

TOXICITE DES ELEMENTS METALLIQUES DISSOUS POUR LES LARVES D'ORGANISMES MARINS : DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

par Jean-Marc DESLOUS-PAOLI ⁽¹⁾

Résumé

Une synthèse bibliographique sur la toxicité des éléments métalliques dissous pour des larves d'organismes marins, et plus particulièrement pour des larves de bivalves d'intérêt commercial, a été réalisée pour dix métaux. Par ordre de toxicité, ce sont les sels organiques d'étain, le mercure, l'argent, le cuivre, le zinc, le nickel, le plomb, le cadmium, le chrome et le manganèse. D'autre part, des problèmes de synergie entre métaux, température et salinité ont été abordés, ainsi que l'action des argiles en suspension dans l'eau.

Abstract

A bibliographic review has been made on the toxicity of ten metals for some marine larvae of commercial interest. We have classified according to toxicity organic salts of tin, mercury, silver, copper, zinc, nickel, lead, cadmium, chromium and manganese. Some synergistic effects of metals, temperature and salinity are described as well as the action of silt suspended in water.

La toxicité des éléments métalliques n'est plus à démontrer pour les organismes marins. Elle varie selon l'espèce, l'état de développement et l'état physiologique de l'individu (MARTIN *et al.*, 1976) et selon la spéciation chimique des métaux. Si de nombreuses études ont été réalisées sur la présence, *in situ*, d'éléments métalliques (tabl. 1) et sur la détermination en laboratoire du seuil de toxicité, elles n'ont porté, pour la plus grande part, que sur des organismes adultes. Tous les auteurs s'accordent cependant pour souligner que la sensibilité des larves et des juvéniles est bien supérieure à celle des adultes (CONNOR, 1972). A tel point que le conseil des Communautés européennes, dans une directive du 30-10-1979 relative à la qualité requise des eaux conchylicoles, demande impérativement que « la concentration de chaque métal dans l'eau conchylicole ou dans la chair de coquillage ne doit pas dépasser un niveau qui provoque des effets nocifs sur les coquillages et leurs larves. Les effets de synergie de ces métaux doivent être pris en considération ».

Or, industriellement, des sels métalliques ou des composés organométalliques sont utilisés dans la constitution de peintures anti-fouling pour justement empêcher la fixation des larves benthiques sur les coques de bateaux et sur les ouvrages immergés (ALZIEU *et al.*, 1980).

Cette synthèse bibliographique essayera de préciser quels sont les seuils de toxicité pour des larves d'organismes marins et particulièrement pour celles d'organismes d'intérêt commercial. On exprime actuellement la toxicité aiguë d'un élément pour un animal aquatique par une concentration létale 50 (CL 50) ou une concentration létale 100 (CL 100) en un temps donné. Cette concen-

(1) I.S.T.P.M., Laboratoire Cultures marines, 17390 La Tremblade.

| ÉLÉMENTS | TENEURS MOYENNES | | | LIMITES DE DÉTECTION | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------|--|------------------------|---|-----------------|-------------|---|-----------------|--|
| | Eau de mer µg/l | Fleuves µg/l | Sédiments marins µg/g | Activation neutronique | | | | Autres méthodes : | | |
| | | | | Eau douce | Eau de mer | | Sédiment | Eau douce | | * Colorimétrie * Spectrométrie de flamme ** Polarographie *** Titration EDTA µg/l |
| | | | | | Après séparation chimique µg/l | Directe µg/l | | Après séparation chimique µg/l | Directe µg/l | |
| Éléments majeurs indispensables | | | | | | | | | | |
| Ca | 400.10 ³ | 16.10 ³ | 3.10 ³ -30.10 ³ 2.10 ³ -40.10 ³ | 10 10 | | | 5000 100 | 3 0,5-1 5 1 | | 500 *** 60 300 * 100 * |
| Mg | 1350.10 ³ | 4,1.10 ³ | | | | | | | | |
| K | 380.10 ³ | 2,0.10 ³ | | | | | | | | |
| Na | 10500.10 ³ | 5,6.10 ³ | | | | | | | | |
| Oligo-éléments indispensables | | | | | | | | | | |
| Co | 0,001-0,5 | 0,02-0,2 | 1-200 | 0,01 | 0,001 | | 0,1 | 10 | 1 | 25 |
| Cu | 0,5-3,0 | 0,7-10 | 10-700 | 0,1 | | 0,002 | 1 | 5-10 | 1 | 20 |
| Fe | 1-20 | 13 | 20.10 ³ -60.10 ³ | 10 | 1 | | 200 | 4-50 | | 1-100 |
| Mn | 0,3-2 | 2,8-7 | 100-10.10 ³ | 0,01 | | | 10 | 5-10 | 1 | 5 |
| Zn | 0,5-10 | 7,5-20 | 5-4.10 ³ | 1 | 0,2 | 0,01 | 70 | 5-10 | 1 | |
| Al | 1-10 | 400 | 10.10 ³ -90.10 ³ | | | | 10 | 100-1000 | 50 | 10-1500 |
| Mo | 10 | 0,6-1 | | | | | | 50 | 0,2 | |
| Si | 3000 | 13.10 ³ | | | | | | | | 5 |
| V | 1-2 | 0,9 | 10-500 | | | | 10 | 50 | 0,5 | |
| Oligo-éléments secondaires | | | | | | | | | | |
| Cs | 0,3 -0,5 | 0,02 | | 0,01 | 0,003 | | | | | |
| Cr | 0,02-0,3 | 1-4 | 10-200 | 0,1 | 0,3 | 0,003 | 0,8 | 10 | 0,2 | 20 |
| Ni | 2 | 0,3 | | | | | | 10 | 1 | |
| Rb | 120 | 1-3,5 | 1-100 | 0,1 | 5 | | 1 | | | |
| Sr | 8000 | 50 | 200-2000 | | 100 | | 100 | 20 | | 100 * |
| Sn | 0,02-3 | | 0,5-15 | | | 9 | 500 | | | |
| Oligo-éléments toxiques | | | | | | | | | | |
| Sb | 0,2-0,5 | 0,24-1 | 0,5-15 | 0,01 | 0,005-0,02 | 0,00003 | 0,1 | | | |
| As | 2-3 | 2-2,5 | 2-20 | | | 0,001 | 1 | 50 | | 20 |
| Ba | 30 | 10 | 60-8100 | | | | 100 | 100 | | |
| Be | 0,0006-0,005 | | | | | | | 10 | 1 | |
| Bi | 0,02 | | | | | | | | | |
| Cd | 0,02-0,11 | | 205 | 50 | 1 600 | 0,001 | 10 | 1 | | 20 |
| Pb | 0,03 | 3 | 10-100 | | | | | 10-50 | 1 | 50 ** |
| Hg | 0,001-0,1 | 0,07 | 0,05-3 | 0,1 | 0,05 | 0,001 | 0,5 | | 0,05 | |
| Se | 0,08-4 | 0,2 | 0,1-1 | 0,1 | 0,2 | 0,02 | 2 | | | 1 |
| Ag | 0,002-0,3 | 0,3-0,5 | 0,01-0,5 | 0,01 | 1,0 | 0,003 | 0,1 | 10 | 5 | |
| Th | 0,05 | 0,1 | 0,5-10 | | | | 0,08 | | | |

TABLE 1. — Teneurs en oligo-éléments métalliques dans l'hydrosphère et limites de détection de différentes méthodes analytiques (MARTIN et al., 1976).

tration est celle qui est nécessaire pour induire 50 ou 100 % de mortalité dans une population exposée au produit en 48 ou 96 h. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les résultats suivants sont essentiellement expérimentaux et, comme l'ont signalé MARTIN *et al.* (1976), que :

de nombreux organismes estuariens vivent près de leur niveau de tolérance par suite de variations physico-chimiques importantes auxquelles ils sont soumis naturellement. Ainsi, tout apport, même faible, de produits toxiques sera-t-il ressenti par ces organismes ;

d'une façon générale, la productivité des zones estuariennes est plus élevée que celle de la plupart des zones océaniques ;

les chaînes biologiques estuariennes sont relativement simplifiées et la disparition d'un des maillons, par l'action d'un polluant spécifique, peut entraîner une destruction importante de l'écosystème dans son ensemble.

Il faudrait donc tenir compte de l'état des organismes et de la quantité et de la qualité des apports en éléments toxiques aux différentes saisons, ainsi que des effets de synergie et d'antagonisme entre les éléments toxiques et les variations physico-chimiques dans l'estuaire, pour définir des « seuils de toxicité spécifique estuariens » (MARTIN *et al.*, 1976).

I. Les sels métalliques.

Argent.

Surtout utilisé en orfèvrerie et photographie, cet élément sert aussi dans l'industrie pharmaceutique, la coloration des verres et la fabrication de contact électrique. Cet élément serait toxique pour les larves d'huîtres et pour les poissons à des teneurs de 5 µg/l (MARTIN *et al.*, 1976).

Des œufs fertilisés de *Crassostrea virginica*, placés en eau synthétique à 25 ‰ de salinité et à une température de 26° C, présentent, après 48 h de développement embryonnaire en présence d'AgNO₃, une mortalité de 50 % des jeunes larves pour une concentration de 5,8 µg/l (CALABRESE *et al.*, 1973). La même expérience a permis à CALABRESE et NELSON (1974) de fixer la CL 100 en 48 h à 10 µg/l pour les jeunes larves de *C. virginica* et à 45 µg/l pour celles de *Mercentaria mercenaria*.

CALABRESE *et al.*, (1977) répètent ces expériences en exposant les larves pendant 12 jours pour *C. virginica* et 10 jours pour *M. mercenaria*. Ils définissent ainsi une CL 95 à 35,7 µg/l pour les larves de *C. virginica* et à 46,2 µg/l pour celles de *M. mercenaria*. Ils constatent aussi qu'aux CL 50 la croissance des larves est réduite à 67,1 % pour *C. virginica* (25 µg/l) et à 66,2 % pour *M. mercenaria* (32,4 µg/l).

L'argent, présent sous forme d'AgNO₃, induit aux concentrations sublétales une augmentation de la consommation d'oxygène à chaque stade de la vie de *Spisula solidissima*, ainsi qu'une augmentation de l'activité valvaire des adultes (THURBERG *et al.*, 1975).

Cadmium.

Cet élément est surtout originaire d'industrie métallurgique, électrolytique et chimique. Il est apporté dans certaines régions par l'emploi de matériels galvanisés ou cadmiés. Il est utilisé, dans des peintures anti-salissures, comme fongicide et insecticide. Les effets sur l'écosystème estuarien ne sont pas connus, mais les algues et les larves seraient particulièrement sensibles (MARTIN *et al.*, 1976).

WATLING (1978) constate, en ajoutant à de l'eau de mer du chlorure de cadmium, un accroissement de la mortalité et une réduction de 20 % de la croissance pour les jeunes larves de *Crassostrea gigas* exposées pendant 7 jours à une concentration de 20 µg/l. Cette réduction de la croissance est d'autant plus forte que l'on expose les larves plus longtemps. La fixation des larves et la viabilité du naissain sont de même fortement perturbées en présence de 50 µg/l. L'effet du cadmium serait permanent et il n'y aurait pas de relargage lorsque l'on remet les jeunes huîtres en eau salubre. Il définit aussi les CL 50 en 96 h pour des larves de 5 jours (50 µg/l), pour des larves de 16 jours (200 µg/l), pour des naissains de 25 jours (1 000 µg/l), et pour du naissain de 3 mois (2 000 µg/l).

Cependant CALABRESE *et al.* (1973), avec le chlorure de cadmium, trouvent une CL 50 en 48 h de 3,8 mg/l pour les jeunes larves de *Crassostrea virginica*.

Chrome.

Utilisé pour le chromage des pièces métalliques, cet élément sert aussi en tannerie, teinturerie, métallurgie, papeterie, photographie et chimie. Il semble que ce soit la forme hexavalente du chrome qui est la plus toxique pour les organismes. La CL 50 en 48 h pour des jeunes larves de *Crassostrea virginica* est de 10,3 mg/l pour le CrCl_3 (CALABRESE *et al.*, 1973). Des valeurs de l'ordre du mg/l entraînent une réduction de la photosynthèse chez les *Macrocystis*. Mais les effets sur l'écosystème estuarien ne sont pas connus (MARTIN *et al.*, 1976).

Cuivre.

Le cuivre métallique est insoluble, ainsi que ses carbonates, hydroxydes et sulfures. Par contre les chlorures, nitrates et sulfates de cuivre sont très solubles. On retrouve cet élément dans les tanneries, ainsi que dans les fongicides et insecticides. Il est aussi utilisé dans des peintures anti-salissures sous forme de Cu_2O qui se transforme dans l'eau de mer en un mélange de sels et d'hydroxyde de cuivre moins toxiques et peu solubles.

EIXLER (1979) a fait une synthèse bibliographique très complète sur l'action de cet élément sur des organismes marins adultes. A une concentration de 0,03 mg/l, le cuivre entraîne un développement anormal des œufs de *Paracentrotus lividus* et de ce fait des larves non viables (BOUGIS, 1967). Des concentrations de 0,01 mg/l inhibent le développement larvaire de cet échinoderme.

PYEFINCH et MOTT (1948) ont démontré que certains stades de développement des bernacles sont extrêmement sensibles au cuivre. Cette sensibilité se traduit par une détérioration de la capacité de fixation et de la croissance des larves. Il est probable que les taux d'accumulation du cuivre varient significativement à des stades différents du développement des bernacles.

Des tests de 28 jours en laboratoire ont démontré que les juvéniles de l'annélide *Neanthes arenaceadentata* sont plus sensibles que les adultes et présentent une plus grande accumulation (REISH *et al.*, 1976).

| Espèce | Temps (h) | Concentration (mg/l) |
|-------------------------|-----------|----------------------|
| <i>Carcinus maenas</i> | 35 | 0,1 |
| | 6.30 | 0,33 |
| <i>Crangon crangon</i> | 54 | 0,33 |
| | 29 | 1 |
| <i>Homarus gammarus</i> | 48 | 0,1 |
| | 24 | 0,33 |
| | 4 | 1 |

TABL. 2. — Concentration létale 50 du cuivre pour différents temps d'exposition pour les larves de trois crustacés malacostracés (CONNOR, 1972).

CONNOR (1972) signale que la toxicité du CuSO_4 est 18 fois plus forte pour les larves de *Carcinus maenas* que pour les adultes. Ce rapport serait de 89 fois pour *Crangon crangon*. Par ailleurs, LEWIS et CAVE (1979), dans leur synthèse bibliographique, citent les CL 50 en 48 h pour, respectivement, des larves et des adultes de *Carcinus maenas* (0,6 et 101 mg/l de Cu) de *Crangon crangon* (0,3 et 29,5 mg/l de Cu) et de *Homarus gammarus* (0,1 et 0,3 mg/l de Cu). Ces estimations correspondent à celles mises en avant par CONNOR (1972) pour les larves de *Carcinus maenas*, de *Crangon crangon* et de *Homarus gammarus* avec du CuSO_4 (tabl. 2).

Avec le CuCl_2 , le développement embryonnaire de *Crassostrea virginica* subit 50 % de mortalité en 48 h pour des concentrations de 103 $\mu\text{g/l}$ (CALABRESE *et al.*, 1973). Des essais à plus long terme (CALABRESE *et al.*, 1977) donnent 95 % de mortalité en 12 jours avec 55,7 $\mu\text{g/l}$ pour *C. virginica* et en 10 jours avec 28 $\mu\text{g/l}$ pour *Mercenaria mercenaria*. Pendant le même temps, aux CL 50, la croissance est réduite à 67,7 % de la normale pour *C. virginica* (32,8 $\mu\text{g/l}$) et à 51,7 % pour *M. mercenaria* (16,4 $\mu\text{g/l}$). Pour les embryons de *Crassostrea gigas*, la CL 50 en 48 h est décrite par LEWIS et CAVE (1979) à 20 $\mu\text{g/l}$ de cuivre. Ces mêmes auteurs définissent la CL 50 en 96 h pour les larves de *Haliotis rufescens* à 114 $\mu\text{g/l}$. GREIG *et al.* (1975) montrèrent expérimentalement que le cuivre introduit sous forme de nitrate, accumulé par les adultes ne se transmet pas par les produits sexuels. En effet, des œufs issus de deux groupes de reproducteurs différemment intoxiqués, présentaient les mêmes teneurs en cuivre, soit 28 à 29 mg/kg de poids sec.

Le cuivre, qui provoque une coloration verdâtre du manteau des huîtres adultes, est rapidement excrété lors du retour à des conditions normales (MARTIN *et al.*, 1976).

La CL 50 du CuCl_2 après 96 h pour de jeunes saumons (*Oncorhynchus kisutch*), en eau douce, passe de 74 $\mu\text{g/l}$ à 60 $\mu\text{g/l}$ au moment de la smoltification (LORZ et McPHERSON, 1976). Elle est de 100 $\mu\text{g/l}$ pour des truites (*Salvelinus fontinalis*) adultes de 14 mois (McKIM et BENOIT, 1971). Ces derniers auteurs montrent que, pour des concentrations de 32,5 et 17,4 $\mu\text{g/l}$, le nombre d'œufs viables est réduit ainsi que le développement embryonnaire et la croissance des adultes. De même la survie est diminuée, mais les juvéniles sont plus résistants que les alevins. Cependant HAZEL et MEITH (1970) trouvaient que les alevins de saumons étaient plus sensibles que les œufs.

Manganèse.

Très employé sous forme d'alliage en sidérurgie, il sert aussi de dépolarisant dans les piles, de désinfectant sous forme de KMnO_2 , et en agriculture. Pour MnCl_2 , CALABRESE *et al.* (1973) signalent que la CL 50 en 48 h pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica* est de 16 mg/l. Mais MARTIN *et al.* (1976) donnent 15 $\mu\text{g/l}$ pour les larves d'huîtres et des concentrations inférieures pour les algues.

Mercure.

Le mercure est utilisé dans l'industrie chimique, électrique et pharmaceutique. On le retrouve aussi dans l'agriculture comme antifongique. De nombreux auteurs ont étudié l'effet du mercure sur les larves (tabl. 3) et signalent que le mercure est le plus toxique des métaux lourds. Il faut cependant noter que les embryons sont plus sensibles que les larves (CALABRESE *et al.*, 1977). Ces auteurs montrent aussi que pour une CL 50 en 12 jours de 12 $\mu\text{g/l}$ de HgCl_2 , la croissance des larves de *Crassostrea virginica* est réduite à 49,1 % de la normale.

| Espèce | CL 50 | CL 100 | |
|-------------------------------|----------|--------|--------------------------------|
| <i>Crassostrea gigas</i> | 10 | — | OBUKO et OBUKO, 1962 |
| <i>Crassostrea virginica</i> | 5,6 | — | CALABRESE <i>et al.</i> , 1973 |
| <i>Crassostrea virginica</i> | — | 8 | CALABRESE et NELSON, 1974 |
| <i>Mercenaria mercenaria</i> | 4,8 | 7,5 | CALABRESE et NELSON, 1974 |
| <i>Argopecten irradians</i> * | 130 | — | NELSON <i>et al.</i> , 1976 |
| <i>Ostrea edulis</i> | 1 à 3,3 | — | CONNOR, 1972 |
| <i>Carcinus maenas</i> | 14 | — | |
| <i>Crangon crangon</i> | 10 | — | |
| <i>Homarus gammarus</i> | 33 à 100 | — | |
| <i>Palaemonetes vulgaris</i> | 15,6 | — | SHEALY et SANDIFER, 1975 |
| * Juvéniles de 20 à 30 mm. | | | |

TABLE. 3. — Concentrations létales du mercure, en $\mu\text{g/l}$, pour les larves marines, en 48 h.

Il semble aussi, d'après ESCOUBET et VICENTE (1976), que lorsque des adultes du mollusque *Cerastoderma glaucum* sont mis en présence de sel de mercure, il y ait une incorporation préférentielle dans le vitellus protéique des ovocytes. Dans le plancton, on constate une inhibition de la croissance des nauplii et des copépodites du copépode *Calanus hamatus* avec 5 µg/l de HgCl₂, sans pour autant augmenter leur mortalité (KUIPER, 1977).

Nickel.

Surtout utilisé sous forme d'alliages avec d'autres métaux, le nickel entraîne une excellente tenue à la corrosion. On le retrouve aussi sous forme de dépôt électrolytique pour le revêtement de pièces métalliques.

Avec du NiCl₂, la CL 50 en 48 h, pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica* est de 1,8 mg/l et de 0,31 mg/l pour celles de *Mercenaria mercenaria* (CALABRESE et al., 1973). Les CL 100 en 48 h sont de 3 mg/l pour les larves de *C. virginica* et de 0,6 mg/l pour celles de *M. mercenaria* (CALABRESE et NELSON, 1974).

Dans des expériences plus longues (12 jours pour *C. virginica* et 10 jours pour *M. mercenaria*), CALABRESE et al. (1977) définissent la CL 95 à 2,5 mg/l pour les larves de *C. virginica* et à 10,3 mg/l pour celles de *M. mercenaria*. Dans la même expérience, pour des concentrations définissant 50 % de mortalité, ils ne constatent pour les larves de *C. virginica* (1,2 mg/l) qu'une croissance de 45,2 % et pour celles de *M. mercenaria* (5,7 mg/l) aucune croissance.

Plomb.

Soluble sous forme d'acétate, peu soluble sous forme de chlorure et de sulfate et insoluble en tant que carbonate et hydroxyde, le plomb sert dans la fabrication des poudres et explosifs et des colorants. On le retrouve en imprimerie, dans les engrais et sous forme de plomb tétraéthyle additionné aux carburants. Si les effets du plomb sont mal connus sur l'écosystème estuarien (MARTIN et al., 1976), sa toxicité n'est plus à mettre en doute (PRINGLE et al., 1968).

Pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica*, CALABRESE et al. (1973) définissent, avec du Pb (NO₃)₂, une CL 50 en 48 h de 2,45 mg/l, et de 0,78 mg/l pour celles de *Mercenaria mercenaria*. CALABRESE et NELSON (1974) obtiennent une CL 100 en 48 h supérieure à 6 mg/l pour les jeunes larves de *C. virginica* et de 1,2 mg/l pour celles de *M. mercenaria*.

Zinc.

Le zinc est très utilisé dans l'industrie, que ce soit pour la galvanisation, dans des alliages, la fabrication de caoutchouc et de pile. On le retrouve dans les insecticides, comme anode contre la corrosion pour les bateaux et associé aux organo-stanniques dans des peintures anti-salissures. Les chlorures et sulfates de zinc sont très solubles alors que les carbonates, oxydes et sulfures sont insolubles.

Il peut être toxique pour les larves de mollusque à partir de 0,4 mg/l dans les estuaires (HALSTEAD, 1970). En effet CALABRESE et al. (1973) montrent que 50 % des végigères de *Crassostrea virginica* meurent lorsqu'elles sont en présence de solutions de ZnCl₂ à 310 µg/l pendant 48h, et 100 % meurent avec des teneurs de 500 µg/l. Ils notent aussi que pour des concentrations plus faibles la croissance ultérieure des larves est retardée.

Dans des expériences avec du sulfate de zinc, portant sur 5 jours, BRERETON et al. (1973) démontrent que lorsque l'on soumet des œufs embryonnés de *Crassostrea gigas* à des concentrations en zinc de 50 µg/l, on n'obtient qu'une faible mortalité. Mais si les concentrations atteignent 100 µg/l, les larves D présentent des anomalies morphologiques, et, pour 250 µg/l de zinc, la mortalité est totale en 6 jours. Ils trouvent de même une CL 50 en 48 h de 250 µg/l pour du sulfate de zinc "Alanar". Cette CL 50 est plus faible lorsque le test est pratiqué avec du zinc naturel issu d'une eau de mine riche en métal. Cette toxicité supérieure d'une eau de lessivage de mine est sans doute due à la présence de petites quantités d'autres métaux potentiellement toxiques. On constate un retard de la fixation des pédivégigères de *Crassostrea gigas* et une diminution de l'intensité de captage à des concentrations de 125 µg/l (BOYDEN et al., 1975). De jeunes naissains,

exposés à des concentrations de 125 µg/l pendant 5 jours, voient leur croissance diminuée à 22 % de la normale.

De même, la croissance des larves d'*Ostrea edulis* est fortement réduite à des concentrations de 500 µg/l (WALNE, 1970) et 100 % des jeunes larves de *Mercenaria mercenaria* meurent en 48 h pour une concentration de 250 µg/l (CALABRESE *et al.*, 1973). Lorsque l'on soumet des larves de *M. mercenaria* pendant 10 jours à une concentration de 341 µg/l on obtient 95 % de mortalité. Avec 195,4 µg/l, 50 % des larves sont tuées et la croissance des survivants est réduite à 61,6 % de la normale (CALABRESE *et al.*, 1977).

2. Les organo-métalliques.

La plupart des fongicides utilisés en agriculture sont constitués de composés organo-métalliques. Parmi ceux-ci les organo-stanniques, par exemple, servent à la protection des bois, à la stabilisation des matières plastiques, dans l'industrie du papier, dans la lutte contre la bilharziose, à désinfecter, etc. (ALZIEU *et al.*, 1980). Une de leur utilisation récente se fait dans les peintures anti-salissures.

A Arcachon, des études sur la toxicité, pour les larves de *Crassostrea gigas* en milieu ostréicole, de l'acétate de tributylétain (TBT) montrent que, dès 5 µg/l, ce composé engendre la formation de trocophores monstrueuses n'évoluant pas en véligères (HIS et ROBERT, 1980). A 10 µg/l, si la fécondation a toujours lieu, une inhibition est observée au niveau de la segmentation et à 100 µg/l il n'y a plus de fécondation. Les larves D sont aussi sensibles, puisqu'ils constatent 100 % de mortalité en 48 h avec 5 µg/l de TBT, et en 24 h avec 25 µg/l. Avec 5 µg/l, 30 % des individus meurent en 24 h et les survivants présentent de très faibles taux de croissance et quelques anomalies. Ces auteurs ont aussi montré que, dans le cas où seuls les ovules sont traités pendant une demi-heure, avec une solution de TBT à 50 µg/l, ils obtiennent la fécondation, mais seulement 5 % des œufs se segmentent et l'embryogenèse est inhibée. Dans le cas inverse où ils mettent en contact des ovules sains avec du sperme traité au TBT, ils obtiennent, après 18 h, 12 % de véligères anormales.

A des doses sublétales de 1 µg/l de TBT, le développement embryonnaire de *Crassostrea gigas* et celui de *Mytilus galloprovincialis* est perturbé (100 % de véligères anormales chez l'huître et 50 % chez les moules) (ROBERT et HIS, 1981). Ils constatent, de même, qu'en exposant, au TBT, des véligères âgées de 24 h et formées en milieu non pollué, la croissance est inhibée pour les deux espèces, des mortalités se manifestant en quelques jours. Le tributylétain est à la fois molluscicide, bactéricide et anticryptogamique et est largement utilisé sous forme d'oxyde et de fluorure (ALZIEU *et al.*, 1980).

D'autres organo-métalliques, tels que les organo-germanium et organo-plomb, inhibent la croissance des bactéries. Ainsi CHARLOU *et al.* (1980) montrent la toxicité des alkylplombs et des produits dérivés vis-à-vis des bactéries dénitrifiantes. Ces organo-plombs (trialkylplomb et triarylplomb) possèdent, par ailleurs, des propriétés anti-salissures, mais leur application est encore limitée en raison de leur toxicité élevée pour les mammifères (ALZIEU *et al.*, 1980).

3. Synergie et antagonisme.

On parle de synergie lorsqu'un élément, non toxique quand il est introduit seul dans l'environnement, le devient en présence d'autres composés ou dans le cas de deux éléments toxiques, lorsque la toxicité résultant de leur association est supérieure à la somme de leurs toxicités respectives. Dans le cas inverse on parle d'antagonisme (MARTIN *et al.*, 1976).

Entre les métaux.

Utilisé indépendamment, le chlorure de zinc est plus toxique que le chlorure de plomb et à de faibles concentrations, ils induisent tous deux un retard dans le développement larvaire du crabe estuarien *Rhithropanopeus harrisi*. Cependant BENIJTS-CLAUS et BENIJTS (1975) montrent que les effets du plomb dominant ceux du zinc dans la toxicité d'un mélange des deux métaux.

Mais, avec une combinaison de ces deux métaux (27,94 $\mu\text{g/l}$ Zn^{2+} et 24,12 $\mu\text{g/l}$ Pb^{2+}), il y a une neutralisation des effets toxiques du plomb et même une accélération du taux de croissance des larves de crabe.

Un mélange de 0,0064 mg/l de cuivre et de 0,0044 mg/l de cadmium présente un effet synergique agissant sur la croissance du copépode *Triopus japonicus*, alors qu'elle n'est inhibée que pour des concentrations de 0,06 mg/l de cuivre, ou de 0,044 mg/l de cadmium (D'AGOSTINO et FINNEY, 1974).

Par des tests différentiels, sur des embryons de *Crassostrea virginica*, avec trois métaux, McINNES (1981) fait apparaître des effets antagonistes ou simplement additifs pour des mélanges de cuivre-mercure, de cuivre-zinc, de mercure-zinc et de cuivre-mercure-zinc. Mais il obtient des effets synergiques entraînant une différence de 40 à 60 % par rapport aux effets additifs simples pour des mélanges de cuivre ($> 8 \mu\text{g/l}$), de mercure ($> 5 \mu\text{g/l}$) et de zinc ($> 100 \mu\text{g/l}$).

En eau douce, les effets d'un mélange de cuivre et de zinc sur des saumoneaux au stade parr sont simplement additifs aux faibles concentrations (SPRAGUE et RAMSAY, 1965), alors qu'il y a synergie aux plus fortes concentrations. Cette synergie peut atteindre le doublement de la somme des toxicités des métaux isolés (SPRAGUE, 1964).

Sur de jeunes larves de *Crassostrea virginica*, McINNES et CALABRESE (1978) observent, pour le mélange des chlorures de mercure et d'argent, des effets toxiques inférieurs aux effets additifs pour des températures de 20 et 25° C. Mais à 30° C, ils observent des effets additifs simples pour ce mélange ainsi que pour le mélange cuivre-zinc aux températures de 20, 25 et 30° C.

Entre salinité, température et métaux.

McINNES et CALABRESE (1978) constatent que le cuivre, le mercure, l'argent et le zinc sont tous moins toxiques à 25° C qu'à 20 et 30° C pour de jeunes larves de *Crassostrea virginica*. De même, en eau douce, SPRAGUE (1964) montre que la survie de *Salmo salar* au stade parr, en présence de zinc, est quatre fois plus longue à 5° C qu'à 15° C.

L'effet synergique du nitrate de plomb, de la température et de la salinité, sur des larves de *Mytilus galloprovincialis* a été décrit par HRS-BRENKO *et al.* (1977). Si les effets toxiques du plomb sont minimes aux conditions de température (15,6° C) et de salinité (34,8 ‰) optimales pour le développement larvaire, ils augmentent lorsque l'on s'éloigne de ces valeurs. Les effets sont plus particulièrement toxiques lorsque la salinité diminue et que la température augmente. Ces expériences ont porté sur des concentrations comprises entre 0 et 100 $\mu\text{g/l}$ de plomb.

La capacité des embryons de *C. virginica* à s'adapter aux changements de salinité et de température est diminuée dès qu'ils sont exposés à 20 $\mu\text{g/l}$ de cuivre (McINNES et CALABRESE, 1979). Pour des concentrations plus faibles c'est la salinité qui a le plus grand effet, alors qu'à partir de 20 $\mu\text{g/l}$ de cuivre, la salinité et la température agissent de façon égale sur l'embryon. Sur les larves D de *C. virginica*, c'est la température qui a le plus grand effet jusqu'à des concentrations de cuivre de 90 $\mu\text{g/l}$. L'interaction entre la température et la salinité n'est significative que pour des concentrations supérieures. Mais lorsque des stress thermiques et salins persistent, il suffit de faibles taux de cuivre pour perturber le recrutement.

Comme nous l'avons vu pour le plomb, les effets du cuivre augmentent aux faibles salinités et aux hautes températures. Ce même effet de synergie se retrouve pour les juvéniles d'*Argopecten irradians* en présence de mercure (NELSON *et al.*, 1977).

A l'inverse, c'est pour les plus faibles températures qu'apparaît l'effet le plus prononcé, à de faibles taux de MgCl_2 , sur la survie larvaire du crabe *Uca pugilator*. Bien que les conditions suboptimales de température et de salinité diminuent les taux métaboliques des larves de crabe, les effets additionnels d'un stress mercuriel sont dépendants de la température seule (VERNBERG *et al.*, 1973). A 25 et 30° C, le mercure diminue les taux métaboliques, mais à 20° C, il augmente la consommation d'oxygène.

Des expériences comparées sur des crustacés Isopodes marins et estuariens à l'aide de CdSO_4 , ZnSO_4 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, et, à différentes températures et salinités (JONES, 1975), ont permis de confirmer l'hypothèse selon laquelle les organismes estuariens sont plus sensibles à la présence d'éléments métalliques que les organismes marins. En effet, l'action synergique de ces éléments,

lors de variations stressantes de température et de salinité, entraîne un accroissement de toxicité qui représente une menace sérieuse pour les espèces estuariennes qui supportent journallement les variations physico-chimiques du milieu.

Autres facteurs.

Nous n'avons vu que quelques-uns des facteurs qui agissent sur la toxicité des éléments métalliques. Parmi ceux qui peuvent intervenir, nous citerons la complexation par des composés organiques et par les sédiments.

Les sédiments et les argiles en suspension, dus à la présence de « bouchons vaseux » et de la « crème de vase » caractéristiques des estuaires, peuvent agir directement sur le devenir des éléments métalliques. FRENET (1979), dans l'estuaire de la Loire, montre que l'adsorption et la désorption du mercure sont fonctions à la fois de la salinité, des minéraux argileux (kaolinite, illite, montmorillonites), de la forme chimique des éléments toxiques, mais aussi de la présence d'éléments organiques dans le sédiment. Il en est de même pour le zinc, dans l'estuaire de la Gironde, dont la solubilisation, après adsorption, dépend de la présence de sels (NaCl et Na₂SO₄) (BERTRAND, 1979).

Cependant, MARTIN *et al.* (1976) pensent qu'à l'exception des organismes filtrants, les sédiments auraient tendance à jouer un rôle antagoniste sur la toxicité des éléments métalliques, car il y aurait stockage des métaux dans les estuaires. Mais à une échelle plus large (plusieurs siècles), les estuaires seraient une zone de transit de la pollution vers le plateau continental (MIGNOT, 1971).

Les métaux adsorbés sur les argiles peuvent cependant être libérés par l'action de certains produits complexants (acide nitrilotriacétique par exemple). Ceci peut se produire lors de l'arrivée brutale et abondante de détergent (CHARLOU et MARTIN, 1976). Ces métaux adsorbés peuvent cependant se retrouver le long de la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des bactéries (CHARLOU *et al.*, 1980) et du benthos servant de nourriture aux organismes pélagiques (FRITHSEN, 1981).

Discussion.

| Métaux | <i>C. virginica</i> | | <i>C. gigas</i> | | <i>M. mercenaria</i> | | <i>O. edulis</i> |
|------------------------------------|---------------------|--------|-----------------|--------|----------------------|--------|------------------|
| | CL 50 | CL 100 | CL 50 | CL 100 | CL 50 | CL 100 | CL 50 |
| Mg Cl ₂ | 5,6 | 8 | 10 | — | 4,8 | 7,5 | 1 à 33 |
| Ag NO ₃ | 5,8 | 10 | — | — | 21 | 45 | — |
| Cu Cl ₂ | 103 | 130 | — | 20 | — | — | — |
| Zn Cl ₂ | 310 | 500 | 250 * | — | 166 | 250 | — |
| Ni Cl ₂ | 1 180 | 3 000 | — | — | 310 | 600 | — |
| Pb (NO ₃) ₂ | 2 450 | 6 000 | — | — | 780 | 1 200 | — |
| Cd Cl ₂ | 3 800 | 6 000 | — | — | — | — | — |
| Cr Cl ₃ | 10 800 | — | — | — | — | — | — |
| Mn Cl ₂ | 16 000 | 25 000 | — | — | — | — | — |

TABL. 4. — Tableau récapitulatif des CL 50 et CL 100 en 48 h exprimées en µg/l pour de jeunes larves de mollusques lamellibranches marins.

On peut donc classer les métaux en fonction de leur toxicité, en trois groupes. Les éléments très toxiques (mercure, argent), ceux qui sont moyennement toxiques (cuivre, zinc, nickel, plomb, cadmium), et ceux qui sont peu toxiques (chrome, manganèse) (tabl. 4). Mais il ne faut pas

oublier que la toxicité de ces différents métaux varie en fonction de l'animal concerné et de ses stades de développement, des synergies et antagonismes avec d'autres métaux ou d'autres éléments polluants, des conditions physico-chimiques du milieu, de la présence de matière organique et d'argile en suspension...

L'action d'un polluant ne se traduit pas simplement par la mort des animaux et une pollution passagère peut avoir un effet à long terme sur les larves. En effet, HIS et ROBERT (1981) montrent que la croissance de larves D de *Crassostrea gigas*, soumises à l'action de 50 µg/l de chlorure de cuivre dès les premières 24 heures, est fortement ralentie au bout de 7 jours. Il semble que certains éléments métalliques puissent avoir un effet sur la synthèse des acides nucléiques lors de l'embryogenèse, effet qui se traduirait par des phénomènes toxiques, lorsqu'à un âge plus avancé, la larve a besoin de ces molécules pour son développement (ALZIEU, com. pers.).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué grâce à l'aide financière du C.R.E.O. S.A (La Rochelle). Je remercie M. HÉRAL et M. ALZIEU de l'I.S.T.P.M. pour leurs conseils et corrections.

Manuscrit déposé en février 1982.

BIBLIOGRAPHIE

- ALZIEU (Cl.), THIBAUD (Y.), HÉRAL (M.) et BOUTIER (B.), 1980. — Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **44** (4) : 300-348.
- BENIJTS-CLAUS (C.) et BENIJTS (F.), 1975. — The effect of low lead and zinc concentration on the larval development of the mud crab *Rhithropanopeus harrisi* Gould. — in: Sublethal effects of toxic chemicals and aquatic animals/ KOEMAN (J.H.) et STICK (J.J.) édit. — Amsterdam: Elsevier scientific Publishing Company, 43-52.
- BERTRAND (P.), 1979. — Etude expérimentale, par fractionnement, de la répartition géochimique du zinc dans les matières en suspensions estuariennes, cas de la Gironde. — *J. Rech. océanogr.*, **4** (4) : 39-51.
- BOYDEN (C.R.), WALTING (H.) et THORNTON (I.), 1975. — Effect of zinc on the settlement of the oyster *Crassostrea gigas*. — *Mar. Biol.*, **31** : 227-234.
- BRETERON (A.), LORD (H.), THORNTON (I.) et WEBB (J.S.), 1973. — Effect of zinc on growth and development of the pacific oyster *Crassostrea gigas*. — *Mar. Biol.*, **19** : 96-101.
- CALABRESE (A.), COLLIER (R.S.), NELSON (D.A.) et MCINNIS (J.R.), 1973. — The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster *Crassostrea virginica*. — *Mar. Biol.*, **18** : 162-166.
- CALABRESE (A.), MCINNIS (J.R.), NELSON (D.A.) et MILLER (J.E.), 1977. — Survival and growth of bivalve larvae under heavy metals stress. — *Mar. Biol.*, **41** : 179-184.
- CALABRESE (A.) et NELSON (D.A.), 1974. — Inhibition of embryonic development of the hard clam *Mercenaria mercenaria* by heavy metals. — *Bull. environm. Contam. Toxicol.*, **11** (1) : 92-97.
- CHARLOU (J.-L.) et MARTIN (J.-L.), 1976. — Les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade de Brest par le cuivre. Aspects géochimiques et biologiques. — Brest: C.O.B. (rapp. int.).
- CHARLOU (J.-L.), MARTIN (G.), CHAUSSEPIED (M.) et MONEIX (A.), 1980. — Approche de la toxicité des organo-plombs, études de l'inactivation bactérienne par mesures d'A.T.P. — *Prog. Wat. Tech.*, **12** (4) : 501-512.
- CONNOR (P.M.), 1972. — Acute toxicity of heavy metals to some marine larvae. — *Mar. Pollut. Bull.*, **3** (12) : 190-192.
- D'AGOSTINO (A.) et FINNEY (C.), 1974. — The effect of copper and cadmium on the development of *Tigriopus japonicus*. — in: Pollution and physiology of marine organisms/ VERNBERG (F.J.) et (W.B.), édit. — New York: Academic Press, 445-463.
- EISLER (R.), 1979. — Copper accumulation in coastal and marine biota. — in: Copper in the environment/ NRIAGU (I.O.), édit. — New York: John Wiley & Sons.
- ESCOUBET (P.) et VICENTE (N.), 1976. — Effets de la contamination de *Ceratoderma glaucum* Poirlet (mollusque bivalve) par un sel de mercure. — *Haliotis*, **7** : 151-155.
- FRÉNET (M.), 1979. — Phénomènes de fixation et désorption du mercure sur les argiles dans les eaux à salinité variable. Application à l'estuaire de la Loire. — *J. Rech. océanogr.*, **4** (4) : 35-38.
- FRITHSEN (J.B.), 1981. — The bioconcentration of metals by organisms in a marine microcosm. — *C.I.E.M.*, C.M. 1981/E : 38.
- GREIG (A.A.), NELSON (B.A.) et NELSON (D.A.), 1975. — Trace metals content in the American oyster. — *Mar. Pollut. Bull.*, **6** : 72-73.
- HALSTEAD (B.W.), 1970. — Toxicity of marine organisms caused by pollutants. — in: Marine Pollution and sea life/ RUIVO (M.), édit. — London: Fishing News (Books) Ltd, 1972. — 584-594.

- HAZEL (G.R.) et MEITH (S.J.), 1970. — Bioassay of king salmon eggs and sac fry in copper solutions. — *Calif. Fish Game*, 56 : 121-124.
- HIS (E.) et ROBERT (R.), 1980. — Action d'un sel organo-métallique, l'acétate de tributyle-étain, sur les œufs et les larves D de *Crassostrea gigas* Thunberg. — *C.I.E.M.*, C.M. 1980/F : 27.
- 1981. — Effects of copper chloride on the eggs and D larvae of *Crassostrea gigas* (Thunberg). — *C.I.E.M.*, C.M. 1981/F : 43.
- HRS BRENKO (M.), CLAUS (C.) et BUBIC (S.), 1977. — Synergistic effects of lead, salinity and temperature on embryonic development of the mussel *Mytilus galloprovincialis*. — *Mar. Biol.*, 44 : 109-115.
- JONES (M.B.), 1975. — Synergistic effects of salinity, temperature and heavy metals on mortality and osmoregulation in marine and estuarine Isopods (Crustacea). — *Mar. Biol.*, 30 : 13-20.
- KUIPER (I.), 1977. — An experimental approach in studying the influence of mercury on a North sea coastal plankton community. — *Helgoländer wiss. Meeresunters.*, 30 : 652-665.
- LEWIS (A.G.) et CAVE (W.R.), 1979. — The biological importance of copper in the sea: a literature review. — I.N.C.R.A. project n° 223, final report.
- LORZ (H.W.) et MCPHERSON (B.P.), 1976. — Effects of copper or zinc in fresh water: on the adaptation to sea water and ATPase activity, and the effects of copper on migratory disposition of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). — *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 33 (9) : 2023-2030.
- MCINNES (J.R.), 1981. — Response of embryos of the American oyster, *Crassostrea virginica*, to heavy metal mixtures. — *Mar. environ. Res.*, 4 : 217-227.
- MCINNES (J.R.) et CALABRESE (A.), 1978. — Response of embryos of the American oyster, *Crassostrea virginica*, to heavy metals at different temperature. — in: Physiology and behaviour of marine organisms/ McLUSKY (D.S.) et BERRIT (A.J.). — Oxford et New York: Pergamon Press.
- 1979. — Combined effects of salinity, temperature and copper on embryos and early larvae of American oyster, *Crassostrea virginica*. — *Arch. environm. Contam. Toxicol.*, 8 : 553-562.
- McKIM (J.M.) et BENOIT (A.), 1971. — Effects of long-term exposures to copper on survival, growth and reproduction of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). — *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 28 (5) : 655-662.
- MARTIN (J.-M.), HEYBECK (M.), SAVADORI (F.) et THOMAS (A.), 1976. — Pollution chimique des estuaires: état actuel des connaissances. — *Rapp. techn., C.N.E.X.O.*, 22 : 286 p.
- MIGNIOT (C.), 1971. — L'évolution de la Gironde au cours des temps. — *Bull. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine*, 11 (2) : 221-279.
- NELSON (D.A.), CALABRESE (A.) et MCINNES (J.R.), 1977. — Mercury stress on juvenile bay scallops, *Argopecten irradians*, under various salinity-temperature regimes. — *Mar. Biol.*, 43 : 293-297.
- NELSON (D.A.), CALABRESE (A.), NELSON (B.A.), MCINNES (J.R.) et WENZLOFF (D.R.), 1976. — Biological effects of heavy metals on juvenile bay scallops *Argopecten irradians*, in short term exposures. — *Bull. environm. Contam. Toxicol.*, 16 (3) : 275-282.
- OKUBO (K.) et OKUBO (T.), 1962. — Study on the bio-assay method for the evaluation of water pollution. II - Use of the fertilized eggs of sea urchins and bivalves. — *Bull. reg. Fish. Res. Lab.*, 32 : 131-140.
- PRINGLE (B.H.), HISSONG (D.E.), KATZ (E.L.) et MULAWKA (S.T.), 1968. — Trace metal accumulation by estuarine molluscs. — *J. sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Engers.*, 93, SA3 : 455-475.
- PYEFINCH (K.A.) et MOTT (J.C.), 1948. — The sensibility of barnacles and their larvae to copper and mercury. — *J. Exp. Biol.*, 25 : 296-298.
- REISH (D.J.), MARTIN (J.M.), PILTZ (F.M.) et WORD (J.Q.), 1976. — The effect of heavy metals on laboratory populations of two polychaetes with comparisons to the water quality conditions and standards in Southern California marine waters. — *Water Res.*, 10 : 299-302.
- ROBERT (R.) et HIS (E.), 1981. — Action de l'acétate de tributyle-étain sur les œufs et les larves D de deux mollusques d'intérêt commercial *Crassostrea gigas* (Thunberg) et *Mytilus galloprovincialis* (Lmk). — *C.I.E.M.*, C.M. 1981/F : 42.
- SHEALY (M.H.) et SANDIFER (P.A.), 1975. — Effects of mercury on survival and development of the larval brass shrimp *Palaemonetes vulgaris*. — *Mar. Biol.*, 33 : 7-16.
- SPRAGUE (J.B.), 1964. — Lethal concentrations of copper and zinc for young atlantic salmon. — *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 21 (1) : 17-26.
- SPRAGUE (J.B.) et RAMSAY (B.A.), 1965. — Lethal levels of mixed copper-zinc solutions for juvenile salmon. — *J. Fish. Res. Bd. Canada*, 22 (2) : 425-432.
- THURBERG (F.P.), CABLE (W.D.), DAWSON (M.A.), MCINNES (J.R.) et WENZLOFF (D.R.), 1975. — Respiratory response of larval, juvenil, and adult surf clam, *Spisula solidissima*, to silver. — in: Respiration of marine organisms/ CECH (J.J.) et al., édit. — South Portland: The Research Institute of the Guld of Maine.
- VERNBERG (W.B.), DE COURSEY (P.J.) et PADGETT (W.J.), 1973. — Synergistic effects of environmental variables on larvae of *Uca pugnator*. — *Mar. Biol.*, 22 : 307-312.
- WALNE (P.R.), 1970. — Present problems in the culture of the larvae of *Ostrea edulis*. — *Helgoländer wiss. Meeresunters.*, 20 : 514-524.
- WATLING (H.R.), 1978. — Effects of cadmium on larvae and spat of the oyster *Crassostrea gigas* Thunberg. — *Trans. roy. Soc. S. Afr.*, 43 (2) : 125-134.