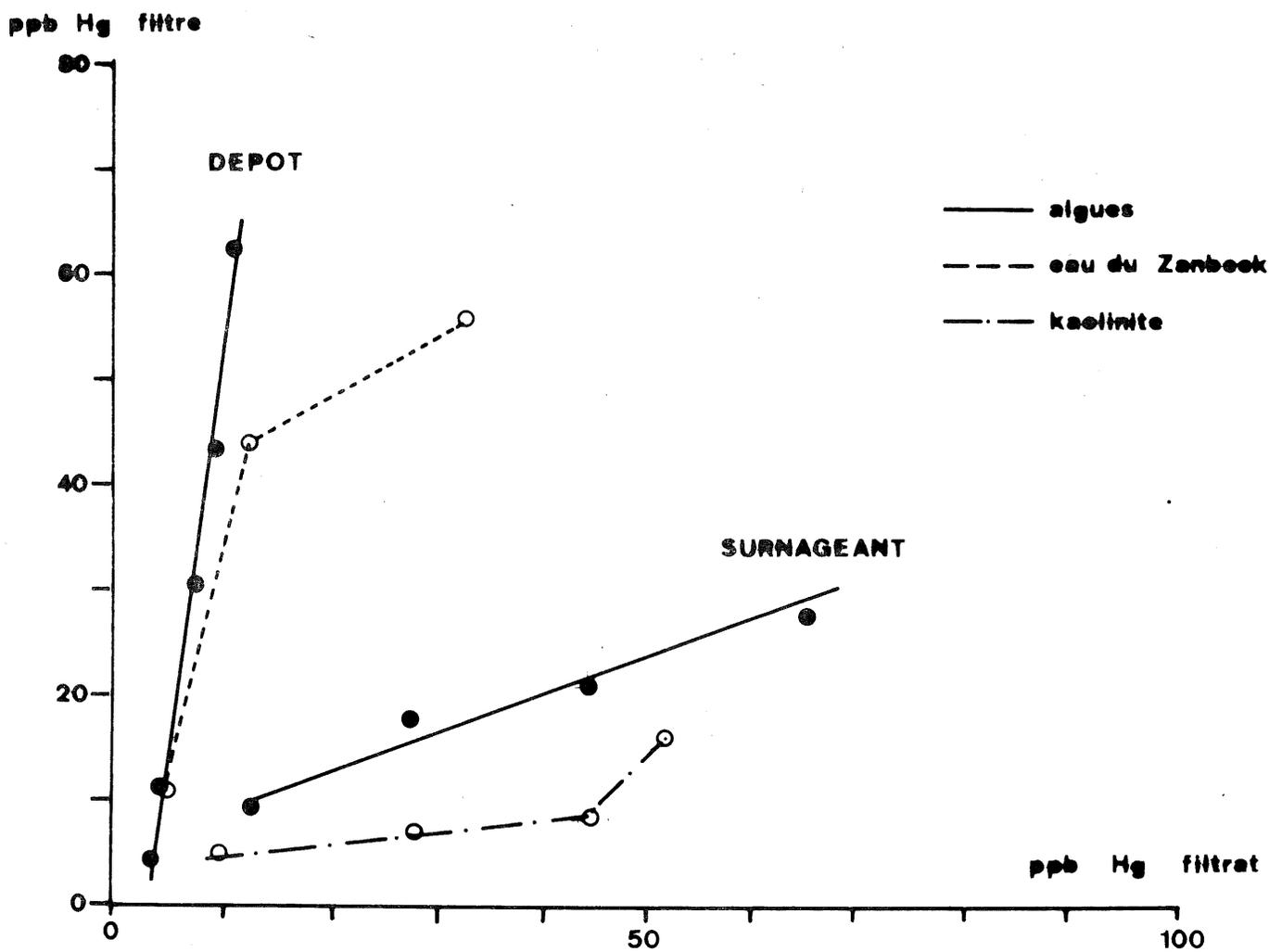


Fig.91.

Conclusions

- 1° Que ce soit chez les invertébrés ou les vertébrés, et dans le cas des diatomées et des phytoflagellates, l'intoxication directe augmente rapidement la teneur en métaux lourds des animaux et des plantes exposés ; la perte du métal au retour dans de l'eau non contaminée est, du moins chez les animaux, un processus comparativement très lent qui implique la redistribution des métaux dans le corps, la demi-vie étant la plus longue dans les muscles. Chez les diatomées, le Zn semble s'adsorber rapidement sur les parois cellulaires ; son sort dépend fortement de la capacité à se multiplier que conservent les cellules intoxiquées.
- 2° Les espèces marines en général sont extrêmement résistantes en présence de métaux lourds et peuvent les accumuler fortement, devenant ainsi un danger potentiel pour l'homme s'il les consomme. La résistance peut être expliquée dans le cas des poissons, de certains mollusques et crustacés, par la production de protéines de faible poids moléculaire, les métallothionéines, contenant une forte proportion de groupes -SH ayant une forte affinité pour les métaux tels que le Hg et le Cd, par exemple. Les métallothionéines contrôlent normalement la teneur de la cellule en métaux essentiels tels que le Cu et le Zn. Leur synthèse est augmentée quand de fortes quantités de métaux lourds sont présentes dans l'eau. Si les animaux marins et peut-être les plantes (des métallothionéines ont été retrouvées chez les algues bleues) s'avéraient capables de synthétiser plus rapidement de plus grandes quantités de ces protéines que les animaux et plantes terrestres, alors le danger de consommer de la nourriture d'origine marine et par conséquent des métaux lourds à une vitesse plus grande que les animaux terrestres ne sont capables de synthétiser des métallothionéines, pourrait être le critère final pour déterminer les niveaux de contamination acceptables dans le milieu marin.

Tout le problème des doses tolérables reviendrait à estimer la capacité de défense de la faune terrestre d'abord en fonction de la cinétique de sa production de protéines protectrices. Il ne fait pas de doute que les espèces marines peuvent accumuler sans difficulté des doses énormes,

dangereuses, voire létales pour l'homme. On peut s'attendre à ce que relativement peu de dommages ne soient faits au monde marin en y déversant des métaux lourds. Le danger de l'eutrophisation avec son cortège d'altérations écologiques semble bien plus important.

Les deux types de pollution ont un impact sur l'homme parce que l'un abaisse la qualité de la nourriture, l'autre parce qu'il diminue la quantité de nourriture consommable.

D'un autre côté, dans les régions très eutrophisées, les métaux lourds se lient facilement à la matière organique morte en suspension et aux sédiments. Des conditions anaérobies dans la colonne d'eau et les sédiments résultant d'activités bactériennes conduisent à des formes stables des métaux lourds et leur danger potentiel est affaibli. Une régression de l'eutrophisation pourrait conduire à une remise en circulation des métaux et entraîner une contamination par voie directe des animaux et des plantes à tous les niveaux.

Les cinétiques d'entrée sont généralement rapides par rapport aux mécanismes de sortie : piéger les métaux lourds dans des régions eutrophisées et ensuite les relâcher en contrôlant soudainement les sources de nutriments (PO_4 , NO_3 , etc.), substituerait à un dumping continu, une sorte d'onde carrée qui, certainement, doit être évitée si l'on veut trouver la vitesse optimale avec laquelle on souhaite revenir à des conditions normales, c'est-à-dire non polluées.

- 3° Les tests de qualité d'eau utilisant soit du phytoplancton, des larves, des poissons, etc., donneront tous des résultats différents selon la façon dont le test est réalisé et le type d'organisme utilisé. L'auteur pense que l'observation directe du milieu est beaucoup plus efficace pour déterminer l'intensité et le type de pollution.
- 4° L'intoxication directe est certainement une des voies d'entrée chez les espèces marines qui ingèrent ou filtrent de grandes quantités d'eau ; l'effet des polluants passant par la chaîne alimentaire est difficile à déterminer, bien que beaucoup de résultats semblent indiquer que l'intoxication directe soit plus dangereuse. Le problème sera traité plus loin en détail à la lumière des données de la littérature (voir 3ème partie).
déjà affirmer que des études complémentaires sont absolument nécessaires

pour élucider ce problème et qu'il conviendra de distinguer entre les polluants solubles dans l'eau et ceux qui sont liposolubles (par exemple dans le cas du mercure inorganique et du mercure méthylé).

- 5° L'adsorption et la désorption, combinées ou non avec la formation de complexes ioniques ou covalents, de métaux lourds sur la matière particulaire organique ou inorganique, sur les cellules vivantes, sur des particules à l'intérieur des animaux (comme celles qui combinent de grandes quantités de Cd chez les poissons) doivent être étudiés de plus près dans des conditions strictement contrôlées ; dans le cas du phytoplancton vivant ou mort, ces processus pourraient correspondre à une voie d'entrée importante dans la chaîne alimentaire non seulement pour les métaux lourds mais aussi pour d'autres polluants.
- 6° Des études sont requises sur la physiologie de la faune benthique en ce qui concerne l'accumulation de substances toxiques et les possibilités de rejet en corrélation avec le substrat local et la qualité de l'eau.
- 7° Il convient de continuer à s'efforcer d'obtenir des données cinétiques utiles à la modélisation des systèmes marins à tous les niveaux de ceux-ci et d'essayer de grouper les animaux et les plantes selon leur comportement physiologique principal (consommation ou production de CO_2 , d' O_2 , animaux filtrants, mangeurs de cadavres, de détritus, prédateurs, etc.) afin d'essayer d'évaluer le flux d'énergie au travers du système globalisé en même temps que le sort des substances toxiques qui résultent de l'impact de l'homme sur l'écosystème marin.

La démarche générale du physiologiste qui étudie les fonctions des êtres vivants tout en ne perdant pas de vue l'ensemble du système à interaction multiple que chacun d'eux représente, s'inscrit parfaitement dans cette optique. Elle aboutit pour lui à l'écophysiologie.

References

- BENIJTS, F. & VERSICHELE, D., (1975). in : *Sublethal effects of toxic chemicals on aquatic animals*. Ed. J.H. Koeman, J.J.T.W.A. Strik, Elsevier Scientific Publishing Company - Amsterdam.
- BERTINE, K.K. & GOLDBERG, E.D., (1972). Trace elements in clams, mussels and shrimps. *NATO Subcommittee on Oceanographic Research, Technical Report n° 56*, 1-16.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1973a). Etude de l'intoxication par le Hg d'un poisson téléostéen *Anguilla anguilla*. 1. Accumulation du Hg dans les organes. *Bull. Soc. Roy. Sc. Lg*, 9-10, 440-446.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1973b). Etude de l'intoxication par le mercure d'un poisson téléostéen *Anguilla anguilla*. II. Effet sur l'osmorégulation. *Bull. Soc. Roy. Sc. Lg*, 9-10, 447-455.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1975). Thèse de Doctorat en Sciences - Université de Liège.
- BOUQUEGNEAU, J.M., GERDAY, Ch. & DISTECHE, A., (1975). Fish mercury-binding thionein related to adaptation mechanisms. *FEBS Letters* 55, 173-177.
- BREMNER, I., DAVIES, N.T. & MILLS, C.F., (1973). The effect of zinc deficiency and food restriction on hepatic zinc proteins in the rat. *Biochem. Soc. Trans.*, 1, 982-989.
- CHEN, R.W., GANTHER, H.E. & HOEKSTRA, W.G., (1973). Studies on the binding of methylmercury by thionein. *Biochem. biophys. Res. Comm.*, 51, 383-390.
- COSTLOW, J.Jr & BOOKHOUT, C., (1959). The larval development of *Callinectes sapidus* Rathbun reared in the laboratory. *Biol. Bull.*, 116, 373-396.
- CUMONT, G., VIALLEX, G., LELIEVRE, H. & BOBENRIETH, P., (1972). Contamination des poissons de mer par le mercure. *Rev. intern. Océanogr. Méd.*, 28, 95-127.
- DIETRICH, G. & KALLE, K., (1963). *General Oceanography*, Interscience, New-York.
- FIMREITE, N. & al., (1971). Mercury in fish and fish eating birds near sites of industrial contamination in Canada. *The Canadian Field Naturalist*, 85, (3), 211.

- GRAY, J. & VENTILLA, R., (1973). Growth rates of sediment-living marine Protozoan as a toxicity indicator for heavy metals. *Ambio*, 2, (4), 118-121.
- JÄRVENPÄÄ, T., TILLANDER, M. & MIETTINEN, J.K., (1970). Methylmercury : half-time of elimination in flounder, pike and eel. *Working paper of the FAO Technical Conference on Marine Pollution*. Rome, Italy, 9-18 december 1970 - FIR : MP/70/E-66.
- KÄGI, J.H.R. & VALLEE, B.L., (1961). Metallothionein : a cadmium- and zinc-containing protein from equine renal cortex. *J. biol. Chem.*, 235, 3460-3465.
- LINDAHL, P.E. & HELL, C.E.B., (1970). Effects of short-term exposure of *Leuciscus rutilus* L. (pisces) to phenylmercuric hydroxide. *Oikos*, 21, 267-275.
- MACLEAN, F.I., LUCIS, O.J., SHAIKH, Z.A. & JANSZ, E.R., (1972). The uptake and subcellular distribution of Cd and Zn in microorganisms. *Fedn. Proc. Fedn. Am. Socs exp. Biol.*, 31, 699.
- Math Modelsea, (1973). Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, E19. Copenhagen.
- Math Modelsea, (1974). Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:1. Copenhagen.
- Math Modelsea, (1975). Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:21. Copenhagen.
- NOEL-LAMBOT, F., (1976). Distribution of Cadmium, Zinc and Copper in the Mussel *Mytilus edulis*. Existence of Cadmium-Binding Proteins Similar to Metallothioneins. *Experientia* 32, 324-326.
- PERSOONE, G. & UYTTERSROT, G., (1975). The influence of inorganic and organic pollutants on the rate of reproduction of a marine hypotrichous ciliate : *Euplotes vannus* Muller. *Rev. internat. Océanogr. méd.*, 37-38, 125-151.
- RUGSTAD, H.E. & NORSETH, T., (1975). Cd resistance and content of Cd-B.P. in cultured human cells. *Nature* 257, (11), 136.
- SPRAGUE, J.B., (1969). Measurement of pollutant toxicity to fish. I. Bioassay methods for acute toxicity. *Water Res.*, 3, 793-821.

- STYRON, C.E. & al., (1976). Effects of temperature and salinity on growth and uptake of ^{65}Zn and ^{137}Cs for six marine algae. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 56, 13-20.
- SUDA, T., HORIUCHI, N., OGATA, E., EZAWA, I., OTAKI, N. & KIMURA, M., (1974). Prevention by metallothionein of Cd-induced inhibition of vitamin D activation reaction in kidney. *FEBS Letters* 42, 23-26.
- SUZUKI, T., MIYAMA, T. & TOYAMA, C., (1973). The chemical form and bodily distribution of mercury in marine fish. *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, 10, 347-355.

Troisième partie

La translocation des polluants dans l'écosystème marin

par

J.M. BOUQUEGNEAU, F. NOEL-LAMBOT, A. DISTECHE et I. ELSKENS

Chapitre 1

Le problème de l'intoxication directe et indirecte par les métaux lourds

par

J.M. BOUQUEGNEAU, F. NOËL-LAMBOT et A. DISTECHE

Il est bien connu que les métaux lourds se trouvent en concentration beaucoup plus grande dans les organismes marins que dans l'eau de mer et qu'ils sont généralement encore plus abondants si les organismes proviennent de milieux pollués.

L'accumulation de ces métaux dans les tissus peut résulter d'une absorption directe (à partir de l'eau), d'une absorption indirecte (à partir des aliments) ou des deux à la fois.

Si les expériences démontrent clairement que et la teneur en métaux de l'eau et celle de la nourriture peuvent influencer leur concentration dans les organismes aquatiques, les parts respectives de ces deux voies d'intoxication sont cependant très mal établies. En fait, il semble bien qu'elles varient énormément selon le métal et l'organisme considérés. Pourtant, cette connaissance devrait être essentielle à la compréhension des mécanismes et des vitesses de transfert de ces polluants dans les divers compartiments de l'écosystème marin.

1.1.- Facteurs influençant l'accumulation directe et indirecte

L'accumulation directe est évidemment la seule qui intervient au premier niveau de la chaîne trophique (bactéries, végétaux). Chez les animaux, elle peut avoir lieu au niveau de toutes les surfaces de l'individu en contact avec le milieu environnant. Ce sont surtout les branchies, organes en contact avec un énorme volume d'eau du fait des mouvements respiratoires, mais aussi la peau et le tube digestif. Cette dernière voie d'entrée pourrait être importante chez les téléostéens marins qui boivent de l'eau pour

compenser les pertes hydriques dues à leur hypoosmoticit .

La perméabilité de ces surfaces peut varier selon le métal considéré. Par exemple, il est connu que le mercure pénètre très facilement dans les branchies des poissons (BOUQUEGNEAU, 1973, 1975 et Math. Modelsea 1973, 1974 et 1975 ; OLSON et al, 1973 ; HANNERZ, 1968). Dès lors, on peut s'attendre à ce que dans ce cas, la part de l'accumulation directe soit importante.

L'étendue des surfaces d'échange permettant l'accumulation directe de polluant peut varier très fort d'un organisme à l'autre. La valeur élevée du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{poids}}$ du plancton et de certains invertébrés pourrait peut-être expliquer les grands facteurs de concentration rencontrés chez ces espèces. Dans cet ordre d'idée, signalons qu'une grande part des métaux lourds présents dans le zooplancton serait adsorbée sur la cuticule (MARTIN, 1970 ; FOWLER et al, 1969). Ce phénomène pourrait expliquer les teneurs énormes en Cd, en Zn et en Cu décelées au niveau de certains échantillons de plancton (MARTIN, 1970 ; ELSKENS, Math. Modelsea 1974) et il laisse aussi entrevoir l'importance des exuvies de zooplancton dans les cycles des métaux dans la mer.

TATSUMOTO et PATTERSON (1963) ont estimé que le zooplancton (sur la base d'une teneur de 5 μg de Pb/g de poids frais), peut capter 2×10^{11} g, soit 50 % du plomb introduit chaque année dans les océans.

Enfin, signalons que divers facteurs de l'environnement, comme la salinité ou la température, peuvent influencer les vitesses d'accumulation directe. Par exemple, la température modifie les vitesses d'accumulation du mercure chez *Salmo gairdneri* (Mac LOED et PESSAH, 1973) et chez *Pimephales notatus* (BURKETT, 1974).

L'accumulation indirecte se fait évidemment par l'intermédiaire du tube digestif. Son importance dépendra à la fois de la ration alimentaire journalière de l'animal, de la quantité de métal contenue dans les proies et du taux d'absorption du polluant au niveau du tube digestif. Ces taux d'absorption, s'ils sont relativement élevés en ce qui concerne les métaux essentiels, sont faibles, en tous cas chez les vertébrés, en ce qui concerne le Cd et le Hg. Le tableau 1 résume quelques données de la littérature à ce sujet.

Tableau 1

Taux d'absorption de différents métaux à travers la barrière digestive (%)

	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Hg	Pb	Zn	Mn	
<u>Crustacés :</u>										
<i>Pugettia producta</i>	84	61	27	86	-	<60	10	61	-	BOOTHE & KNAUER, 1972
<i>Meganyctiphanes norvegica</i>	10									BENAYOUN et al, 1974
<i>Euphausia pacifica</i>								60		SMALL, 1969
<u>Poissons :</u>										
<i>Pleuronectes platessa</i>					8→ 35			10→ 70	30→ 49	PENTREATH, 1973 a,b,e
<i>Salmo gairdneri</i>	2									KUMADA et al, 1972
non précisé						10- 15				JERNELÖV & LANN, 1971
Homme	2					2(1) 90(2)				cité par KARHAUSEN (1973)

(1) Hg inorganique

(2) Hg alkylé

Puisque les animaux n'absorbent qu'une faible part des métaux présents dans leur nourriture, ces éléments se retrouvent en grandes quantités dans les excréments.

Dans l'optique d'une étude des translocations des métaux lourds dans l'écosystème marin, le flux de ces substances associé aux matières fécales vaut la peine d'être pris en considération.

BENAYOUN et al (1974) estiment que les pelotes fécales du crustacé zooplanctonique *Meganyctiphanes norvegica* rendent compte de 84 % du flux total de Cd à travers l'animal. Ces mêmes auteurs, ainsi que BOOTHE et KNAUER

(1972) ont montré que les métaux lourds existaient dans les fèces des crustacés à des concentrations de 2 à 14 fois plus élevées que dans la nourriture ingérée. Etant donné l'abondance des pelotes fécales de *Meganyctiphanes norvegica* (2 à 5 % du poids de l'animal par jour), leur forte teneur en Cd, leur lente décomposition due à l'existence d'une membrane les entourant et la rapidité avec laquelle elles sédimentent (plusieurs centaines de mètres par jour), la production de ces excréments représente le principal mécanisme intervenant dans le transport vertical de Cd par cette espèce. SMALL et al (1973) aboutissent à des conclusions semblables au sujet du transport du Zn par la même espèce.

Vu l'importance que les matières fécales semblent avoir dans les chaînes alimentaires détritiques (JOHANNES et SATOMI, 1966 ; FRANKENBERG et SMITH, 1967), les faits que nous venons de décrire pourraient conduire à de fortes teneurs en métaux lourds dans les organismes coprophages.

1.2.- Etudes de chaînes alimentaires *in situ*.

On peut observer en milieu pollué ou non que les concentrations en métaux lourds les plus élevées sont presque toujours atteintes par les animaux occupant les échelons trophiques inférieurs. De plus, une augmentation de la teneur en métaux lourds d'un milieu aquatique naturel modifie bien plus leur concentration dans les plantes et les invertébrés que dans les poissons et les mammifères aquatiques.

Citons, parmi beaucoup d'autres, les travaux de MATHIS et CUMMINGS (1973) réalisés sur la faune d'une rivière polluée, l'Illinois, et qui montrent que les teneurs en Cu, Zn, Cd, Ni, Cr et Co sont bien plus élevées chez les annélides et les mollusques que chez les poissons, les travaux de PEDEN (1973) effectués sur des organismes vivant dans le canal de Bristol et qui mettent en évidence d'une part un remarquable parallélisme entre la teneur en Cd de l'eau et celle des algues et des mollusques, et d'autre part des teneurs en Cd plus de 100 fois supérieures chez ces organismes que chez les poissons, les travaux de STEELE et al (1973) démontrant des niveaux en Cu, Cd, Zn et Pb supérieurs chez des animaux appartenant à des échelons trophiques intermédiaires (zooplancton et mollusques) que chez des poissons,

et enfin les travaux de MATHIS et KEVERN (1973) concernant le Cd, le Pb et le Hg ainsi que les études réalisées sur le Cd par MULLIN et KILEY (1956), LANDNER (1969) et LJUNGGREN et al (1970). LEATHERLAND et al (1973) ont analysé des organismes pélagiques du Nord-Est Atlantique représentant différents niveaux trophiques. Ils observent des concentrations en Cd, Zn, As et Sb décroissantes vers les niveaux trophiques supérieurs. Les facteurs de concentration rapportés par ELSKENS (voir p.) chez les poissons et dans le zooplancton de la Mer du Nord vont également dans ce sens.

Le cas du mercure est cependant quelque peu plus complexe, car il est vrai que les concentrations en polluant sont souvent fort importantes chez certains poissons tels que les thons, les brochets ou les perches, mais il ne semble pas que ce soit le cas chez toutes les espèces qui occupent les échelons supérieurs des chaînes alimentaires. Si l'étude effectuée par JERNELOV et LANN (1971) de chaînes benthiques de lacs et de rivières suédois révèle des teneurs en mercure d'autant plus importantes que les individus sont à un échelon élevé de ces chaînes alimentaires (l'échelon le plus élevé est cependant chaque fois le brochet), il n'en est pas de même au niveau de nombreuses chaînes pélagiques étudiées *in situ*. En effet, plusieurs auteurs n'ont pas trouvé de concentrations en mercure en fonction du niveau occupé dans la chaîne alimentaire aquatique, et ce aussi bien au niveau de chaînes pélagiques marines (KNAUER et MARTIN, 1972 ; WILLIAMS et WEISS, 1973 ; LEATHERLAND et al, 1973) qu'au niveau de chaînes dulçaquicoles (WOBESER et al, 1970 ; HUCKABEE et al, 1974).

Des éléments autres que la position d'un animal dans la chaîne alimentaire (sans toutefois négliger celle-ci) doivent vraisemblablement intervenir pour expliquer d'une manière satisfaisante les concentrations en mercure observées chez certains poissons. Nous pensons que deux de ces éléments pourraient être la vitesse de croissance de l'espèce considérée et son espérance de vie.

En effet, SCOTT (1974) a montré que ce sont non seulement les poissons les plus vieux, mais également ceux qui ont une croissance rapide, qui sont généralement les plus contaminés.

Enfin, s'il est évident qu'il y a une augmentation de la teneur en mercure dans les muscles au fur et à mesure que l'animal vieillit, il est

d'autant plus évident que pour interpréter les observations effectuées dans les chaînes alimentaires, il sera important de tenir compte non seulement de la durée de vie des prédateurs et des proies, mais aussi des classes d'âges de ces dernières. Ainsi, par exemple, si on examine les résultats obtenus par HERMAN et VANDERSTAPPEN (1974) qui comparent la teneur en Hg de filets de merlan avec la concentration en même polluant du contenu stomacal, on constate qu'ils observent une concentration moyenne égale à 0.22 ppm dans les filets alors qu'elle n'est que de 0.14 ppm dans le contenu stomacal. A notre avis, de telles observations ne doivent pas nécessairement être interprétées comme l'image d'une accumulation par voie alimentaire. En effet, les proies identifiées dans le cas de ces merlans étaient essentiellement des sprats qui vivent de 5 à 6 ans et des crevettes qui vivent au maximum trois ans, alors que le merlan, lui, a une durée de vie beaucoup plus longue. Il en résulte que le merlan a statistiquement beaucoup plus de chance d'avoir été confronté un plus grand nombre de fois avec des eaux polluées que ses proies et il n'est dès lors pas nécessaire de faire appel à l'accumulation indirecte pour expliquer les différences de concentrations observées.

En conclusion, l'idée largement répandue selon laquelle les polluants se concentrent le long des chaînes alimentaires n'est pas applicable aux métaux lourds. Ce concept s'appuie comme nous venons de le voir sur des analyses d'organismes prélevés dans des milieux naturels, mais aussi sur des études visant à reconstituer des chaînes trophiques en laboratoire.

1.3.- Reconstitution en laboratoire de chaînes trophiques : les expériences d'AUBERT et de ses collaborateurs (AUBERT et al, 1972, 1974 et 1975) et de SAWARD et al (1975)

Si les données quantitatives relatives aux transferts directs de métaux lourds de l'eau aux organismes sont relativement nombreuses, celles obtenues par des chaînes biologiques où les organismes sont simultanément contaminés directement par l'eau et indirectement par leur nourriture, sont beaucoup plus rares (AUBERT et al, 1974).

AUBERT et ses collaborateurs ont le mérite d'avoir étudié ce type de transfert en laboratoire au niveau de trois chaînes trophodynamiques

marines : une chaîne de type pélagique (phytoplancton : *Asterionella japonica* et *Diogenes* sp. - Zooplancton : *Artemia salina* - poissons : *Carassius auratus* - consommateur final mammifère : *Mus musculus* ; AUBERT et al, 1972), une de type néritique à mollusque (*Diogenes* sp. - *Mytilus edulis* - *Mus musculus* ; AUBERT et al, 1974) et une de type benthique (Bactéries marines - *Nereis diversicolor* - Poissons : *Scorpaena porcus* - *Mus musculus* ; AUBERT et al, 1975).

AUBERT a étudié le transfert de cinq polluants métalliques (le cuivre, le zinc, le chrome, le plomb et le mercure), soit à l'état ionique simple, soit à l'état complexé par diverses substances naturelles (par exemple des eaux d'égouts) ou artificielles (EDTA, détergents). Ceci est très intéressant du fait que l'on sait que la présence notamment dans les effluents de telles substances peut modifier l'état physico-chimique des métaux lourds (DE GROOT, 1973) et par suite leur accumulation par les organismes (voir par exemple PERPEET et VLOEBERGH, 1975, dans le cas du mercure).

De même, SAWARD et al (1975) ont étudié l'accumulation du sulfate de cuivre dans une autre chaîne alimentaire de type benthique (phytoplancton - un bivalve : *Tellina tenuis* - la plie : *Pleuronectes platessa*).

De l'ensemble de ces résultats, il ressort tout d'abord que c'est toujours le premier échelon trophique qui est le plus contaminé, et ce, quel que soit le polluant utilisé. Ceci est en accord avec les observations *in situ* que nous avons mentionnées plus haut.

En ce qui concerne les échelons trophiques plus élevés, il s'avère que les mollusques et les annélides accumulent les métaux lourds plus rapidement que les poissons.

Bien que de manière moins importante que le plancton, les annélides, les moules et les poissons accumulent les cinq polluants : les annélides et les moules accumulent le Zn très rapidement (facteur de concentration de l'ordre de 10^3), le Hg, le Pb et le Cu moins rapidement (facteur de concentration = 10^2) et très peu le chrome. Les poissons accumulent principalement le mercure. Chez les souris, on observe une faible concentration du polluant dans le cas du mercure, et dans une moindre mesure encore dans le cas du Pb et du Cu.

Cette aptitude particulière des poissons à accumuler le mercure

(par rapport aux autres métaux lourds) peut rendre compte des observations de CROSS et al (1973) qui ont mis en évidence une relation entre l'âge de deux poissons (*Pomatomus saltatrix* et *Antimora rostrata*) et leur teneur en mercure, alors que la concentration en Mn, Fe, Cu et Zn restait constante ou diminuait chez les animaux les plus âgés. De même, LOVETT et al (1972) n'ont pas mis en évidence de relation entre la charge en Cd de poissons et leur âge. TONG et al (1974) ont dosé 33 éléments (mais pas le Hg) chez *Salvelinus namaycush*. Seule la teneur en chrome augmente en relation avec l'âge. De nombreux autres auteurs ont également mis en évidence une relation entre l'âge ou la longueur de l'animal et sa charge en mercure. Citons par exemple les travaux de BACHE et al (1971) chez *Salvelinus namaycush*, ceux de NUERTOVA et al (1971) chez *Myoxocephalus quadricornis*, ceux de JOHNELS et al (1967) chez *Esox lucius* et ceux de SCOTT et ARMSTRONG (1972) chez plusieurs espèces vivant en eau douce. Chez les poissons marins, une telle corrélation a également été mise en évidence, notamment chez trois espèces de thons (*Thunnus thynnus*, *T. albacora* et *T. alalunga*) par CUMONT et al (1972), chez *Merlangus merlangus* et *Gadus morrhua* par DE CLERCK et al (1974) et chez *Myoxocephalus scorpius* par BOUQUEGNEAU (Math Modelsea 1975).

L'adjonction de complexants dans les expériences d'AUBERT n'apportent pas de variations notables par rapport au métal seul. D'une manière générale, c'est au niveau de l'accumulation du mercure que les complexants ont un effet le plus marqué, soit qu'ils diminuent son accumulation (cas des eaux d'égouts par exemple : diminution de l'ordre de 50 % au niveau de la chaîne benthique), soit qu'ils l'augmentent (cas de l'alcool sulfaté au niveau des annélides).

Ce type d'expériences ne donne malheureusement pas encore une idée de la part des intoxications directe et indirecte dans les phénomènes d'accumulation, bien que l'on puisse parfois avoir des indications quant à l'existence de l'accumulation directe. Ainsi, dans le cas de l'accumulation du cuivre par la chaîne du type néritique à mollusque (AUBERT et al, 1974), on constate une action inhibitrice à 50 % de l'EDTA, des acides humiques et de l'eau d'égout sur le transfert de l'eau aux moules. Comme, au cours des mêmes expériences, le transfert de l'eau au plancton n'est pas affecté, on

peut en conclure que ces complexants ont un effet sur l'accumulation directe du polluant et ainsi avoir une idée de son importance.

Nous discuterons plus loin d'autres arguments qui permettent d'entrevoir l'importance de ce type d'accumulation.

1.4.- Importances relatives de l'accumulation directe et indirecte

On dispose en fait dans la littérature de très peu de données quantitatives à ce propos, et cela est dû à la difficulté de réaliser en laboratoire des expériences significatives à ce sujet. Par exemple, l'ingestion de nourriture contaminée provoque immanquablement une pollution de l'eau environnante due par exemple à la libération d'excréments.

Néanmoins, des expériences d'accumulation de radio-isotopes à partir de l'eau, complétées parfois par des études d'accumulation à partir de nourriture marquée, ont fourni des résultats permettant de connaître l'importance de ces deux voies dans l'apport de différents métaux à des animaux marins. Ces études, notamment celles de PENTREATH sur l'accumulation du Zn, du Fe, du Mn et du Co par la plie, *Pleuronectes platessa* (1973a et b), la raie, *Raja clavata* (1973c) et la moule, *Mytilus edulis* (1973d) ainsi que des expériences de transfert du Zn et du Fe le long de chaînes alimentaires reconstituées (RICE, 1963 ; HOSS, 1964 ; BRYAN, 1967 ; BAPTIST et LEWIS, 1969 ; YOUNG, 1975) aboutissent presque toutes à la même conclusion : dans tous ces cas, la part de la voie indirecte dans l'accumulation du métal est prépondérante. La nourriture serait presque l'unique source de Zn et de Fe dans le cas de *Pleuronectes* (PENTREATH, 1973a), elle constituerait un apport trois fois plus grand que celui de l'eau dans le cas du mollusque *Littorina obtusata* (YOUNG, 1975). Il est intéressant de noter que malgré cette importance de la voie alimentaire dans l'entrée du Zn et du Fe chez *Littorina*, ces deux métaux ne se concentrent pas d'un échelon trophique à l'autre. En effet, *Littorina* possède ces métaux à des concentrations semblables à celles existant dans les algues dont elle se nourrit.

Plusieurs auteurs ont observé une relation entre la teneur en Fe des poissons et leur régime alimentaire (JENNINGS, 1968 ; PRESTON, 1970 ; CROSS et BROOKS, in press). Selon PRESTON, de telles données impliquent que la nourriture constitue pour les poissons une source de fer plus importante que l'eau.

Des données de MATHIS et CUMMINGS (1973) pourraient être examinées sous le même angle de vue. Ces auteurs rapportent des concentrations en Zn, Cu, Ni et Cr significativement plus élevées dans la chair des poissons omnivores (c.à.d. dont la nourriture possède de relativement fortes teneurs en métaux lourds) que dans celle des poissons carnivores provenant de la rivière Illinois, tandis que les teneurs en Cd, Pb et Co ne semblent pas être affectées par le régime alimentaire.

Notons cependant que, en ce qui concerne le Cd, le Cu, le Zn et le Pb, la teneur des muscles est une mauvaise indication de la charge totale du poisson en ces métaux. Ceux-ci sont en effet plus concentrés dans les viscères, principalement le foie et les reins et une élévation de la teneur en métal de l'eau ou de la nourriture se répercute bien plus à ce niveau qu'à celui des muscles. Il s'ensuit que malgré leur faible importance pondérale, les viscères peuvent rendre compte d'une plus grande part de la charge totale en métal de l'animal que l'ensemble des muscles (SAWARD et al, 1975 ; HAVRE et al, 1972 ; LAMBOT, Math Modelsea 1975). Signalons que cette remarque ne s'applique pas au Hg.

Les données relatives aux modes d'accumulation du Cd et du Hg sont peu abondantes. Différentes informations indiquent cependant que, chez les poissons, la part de l'accumulation indirecte serait beaucoup moins importante dans le cas du cadmium et du mercure que pour les quatre métaux envisagés ci-dessus.

On peut tout d'abord observer, en ce qui concerne le Cd, que la fraction de ce métal assimilée à partir de la nourriture est en général extrêmement faible (tableau 1). Ce facteur limite certainement la part de nourriture dans l'accumulation du Cd. LANDNER (1969) ainsi que KUMADA et al (1972) ont étudié l'accumulation du Cd chez des poissons d'eau douce considérés dans leur entièreté et intoxiqués de façon directe, indirecte ou de manière combinée. Alors que l'accumulation de cadmium dans le poisson est décelable pour des teneurs de l'eau aussi faibles que 1 ppb, il faut que la nourriture atteigne des concentrations considérables (20 ppm de Cd) pour que l'animal s'enrichisse en ce métal. Les résultats de ces auteurs ne permettent pas de préciser la part à attribuer à chacune des deux voies d'intoxication, mais il semble que chez les poissons, l'accumulation directe du Cd

soit au moins aussi importante que l'accumulation indirecte.

En ce qui concerne le mercure, il ressort de manière indiscutable des expériences de HANNERZ (1968) que chez les poissons, ce métal est accumulé de manière plus importante à partir de l'eau qu'à partir de la nourriture qu'ils ingèrent. De même, sur la base de calculs effectués à partir d'observations *in situ*, JERNELÖV et LANN (1971) estiment que la part de la concentration en Hg due à une absorption à partir de l'eau est de l'ordre de 50 % de la concentration totale du brochet, et de plus de 90 % chez les poissons consommés par celui-ci.

Enfin, les expériences que l'un d'entre nous (BOUQUEGNEAU, 1975 et Math Modelsea 1975) a réalisées au niveau d'*Anguilla* et de *Myoxocephalus scorpius* montrent que ces poissons, non nourris, accumulent des quantités importantes de mercure, qu'il soit sous forme de $HgCl_2$ ou de CH_3HgCl , et ce, pour des concentrations aussi faibles que 1 ppb de Hg dans l'eau de mer. D'autres expériences (BOUQUEGNEAU, 1975 et Math Modelsea 1974), réalisées à des concentrations en mercure et à des temps d'intoxication semblables à ceux utilisés par AUBERT et ses collaborateurs, au niveau de la chaîne de type benthique (AUBERT et al, 1975 - voir plus haut) montrent que, suite à une simple intoxication directe, *Anguilla anguilla* et *Myoxocephalus scorpius* présentent des concentrations en Hg du même ordre de grandeur que celles des *Scorpaena porcus* qui, lors des expériences d'AUBERT, ont subi en même temps les deux types d'intoxication. Ceci montre une fois de plus la faible part prise par l'alimentation dans l'accumulation du mercure par les poissons.

1.5.- Tentative d'estimation des flux entrants et sortants de métaux lourds dans les compartiments poissons de la Mer du Nord

1.5.1.- Accumulation du mercure chez le merlan

Cette tentative a été réalisée au niveau de merlans (*Merlangus merlangus* L.) mâles ou immatures d'une longueur de 16 à 20 cm provenant de la zone côtière belge de la Mer du Nord et s'appuie sur les données de DE CLERCK et al (1974), DE CLERCK (1975), JERNELÖV et LANN (1971), BOUQUIAUX et HERMAN (Math Modelsea 1973), HERMAN et BOUQUIAUX (Math Modelsea 1974), BOUQUEGNEAU (1975) ainsi que sur des données non publiées de F. REDANT.

Les résultats de DE CLERCK et al (1974) montrent que la charge en mercure des merlans mâles pêchés le long de la côte belge augmente en fonction de la longueur du poisson selon la relation

$$y = 8.8.10^{-3}.x - 23.10^{-3}$$

où y représente la charge en Hg du poisson exprimée en ppm (poids frais) et x représente la longueur du poisson exprimée en cm.

On peut, d'après cette relation, constater que la croissance des merlans de 16 cm à 20 cm s'accompagne en moyenne d'une augmentation de leur teneur en mercure de 0.0352 ppm (0.1178 ppm pour les merlans de 16 cm et 0.1530 ppm pour les merlans de 20 cm).

D'après DE CLERCK (1975), on peut estimer qu'il faut une période de l'ordre de 146 jours pour observer un tel accroissement de taille chez ces poissons.

Comme les merlans pèsent en moyennent 33g à 16 cm et 64g à 20 cm (REDANT, communication personnelle), on peut estimer que, en 146 jours, des merlans pesant 64g et mesurant 20 cm ont fixé une quantité nette de mercure égale à

$$(0.1530 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \times 64\text{g}) - (0.1178 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \times 33\text{g}) = 5.9046 \text{ g de Hg, soit}$$

$$\frac{5.9046}{64 \times 146} = 0.00063 \mu\text{g de Hg accumulé/g de poisson et par jour.}$$

Etant donné que chez les poissons, la demi-vie d'élimination du Hg et principalement du CH_3Hg^+ est extrêmement longue et de l'ordre de 700 jours (JÄRVENPÄÄ et al, 1970), nous avons estimé à 0.00014 μg la quantité moyenne de Hg excrétée par g de merlan et par jour.

En conséquence, on peut calculer le flux entrant total (d'origine directe + d'origine indirecte) comme étant égal à

$$0.00063 + 0.00014 = 0.00077 \mu\text{g de Hg/jour et par g de poisson.}$$

Quelle est dès lors la part due à l'accumulation à partir de la nourriture et celle due à l'absorption directe à partir de l'eau ?

Tout d'abord, voyons quelle est la teneur en Hg des aliments ingérés par les merlans. Ceux-ci ont un régime alimentaire constitué notamment

de crevettes (principalement *Crangon crangon*). Celles-ci représentent 31 % du poids total de la nourriture ingérée et le reste (69 %) est essentiellement constitué de *Portunus holsatus* et de *Gobius minutus* (REDANT, communication personnelle). Nous avons postulé que ces deux espèces étaient consommées en quantité égale, ce qui ne peut provoquer d'erreur importante étant donné la similitude de leur charge en mercure.

D'après DE CLERCK et al (1974), les crevettes *Crangon crangon* pêchées le long de la côte belge contiennent en moyenne 0.10 ppm de Hg, et d'après VANDERSTAPPEN (I.R.C., résultats non publiés), *Portunus holsatus* et *Gobius minutus* en contiennent respectivement 0.07 et 0.06 ppm. Il s'ensuit que la nourriture ingérée par les merlans contiennent en moyenne

$$\frac{0.1 \times 31}{100} + \frac{0.07 \times 34.5}{100} + \frac{0.06 \times 34.5}{100} = 0.076 \text{ ppm de Hg (poids frais).}$$

Suite à l'analyse du contenu stomacal des merlans, on sait que celui-ci représente 2.2 % du poids total de l'animal, avec un temps de résidence égal à 2 jours (REDANT, communication personnelle). En conséquence, le merlan ingère par voie alimentaire une quantité égale à

$$\frac{2.2 \times 0.076}{100 \times 2} = 0.00083 \text{ } \mu\text{g de mercure/g de poisson et par jour.}$$

A partir d'expériences effectuées en laboratoire, on sait que les poissons prédateurs ont tendance à accumuler entre 10 et 15 % (admettons 12.5) du mercure présent dans leurs proies (JERNELOV et LANN, 1971). Il en résulte que le merlan accumule par voie alimentaire en moyenne

$$\frac{0.00083 \times 12.5}{100} = 0.00010 \text{ } \mu\text{g de Hg/g de poisson et par jour.}$$

Etant donné que le merlan accumule journallement une quantité effective de 0.00063 μg de Hg/g de poisson, quantité qui résulte d'un flux entrant total de 0.00077 μg et d'un flux sortant de 0.00014 μg , il s'ensuit que le flux entrant de Hg à partir de l'eau est égal à

$$0.00077 - 0.00010 = 0.00067 \text{ } \mu\text{g de Hg.}$$

En postulant que l'élimination du mercure se fait de la même manière,

que celui-ci ait été accumulé par voie directe ou indirecte, l'accumulation effective de mercure par voie directe est égale à

$$0.00067 - \frac{0.00014 \times 67}{77} = 0.00055 \text{ g de Hg accumulé par jour par g de}$$

poisson, ce qui est tout à fait compatible avec nos résultats expérimentaux obtenus chez *Anguilla anguilla* (voir fig.1 d'après BOUQUEGNEAU, 1975).

L'ensemble de nos calculs est repris schématiquement dans la fig.2.

1.5.2.- Accumulation du mercure chez le cabillaud

Nous avons effectué des calculs semblables au niveau du cabillaud *Gadus morrhua* à partir des données suivantes :

- Teneur en mercure des poissons : 0.115 ppm (I.R.C., 1975)
- Teneur en mercure du contenu stomacal : 0.083 ppm (I.R.C., 1975)
- D'après DE CLERCK et al (1974), cette teneur en mercure des cabillauds correspond à des poissons d'une grandeur de l'ordre de 45 cm. Nous avons fait nos calculs sur la base de la croissance de cette espèce de 40 à 50 cm.
- Pour passer de 40 à 50 cm, il faut environ 180 jours (DE CLERCK, 1975) et le poids moyen des cabillauds est respectivement égal à 666 et à 1300 g, la ration journalière étant en moyenne de l'ordre de 1.15 % du poids de l'animal (DAAN, 1973).
- L'accumulation correspondante de mercure est obtenue par l'équation

$$y = 2.4.10^{-3}x + 33.10^{-3} \text{ (DE CLERCK et al, 1974).}$$

Les résultats obtenus, consignés dans la fig.3, sont les suivants :

Flux entrant total journalier : 73.10^{-5} µg Hg/g/jour.

Accumulation journalière nette: 59.10^{-5} " "

Accumulation indirecte : 12.10^{-5} " "

Accumulation directe : 61.10^{-5} " "

Vitesse d'accumulation directe: 49.10^{-5} " "

ce qui est également compatible avec nos résultats expérimentaux chez l'anguille (fig.1).

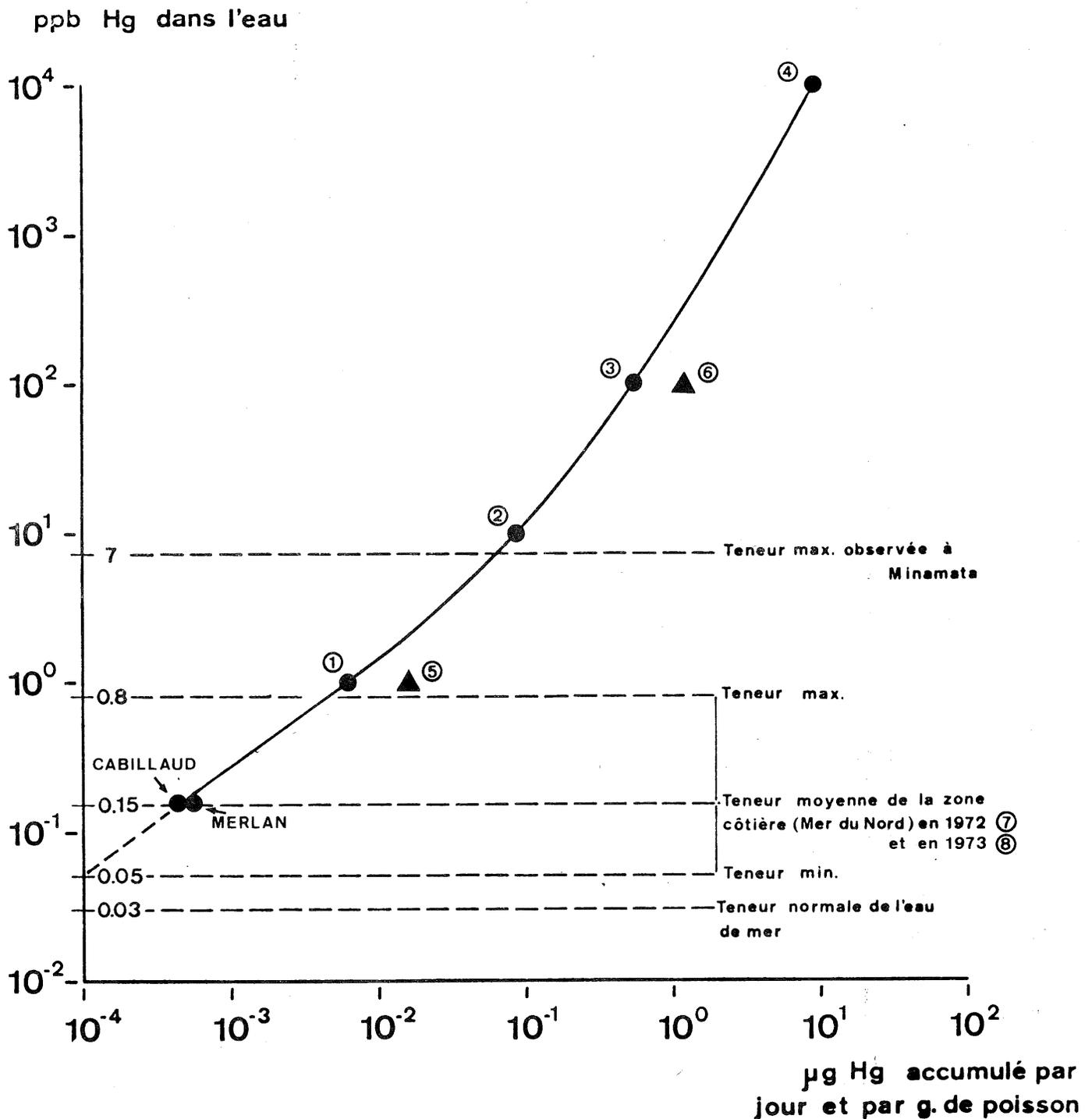


Fig.1. : Vitesse d'accumulation directe du mercure par l'anguille (résultats expérimentaux, d'après BOUQUEGNEAU, 1975b : points 1,2,3,4,5 et 6), par le merlan et le cabillaud (valeurs calculées) en fonction de la concentration en mercure dans l'eau de mer (ronds : sous forme de HgCl_2 ; triangles : sous forme de CH_3HgCl).

7 : d'après BOUQUIAUX et HERMAN (Math Modelsea, 1973)

8 : d'après HERMAN et BOUQUIAUX (Math Modelsea, 1974)

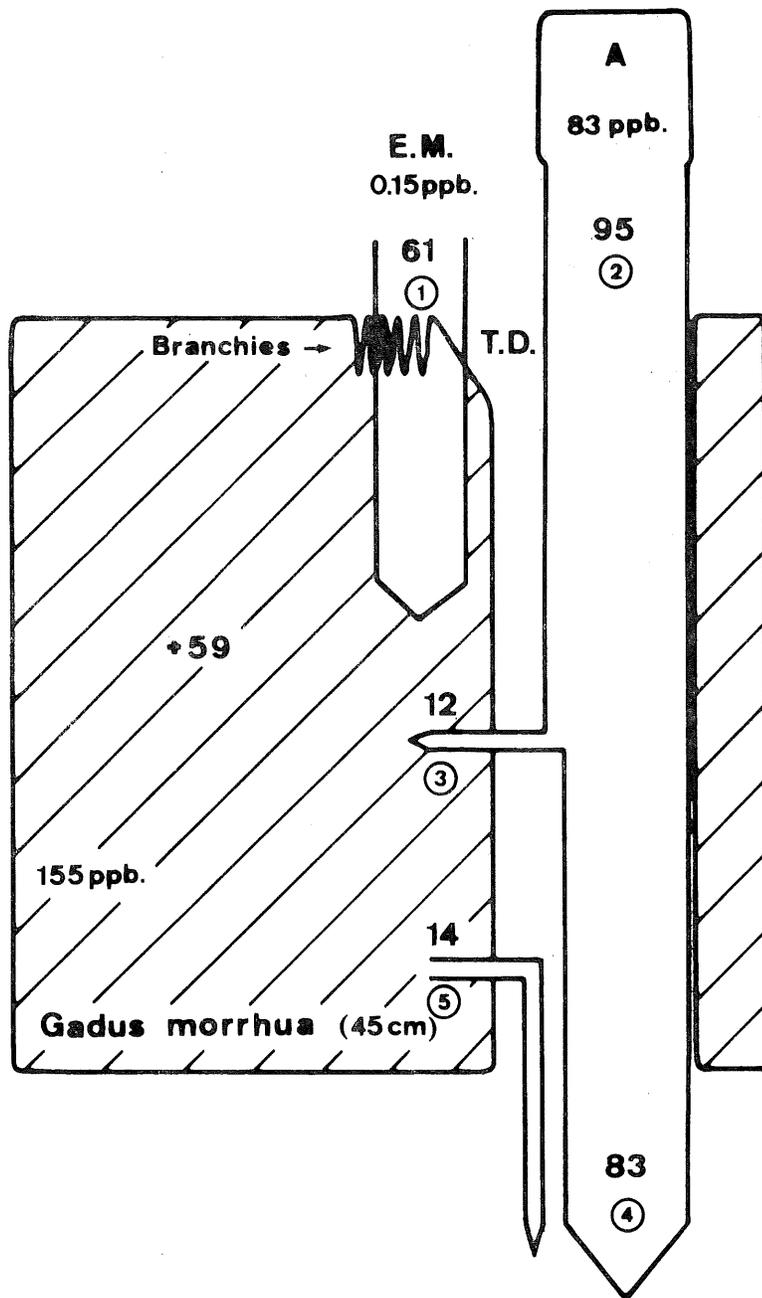


Fig.3. : Accumulation journalière de mercure chez *Gadus morrhua* vivant dans la zone côtière belge.

Les concentrations sont exprimées en ppb (poids frais). Les flux sont exprimés en 10^{-5} $\mu\text{g Hg/g}$ de poids frais et par jour.

- 1 Quantité de mercure entrée à partir de l'eau.
- 2 Quantité de mercure contenue dans l'alimentation.
- 3 Quantité de mercure assimilée à partir de l'alimentation.
- 4 Quantité de mercure non assimilée à partir de l'alimentation.
- 5 Quantité de mercure excrétée par le poisson.

EM = eau de mer

A = aliments.

1.6.- Discussion

Les schémas d'accumulation journalière de mercure chez *Merlangus merlangus* et chez *Gadus morrhua* vivant dans la zone côtière belge doivent certes encore être considérés comme hypothétiques et basés sur un nombre important de données de la littérature ne s'appliquant pas directement à notre problème. Néanmoins, ces schémas constituent une première approche vraiment quantitative de la connaissance des flux de transfert de mercure dans les compartiments "poissons" de la Mer du Nord et, comme nous l'avons déjà signalé, ils sont à la fois en accord avec les observations réalisées *in situ* (DE CLERCK et al, 1974 ; I.R.C., 1975) et avec les données expérimentales de la littérature.

De l'examen des schémas des fig.2 et 3, il ressort que les flux de mercure sont du même ordre de grandeur chez les deux espèces étudiées. Il y apparaît qu'environ 85 % de la charge en mercure du poisson résulte d'une absorption directe de polluant à partir de l'eau.

Le rôle de la teneur en mercure de la nourriture dans les phénomènes de transfert de polluants dans l'écosystème marin est cependant loin d'être négligeable étant donné que, outre le fait que 15 % de la charge en mercure du poisson résulte de la nourriture ingérée, une quantité importante de polluant transite dans le tube digestif et en ressort sous forme de déjections dont la teneur en mercure est fortement concentrée par rapport à celle des proies. Ces déjections seront vraisemblablement appelées à enrichir fortement la charge en mercure des sédiments et, sans doute dans une mesure beaucoup moindre, celle de l'eau.

Enfin, les fig.2 et 3 nous fournissent une explication évidente du fait qu'on n'observe pas nécessairement d'enrichissement en métal d'un échelon à l'autre d'une chaîne alimentaire : le flux entrant de mercure à partir de la nourriture est inférieur au flux sortant résultant des mécanismes excréteurs de ce polluant.

Nous terminerons ce chapitre en commentant quelque peu la fig.1 qui représente une cinétique d'accumulation directe du mercure chez les poissons en fonction de la teneur en Hg de l'eau. Les points expérimentaux de la cinétique (points d'ordonnée 10^0 , 10^1 , 10^2 et 10^4) ont été obtenus à

partir d'intoxication par du chlorure mercurique. Or, on ignore sous quelle forme se trouve le mercure dans l'eau de la zone côtière belge de la Mer du Nord. Il est cependant raisonnable d'imaginer que le mercure est partiellement sous cette forme, partiellement sous forme de méthylmercure qui est accumulé de l'ordre de deux fois plus rapidement que le Hg^{++} (cf. triangles noirs de la fig.1), mais aussi partiellement sous forme complexée à des particules organiques, forme sous laquelle le mercure serait accumulé environ deux fois moins rapidement que le Hg^{++} (voir expériences d'AUBERT citées plus haut). Dans l'ignorance des proportions de ces trois formes de polluant dans l'eau, il nous paraît donc raisonnable de considérer que la courbe obtenue à partir du polluant accumulé à une vitesse moyenne est la plus fiable et dès lors d'utiliser la courbe de la fig.1 comme susceptible de prédire, en première approximation, l'effet d'une augmentation de la teneur en mercure dans l'eau de mer sur le compartiment poisson.

Conclusions

Quelle est la destinée d'un apport de métal lourd en mer ?

Répondre à cette question d'un point de vue qualitatif est simple, mais d'un point de vue quantitatif, la réponse est beaucoup plus complexe, voire impossible au stade actuel de nos connaissances, étant donné d'abord le nombre fort restreint de données existantes, mais aussi la complexité des écosystèmes et le fait que les espèces qui les composent répondent de manière fort variable à l'apport de tels polluants.

D'un point de vue qualitatif, le sel de métal lourd dissous va pour une large part se complexer à de la matière organique et ce généralement au niveau de sites particuliers comme par exemple les groupes -SH qui ont une très grande affinité pour les métaux. Certaines protéines, appelées métallothionéines, contenant un grand nombre de résidus de cystéine et semblant exister à tous les échelons du monde marin (voir pour les mammifères marins et les poissons : OLAFSON et THOMPSON, 1974 et BOUQUEGNEAU et al, 1975 ; pour les invertébrés : NOËL-LAMBOT, 1976 ; pour les algues, MacLEAN et al, 1972), constituent un point de fixation important des métaux lourds (Hg, Cd, Cu et Zn) dans la matière vivante. Il existe bien sûr beaucoup d'autres substances qui les complexent.

En mer, ces phénomènes de complexation ont lieu :

- . pour une part, dans la matière organique présente dans l'eau,
- . pour une part, au niveau des surfaces des organismes vivants : c'est le phénomène d'adsorption. Son importance sera d'autant plus grande que le rapport surface/poids de l'organisme considéré sera grand. C'est le cas par exemple du plancton qui est connu comme un grand fixateur de métaux lourds,
- . pour une part dans les tissus : c'est le phénomène d'absorption.

Au premier échelon de la chaîne trophique, l'absorption se fait directement à partir de l'eau, mais dans les échelons supérieurs, à cette accumulation directe s'ajoute une accumulation par la voie alimentaire. Ce deuxième type d'absorption n'a pas nécessairement pour effet un phénomène de concentration d'un échelon à l'autre de la chaîne alimentaire, et ce pour

plusieurs raisons :

- 1° le taux d'assimilation des métaux lourds, et principalement des métaux lourds non essentiels (Hg, Cd et Pb) est faible.
- 2° la vitesse d'accumulation directe du polluant et sa vitesse d'élimination peuvent varier très fort d'une espèce à l'autre.
- 3° dans les premiers échelons, l'adsorption des métaux lourds est particulièrement importante. Or, ce phénomène s'ajoute à celui d'absorption lorsqu'on dose la concentration en polluant d'un organisme.

Les parts relatives dues à l'accumulation directe et à l'accumulation indirecte dans les phénomènes d'absorption sont très discutées.

Il se dégage de notre revue de la littérature que

- . pour les métaux essentiels (oligoéléments : Fe, Zn, Cu, etc...), la part due à l'intoxication par voie alimentaire serait la plus importante,
- . pour les autres (Hg, Cd), la part due à l'absorption directe serait prépondérante.

Le faible taux d'assimilation des métaux lourds appelle une remarque fort importante : il a pour conséquence une augmentation de la concentration en polluant des fèces en regard de leur concentration dans l'organisme proie et de ce fait provoque à plus ou moins long terme un enrichissement important du stock de métaux lourds dans les sédiments et par suite un risque de contamination des populations benthiques.

Signalons également dans cet ordre d'idée l'existence chez les téléostéens de corpuscules intestinaux capables de concentrer de manière extraordinaire le cadmium présent dans l'eau de mer (LAMBOT, Math Modelsea 1975).

Du point de vue quantitatif, comme nous l'avons signalé, le problème est beaucoup plus complexe. Néanmoins, dans le cas du transfert du mercure dans les poissons, nous avons réuni suffisamment de données pour présenter un modèle quantitatif du flux de mercure dans ces organismes, modèle compatible avec les observations effectuées *in situ* au cours du programme d'étude de la pollution en Mer du Nord. De nouveaux efforts devraient être réalisés dans ce sens au niveau des autres compartiments de l'écosystème marin.

Références

- AUBERT, M., BITTEL, R., LAUMOND, F., ROMEO, M., DONNIER, B. & BARELLI, M., (1972). Utilisation d'une chaîne trophodynamique de type pélagique pour l'étude des transferts des pollutions métalliques. *Rev. intern. Océanogr. méd.* 28, 27-52.
- AUBERT, M., BITTEL, R., LAUMOND, F., ROMEO, M., DONNIER, B. & BARELLI, M., (1974). Utilisation d'une chaîne trophodynamique de type néritique à mollusque pour l'étude des transferts des polluants métalliques. *Rev. intern. Océanogr. méd.*, 33, 7-29.
- AUBERT, M., BITTEL, R., LAUMOND, F., BARELLI, M., GAUTHIER, M., DONNIER, B. & ROMEO, M. (1975). Utilisation d'une chaîne trophodynamique de type benthique pour l'étude des transferts des polluants métalliques. *Rev. intern. Océanogr. méd.*, 39-40, 117-151.
- BACHE, C.A., GUTENMAN, W.H. & LISK, D.J. (1971). Residues of total mercury and methylmercuric salts in lake trout as a function of age. *Science*, 172, 951-952.
- BAPTIST, J.P. & LEWIS, C.W., (1969). Transfer of ⁶⁵Zn and ⁵¹Cr through an estuarine food chain. In : *Symposium on radioecology. Proceedings of the 2nd national symposium*, Ann Arbor, Michigan, 1967, eds D.J. Nelson and F.C. Evans, 420-30. United States Atomic Energy Commission. Conf. 670503.
- BENAYOUN, G., FOWLER, S.W. & OREGIONI, B. (1974). Flux of cadmium through Euphausiids. *Mar. Biol.*, 27, 205-212.
- BOOTHE, P.B. & KNAUER, G.A., (1972). The possible importance of fecal material in the biological amplification of trace and heavy metals. *Limnol. Oceanogr.*, 17, 270-274.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1971). Osmoregulation in HgCl₂ intoxicated eels. *Belgian Nat. R.D. Progr. Environment - Water - Sea Project - Technical Report Biol.Labo 01*.
- BOUQUEGNEAU, J.M., Math. Modelsea, 1973, Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, E19.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1973). Etude de l'intoxication par le mercure d'un poisson téléostéen *Anguilla anguilla*. I. Accumulation du mercure dans les organes. *Bull. Soc. Roy. Sc. Lge*, 9-10, 440-446.
- BOUQUEGNEAU, J.M., Math. Modelsea, 1974, Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:1.
- BOUQUEGNEAU, J.M., Math. Modelsea, 1975. Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:21.
- BOUQUEGNEAU, J.M., (1975). L'accumulation du mercure et ses effets physiologiques chez *Anguilla anguilla* et *Myoxocephalus scorpius*. *Thèse de doctorat, Université de Liège - Belgique*.
- BOUQUEGNEAU, J.M., GERDAY, Ch. & DISTECHE, A., (1975). Fish mercury-binding thionein related to adaptation mechanisms. *Febs Letters*, 55, 173-177.

- BRYAN, G.W., (1967). The metabolism of Zn and ^{65}Zn in crabs, lobsters and freshwater crayfish. In : *Radioecological concentration processes*. Proceedings of the international symposium, Stockholm, 1966, eds B. Aberg & F.P. Hungate, 1005-16. Oxford : Pergamon Press.
- BURKETT, R.D., (1974). The influence of temperature on uptake of methylmercury-203 by bluntnose minnows, *Pimephales notatus* (Rafinesque). *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, 12, 703-709.
- CROSS, F.A., HARDY, L.H., JONES, N.Y. & BARBER, R.T., (1973). Relation between total body weight and concentrations of manganese, iron, copper, zinc, and mercury in white muscle of bluefish (*Pomatomus saltatrix*) and a bathyl-demersal fish *Antimora rostrata*. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 30, 1287-1291.
- CROSS, F.A. & BROOKS, J.H. in press. Concentrations of Mn, Fe and Zn in estuarine fish. In : *Radionuclides in ecosystems*, 3rd National Symposium on Radioecology, Oak Ridge, Tennessee, 1971, U.S.A.E.C.
- CUMONT, G., VIALLEX, G., LELIEVRE, H. & BOBENRIETH, P., (1972). Contamination des poissons de mer par le mercure. *Rev. intern. Océanogr. méd.*, 28, 95-127.
- DAAN, N., (1973). A quantitative analyse of the food intake of North Sea cods *Gadus morrhua*. *Neth. J. of Sea Research*, 6, 479-517.
- DE CLERCK, R., VANDERSTAPPEN, R. & VYNCKE, W., (1974). Mercury content of fish and shrimps caught off the belgian coast. *Ocean Manag.*, 2, 117-126.
- DE CLERCK, R., (1975). Studie van de vis- en garnaalpopulaties in de visgronden van het "Westdiep" gedurende de periode mei 1970 - mei 1972. Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent). Publikatie nr 99.
- DE GROOT, A.J., (1973). Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas, with special reference to the Rhine and Ems rivers. In : *North Sea Science*, NATO North Sea Science Conference Aviemore, Scotland 15-20 November 1971, ed. Edward D. Goldberg, MIT Press.
- FOWLER, S.W., SMALL, L.F. & DEAN, J.M., (1969). Metabolism of Zn-65 in euphausiids. D.J. Nelson et F.C. Evans (eds), Proc. 2nd Nat. Radioecol. Symp. U.S. A.E.C. Publ. Conf 670503. TID-4500, 399-411.
- FRANKENBERG, D. & SMITH, K.L.Jr, (1967). Coprophagy in marine animals. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 443-450.
- HANNERZ, L., (1968). Experimental investigations on the accumulation of mercury in water organisms. *Rep. Inst. Freshwater Res., Sweden*, 48, 120-175.
- HAVRE, G.N., UNDERDAL, B. & CHRISTIANSEN, C., (1972). The content of lead and some other heavy elements in different fish species from a fjord in western Norway. International Symposium Amsterdam, October 2-6, Commission des Communautés Européennes.
- HERMAN, P. & VANDERSTAPPEN, R., (1974). Rapport d'avancement des travaux : Etude de la contamination en métaux lourds des poissons et crustacés et autres classes marines, *Belgian Nat.R.D. Progr. Environment - Water - Sea Project*.

- HOSS, D.E., (1964). Accumulation of zinc-65 by flounder of the genus *Paralichthys*. *Transactions of the American Fisheries Society*, 93, 364-368.
- HUCKABEE, J.W., FELDMAN, C. & TALMI, Y., (1974). Mercury concentrations in fish from the great smoky mountains national park. *Analytica chim. Acta*, 70, 41-47.
- I.R.C., (1975). Contamination des poissons, crustacés de mer et autres organismes marins. Ministère de l'Agriculture - Institut de Recherches Chimiques - Tervuren, M15, Décembre 1975. Tech. Rep. CIPS 1975/3.
- JÄRVENPÄÄ, T., TILLANDER, M. & MIETTINEN, J.K., (1970). Methylmercury : half-time of elimination in flounder pike and eel. FAO Technical Conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing, Rome, Italy, 9-18 December.
- JERNELÖV, A. & LANN, H., (1971). Mercury accumulation in food chains. *Oikos*, 22, 403-406.
- JENNINGS, C.D., (1968). Iron-55 in pacific organisms. Ph.D.thesis, Oregon State University, 81 pp.
- JOHANNES, R.E. & SATOMI, M., (1966). Composition and nutritive value of fecal pellets of a marine crustacean. *Limnol. Oceanogr.*, 12, 443-450.
- JOHNELS, A.G., WESTERMARK, T., BERG, W., PERSSON, P.I. & SJÖSTRAND, B., (1967). Pike (*Esox lucius* L.) and some other aquatic organisms in Sweden as indicators of mercury contamination in the environment. *Oikos*, 18, 323-333.
- KARHAUSEN, L.R., (1973). L'absorption intestinale du cadmium et du mercure. Colloque européen sur les problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par le Hg et le Cd. Luxembourg, juillet 1973.
- KNAUER, G.A. & MARTIN, J.H., (1972). Mercury in a marine pelagic food chain. *Limnol. Oceanogr.*, 17, 868-876.
- KUMADA, H., KIMURA, S., YOKOTE, M. & MATIDA, Y., (1972). Acute and chronic toxicity, uptake and retention of cadmium in freshwater organisms. *Bull. Freshwater Fish. Res. Lab.*, 22, 157-165.
- LEATHERLAND, T.M., BURTON, J.D., CULKIN, F., McCARTNEY, M.J. & MORRIS, R.J., (1973). Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northeast Atlantic Ocean water. *Deep-Sea Res.*, 20, 679-685.
- LJUNGGREN, K., SJÖSTRAND, B., JOHNELS, A.G., OLSSON, M., OTTERLIND, G. & WATERMARK, T., (1970). Presented at the IAEA symposium on the use of nuclear techniques in the measurement and control of environmental pollution. Salzburg, Austria, October 1970. Cité par V. Riihimäki dans : *Study on the hazards of persistent substances in water - Draft document on cadmium* - Institute of Occupational Health, Helsinki.

- LOVETT, R.J., GUTENMAN, W.H., PAKKALA, I.S., YOUNGS, W.D., LISK, D.J., BURDICK, G.E. & HARRIS, E.J., (1972). A survey of the total cadmium content of 406 fish from 49 new york state fresh waters. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 29, 1283-1290.
- MACLEAN, F.I., LUCIS, O.J., SHAIKH, Z.A. & JANSZ, E.R., (1972). The uptake and subcellular distribution of Cd and Zn in microorganisms. *Fedn. Proc. Fedn. Am. Socs exp. Biol.*, 31, 699.
- MACLEOD, J.C. & PESSAH, E., (1973). Temperature effects on mercury accumulation, toxicity, and metabolic rate in rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Fish. Res. Bd Can.*, 30, 485-492.
- MARTIN, J.H., (1970). The possible transport of trace metals via moulted copepod exoskeletons. *Limnol. Oceanogr.*, 15, 756-761.
- MATHIS, B.J. & CUMMINGS, T.F., (1973). Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois river. *J. Wat. Poll. Control*, 45, 1573-1583.
- MATHIS, B.J. & KEVERN, N.R., (1973). Distribution of mercury, cadmium, lead and thallium in a eutrophic lake. Michigan State University - Institute of Water Research, Michigan 48823. Technical Report n° 34.
- Math Modelsea, 1973, Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, E19.
- Math Modelsea, 1974, Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:1.
- Math Modelsea, 1975, Fisheries Improvement and Hydrography, International Council for Exploration of the Sea, C:21.
- MULLIN, J.B. & RILEY, J.P., (1956). The occurrence of cadmium in seawater and in marine organisms and sediments. *J. Mar. Res.*, 15, 103-122.
- NOËL-LAMBOT, F., (1976). Distribution of cadmium, zinc and copper in the mussel *Mytilus edulis*. Existence of cadmium-binding proteins similar to metallothioneins. *Experientia*, 32, 324-326.
- NUORTEVA, P. & HÄSÄNEN, E., (1971). Observations on the mercury content of *Myoxocephalus quadricornis* (L.) (Teleostei, Cottidae) in Finland. *Ann. Zool. Fennici*, 8, 331-335.
- OLSON, K.R., BERGMAN, H.L. & FROMM, P.O. (1973). Uptake of methyl mercuric chloride and mercuric chloride by trout : a study of uptake pathways into the whole animal and uptake by erythrocytes in vitro. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 30, 1293-1299.
- OLAFSON, R.W. & THOMPSON, J.A.J., (1974). Isolation of heavy metal binding proteins from marine vertebrates. *Mar. Biol.*, 28, 83-86.
- PEDEN, J.D., CROTHERS, J.H., WATERFALL, C.E. & BEASLEY, J., (1973). Heavy metals in Somerset marine organisms. *Mar. Poll. Bull.*, 4, (1), 7-10.
- PENTREATH, R.J., (1973a). The accumulation and retention of ⁶⁵Zn and ⁵⁴Mn by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 12, 1-18.

- PENTREATH, R.J., (1973b). The accumulation and retention of ^{59}Fe and ^{58}Co by the plaice, *Pleuronectes platessa* L. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 12, 315-326.
- PENTREATH, R.J., (1973c). The accumulation from sea water of ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{58}Co and ^{59}Fe by the thornback ray, *Raja clavata* L. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 12, 327-334.
- PENTREATH, R.J., (1973d). The accumulation from water of ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{58}Co and ^{59}Fe by the mussel *Mytilus edulis* J. *mar. biol. Ass. U.K.*, 53, 127-143.
- PENTREATH, R.J. (1973e). The roles of food and water in the accumulation of radionuclides by marine teleost and elasmobranch fish. Reprint from : *Radioactive contamination of the marine environment*. International Atomic energy agency, Vienna.
- PERPEET, Ch. & VLOEBERGH, M., (1975). Etude de l'adsorption du mercure sur des particules organiques et inorganiques. *Belgian Nat. R.D. Progr. Environment - Water - Sea Project - Technical Report Biol.Labo 01*.
- PRESTON, A., (1970). Concentrations of iron-55 in commercial fish species from the North Atlantic. *Mar. Biol.*, 6, 345-349.
- RICE, T.R., (1963). Review of zinc in ecology. In : *Radioecology*. Proceedings of the 1st national symposium on radioecology, eds V. Schultz and A.W. Klement, 619-31. New York : Reinhold.
- SAWARD, D., STIRLING, A. & TOPPING, G., (1975). Experimental studies on the effects of copper on a marine food chain. *Mar. Biol.*, 29, 351-361.
- SCOTT, D.P., (1974). Mercury concentration of white muscle in relation to age, growth and condition in four species of fishes from Clay lake, Ontario. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 31, 1723-1729.
- SCOTT, D.P. & ARMSTRONG, F.A.J., (1972). Mercury concentration in relation to size in several species of freshwater fishes from Manitoba and Northwestern Ontario. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 29, 1685-1690.
- SMALL, L.F. & FOWLER, S.W., (1973). Turnover and vertical transport of zinc by the euphausiid *Meganyctiphanes norvegica* in the Ligurian Sea. *Mar. Biol.*, 18, 284-290.
- STEELE, J.H., McINTYRE, A.D., JOHNSTON, R., BAXTER, I.G., TOPPING, G. & DOOLEY, H.D., (1973). Pollution studies in the Clyde sea area. *Mar. Poll. Bull.*, 4, 153-157.
- TATSUMOTO, M. & PATTERSON, C.C., (1963). The concentration of common lead in sea water. In : *J. Geiss et E.D. Goldberg (eds), Earth science and meteorities*. North-Holland, 74-80.
- TONG, S.S.C., (1974). Trace metals in lake Cayuga lake trout (*Salvelinus namaycush*) in relation to age. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 31, 238-239.
- 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. Bd Can.*, 30, 293-295.

- WOBESER, G., NIELSEN, N.O., DUNLOP, R.H. & ATTON, F.M., (1970). Mercury concentrations in tissues of fish from the Saskatchewan river. *J. Fish. Res. Bd Can.*, 27, 830-835.
- YOUNG, M.L., (1975). The transfer of ^{65}Zn and ^{59}Fe along a *Fucus serratus* (L.) \rightarrow *Littorina obtusata* (L.) food chain. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, 55, 583-610.

Chapitre 2

Le transport de certains métaux lourds à l'intérieur de l'écosystème marin de la partie Sud du Southern Bight

par

I. ELSKENS

A partir des diagrammes de flux de carbone dans les chaînes trophiques (POLK, 1976), de la détermination du degré de contamination de certains compartiments biologiques - poissons et plancton^{*}, ainsi qu'à partir des teneurs en métaux de certains compartiments physiques - sédiments, matières en suspension (WOLLAST, 1976 ; HOENIG, 1976) et colonne d'eau (GILLAIN, 1976) - on peut établir un schéma relativement complet de la translocation des métaux lourds à l'intérieur de l'écosystème marin de la partie Sud du Southern Bight. Une approche dans ce sens avait été faite précédemment (ELSKENS, 1974), mais faute de données quantitatives précises concernant les processus de respiration, d'excrétion, etc., les diagrammes obtenus ne permettaient guère de rendre compte des divers flux de recirculation interne.

Les figures présentées sont relativement différentes de celles des diagrammes de flux concernant le carbone ou l'azote (POLK, 1976). En effet, la respiration des organismes vivants ne libère pratiquement pas de métaux dans le milieu ambiant, alors que l'élimination de ces derniers est "cumulée" au niveau des excréments, des cadavres et des fèces ; de plus, une interaction directe avec les compartiments physiques associés (flux de matière en suspension, etc.) paraît évidente. Enfin, il convient de dire que sans le travail des chercheurs qui se sont plus spécialement attachés à élucider certains mécanismes particuliers, cette synthèse eut été impossible par ignorance d'un nombre important de paramètres de commande. Citons spécialement BOUQUEGNEAU et al (voir chapitre précédent) avec une importante compilation de données concernant l'importance relative de la barrière digestive, REDANT (1976) avec l'étude des flux au niveau des poissons démersaux et le recyclage par les prédateurs démersaux, ainsi que PERPEET et VLOEBERGH (voir 2ème partie, chap.7, ^{*} voir respectivement les chap.1 et 3 de la 1ère partie du présent volume.

7.4, du présent volume) avec l'étude des mécanismes d'adsorption du mercure sur des substrats organiques et inorganiques.

Dans ce chapitre, nous nous sommes limités à quelques exemples caractéristiques concernant le Zn et le Hg. On trouvera ailleurs (ELSKENS, 1976) le détail de tous les calculs et des équations fondamentales qui ont permis l'établissement de ces diagrammes, ainsi que les figures correspondant aux autres métaux : Cu, Cd, Pb.

2.1.- Le transport du zinc dans la zone 1S

Quoique les niveaux de contamination des produits de la mer soient souvent très semblables pour les trois zones à régime hydrodynamique différent du réseau d'observation belge, dans le Sud du Southern Bight, il est indispensable de différencier ces zones dans l'établissement des diagrammes des flux concernant les métaux lourds.

En effet, des phénomènes localisés (régions de l'estuaire, zones caractérisées par l'envasement, l'enrichissement du sédiment en matière organique, etc.) jouent un rôle très important dans les interactions entre les divers compartiments du système considéré.

Pour le zinc, les paramètres de base sont les niveaux de contamination du poisson, soit 10,3 ppm (poids frais) et celui du zooplancton, soit 191 ppm (poids frais). Le facteur de transfert dans le sens zooplancton-poisson est donc de l'ordre de 0,054 ainsi que nous l'avons déjà indiqué au chap.3 de la 1ère partie de ce volume.

On sait (WOLLAST, 1976), que la composition de la matière en suspension est fortement influencée par l'apport de matière détritique et que c'est cet apport précisément qui règle la teneur en matière organique de la suspension et par voie de conséquence les teneurs en métaux retenus par celle-ci. La zone 1S se caractérise à ce point de vue par un transfert de matière organique et minérale très important (voir fig.1) venant du Pas de Calais et par un second apport beaucoup plus faible venant de l'Escaut. Connaissant les débits massiques globaux (exprimés en g. mat. sèche/m².an et la composition des deux flux, on peut calculer le flux de matériau détritique (essentiellement constitué par des cellules mortes de phytoplancton) qui rend compte de

"l'enrichissement" de la zone 1S par rapport aux deux flux d'entrée. Le bilan total en zinc (valeur moyenne intégrée sur 1 an, pour tenir compte de certaines différences dans les constantes de vitesse des processus impliqués) de la matière en suspension en zone 1S étant connu, on peut alors recalculer la teneur en zinc globale (contamination par absorption et adsorption ; disques en trait pointillé et plein de la fig.1) du compartiment phytoplancton. Une telle démarche nous donne un niveau de contamination de $5410 \mu\text{g Zn/g.C}$ (soit 325 ppm en poids frais) pour le phytoplancton*. Ceci correspond aux observations d'autres auteurs cités par BOUQUEGNEAU et al (voir chapitre précédent) à savoir qu'en milieu pollué ou non, les concentrations les plus élevées en métaux lourds (du moins pour le cuivre et le zinc) sont presque toujours atteintes par les organismes occupant les échelons trophiques inférieurs. Le facteur de transfert pour le zinc dans le sens phytoplancton-zooplancton est dans notre cas de l'ordre de 0,59. De plus, si l'on admet pour les bactéries un niveau de contamination externe proportionnel à celui de la matière en suspension à teneur en carbone organique équivalente, on trouve une teneur de $6867 \mu\text{g Zn/g C}$, ce qui est conforme au point de vue développé plus haut, mais mériterait certes une vérification expérimentale.

A partir des paramètres de base cités ci-dessus, on peut, de proche en proche, reconstituer tout le diagramme du flux du zinc (voir fig.1) à l'intérieur de l'écosystème marin et des compartiments physiques associés pour la zone 1S, y compris l'apport de l'Escaut et la "perte" en zinc due à l'enrichissement de la matière en suspension en matière organique et dès lors en Zn dans la zone 1S (flux de traversée, Pas de Calais - zone 1N).

Le diagramme a été construit compte tenu de certaines options de travail qui sont définies ci-dessous :

- la "ration" alimentaire du zooplancton est considérée comme étant constituée de 80 % de cellules vivantes, 10 % de cellules mortes et 10 % de bactéries (le modèle est très peu sensible à une modification de ces rapports).
- faute de données précises en ce qui concerne la biomasse du compartiment des

* l'extrapolation de la régression, teneur en zinc de la matière en suspension-teneur en carbone organique, nous donne par différence une valeur indicative du niveau de contamination par absorption qui est en fait négligeable par rapport à la contamination par adsorption ; on notera que le facteur de concentration eau (15 ppb)-phytoplancton est de l'ordre de $2,2 \cdot 10^4$ soit 10 fois plus élevé que la valeur maximale observée *in vitro* (voir chap.7, 7.3, de la 2e partie du présent volume); les valeurs *in vitro* ont toutefois été obtenues pour des concentrations en Zn de l'eau de mer beaucoup plus élevées (de l'ordre du ppm).

poissons pélagiques (que l'on évalue parfois pour cette région de la Mer du Nord au quart de la biomasse des poissons démersaux, BOUQUEGNEAU, communication personnelle), nous avons préféré ne pas estimer la quantité de zinc de ce compartiment. Pour le calcul de la valeur du rejet correspondant à la barrière digestive, nous avons pris en considération la valeur proposée par BOUQUEGNEAU et al (voir chapitre précédent) pour le mercure, adaptée pour le zinc en tenant compte de la différence des coefficients de transfert observés pour ces deux métaux entre les compartiments zooplancton et poissons pélagiques (voir 1ère partie, chap.3). Dans ces conditions, pour le zinc, le taux de rejet serait de 91,6 %.

- pour les poissons démersaux, les flux proposés par REDANT (1976) et principalement l'important retour dû à l'influence des prédateurs démersaux autres que les poissons ont été pris en considération.

En ce qui concerne plus spécialement la zone 1S, un mécanisme important d'apport n'a pu être complètement élucidé. En effet, pour justifier un apport annuel de 1300 g mat.sèche/m².an (organique et inorganique) au niveau du sédiment (WOLLAST, 1976) et compte tenu de l'examen de la composition d'une carotte de sédiment prélevée en zone 1S, il faut admettre un transfert solide (de sédiment à sédiment, par le fond) pour expliquer un apport de matière sableuse qui ne peut être d'origine terrigène. Il a été tenu compte de ce flux supplémentaire dans le système étudié en ce qui concerne le zinc (voir fig.1 où 1124 g.mat.sèche/m².an venant du Pas de Calais s'ajoutent à 176 g mat.sèche/m².an produite localement). Il faut toutefois remarquer que si cet apport du Pas de Calais satisfait à l'exigence globale d'un transfert de matière, il n'explique cependant pas l'importante lacune dans le bilan du carbone qui apparaît à ce niveau dans le diagramme proposé par POLK (1976) dans le volume 8.

Le flux de zinc en zone 1S accuse globalement un "déficit" d'au moins 444 mg Zn/m².an (env. 500 mg, compte tenu de l'entrée probable au niveau des bactéries), déficit évidemment prélevé sur la colonne d'eau. Ce déficit correspond pratiquement à la quantité de zinc "exportée" vers la zone 1N par la matière en suspension (Δ556 mg Zn/m².an dans la fig.1) ; on peut donc dire que la zone 1S joue le rôle d'un piège à zinc, dont le contenu est transféré par la matière en suspension. Faute de données, nous n'avons malheureusement pas

pu calculer la quantité de zinc qui serait éventuellement accumulée dans le sédiment (flèche striée, en bas à gauche de la fig.1).

On notera que la concentration en zinc dans les pelotes fécales, surtout pour le zooplancton, est extrêmement élevée. Elles contiennent 19000 microgrammes Zn/g C soit un facteur de concentration de 3,41 par rapport à la ration alimentaire. Ce sont, par ailleurs, les pelotes fécales qui constituent l'apport le plus important en zinc au niveau du sédiment.

Des diagrammes de flux identiques peuvent être construits pour Cu, Pb et Cd à partir des paramètres repris dans les paragraphes traitant des niveaux de contamination du poisson et du plancton. On les décrira dans le volume 6 (ELSKENS, 1976).

2.2.- Le transport du zinc dans la zone 2

Un bilan du zinc à l'intérieur de l'écosystème marin et des compartiments associés a également été établi pour la zone 2 compte tenu de ses caractéristiques propres, mais avec les mêmes options de travail décrites pour la zone 1S. Il est représenté dans la fig.2.

Globalement, il se distingue de celui de la zone 1S par un bilan à peu près équilibré (on ne constate pas d'exportation de zinc vers la zone 1N) surtout si l'on tient compte de l'entrée d'un flux de $42,7 \text{ mg Zn/m}^2 \cdot \text{an}$ qui, au niveau des bactéries, pourrait compenser exactement le retour à la colonne d'eau de l'ordre de $42 \text{ mg Zn/m}^2 \cdot \text{an}$.

2.3.- Le transport du mercure dans la zone 1S.

Pour le mercure, les paramètres de base sont les taux de contamination du poisson, soit 0,15 ppm (poids frais) et celui du zooplancton, soit 1,55 ppm (poids frais)(voir respectivement les chap.1 et 3 de la 1ère partie du présent volume). Le facteur de transfert dans le sens zooplancton-poisson est de l'ordre de 0,096 ainsi qu'il a été dit au chap.3 de la 1ère partie.

Le procédé d'estimation du taux de contamination global du phytoplancton (absorption et adsorption) utilisé dans le cas du zinc n'est pas applicable, faute de connaître avec précision la teneur en mercure de la matière

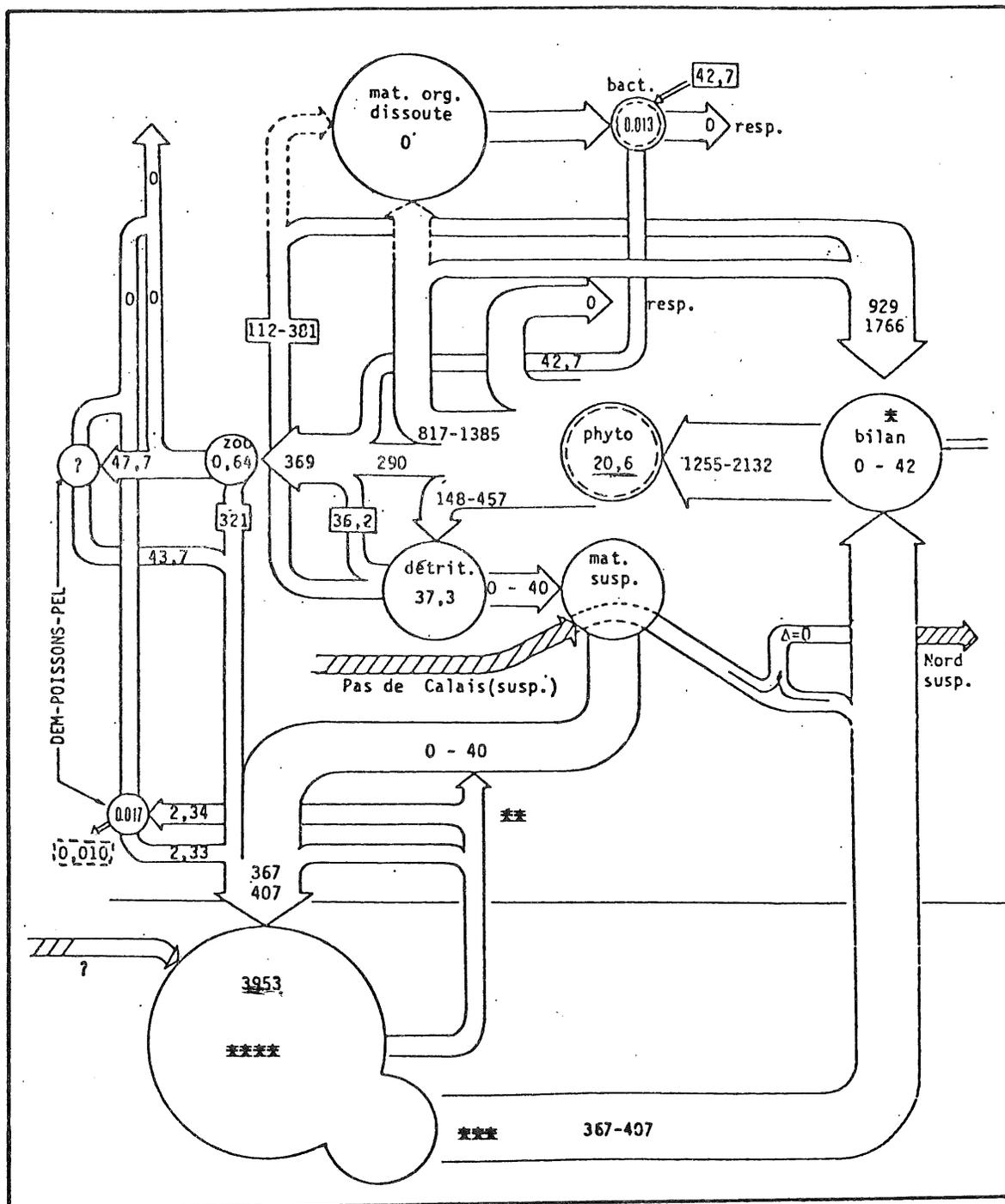


Fig.2. : Transport du zinc à l'intérieur de l'écosystème marin et des compartiments associés de la zone 2 - taux de contamination des biomasses ou des compartiments en mg Zn/m², flux en mg Zn/m².an ; voir légende fig.1.

en suspension de la zone 1S et surtout son évolution annuelle. Si l'on admet toutefois, en première approximation, que le rapport des facteurs de transfert observés pour le mercure et pour le zinc correspondant au passage du zooplancton ou poisson est identique au rapport des facteurs de transfert qui caractérisent le passage du phytoplancton au zooplancton, on trouve que le coefficient de transfert phyto-zooplancton devrait être de l'ordre de 1,05. Cela implique lors du grazing à partir des cellules vivantes de phytoplancton une augmentation de concentration de l'ordre de 5 % dans le zooplancton^{*}. Ce résultat est parfaitement conforme aux observations de PERPEET et VLOEBERGH (1975) qui montrent que le mercure est bien moins adsorbé sur une culture d'algues fraîches que sur des détritiques organiques. Finalement, le taux de contamination estimé pour le phytoplancton (cellules vivantes) est 1,48 ppm (poids frais, soit 24,6 µg Hg/g C). En tenant compte du coefficient de concentration observé par ces auteurs pour les détritiques, la teneur en mercure de ceux-ci serait environ 6 fois plus élevée que dans les cellules vivantes, soit 142 µg Hg/g C dans le cas qui nous occupe.

Cette hypothèse est confirmée par les mesures effectuées *in situ*. En effet, un accroissement de la teneur en mercure au niveau des détritiques, implique une importante entrée de mercure dans le système, mercure prélevé au milieu ambiant, c'est-à-dire à la colonne d'eau. Le mécanisme de "piégeage" du mercure au moment de l'explosion des biomasses et particulièrement lorsque la colonne d'eau s'enrichit en matériau détritique, rend parfaitement compte de la diminution consécutive du niveau moyen de contamination du zooplancton ; ceci est à prendre en considération lorsqu'on tente d'estimer le rôle relatif de la barrière digestive dans les mécanismes d'accumulation et de rejet.

Enfin, si l'on assimile le taux de contamination des bactéries à celui de la matière détritique, on peut de proche en proche, à partir des paramètres donnés ci-dessus, reconstruire comme cela a été fait pour le zinc, le diagramme de transport du mercure à l'intérieur de l'écosystème marin et des compartiments physiques associés. La fig.3 résume l'ensemble des calculs.

* Contrairement à ce qui se passe pour le zinc, pour lequel on observe une chute de concentration de l'ordre de 41 %.

Le diagramme a été construit sur la base des mêmes options de travail que celles qui ont présidé à l'élaboration des diagrammes pour le zinc :

- la "ration" alimentaire du zooplancton est considérée comme étant constituée par 80 % de cellules vivantes, 10 % de cellules mortes et 10 % de bactéries.
- pour le mercure, la valeur de 15 % de transfert au travers de la barrière digestive (soit 85 % de rejet) proposée par BOUQUEGNEAU au précédent chapitre a été retenue en ce qui concerne les poissons pélagiques.
- pour les poissons démersaux, l'important retour dû à l'influence des prédateurs démersaux autres que les poissons (REDANT, 1976) a, à nouveau, été pris en considération.
- on n'a pas fait de distinction entre intoxication directe et indirecte étant donné la faible teneur des flux au niveau du compartiment poissons.

Seul le diagramme relatif à la zone 1s est présenté ici parce que nous ne disposons de données concernant la teneur en mercure de la matière en suspension en provenance de l'Escaut (HOENIG, 1976) que pour cette zone. Cette valeur et l'hypothèse que la teneur en mercure est directement proportionnelle à la teneur en matière organique, dans la matière en suspension, nous a permis d'estimer le flux sortant de mercure (consécutif à un enrichissement en résidu organique de la matière en suspension) et "exporté" vers la zone 1N.

Le flux de mercure en zone 1S accuse un déficit de $2,67 \text{ mg Hg/m}^2 \cdot \text{an}$, déficit évidemment prélevé sur le contenu de la colonne d'eau et qui correspond en gros à la quantité exportée vers la zone 1N sous forme de matière en suspension, comme on vient de le dire. En fait, le déficit pourrait selon les époques être beaucoup plus grand si l'on tient compte de la fixation possible de $1,01 \text{ mg Hg/m}^2 \cdot \text{an}$ par les bactéries et surtout du "piégeage" allant de $2,37$ à $8,8 \text{ mg Hg/m}^2 \cdot \text{an}$ par les détritiques (un des plus importants flux du diagramme). Compte tenu de la grande différence entre constantes de vitesse des divers mécanismes de restitution et celle de l'adsorption du mercure sur le matériau détritique, on comprend aisément que le "piégeage" sous cette forme doit avoir une répercussion rapide et importante sur le taux de contamination des compartiments voisins.

Ajoutons pour préciser que dans l'estimation du flux de retour et de production du zooplancton, il n'a pas été tenu compte de la contamination directe éventuelle de la cuticule qui est symbolisée par une flèche dans la figure 3. On notera pour ce même compartiment que la concentration du mercure dans les pelotes fécales paraît très élevée^{*}. Elles contiennent 170 g Hg/g C, ce qui correspond à un facteur de concentration de 3,54 par rapport à la ration alimentaire. Une fois de plus, mais de façon moins marquée que pour le zinc, la contribution la plus importante du flux au niveau du sédiment est celle de l'ensemble des pelotes fécales.

Faute de données, nous n'avons pas pu estimer ni la contribution liée au déplacement de sédiments en provenance du Pas de Calais, ni l'éventuel enrichissement des dépôts, ni l'importance du stock de mercure "disponible", agissant comme "ballast" au niveau de ces mêmes sédiments.

* Rappelons que ces concentrations n'ont pas été mesurées ; à ce stade, l'isolation des pelotes fécales est pratiquement irréalisable. Les valeurs proposées correspondent à la différence entre le flux d'entrée et le flux de sortie.

Conclusions

Il est clair d'après les diagrammes de flux pour le Zn et le Hg dans la partie Sud du Southern Bight, que la situation concernant les métaux lourds est gouvernée par des flux très importants de matière en suspension (organique et inorganique) venant du Pas de Calais et par le réservoir considérable que constituent les sédiments. La production locale élevée de matière organique (eutrophisation et l'apport de l'Estuaire) peut moduler le bilan général et modifier par exemple le contenu de la colonne d'eau selon les saisons.

Il est évident que la matière organique morte surtout et la matière vivante sont des pièges importants.

On rejoint ici les conclusions de la 2ème partie : toute diminution du contenu en matière organique véhiculée à travers la zone considérée ou produite localement par limitation des rejets de nutriments, par exemple, sera accompagnée par une variation du contenu de la colonne d'eau en métaux lourds, avec comme risque une augmentation de leur teneur susceptible d'intoxiquer gravement la matière vivante par voie directe notamment.

On ne peut dès lors proposer de contrôle pour les métaux lourds sans tenir compte de l'apport ou de la production de matière détritique.

Le réservoir en matière organique que constituent les sédiments dans les zones côtières peu profondes s'amenuise considérablement dans les océans profonds où on peut s'attendre à une remise en circulation à peu près complète des métaux lourds "piégés" dans les zones littorales, conduits petit à petit dans les régions profondes. Le risque de contamination des océans n'est que retardé par un temps de résidence plus élevé des polluants dans les zones côtières qu'il conviendrait d'estimer à sa juste valeur. Le peu d'importance relative des flux de métaux lourds concernant les produits comestibles de la mer n'implique en aucune manière que l'on puisse négliger les risques qui pourraient en résulter au niveau alimentaire.

Références

- ELSKENS, I., (1974). Dans Math.Modelsea, International Council for Exploration of the Sea, CM 1974-C:1, Copenhagen.
- ELSKENS, I., (1976) dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 6 : Inventaris van de Pollueerende Stoffen - uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et ELSKENS,I.
- GILLAIN, G., (1976) dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 6 ; Inventaris van de Pollueerende Stoffen - uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et ELSKENS,I.
- HOENIG, M., (1976) dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 6 : Inventaris van de Pollueerende Stoffen - uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et ELSKENS,I.
- POLK, Ph. (1976). dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 8 : Trofische Ketens en Cyclus der Nutriënten - uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et POLK,Ph.
- REDANT, F., (1976) dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 8 : Trofische Ketens en Cyclus der Nutriënten - uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et POLK,Ph.
- WOLLAST, R., (1976) dans Programme National de Recherches et Développement - Environnement eau - Projet Mer, Rapport final, volume 4 : Sedimentologie, chap.III ; uitgevers : NIHOUL, J.C.J. et GULLENTOPS, F.

