

L'ARSENIC EN MILIEU MARIN : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Pierre MICHEL

IFREMER, B.P. 1049, 44037 Nantes, France.

Abstract

ARSENIC IN THE MARINE ENVIRONMENT : AN OVERVIEW.

Arsenic is an important element in marine environment due to its level 1 000 times higher than that of mercury and its behaviour close to that of phosphorus. This overview recalls few chemical and biochemical basis and presents the current state of knowledge about its sources, concentration levels in estuarine and oceanic waters, sediments and biota. Toxicity for species, ecosystems and consumers, and analytical methods for its control are approached.

Résumé

L'arsenic est un élément important dans le milieu marin par son niveau de présence 1 000 fois plus élevé que celui du mercure et son comportement qui s'apparente à celui du phosphore. Cette synthèse rappelle quelques notions chimiques et biochimiques et fait le point des connaissances concernant les sources et les niveaux de présence dans les eaux estuariennes et océaniques, dans les sédiments marins et les espèces vivantes. Les problèmes de toxicité pour l'écosystème et pour les consommateurs sont abordés ainsi que les méthodes analytiques permettant son contrôle.

Introduction.

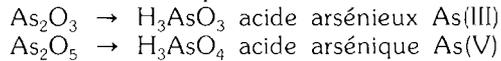
Les composés sulfurés de l'arsenic furent utilisés par les Egyptiens il y a 3 500 ans comme pigments colorés dans les peintures. Plus tard, l'arsenic lui-même a fait rêver les alchimistes qui pensaient que l'alliage blanc de ce métal avec le cuivre pouvait être l'argent... et de l'argent à l'or il ne restait qu'un pas... Depuis, la chimie de l'arsenic a fait assez de progrès pour que le nombre de ses composés minéraux ou organiques se soit considérablement accru, et que son usage à des fins industrielles, agricoles ou médicales ait pris de l'importance. Pour faire le bilan des sources anthropiques de cet élément, il faut ajouter les rejets liés à la combustion du bois, du pétrole et du charbon ainsi que le grillage de divers minerais. Le niveau naturel de cet élément dans l'écorce terrestre, les eaux superficielles ou les océans en fait un composant très minoritaire. Pourtant sa concentration dans les eaux océaniques est 1 000 fois supérieure à celle du mercure. Le comportement biogéochimique de l'arsenic est assez voisin de celui du phosphore dont il prend parfois la place surtout en cas de carence de ce dernier élément ou quand il est présent de façon excessive.

Ces diverses constatations (présence naturelle, apports anthropiques importants et comportement) font de l'arsenic un élément qui mérite l'attention des océanographes et des hygiénistes. Nous présenterons dans ce document, de manière succincte, quelques éléments pour faire le point des connaissances actuelles en particulier sur les sources, les niveaux de présence, sa toxicité et les méthodes analytiques permettant son contrôle.

Propriétés chimiques et biochimiques.

L'arsenic est un élément situé dans la cinquième colonne de la classification périodique à la suite de l'azote et du phosphore. Comme ces éléments, il possède trois degrés d'oxydation fondamentaux : -3, +3, +5. Sa masse atomique est de 74,9216. Le seul isotope stable est ^{75}As .

Par grillage des sulfures, on obtient les anhydrides As_2O_3 ou As_2O_5 qui par dissolution dans l'eau conduisent aux acides correspondants :



Il est très facile de passer de l'acide arsénieux à l'acide arsénique. Le degré d'oxydation V étant la forme thermodynamiquement la plus stable (SEYLER, 1985). Dans les conditions de pH, Eh et de force ionique en milieu océanique ou estuarien, les équilibres thermodynamiques devraient conduire aux espèces H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et AsO_4^{3-} . Pourtant, on y trouve aussi H_3AsO_3 en proportion notable.

En présence de réducteur puissant, les composés de l'arsenic peuvent être transformés en hydrogène arsénié ou arsine (AsH_3). Ce composé très volatil se décompose à 250 °C. Ces propriétés sont utilisées pour l'analyse de l'arsenic par génération d'hydrures. L'arsine est également le premier élément d'une très importante famille de composés organométalliques (RAsH_2 , R_2AsH et R_3As = arsines primaires, secondaires ou tertiaires).

Par réductions et méthylations successives de l'acide arsénique $\text{AsO}(\text{OH})_3$, on peut obtenir l'acide monométhylarsinique $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ (MMAA), puis l'acide diméthylarsinique $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ (DMAA) et enfin la triméthylarsine $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Les espèces phytoplanctoniques peuvent transformer As(V) en MMAA ou DMAA et libérer ces composés dans l'eau (ANDREAE, 1978), ce qui explique leur présence à l'état dissous, en particulier dans la zone euphotique. Il s'agirait là d'un mécanisme de détoxification car As(V) présente une certaine toxicité pour le phytoplancton. MCBRIDE et WOLFE (1971) ont montré que les bactéries méthanogènes peuvent synthétiser la diméthylarsine. Mais dans les sédiments marins anoxiques, l'absence d'espèces méthylées (ANDREAE, 1979) laisse penser que la biométhylation par les bactéries sulfatoréductrices n'est pas effective. Ceci est confirmé pour la mer Baltique par ANDREAE et FROELICH (1984) et FROELICH *et al.* (1985) qui notent de très faibles teneurs en MMAA et DMAA dans les eaux profondes anoxiques. L'explication de ces phénomènes n'est pas encore très claire, mais la différence de comportement par rapport au mercure mérite d'être soulignée.

L'existence d'arsénobétaïne $(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ dans les organismes marins des niveaux trophiques supérieurs a été démontrée par EDMONDS *et al.* (1977). Cette molécule a été isolée à partir de *Panulirus longipes cygnus* et sa structure identifiée. Sa présence a été confirmée dans la plupart des animaux marins. Des arsénoribosides ont été identifiés dans l'algue brune *Eklonia radiata* (EDMONDS et FRANCESCONI, 1981a). PHILLIPS et DEPLEDGE (1985) ont présenté une hypothèse concernant les processus biochimiques conduisant à ces composés, qui impliqueraient l'arsénoéthanolamine et l'arsénocholine comme produits de transition essentiels, et la spécificité des équipements enzymatiques pour expliquer la prédominance des arsénosucres chez les macroalgues et de l'arsénobétaïne chez les animaux supérieurs.

Les sources d'arsenic en milieu marin.

Sources naturelles.

L'arsenic est un constituant de l'écorce terrestre (1,8 $\mu\text{g/g}$). Sa répartition y est assez variée. Il est souvent associé au fer dans ses minerais (pyrites, magnétites, ilménite). Il forme un composé mixte le mispickel (FeAsS). Il est présent aussi sous forme de sulfures (réalgar As_4S_4 et orpiment As_4S_6) résultants de processus magmatiques. Les roches sédimentaires sont beaucoup plus riches en arsenic. La concentration moyenne est de 13 $\mu\text{g/g}$ dans les marnes et les schistes (SEYLER, 1985).

Par érosion et lessivage l'arsenic se retrouve dans les eaux de surface sous forme dissoute ou particulaire. Certaines eaux issues de régions volcaniques peuvent présenter des teneurs allant jusqu'à 300 $\mu\text{g/l}$ (tabl. 2). Plus généralement, les teneurs en arsenic dissous dans les eaux superficielles varient de 0,1 à 10 $\mu\text{g/l}$. L'arsenic à l'état particulaire est estimé à environ 5 $\mu\text{g/g}$ dans les 10 plus grands fleuves mondiaux (MARTIN et MEYBECK, 1979). Dans ces eaux superficielles, le rapport As(III)/As(V) est voisin de 0,2. Les formes organiques MMAA et DMAA sont également présentes à l'état de traces. Les émissions d'arsenic d'origine volcanique vers l'atmosphère représenteraient 7 000 t/an, dont une large part revient vers l'océan

(WALSH *et al.*, 1979). Mais les apports directs à l'océan, du fait de l'activité hydrothermale sous-marine ou dus à l'altération du plancher basaltique, sont presque aussi importants et ont été estimés à 4 000 t/an (SEYLER, 1985).

Sources anthropiques.

La chimie de l'arsenic est très variée, et l'usage des produits fabriqués est très diversifié. En médecine, ces composés ont toujours eu de nombreuses applications aussi bien en chirurgie dentaire que pour traiter la maladie du sommeil, le paludisme ou la syphilis. Malgré l'apparition des antibiotiques, ils conservent toujours un rôle important. Plus récemment on leur a trouvé des propriétés carcinostatiques intéressantes (DANIEL et ZINGARO, 1978). L'usage vétérinaire est lui-même important en particulier comme antiparasitaire chez les chiens. Quatre composés sont autorisés par la F.D.A. aux Etats-Unis comme additifs dans l'alimentation des animaux dont ils améliorent le taux de croissance ou la résistance aux maladies.

Tous ces usages médicaux ou paramédicaux n'ont qu'une faible incidence sur la production annuelle. Par contre, les sels de l'acide monométhylarsonique sont largement utilisés comme herbicides ainsi que l'acide diméthylarsinique comme défoliant du coton. L'arsénite de sodium sert à combattre les merles qui mangent le raisin de table. Les arséniate de calcium et de plomb ont eux-mêmes des usages importants et variés.

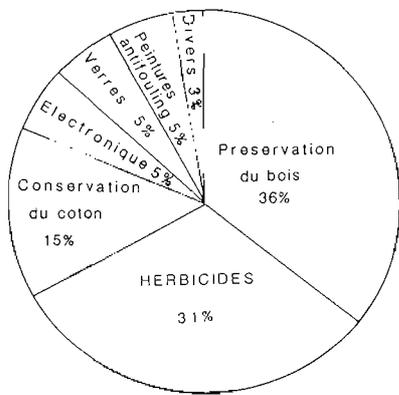


FIG. 1 — Usage commercial de l'arsenic (FITZGERALD, 1983 ; SEYLER, 1985).
Commercial use of arsenic.

La production mondiale d'arsenic en 1980 était estimée à 30 000 t/an selon FITZGERALD (1983) (fig. 1). Certes, on ne peut prétendre que la totalité de l'arsenic produit se retrouve finalement en milieu marin, mais il y apporte une contribution non négligeable. Il convient aussi d'attirer l'attention sur l'usage direct en milieu marin de certains composés arsénicaux comme antifouling, qui atteindrait 32 t/an. Pourtant les rejets anthropiques d'arsenic les plus importants ont une origine indirecte (tabl. 1). L'utilisation de combustibles fossiles (charbon, pétrole), la combustion des bois, l'incinération des déchets provoquent un flux atmosphérique important de 2 000 t/an. Mais surtout la métallurgie du fer et de l'acier, du cuivre, du plomb et du zinc est la cause d'une émission atmosphérique évaluée à 20 000 t/an (WALSH *et al.* 1979).

Sources	Flux annuel (tonnes)
Lithosphère	
Erosion	240
Vaporisation	0,7
Volcanisme	7 000
Biosphère	
Feux de forêts	160
Evapotranspiration	260
Hydrosphère	
Entraînement vésiculaire	28
Echanges gazeux	110
Total sources naturelles	7 800
Combustibles fossiles	
Charbon	550
Gazole	0,07
Pétrole	4,1
Combustion du bois	600
Déforestation	560
Incinération des déchets	430
Métallurgie	
Fer et acier	4 200
Cuivre	13 000
Plomb et zinc	2 200
Exploitation minière	26
Industries chimiques	200
Agriculture	1 900
Traitement du coton	46
Total Sources anthropiques :	24 300

TABL. 1. — Evaluation des sources atmosphériques d'arsenic (selon WALSH, 1979).
Atmospheric inputs of arsenic (from WALSH, 1979).

phérique évaluée à 20 000 t/an (WALSH *et al.* 1979).

Niveaux de présence en milieu marin.

Concentration dans l'eau de mer.

La teneur en arsenic total dissous dans les eaux océaniques semble peu variable en particulier en dessous de la zone euphotique. Elle se situe le plus souvent entre 1 et 2 $\mu\text{g/l}$ (tabl. 2). Les résultats publiés sont cependant trop peu nombreux pour qu'on puisse tenter une généralisation. Dans les estuaires, les teneurs sont plus variables à cause des apports naturels par les rivières mais surtout du fait des rejets anthropiques locaux. Ainsi, pour l'estuaire du Tage, les concentrations peuvent atteindre 58 $\mu\text{g/l}$ en relation avec les activités de complexes chimiques et sidérurgiques. En estuaire de Loire, les influences des rejets urbains, des centrales thermiques ou de la pétrochimie ont été mises en évidence (SEYLER, 1985). La remise en solution de l'arsenic particulaire avec l'accroissement de la force ionique en milieu estuarien doit aussi être considérée.

Localisation	As(III)	As(V)	MMAA	DMAA	As total	Référence
<i>Eaux fluviales</i>						
Floride	< 0,02-2,74	0,16-0,96	< 0,06-0,22	0,02-0,60	10-300	BRAMAN et FOREBACK, 1973
Tamar-clyde						ASTON <i>et al.</i> , 1975
Sacramento	0,04	1,08	0,062	< 0,004		ANDREAE 1978
Colorado	0,085	2,25	0,13	0,31		» »
Rivière rouge	1,15	2,10	0,2	1,75		SHAIKH et TALLMAN, 1978
Rhin					0,8-1,41	ANDREAE et FROELICH, 1984
Elbe					6,41	» » »
Rhône					6,0	» » »
Guadalquivir					9,52	» » »
Loire	0,10-1,22				1,54-4,90	SEYLER, 1985
Rhône	0,16				1,51	» »
Dordogne	0,10				0,66	» »
Garonne	0,13				1,36	» »
<i>Eaux estuariennes</i>						
Loire	0,10-1,37				0,85-4,85	» »
Rhône	0,12-0,35				1,24-2,17	» »
Gironde	0,06-0,19				1,50-3,60	» »
Tage	0,4 -8,8				3,60-58,0	» »
Charlotte harbor		1,07-1,41	0,02-0,04	0,02-0,10	1,14-1,50	FROELICH <i>et al.</i> , 1985
<i>Eaux océaniques</i>						
Océan pacifique	0,12-1,1	1,0 -2,35				SUGAWARA <i>et al.</i> , 1962
Océan indien	0,06-0,35	1,1 -1,85				
Océan atlantique	0,06-0,12	0,35-1,45	< 0,02-0,07	0,20-1,0		BRAMAN et FOREBACK, 1973
Océan atlantique	0,02-0,15	0,62-1,79	ND	0,02-0,29		WASLENCHUK et WINDOM, 1978
Océan pacifique					1,3 -2,1	BURTON <i>et al.</i> , 1983
Mer baltique	0,006-0,92	0,03-1,01	0,003-0,034	0,004-0,52	0,54-1,34	ANDREAE et FROELICH, 1984

TABLE. 2. — Concentration en arsenic dans les eaux superficielles ou océaniques ($\mu\text{g/l}$) (ND : non détecté).
Arsenic concentration in superficial or oceanic waters ($\mu\text{g/l}$).

L'arsenic est facilement assimilé par le phytoplancton. Cette forte réactivité peut conduire à des durées de transit estuarien trois fois supérieures à la durée nécessaire au renouvellement des eaux (SEYLER, 1985). Cependant le recyclage rapide de cet élément et la forte solubilité des principales formes chimiques concernées font qu'il reste pratiquement conservatif tout au long de l'estuaire avec seulement une très faible déplétion dans la zone de productivité primaire maximum (FROELICH *et al.*, 1985).

La distribution verticale de l'arsenic total en milieu océanique est relativement constante sur toute la colonne d'eau. Une teneur légèrement plus faible dans les eaux superficielles est cependant attribuée à l'entraînement vers les couches profondes de déchets planctoniques. On note aussi parfois un excès près des sédiments, lié au recyclage qui s'effectue à ce niveau. As(III) présente une distribution plus variable,

avec un premier maximum dans la couche euphotique et un second au niveau des sédiments anoxiques ou même comme en mer Baltique, dans les eaux profondes anoxiques. As(V) présente un profil complémentaire de As(III) puisque ces deux espèces minérales constituent 90 à 95 % de l'arsenic total. Les espèces organiques sont essentiellement présentes dans la couche euphotique. Elles n'existent qu'à l'état de traces en dessous de 50 m (FROELICH *et al.*, 1985).

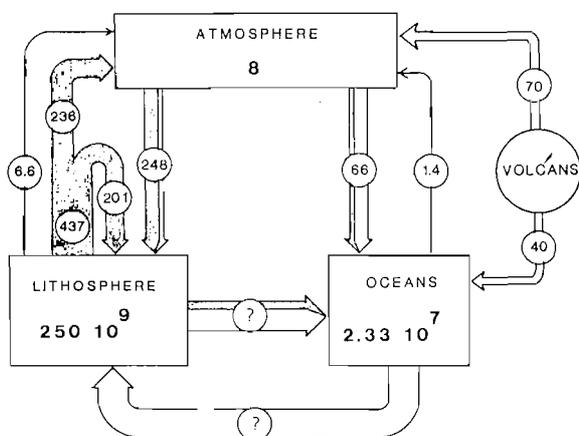


FIG. 2. — Cycle géochimique simplifié de l'arsenic (d'après SEYLER ; IIR, 1985) ; en grisé les flux anthropiques (Unités = 100 tonnes).

Simplified geochemical cycle of arsenic (from SEYLER, 1985) ; anthropic fluxes are greyish (Units = 100 tons).

de l'arsenic, et plus particulièrement les dérivés méthylés, n'existent pas dans les sédiments océaniques (ANDREAE, 1979).

Concentration dans les organismes marins.

Les organismes marins contiennent des teneurs qui se situent entre 1 et 3 000 $\mu\text{g/g}$ d'arsenic par rapport au poids sec (tabl. 2). Ces concentrations sont donc relativement importantes comparativement à d'autres éléments ou aux polluants organiques. Les données restent cependant assez peu nombreuses et il n'est pas toujours facile d'en tirer des indications définitives. Compte tenu des résultats d'intercalibration, on peut aussi s'interroger sur la validité de certaines valeurs extrêmes publiées pour chaque espèce.

Pour les algues macroscopiques, les teneurs semblent varier entre 5 et 150 $\mu\text{g/g}$. Des valeurs de 40 à 100 $\mu\text{g/g}$ sont assez courantes en particulier chez les algues brunes. L'accumulation sous forme d'arséno-sucres peut expliquer ces teneurs élevées. Chez les mollusques (moules, huîtres, clams, littorines), les teneurs habituelles sont entre 10 et 40 $\mu\text{g/g}$. Cette variation n'est pas considérable compte tenu des variations géographiques et des divers modes d'alimentation. Pour les crustacés on note des teneurs dans le muscle blanc allant de 10 à 150 $\mu\text{g/g}$, plus élevées que chez les mollusques et les poissons pélagiques. La variabilité est très importante pour une même espèce et atteint un facteur 10 pour *Cancer pagurus*. La plus grande variabilité de leur alimentation est probablement la raison de ce phénomène.

Dans le cas des poissons, il est possible de distinguer deux groupes. D'abord, les poissons plats qui ont des teneurs élevées pouvant atteindre 360 $\mu\text{g/g}$ pour la plie avec des teneurs moyennes d'environ 50 à 100 $\mu\text{g/g}$ et une variabilité importante. Ensuite, les poissons pélagiques planctonophages (harengs, maquereaux) et des poissons ronds (morues) dont les teneurs moyennes sont 10 à 20 fois plus réduites. Cette variabilité chez les poissons a été attribuée à une différence d'alimentation. Il est intéressant de constater, à ce sujet, que les polychètes qui constituent une part importante de la nourriture des poissons plats présentent une variabilité de contamination encore plus grande. En effet, les teneurs moyennes varient de 5,1 $\mu\text{g/g}$ pour *Perinereis sp.* jusqu'à 2 045 pour *Tharyx marioni*. Sur un même site, *Perinereis cultrifera* est 70 fois moins contaminé que *T. marioni*.

Concentration dans les sédiments.

La teneur normale en arsenic total dans les sédiments marins est de 5 à 20 $\mu\text{g/g}$ (tabl. 3). Des teneurs beaucoup plus élevées ont pu être mesurées dans des zones soumises à des apports anthropiques. Des valeurs supérieures à 100 $\mu\text{g/g}$ sont rapportées par GROOT et ALLERSMA (1976) pour l'estuaire du Rhin et par SEYLER (1985) pour le Tage. Mais c'est probablement à Restronguet Creek, sur les côtes anglaises, que l'on relève les plus fortes concentrations (1 000 à 4 000 $\mu\text{g/g}$), dans un site contaminé depuis longtemps par des industries sidérurgiques (LANGSTON, 1984).

Le rapport des concentrations As(III)/As(V) dans les eaux interstitielles est très dépendant du potentiel d'oxydoréduction des sédiments. As(V) est largement prédominant dans les sédiments océaniques oxygénés (ANDREAE, 1979 ; PETERSON et CARPENTER, 1986). Par contre, dans les sédiments anoxiques, As(III)/As(V) est compris entre 1 et 4 selon PETERSON et CARPENTER (1986). Rappelons que les composés organiques

Bioaccumulation, bioconcentration.

Compte tenu des nombreuses formes chimiques minérales ou organiques sous lesquelles l'arsenic est présent dans les organismes marins, il est impropre de parler de bioaccumulation ou de bioconcentration. Dans l'eau de mer, il est présent à plus de 90 % sous forme minérale. Dans les organismes, il se trouve à 90-95 % sous forme organique beaucoup moins toxique (SHINAGAWA *et al.*, 1983). Sa participation au métabolisme rend très difficile toute comparaison avec d'autres contaminants tels que Hg, Cd ou PCB dont la période de demi-vie dans les organismes est beaucoup plus importante. PENTREATH (1977) a démontré que chez la plie contaminée par une nourriture riche en arsenic, après seulement 10 jours d'épuration, le résidu était réduit à moins de 5 %. Il faudra donc s'attendre à des variations saisonnières importantes en fonction des rythmes biologiques ou des variations du régime alimentaire.

PAYS. Région	Fraction granulométrique	As total (µg/g)		Références
		min.-max.	moyenne	
PAYS-BAS				
Estuaire du Rhin				
— supérieur	< 16 µm		220	GROOT et ALLERSMA (1976)
— moyen	< 16 µm		160	»
— inférieur	< 16 µm		120	»
ANGLETERRE				
Restronguet creek	< 100 µm	1 028-3 732	2 037	LANGSTON (1984)
Tamar river	< 100 µm	42-119	93	»
Terridge	< 100 µm	11-25	16	»
		14-112	43	BRYAN <i>et al.</i> (1983)
PORTUGAL				
Tage		10-420	129	SEYLER (1985)
ETATS-UNIS				
Lake Washington		10-98	55	PETERSON et CARPENTER (1986)
Puget Sound		5,2-46	17	»
Washington coast		1,3-16	6,5	»

TABL. 3. — Teneurs en arsenic total dans les sédiments marins.
Total arsenic in marine sediments.

Puisque l'arsenic s'apparente assez fortement au phosphore, la comparaison de ces deux éléments peut être intéressante. On constate alors que le rapport de ces deux éléments décroît de façon constante de 10^{-1} à 10^{-4} quand on passe de l'eau de mer aux algues, aux crustacés et enfin aux poissons. En réalité, le métabolisme propre à chaque espèce semble avoir plus d'importance que l'échelon trophique auquel il se trouve. Pour les algues, *Hisikia fusiformis* contient sept fois plus d'arsenic que *Undaria pinnatifida* (SHINAGAWA *et al.*, 1983). Chez les polychètes, *T. marioni* est 70 fois plus contaminé que *Perinereis cultrifera*, dans un même lieu. *Littorina littorea* est moins contaminée que *Fucus vesiculosus* dont elle se nourrit.

Toxicité de l'arsenic.

La toxicité de l'arsenic pour les organismes marins est très dépendante de la forme chimique sous laquelle il se présente. La grande affinité de l'arsenic trivalent pour les groupes sulfhydryles explique l'interaction avec de nombreux enzymes dont ils inhibent l'activité. Les composés organiques trivalents ont un pouvoir inhibiteur encore plus important. Les ions arséniate interfèrent dans les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative provoquant une chute du métabolisme. Par ailleurs la réduction *in vivo* de As(V) en As(III) peut permettre la fixation de l'arsenic dans l'organisme avec interaction sur les groupes thiols.

Pour le phytoplancton, les propriétés de l'arsenic, voisines de celles du phosphore, entraînent des interférences négatives lorsque le milieu est en état de déséquilibre, soit par excès d'arsenic, soit par carence en phosphates. SANDERS (1979) a montré qu'une dose d'arséniate seulement trois fois supérieure à la nor-

male océanique suffisait pour inhiber la productivité primaire lorsque la teneur en phosphore était inférieure à 0,3 nM/l. Cette influence semble particulièrement sensible pour certaines diatomées et pourrait occasionner des modifications dans la répartition des espèces. Le phytoplancton se détoxifie en excréant DMAA et MMAA ; mais il faut se souvenir que DMAA est lui-même utilisé comme défoliant dans la culture du coton et possède donc des propriétés toxiques.

Localisation	Espèces	Nb	Moyenne	Min.-Max.	F	Référence
Etats-Unis	<i>Ostrea</i> sp.	14	5,3	2,2-37,8	5	HILTNER et WICHMANN, 1919
Angleterre	<i>Macoma</i> sp.	16	20,3	< 2,5-48	4	LEBLANC et JACKSON, 1974
»	<i>Cancer magister</i>	54	28,6	8,8-151	4	» » »
»	<i>Sebastes</i> sp.	45	16,4	< 1,2-41,6	4	» » »
»	<i>Hexanchus griseus</i>	15	< 1,5	< 0,6-22,4	4	» » »
Groënland	<i>Fucus vesiculosus</i>	3	35,5	35,2-35,8	—	BOHN, 1975
»	<i>Pandalus borealis</i>	3	70	62,9-80,2	—	» »
»	<i>Mytilus edulis</i>	3	15	14,1-16,7	—	» »
»	<i>Gadus ogac</i>	4	62,5	23,9-152	—	» »
»	<i>Rheinhardtius hippoglossoides</i>	9	69,8	14,7-307	—	» »
»	<i>Hippoglossoides platessoides</i>	4	188	17,0-290	—	» »
Terre-Neuve	Copepodes	4	5,6	3,6-6,8	4	KENNEDY, 1976
»	<i>Gadus morhua</i>	3	3,2	1,6-6,0	4	» »
»	<i>Rheinhardtius hippoglossoides</i>	6	3,2	1,0-6,0	4	» »
»	<i>Hippoglossoides platessoides</i>	15	17,6	5,6-46,4	4	» »
Angleterre	<i>Perinereis cultrifera</i>	1	32	—	—	GIBBS <i>et al.</i> , 1983
»	<i>Nephtys hombergi</i>	1	188	—	—	» »
»	<i>Tharyx marioni</i>	6	2 045	1 228-2 739	—	» »
»	<i>Fucus vesiculosus</i>	4	43	14-112	—	BRYAN <i>et al.</i> , 1983
»	<i>Littorina littorea</i>	4	28	11-62	—	» »
Ecosse	<i>Homarus gammarus</i>	10	25,6	15,6-68	4	FALCONER <i>et al.</i> , 1983
»	<i>Cancer pagurus</i>	10	89,2	32-152,8	4	» »
»	<i>Pecten maximus</i>	20	6,0	4,0-10,5	5	» »
»	<i>Scomber scombrus</i>	40	3,2	0,8-6,8	4	» »
»	<i>Clupea harengus</i>	30	4,8	1,6-9,6	4	» »
»	<i>Gadus morhua</i>	50	5,2	1,6-11,2	4	» »
»	<i>Pleuronectes platessa</i>	70	55,2	4,0-359,6	4	» »
»	<i>Microstomus kitt</i>	20	53,6	27,2-78	4	» »
Australie	<i>Sargassum bracteolosum</i>	5	79	64-123	—	MAHIR, 1983
»	<i>Eklonia radiata</i>	6	90	50-145	—	» »
»	<i>Cystophora moniliformis</i>	6	114	98-121	—	» »
»	<i>Mytilus edulis</i>	10	25,9	23,3-30	—	» »
»	Céphalopode	—	6,4	3,9-8,8	—	» »
Japon	<i>Undaria pinnatifida</i>	1	8,3	—	—	SHINAGAWA <i>et al.</i> , 1983
»	<i>Laminaria japonicus</i>	1	25,4	—	—	» »
»	<i>Hisikia fusiformis</i>	1	61,3	—	—	» »
»	<i>Penaeus orientalis</i>	1	41,3	—	—	» »
»	<i>Perinereis</i> sp.	1	5,1	—	—	» »
Japon	<i>Tapes japonica</i>	10	34	20-52	5	SHIOMI <i>et al.</i> , 1984
»	<i>Mytilus edulis</i>	10	12	8,5-15,5	5	» »
»	<i>Crassostrea gigas</i>	5	21	19-23	5	» »

TABL. 4. — Concentration en arsenic dans les organismes marins ($\mu\text{g/g sec}$) : les données originales ont été transformées ($C \text{ sec} = C \text{ humide} \times F$) ; les moyennes ont été recalculées à partir de données multiples.

Total arsenic in marine biota ($\mu\text{g/g dry weight}$) : original values have been modified from wet weight by $\times F$; new means and ranges have been calculated from multi data for each species and each reference.

Chez les organismes supérieurs, l'interférence de l'arsenic dans les mécanismes enzymatiques peut intervenir, mais reste difficile à quantifier. Des effets négatifs au niveau de 300 $\mu\text{g/l}$ ont été notés chez les juvéniles de saumon (NICHOLS *et al.*, 1984). Une altération de la spermatogénèse chez la perche *Colisa fasciatus* est observée par SHUKLA et PANDEY (1984). Les modifications physiologiques et l'importance de tissus nécrotiques chez le poisson *Lepomis cyanellus* dans un lac contaminé, ont été corrélées avec la teneur en arsenic des individus (SORENSEN *et al.*, 1985). Sur la crevette *Palaemonetes argentinus*, des mortalités sont consta-

tées au-dessus de 100 $\mu\text{g/l}$ (RODRIGUES CAPITULO, 1984). Chez une algue rouge, l'inhibition de la maturation sexuelle est effective avec 95 $\mu\text{g/l}$ d'As(III) (THURSBY et STEELE, 1984) les ions arsénates étant alors moins nocifs.

L'arsenic stocké dans les algues, sous forme de sucres, ne semble pas poser de problème particulier pour les consommateurs. Des rats nourris pendant 38 semaines avec 20 % d'algues contaminées par 21 $\mu\text{g/g}$ d'arsenic, ne présentent pas de modifications pathologiques ou hématologiques notables (WATANABE *et al.*, 1979). De même, l'arsénobetaine et l'arsénocholine présents chez les mollusques et les poissons semblent rapidement excrétés sans transformation métabolique (FREEMAN *et al.*, 1979). Enfin l'absence d'effets mutagènes de l'arsénobetaine a été constaté par JONGEN *et al.* (1985).

Les experts de l'OMS (WHO, 1981) concluent que l'ingestion de 3 mg As/j pendant plusieurs semaines peut provoquer des symptômes d'intoxication chez des consommateurs adultes et 1 mg As/j durant plusieurs années pourrait provoquer des cancers de la peau. Le groupe d'experts sur les aspects scientifiques des pollutions marines (GESAMP, 1987) prend note que les composés organiques de l'arsenic qui constituent plus de 90 % de l'arsenic total dans les aliments d'origine marine sont beaucoup moins toxiques. Cependant, si l'on tient compte des niveaux de contamination souvent supérieurs à 100 mg As/kg sec et de la part importante prise par les aliments d'origine marine dans la nourriture de certaines populations, le risque de contamination par l'arsenic ne peut être totalement exclu.

Méthodes analytiques.

Mesures dans l'eau de mer.

Le dosage de l'arsenic dans l'eau de mer a longtemps été réalisé par colorimétrie, en utilisant la formation d'un complexe avec le molybdène comme pour les phosphates. Cette mesure pouvait se faire avec concentration préalable (HAYWOOD et RILEY, 1976) ou directement (KOROLEFF, 1975). Ces techniques ne sont plus guère utilisées. Le dosage par génération d'hydrures et spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique est maintenant préféré car il permet une meilleure sensibilité et la réduction des interférences (BRAMAN *et al.*, 1972). La génération d'arsine AsH_3 est obtenue à partir de As(III) ou As(V), mais le contrôle du pH de réduction permet de doser soit As(III) seul (pH = 5) ou As(III) + As(V) (pH = 1). Le réducteur le plus utilisé est le borohydrure de sodium en solution. La limite de détection peut atteindre 0,04 $\mu\text{g/l}$ pour As(III) et 0,1 $\mu\text{g/l}$ pour As total.

La présence de formes organiques de l'arsenic (MMAA, DMAA, ...) dans l'eau de mer peut nécessiter une minéralisation préalable par rayonnement UV ou par addition de persulfate pour permettre le dosage de l'arsenic total.

L'analyse individuelle des diverses formes chimiques As(III), As(V), MMAA et DMAA est également possible par génération d'hydrures, piégeage et chromatographie gazeuse des arsines formées (ANDREAE, 1977). La sensibilité est voisine de 1 ng/l pour chacune des espèces dosées. Il reste cependant nécessaire de procéder en 2 étapes et à des pH différents pour différencier As(III) et As(V).

Mesures dans les organismes marins.

Une *minéralisation* est nécessaire pour détruire la matrice et les formes organiques de l'arsenic avant analyse d'organismes marins. Cette opération est le plus souvent réalisée par l'une des trois méthodes suivantes :

- calcination à 500 °C en présence de nitrate de magnésium (FREEMAN *et al.*, 1976) ;
- digestion par un mélange sulfonitrique en présence de pentoxyde de vanadium (UTHE *et al.*, 1974) ;
- digestion par l'acide perchlorique à 310 °C (WELZ et MELSER, 1985).

Ces trois méthodes ont été utilisées avec succès pour l'analyse directe de l'arsenic par absorption atomique au four graphite ou avec les systèmes à génération d'hydrures. La mesure par absorption atomique directe avec un four en graphite a été décrite (UTHE *et al.*, 1974). L'usage de nitrate de nickel ou de palladium comme modificateur de matrice permet d'éviter la perte d'arsenic par volatilisation au cours de l'étape de calcination et réduit les effets de la matrice organique. La sensibilité obtenue est de l'ordre de 0,2 $\mu\text{g/g}$.

Le couplage d'un générateur d'hydrures avec un spectromètre d'absorption atomique muni d'un four en quartz permet d'améliorer la sensibilité et de réduire les interférences. Il faudra cependant contrôler le degré d'oxydation dans le minéralisat car il a une très grande importance sur le choix du pH de réduction, sur la sensibilité obtenue et sur la précision de la mesure. Généralement, après minéralisation, l'arsenic est sous forme As(V). Mais la sensibilité est meilleure sous forme As(III) instable en solution, ce qui suppose

donc l'addition préalable d'un réducteur tel que l'iodure de potassium ou l'acide ascorbique. Il est possible aussi de coupler un générateur d'hydrures avec une torche à plasma d'argon pour la mesure de l'arsenic dans les minéralisats de poissons (GOULDEN *et al.*, 1981).

Les méthodes analytiques sont donc nombreuses et la présentation ci-dessus n'est pas exhaustive. Nous n'avons pas considéré par exemple les techniques utilisant l'activation neutronique qui parfois servent de références, mais dont l'usage est encore peu répandu. Cependant, si l'on se réfère à la dernière intercalibration du CIEM (BERMAN, 1984), seulement 50 % des laboratoires qui travaillent dans le domaine des polluants métalliques mesurent effectivement l'arsenic, et 35 % des résultats concernant les valeurs inférieures à 10 µg/g sont éliminés par les tests de validation. Des progrès importants restent donc à accomplir en ce domaine.

Remerciements. — L'auteur remercie très vivement M. Patrick SEYLER (Institut de Biogéochimie marine, France) pour son importante contribution à ce document.

BIBLIOGRAPHIE

- AGEMIAN (H.) et THOMSON (R.), 1980. — Simple semi-automated atomic-absorption spectrometric method for the determination of arsenic and selenium in fish tissue. — *Analyst*, **105** (1254) : 902-907.
- ANDREAE (M.O.), 1977. — Determination of arsenic in natural waters. — *Analytical Chemistry*, **49** : 820-823.
- ANDREAE (M.O.), 1978. — Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. — *Deep-sea Res.*, **25** (4) : 391-402.
- ANDREAE (M.O.), 1979. — Arsenic speciation in seawater and interstitial waters : the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. — *Limnol. and Oceanogr.*, **24** (3) : 440-452.
- ANDREAE (M.O.) et FROELICH (P.N.), 1984. — Arsenic, Antimony and Germanium biogeochemistry in the Baltic sea. — *Tellus*, **36** : 101-117.
- ANDREAE (M.O.) et KLUMP (D.K.), 1979. — Arsenic uptake and metabolism by marine phytoplankton. — *Environ. Sci. Technol.*, **13** : 738-741.
- ANDREAE (M.O.), BYRD (J.T.) et FROELICH (P.N.), 1983. — Arsenic, Antimony, Germanium and Tin in the Tejo estuary, Portugal : Modelling of Polluted estuary. — *Environ. Sci. Technol.*, **17** : 731-737.
- ASTON (S.R.), THORNTON (I.), WEBB (J.S.), MILFORD (B.L.) et PURVES (J.B.), 1975. — Arsenic in stream sediments and waters of south-west England. — *Sci. of the Total Environ.*, **4** : 347-358.
- BENSON (A.A.) et SUMMONS (R.E.), 1981. — Arsenic accumulation in great barrier reef invertebrates. — *Science*, **211** : 482-483.
- BERMAN (S.S.), 1984. — Ices seventh round intercalibration for trace metals in biological tissue. — ICES 7/TM/BT (Part. 1) Preliminary report.
- BOHN (A.), 1975. — Arsenic in marine organisms from West Greenland. — *Mar. Pollut. Bull.*, **6** : 87-89.
- BRAMAN (R.S.) et FOREBACK (C.C.), 1973. — Methylated forms of arsenic in the environment. — *Science*, **182** : 1247.
- BRAMAN (R.S.), JUSTEN (L.L.) et FOREBACK (C.C.), 1972. — Direct volatilization. Spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony. — *Anal. Chem.*, **44** : 2195.
- BRAMAN (R.S.), JOHNSON (D.L.), FOREBACK (C.C.), AMMONS (J.M.) et BRICKER (J.L.), 1977. — Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. — *Anal. Chem.*, **49** : 621-625.
- BRYAN (G.W.), LANGSTON (W.J.), HUMMERSTONE (L.G.), BURT (G.R.) et HO (Y.B.), 1983. — An assessment of the gastropod, *Littorina littorea*, as an indicator of heavy-metal contamination in united kingdom estuaries. — *J. mar. biol. Assoc. U.K.*, **63** (2) : 327-345.
- BURTON (J.D.), MAHER (W.A.), MEASURES (C.I.) et STATHAM (P.J.), 1980. — Aspects of the distribution and chemical form of selenium and arsenic in ocean waters and marine organisms. — *Thalassia Jugosl.*, **16** : 155-164.
- BURTON (J.D.), MAHER (W.A.) et STATHAM (P.J.), 1983. — Some recent measurement of trace metals in Atlantic Ocean waters. In : Trace metals in sea water. WONG C.S., BOYLE E., BRULAND K.W., BURTON J.D. et GOLBERG E.D. : 415-426. — Plenum publishing corporation.
- CHEAM (V.) et AGEMIAN (H.), 1980. — Preservation of inorganic arsenic species at microgram levels in water samples. — *Analyst*, **105** (1253) : 737-743.
- DANIEL (J.R.) et ZINGARO (R.A.), 1978. — Dimethyl-arsinous acid esters of 1-thio-and-selenogalactose. A new class of potential carcinostatic agents. — *Phosphorus and Sulfur*, **4** : 179-185.
- EDMONDS (J.S.) et FRANCESCO (K.A.), 1981 (a). — Arseno-sugars from brown kelp (*Ecklonia radiata*) as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem. — *Nature*, **289** : 602-604.
- EDMONDS (J.S.) et FRANCESCO (K.A.), 1981 (b). — The origin and chemical form of arsenic in the school whiting. — *Mar. Pollut. Bull.*, **12** (3) : 92-96.
- EDMONDS (J.S.) et FRANCESCO (K.A.), 1981 (c). — Isolation and identification of arsenobetaine from the american lobster *Homarus americanus*. — *Chemosphere*, **10** (9) : 1041-1044.
- EDMONDS (J.S.) et FRANCESCO (K.A.), 1983. — Arsenic-containing ribofuranosides : isolation from brown kelp *Ecklonia radiata* and nuclear magnetic resonance spectra. — *J. Chem. Soc., Lond., Perkins Trans. 1* (10) : 2375-2382.
- EDMONDS (J.S.), FRANCESCO (K.A.), CANNON (J.R.), RASTON (C.L.), SKELTON (B.W.) et WHITE (A.H.), 1977. — Isolation, crystal structure and synthesis of arsenobetaine, the arsenical constituent of the western rock lobster *Panulirus longipes cygnus george*. — *Tetrahedron lett.* **18** : 1543-1546.

- EGAAS (E.) et BRAEKKAN (O.R.), 1977. — The arsenic content in some norwegian fish products. — *Fiskeridir SKR, Ser. Ernaering*, **1** (3) : 93-98.
- FALCONER (C.R.), SHEPHERD (R.J.), PIRIE (J.M.) et TOPPING (G.), 1983. — Arsenic levels in fish and shellfish from the north sea. — *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **71** (2) : 193-203.
- FITZGERALD (L.D.), 1983. — Arsenic sources, production and applications in the 1980's. In : Arsenic, industrial, biomedical, environmental perspectives. LEDERER W.H. et FENSTERHEIM O.J. : 3-8. — Van Nostrand, Reinhold Compagny, New York.
- FLANJAK (J.), 1978. — Atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium in offal and fish by hydride generation. — *J. Assoc. off. anal. Chem.*, **61** (5) : 1299-1303.
- FREEMAN (H.C.), UTHE (J.F.) et FLEMMING (B.), 1976. — A rapid and precise method for determination of inorganic and organic arsenic with and without wet ashing using a graphite furnace. — *Atomic Absorption Newletters*, **15** (2) : 49-50.
- FREEMAN (H.C.), UTHE (J.F.), FLEMING (R.B.), ODENSE (P.H.), ACKMAN (R.G.), LANDRY (G.) et MUSIAL (C.), 1979. — Clearance of arsenic ingested by man from arsenic contaminated fish. — *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, **22** (1-2) : 224-229.
- FROELICH (P.N.), KAUL (L.W.), BYRD (J.T.), ANDREA (M.O.) et ROE (K.K.), 1985. — Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte Harbor, Florida, a phosphorus-enriched estuary. — *Est. Coast. and Shelf Science*, **20** : 239-264.
- GESAMP, 1987. — Hazard evaluation for arsenic (sous presse).
- GIBBS (P.E.), LANGSTON (W.J.), BURT (G.R.) et PASCOE (P.L.), 1983. — *Tharyx marioni* (polychaeta) : a remarkable accumulator of arsenic. — *J. mar. biol. Assoc. U.K.*, **63** (2) : 313-325.
- GOULDEN (P.D.), ANTHONY (D.H.) et AUSTEN (K.D.), 1981. — Determination of arsenic and selenium in water, fish and sediments by inductively coupled argon plasma emission spectrometry. — *Anal. Chem.*, **53** (13) : 2027-2029.
- GROOT DE (A.J.) et ALLERSMA (F.), 1976. — Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In : Heavy metals in the aquatic environment. KRENKEL (P.A.) : 85-95. — Pergamon Press, Lond.
- HAYWOOD (M.G.) et RILEY (J.P.), 1976. — The spectroscopic determination of arsenic in sea water, potable water and effluents. — *Analytica chimica Acta*, **85** : 219-230.
- HILTNER (R.S.) et WICHMANN (H.J.), 1919. — Zinc in oysters. — *J. biol. Chem.*, **38** : 205-221.
- HOWARD (A.G.), ARBARD-ZAVAR (M.H.) et APTE (S.C.), 1982. — Seasonal variability of biological arsenic variation in the estuary of the river Beaulieu. — *Marine Chemistry*, **11** : 493-498.
- HOWARD (A.G.), ARBARD-ZAVAR (M.H.) et APTE (S.C.), 1984. — The behaviour of dissolved arsenic in the estuary of the river Beaulieu. — *Est. Coast. and Shelf Sci.*, **19** : 493-504.
- JONGEN (W.F.F.), CARDINAALS (J.M.), BOS (P.M.J.) et HAGEL (P.), 1985. — Genotoxicity testing of arsenobetaine, the predominant form of arsenic in marine fishery products. — *Food chem. toxicol.*, **23** (7) : 669-673.
- KENNEDY (V.S.), 1976. — Arsenic concentrations in some coexisting Marine Organisms from Newfoundland and Labrador. — *J. Fish. Res. Board Can.*, **33** : 1388-1393.
- KLUMPP (D.W.), 1980. — Characteristics of arsenic accumulation by the seaweeds *Fucus spiralis* and *Ascophyllum nodosum*. — *Mar. Biol.*, **58** (4) : 257-264.
- KLUMPP (D.W.) et PETERSON (P.J.), 1981. — Chemical characteristics of arsenic in a marine food chain. — *Mar. Biol.*, **62** (4) : 297-305.
- KOBAYASHI (R.), HIRATA (E.), SHIOMI (K.), YAMANAKA (H.) et KIKUCHI (T.), 1979. — Heavy metal contents in deep-sea fishes. — *Bull. jap. Soc. sci. Fish.*, **45** (4) : 493-497.
- KOROLEFI (F.), 1975. — Spectrophotometric determination of arsenic in natural waters. — ICES CM 1975/C : 39.
- LANGSTON (W.J.), 1980. — Arsenic in U.K. estuarine sediments and its availability to benthic organisms. — *J. mar. biol. Assoc. U.K.*, **60** (4) : 869-881.
- LANGSTON (W.J.), 1983. — The behaviour of arsenic in selected United Kingdom estuaries. — *Canadian Journal of Fisheries and aquatic Sciences*, **40** : 143-150.
- LANGSTON (W.J.), 1984. — Availability of arsenic to estuarine and marine organisms : a field and laboratory evaluation. — *Mar. Biol.*, **80** (2) : 143-154.
- LA TOUCHE (Y.D.) et MIX (M.C.), 1982. — Seasonal variations of arsenic and other trace elements in bay mussels (*Mytilus edulis*). — *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, **29** (6) : 665-670.
- LE BLANC (P.J.) et JACKSON (A.L.), 1973. — Arsenic in marine fish and invertebrates. — *Mar. Pollut. Bull.*, **4** : 88-90.
- LUTEN (J.B.), RIEKWEL-BOOY (G.) et RAUCHBAAR (A.), 1982. — Occurrence of arsenic in plaice (*Pleuronectes platessa*), nature of organo-arsenic compound present and its excretion by man. — *Environ. Health Perspect.*, **45** : 165-170.
- MACKENSIE (F.T.), LANTZY (R.S.) et PATERSON (V.), 1979. — Global trace metal cycles and predictions. — *J. internat. Ass. Math. Geol.*, **11** (2) : 99-142.
- MCBRIDE (B.C.) et WOLFE (R.S.), 1971. — Biosynthesis of dimethylarsine by methanobacterium. — *Biochemistry*, **10** : 4312-4317.
- MCKIE (J.C.), DAVIES (I.M.) et TOPPING (G.), 1980. — Heavy metals in grey seals (*Halichoreus grypus*) from the east coast of Scotland. — ICES CM 1980/E : 41. 13 p.
- MAHER (W.A.), 1983. — Inorganic arsenic in marine organisms. — *Mar. pollut. Bull.* (8) : 308-310.
- MAHER (W.A.), 1984. — Arsenic in marine organisms. A minireview. — *Biol. trace Elem. Res.*, **6** (2) : 159-164.
- MAHER (W.A.), 1984. — Mode of occurrence and speciation of arsenic in some pelagic and estuarine sediments. — *Chem. Geol.*, **47** (3-4) : 333-345.
- MAHER (W.A.), 1985. — Arsenic in coastal waters of south Australia. — *Water Res.*, **19** (7) : 933-934.
- MARTIN (J.M.) et MEYBECK (M.), 1979. — Elemental mass balance of material carried by major world rivers. — *Marine Chemistry*, **7** : 173-206.
- MARTIN (J.M.), MOUCHEL (J.M.) et THOMAS (A.J.), 1986. — Time concepts in hydrodynamic systems with an application to be in the Gironde estuary. — 8th international symposium on the chemistry of the Mediterranean ; Primosten, Yugoslavia, May, 1984. BRANICA M. Dir. — *Mar. Chem.* : 369-392.

- NICHOLS (J.W.), WELLMAYER (G.A.), MAYER (F.L.), DICKHOFF (W.W.), GREGORY (S.V.), YASUTAKE (W.T.) et SMITH (S.D.), 1984. — Effects of freshwater exposure to arsenic trioxide on the parr-smolt transformation of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). — *Environ. toxicol. Chem.*, **3** (1) : 143-149.
- PENTREATH (R.J.), 1977. — The accumulation of arsenic by the plaice and Thornback ray : Some preliminary observations. — ICES CM 1977/E : 17.
- PETERSON (M.L.) et CARPENTER (R.), 1986. — Arsenic distribution in pore waters and sediments of Puget Sound, lake Washington, the Washington coast and Saanichinlet, B.C. — *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **50** : 353-369.
- PHILLIPS (D.J.H.) et DELPEDGE (M.H.), 1985. — Metabolic pathway involving arsenic in marine organism : a unifying hypothesis. — *Mar. environ. Res.*, **17** (1) : 1-12.
- RODRIGUES CAPUTO (A.), 1984. — Effects of arsenic upon biologic parameters of *Palaemonetes argentinus nobili* (decapoda, nantania). — *Limnobiol.*, **2** (8) : 609-612.
- SANDERS (J.G.), 1979. — The concentration and speciation of arsenic in marine macro-algae. — *Estuar. coast. mar. sci.*, **9** (1) : 95-99.
- SANDERS (J.G.), 1979. — Effect of arsenic speciation and phosphate concentration on arsenic inhibition of *Skeletonema costatum* (bacillariophyceae). — *J. Phycol.*, **15** (4) : 424-428.
- SANDERS (J.G.), 1980. — Arsenic cycling in marine systems. — *Mar. environ. Res.*, **3** (4) : 257-266.
- SANDERS (J.G.), 1980. — Arsenic geochemistry in Chesapeake bay : dependence upon anthropogenic inputs and phytoplankton species composition. — *Mar. Chem.*, **17** (4) : 329-340.
- SANDERS (J.G.) et VERMERSCH (P.S.), 1982. — Response of marine phytoplankton to low levels of arsenate. — *J. Plankton Res.*, **4** (4) : 881-894.
- SANDERS (J.G.) et WINDOM (H.L.), 1980. — The uptake and reduction of arsenic species by marine algae. — *Estuar. coast. mar. Sci.*, **10** (5) : 555-567.
- SCUDARK (J.R.) et JOHNSON (D.L.), 1982. — Biological oxidation of arsenite in seawater. — *Estuar. coast. shelf Sci.*, **14** (6) : 693-706.
- SEYLER (P.), 1985. — *Formes chimiques et comportement de l'arsenic en milieu estuarien*. — Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI. 195 p.
- SHAIKH (A.V.) et TALLMAN (D.E.), 1978. — Species specific analysis for nanogram quantities of arsenic in natural waters by arsine generation followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry. — *Anal. Chim. Acta*, **98** : 251.
- SHINAGAWA (A.), SHIOMI (K.), YAMANAKA (Y.) et KIKUCHI (T.), 1983. — Selective determination of inorganic arsenic (3), (5) and organic arsenic in marine organisms. — *Bull. jap. Soc. sci. Fish.*, **49** (1) : 75-78.
- SHIOMI (K.), SHINAGAWA (A.), IGARASHI (T.), HIROTA (K.), YAMANAKA (H.) et KIKUCHI (T.), 1984. — Contents and chemical forms of arsenic in shellfishes in connection with their feeding habits. — *Bull. jap. Soc. sci. Fish.*, **50** (2) : 293-297.
- SIIKLA (J.P.) et PANDEY (K.), 1984. — *Impaired spermatogenesis in arsenic treated freshwater fish, Colisa fasciatus (Bl. and Sch)* — *Toxicol. Lett.*, **21** (2) : 191-195.
- SORENSEN (E.M.B.), RAMIREZ-MITCHELL (R.), HARLAN (C.W.) et BELL (J.S.), 1980. — Cytological changes in the fish liver following chronic, environmental arsenic exposure. — *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, **25** (1) : 93-99.
- SORENSEN (E.M.B.) et SMITH (N.K.R.), 1981. — Hemosiderin granules : cytotoxic response to arsenic exposure in channel catfish. — *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, **27** (5) : 645-653.
- SORENSEN (E.M.B.), RAMIREZ-MITCHELL (R.), PRADZYNSKI (A.), BAYER (T.L.) et WENZ (L.L.), 1985. — Stereological analysis of hepatocyte changes parallel arsenic accumulation in the livers of green sunfish. — *J. environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **6** (2) : 195-210.
- SUGAWARA (K.), TERADA (K.), KANAMORI (N.), KANAMORI (S.) et OKABE (S.), 1962. — On different distribution of Ca, Sr, I, As, Mo in the northwestern Pacific, Indian and Antarctic Oceans. — *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **10** : 34.
- TAGAWA (P.R.) et KOJIMA (Y.), 1976. — Arsenic content and its seasonal variation in seaweed. — *J. Shimonoseki Univ. Fish.*, **25** (1) : 67-74.
- THERSBY (G.B.) et STELLE (R.L.), 1984. — Toxicity of arsenite and arsenate to marine macroalgae *Champia parvula*. — *Environ. Toxicol. Chem.*, **3** (3) : 391-397.
- UTHE (J.F.), FREEMAN (H.C.), JOHNSTON (J.R.) et MICHAEL (P.), 1974. — Comparison of wet ashing and dry ashing for the determination of arsenic in marine organisms, using methylated arsenicals for standards. — *J. Ass. offic. anal. Chem.*, **57** : 1363.
- WALSH (P.R.), DUCE (R.A.) et FASCHING (J.L.), 1979. — Tropospheric arsenic over marine and continental regions. — *J. Geophys. Res.*, **84** : 1710-1718.
- WALSH (P.R.), DUCE (R.A.) et FASCHING (J.L.), 1979. — Considerations of the enrichment, sources and fluxes of arsenic in the troposphere. — *J. Geophys. Res.*, **84** : 1719-1726.
- WASLENCZUK (D.G.), 1977. — The geochemistry of arsenic in the continental shelf environment. — Ph. D. Thesis Georgia Institute of Technology, 62 p.
- WASLENCZUK (D.G.), 1978. — The budget and geochemistry of arsenic in a continental shelf environment. — *Mar. Chem.*, **7** (1) : 39-52.
- WASLENCZUK (D.G.) et WINDOM (H.L.), 1978. — Factors controlling the estuarine chemistry of arsenic. — *Estuar. coast. mar. Sci.*, **7** (5) : 455-464.
- WATANABE (T.), HIRAYAMA (T.), TAKAHASHI (T.), KOKUBO (T.) et IKEDA (M.), 1979. — Toxicological evaluation of arsenic in edible seaweed, *Hizikia* sp. — *Toxicology*, **14** (1) : 1-22.
- WELZ (B.) et MLIŠIĆ (M.), 1985. — Decomposition of marine biological tissues for the determination of As, Se, Hg using hydride generation and cold-vapor Atomic Absorption spectrometries. — *Anal. Chem.*, **57** : 427-431.
- WHO, 1981. — Arsenic. Environmental Health Criteria 18. — World Health Organisation, Geneva, 174 p.
- WRENCH (J.), FOWLES (S.W.) et UNLU (M.Y.), 1979. — Arsenic metabolism in a marine food chain. — *Mar. Pollut. Bull.*, **10** (1) : 18-20.
- ZAROGIAN (G.E.) et HOJMAN (G.L.), 1982. — Arsenic uptake and loss in the american oyster, *Crassostrea virginica*. — *Environ. Monit. Assess.*, **1** (4) : 345-358.