

Importance de la spéciation des métaux et composés organométalliques pour une bonne évaluation des risques environnementaux en milieu marin. Cas du mercure, de l'arsenic et de l'étain

The need for speciation of metal
and organometallic
compounds for risk assessment
in the marine environment:
mercury, arsenic and tin.

Pierre Michel

*IFREMER, Centre de Nantes, Laboratoire Chimie de l'Environnement, rue de l'Île d'Yeu, BP
1049, 44037 Nantes Cedex 01, France.*

Résumé. – La toxicité du méthylmercure pour le consommateur de produits marins est bien connue depuis longtemps. Le tributylétain utilisé dans les peintures antisalissures est toxique pour les huîtres et pour certains gastéropodes à des teneurs de l'ordre du ng/l. Dans le cas de l'arsenic au contraire, les formes organiques (en particulier l'arsénobétaine présente chez les poissons) sont beaucoup moins toxiques que les formes inorganiques. Mais au-delà des problèmes toxicologiques, la compréhension du comportement biogéochimique de ces divers éléments nécessite une bonne connaissance des formes chimiques introduites dans le milieu et des modifications naturelles intervenant ultérieurement dans les divers compartiments (eaux, sédiments, matière vivante). Quelques exemples concrets permettent de mieux appréhender ces phénomènes.

Mots-clés. – Composés organométalliques, mercure, arsenic, étain, biogéochimie.

Abstract. – Methylmercury toxicity for sea-food consumers is well known long time ago. Tributyltin used as antifouling in paints is toxic at a level as low as 1 ng/l for oysters

gastropod. At the opposite, organoarsenic compounds and especially arsenobetaine from fishes are much less toxic than inorganic species. Moreover, besides toxicological considerations, the biogeochemical fates of these elements need a good knowledge of the chemical forms of environmental inputs and of their behaviour in the various compartments (waters, sediments, biota). These phenomenons will be better understood by discussing typical applications.

Key words. – Organometallic compounds, mercury, arsenic, tin, biogeochemistry.

INTRODUCTION

Au cours des années 1970, la connaissance du comportement des éléments métalliques en milieu marin a débuté par une approche permettant d'apprécier chaque élément globalement (mercure total, cadmium total, arsenic total, etc...). Il s'agissait déjà de mesures délicates compte tenu d'interférences analytiques ou de contamination d'échantillons pendant ou après leur prélèvement. Les précautions prises au cours de ces manipulations ont progressivement amélioré la qualité des données et permis d'établir des niveaux de présence plus réalistes. Par exemple, la contamination océanique par le mercure est en réalité 10 à 100 fois inférieure à toutes les valeurs publiées avant 1980 (Cossa *et al.*, 1990).

Malgré ces améliorations, l'interprétation des données est restée difficile. Il a fallu prendre en compte la répartition entre divers compartiments : éléments dissous ou particulaires dans la colonne d'eau, sédiments superficiels oxiques, sédiments profonds anoxiques, accumulation dans les chaînes trophiques. La compréhension des mécanismes de transfert entre ces compartiments fait déjà intervenir la connaissance du de-

gré d'oxydation des éléments considérés et de leur état de complexation éventuel. La connaissance des constantes d'équilibre permet alors de prédire leur comportement.

La présence de composés organométalliques comportant des liaisons covalentes complique encore le problème. Qu'ils soient xénobiotiques ou d'origine naturelle, ces composés ont un comportement propre aussi longtemps qu'ils ne sont pas modifiés par un processus biochimique ou physicochimique ; leurs effets sur l'écosystème ou sur le consommateur de produits marins diffèrent complètement de ceux liés à l'élément d'origine. C'est seulement au cours des années 80 que des méthodes suffisamment sensibles et spécifiques ont été développées pour aborder cet aspect particulier. Il est donc normal que beaucoup de progrès restent à faire et nous allons essayer d'en montrer l'importance en examinant le cas du mercure, de l'arsenic et de l'étain.

MERCURE

On sait depuis longtemps, à la suite de l'intoxication de Minamata, que la toxicité du mercure pour le consommateur de produits marins est liée

pour l'essentiel à sa forme méthylée. C'est la raison pour laquelle certaines normes de consommation font référence de façon explicite à la concentration maximale en méthylmercure plutôt qu'à la concentration en mercure total dans les poissons ou les mollusques proposés à la consommation. En fait, la proportion de méthylmercure chez les poissons est toujours importante; une étude récente portant sur 12 espèces en provenance des côtes françaises de la Manche et du Golfe de Gascogne a mis en évidence des pourcentages de méthylmercure de 70 à 100 % pour des échantillons moyens de 25 individus (Cossa *et al.*, 1990). On pourrait donc en tenant compte de ce constat, décider que la simple mesure du mercure total suffise en première approximation à l'évaluation du risque pour le consommateur, mais il reste d'autres excellentes raisons pour pratiquer la spéciation du mercure en milieu marin.

En premier lieu, l'étude du comportement géochimique en milieu marin nécessite de telles informations. Le mercure y est présent principalement sous forme divalente (Hg^{2+}), et des chloro ou bromocomplexes associés, mais aussi sous forme de méthylmercure (CH_3Hg^+) qui provient du recyclage (sous l'action des bactéries), du mercure particulaire au niveau des sédiments (Cossa *et al.*, 1990), enfin on note même la présence de mercure élémentaire (Hg) qui proviendrait de l'activité des réductases planctoniques et participe du fait de sa volatilité, au flux océan-atmosphère. Les

teneurs en mercure total dans les eaux océaniques étant de l'ordre de 0.05 à 2.5 ng/l on conçoit toute la difficulté d'analyse des formes chimiques particulières ne représentant qu'une faible fraction de ce total. C'est la raison pour laquelle on a principalement évalué jusqu'à présent le mercure total (après oxydation des formes organiques) ou le mercure réactif (directement réductible par le chlorure stanneux) ce qui donne une première information utile pour expliciter les cycles biochimiques. Mais il apparaît maintenant de nouvelles méthodes (Bloom, 1989) qui devraient permettre de doser plus spécifiquement le mercure inorganique, le méthyl et le diméthylmercure.

Cette connaissance des cycles géochimiques est indispensable également pour expliciter les niveaux d'accumulation dans les chaînes alimentaires. Ainsi, dans le tableau 1, on constate que les poissons pêchés en Méditerranée présentent des teneurs en mercure 3 à 4 fois supérieures à ceux provenant de l'Atlantique. Cette différence a été attribuée dans un premier temps à une plus grande contamination de cette mer fermée. Il semble que cette hypothèse ne soit pas complètement justifiée; même si de façon très locale, des zones de contamination existent, les mesures les plus récentes de mercure dissous (Cossa et Courau *in* Cossa *et al.*, 1990) font état de teneurs allant de 0.1 à 1 ng/l dans le Golfe du Lion. Ces teneurs sont tout à fait comparables à celles faites dans l'Atlantique (0.5 à 1 ng/l) (Cossa et Noël, 1987). On sait

Tableau I. – Concentration moyenne en mercure dans les poissons selon leur origine ($\mu\text{g/g}$ de chair sèche). (Cossa *et al.*, 1990).

Table I. – Mean mercury concentration ($\mu\text{g/g}$ dry weight) in fishes from the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. (Cossa *et al.*, 1990).

	Méditerranée	Atlantique
Maquereau	1.34	0.37-0.56
Rousette	9.4	2.0-4.2
Thon rouge	4.1	1.6

par contre que le méthylmercure est accumulé plus fortement que le mercure inorganique dans les chaînes alimentaires (Thibaud *in* Cossa *et al.*, 1990). Et l'hypothèse la plus vraisemblable qui se dessine actuellement est qu'en raison de leur température plus élevée, les eaux méditerranéennes contiendraient une plus grande proportion de mercure méthylé que les eaux de l'Atlantique (Cossa *et al.*, 1990). Si cette hypothèse était vérifiée on se trouverait donc en présence d'un phénomène purement naturel là où l'on parlait précédemment de contamination. Seule la spéciation du mercure pourra apporter une réponse définitive à ce problème.

ARSENIC

La chimie de l'arsenic en milieu marin est encore beaucoup plus complexe que celle du mercure puisqu'il existe plus de 15 composés organiques identifiés dans l'eau de mer, les algues ou les poissons (Edmonds et

Francesconi, 1987). En eau de mer, on trouve en majorité l'arsenic inorganique (As V) en équilibre d'oxydoréduction avec (As III), mais il s'y ajoute aux périodes d'activité phytoplanktonique intense, une proportion d'acide diméthylarsinique pouvant atteindre 10% et en proportion moindre, de l'acide monométhylarsinique. Dans les algues l'arsenic organique prédomine (jusqu'à 99% selon Andreae M.O. 1986). En plus des acides mono ou diméthylés, une douzaine d'arsénosucres ou d'arsenolipides y ont été identifiés. Il a été montré que ces molécules complexes pouvaient ensuite être partiellement dégradées au niveau des sédiments pour donner naissance à l'arsénobétaine puis à l'arsenic minéral.

Ce cycle géochimique de l'arsenic a des implications sur la bioaccumulation dans les chaînes alimentaires. La figure 1 représente la teneur en arsenic dans 7 échantillons de soles (25 individus par échantillon) provenant des côtes françaises. On constate qu'il n'existe pas de relation apparente entre la teneur en arsenic total dissous dans l'eau des estuaires de Seine et de Gironde, et le niveau de concentration dans les échantillons. Ce même constat a pu être fait dans les mollusques prélevés sur le littoral (figure 2). Ces constats, étonnants en première analyse, pourraient probablement s'expliquer si l'on retient l'hypothèse de Edmonds et Francesconi (1987) selon laquelle c'est l'arsénobétaine qui est accumulée par la chaîne trophique et non pas l'arsenic minéral.

Une meilleure connaissance du cycle biogéochimique de l'arsenic est

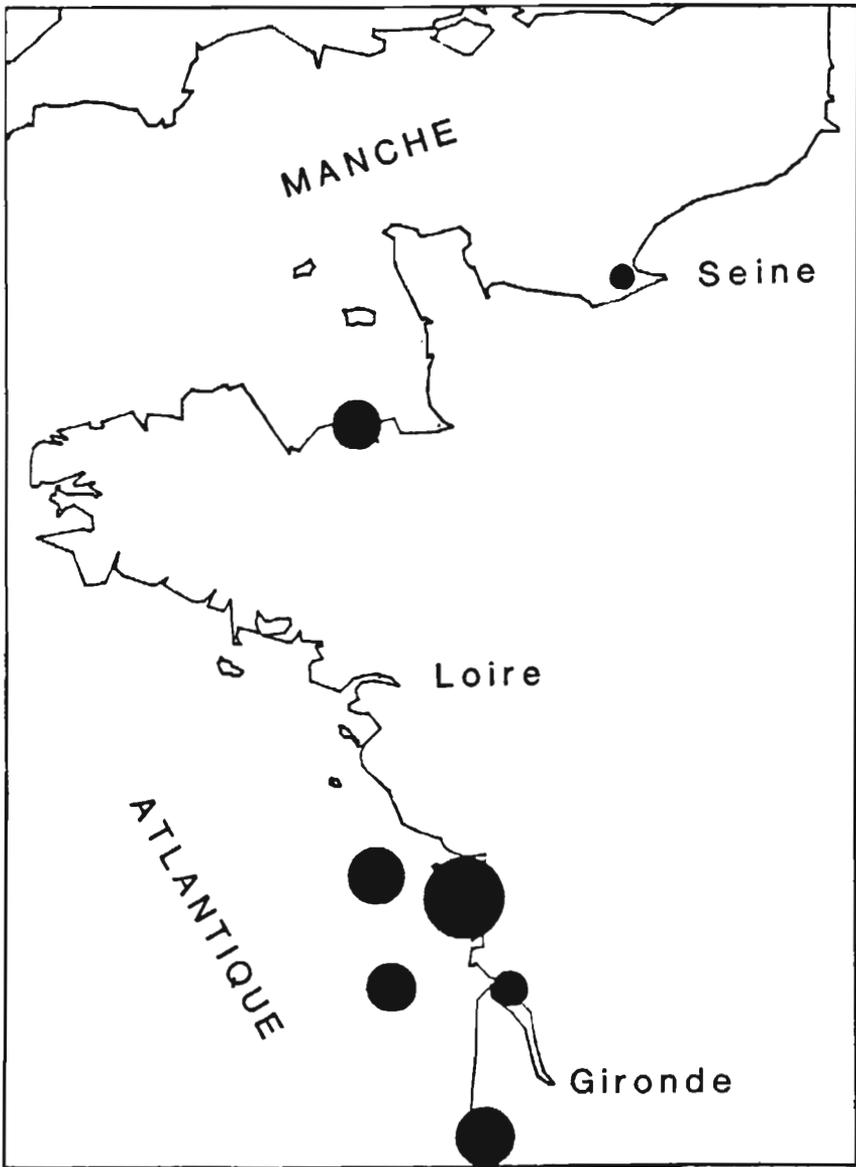


Fig. 1. - Teneur en arsenic dans les soles des côtes françaises. Le diamètre des cercles est proportionnel à la concentration en As total. Chaque point représente la moyenne de 25 poissons analysés individuellement.

Fig. 1. - Arsenic concentration in sole from the French Coast. Circle diameter is proportional to the total arsenic concentration. Each data represent the average of 25 individual analyses.

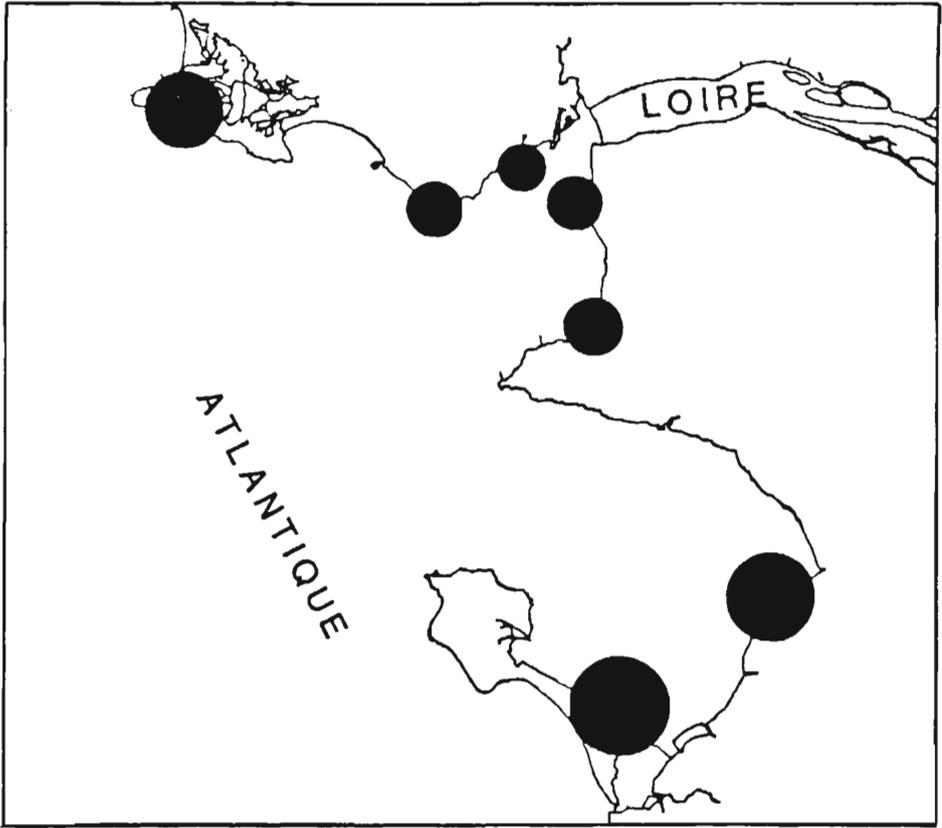


Fig. 2. – Teneur en arsenic dans les moules de l'estuaire de Loire. Le diamètre des cercles est proportionnel à la concentration en arsenic total. Chaque point représente la moyenne de quatre mesures saisonnières.

Fig. 2. – Arsenic concentration in mussels from the Loire Estuary. Circle diameter is proportional to the total arsenic concentration. Each data represent the average of 4 seasonal analyses.

également indispensable au plan écotoxicologique. Sanders (1979), Sanders et Vermersch (1982) ont en effet démontré que des concentrations très peu supérieures au niveau naturel moyen dans l'eau de mer, étaient susceptibles d'introduire des perturba-

tions importantes dans les équilibres phytoplanctoniques, favorisant notamment les dinoflagellés au détriment des diatomées. Or, le recyclage et la minéralisation, au niveau des sédiments côtiers, de l'arsenic organique accumulé par les chaînes trophiques,

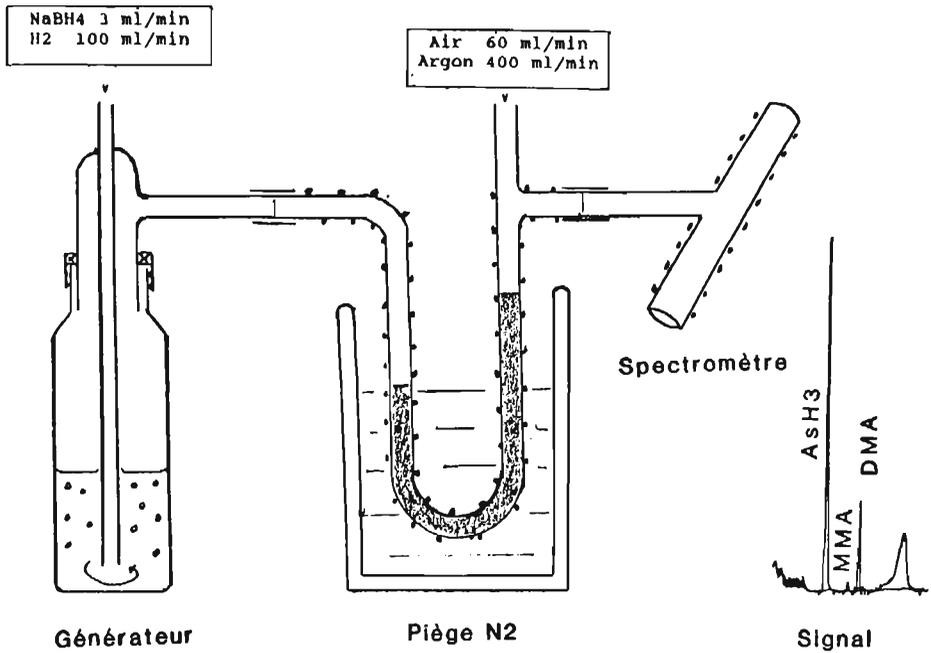


Fig. 3. — Principe de l'analyse de l'arsenic par génération d'hydrures volatils, piégeage cryogénique et chromatographie avec détection par spectrométrie d'absorption atomique.

Fig. 3. — Principle of arsenic analysis by hydride generation, trapping, desorbing and atomic absorption spectrometric determination.

peut introduire localement et de façon saisonnière, des concentrations en arsenic inorganique supérieures à la normale. Le niveau actuel des connaissances à ce sujet est tout à fait insuffisant pour conclure définitivement à l'innocuité ou à l'influence réelle de l'arsenic et de ses diverses formes chimiques dans un tel système.

Il existe des normes limitant à 50 µg/l la teneur en arsenic dans les eaux de boisson (CEE 1980). Par ailleurs, l'Organisation Mondiale de la Santé rappelle que l'ingestion quotidienne de 3 mg d'arsenic minéral pen-

dant une durée de quelque semaines pourrait provoquer des intoxications graves pour les consommateurs. Lorsque l'on mesure des concentrations en arsenic total parfois supérieure à 100 mg/kg de poids frais pour des espèces comme le congre et la rousette (Michel non publié), il devient très important de connaître la forme chimique sous laquelle cet arsenic a été accumulé. De nombreux auteurs s'accordent à penser que l'arsénobétaïne serait le constituant essentiel représentant plus de 95% de l'arsenic total. Si l'on accepte cette

hypothèse, le problème d'une toxicité éventuelle pour le consommateur serait résolu, puisque la non toxicité de l'arsénobétaïne est bien démontrée. Il reste cependant à confirmer sur une base analytique plus large, et par des analyses spécifiques, que l'arsenic inorganique soit réellement toujours présent à des concentrations acceptables. Les méthodes d'analyses par absorption atomique après génération d'hydrures volatils et séparation en chromatographie gazeuse (Michel *et al.*, 1991a) constitue l'une des manières d'aborder cette mesure (figure 3).

ÉTAIN

L'intérêt porté à l'étain et ses composés organiques en milieu marin est beaucoup plus récent. Il n'est apparu que depuis 1980, lorsque le tributylétain (TBT) employé dans les peintures antisalissures s'est révélé puissamment toxique pour les huîtres cultivées sur les côtes françaises (Alzieu *et al.*, 1980). Les études très nombreuses réalisées par la suite ont montré que la calcification des huîtres était affectée pour des teneurs en TBT de 2 ng/l (Alzieu *et al.*, 1986); la croissance des larves d'huîtres était réduite pour des teneurs de 20 ng/l (His et Robert, 1985) et la reproduction de *Nucella lapillus* se trouvait compromise pour une contamination du milieu voisine de 1 ng/l (Bryan *et al.*, 1986). Il s'agit donc probablement d'un des toxiques les plus puissants jamais répandu volontairement dans le milieu marin. Des

mesures réglementaires ont donc été prises pour réduire l'usage de ce composé et en particulier, d'en interdire l'emploi pour les bateaux de plaisance de moins de 25 mètres de long

L'application de cette réglementation nécessite un contrôle du milieu qui soit assez sensible pour détecter les doses toxiques éventuelles (moins de 1 ng/l de TBT) et sélectif puisque aussi bien l'étain minéral présent naturellement en mer, que les monobutyl et dibutylétains (MBT et DBT) qui résultent de la dégradation du TBT ne présentent pas de toxicité pour le milieu aux concentrations habituellement rencontrées. Il a donc fallu développer des méthodes analytiques adaptées à ce problème spécifique. Ces méthodes font appel à la formation de dérivés volatils (hydrures ou dérivés alkylés) qui sont ensuite chromatographiés et détectés spécifiquement par spectrométrie d'absorption atomique ou photométrie de flamme (Michel, 1987, Michel et Averty, 1991b). La surveillance des niveaux de contamination du littoral français de l'Atlantique et de la Méditerranée (Alzieu *et al.*, 1989, 1990) démontre qu'il subsiste encore en de nombreux points, des teneurs en TBT supérieures à 50 ng/l et donc qu'il reste encore beaucoup de progrès à réaliser pour atteindre des concentrations satisfaisantes.

La figure 4 qui représente un profil vertical dans le port de Toulon (Alzieu *et al.*, 1990) montre ainsi que le TBT introduit en surface par les coques de bateau, devient minoritaire à 10 m de profondeur où il est entraîné ultérieu-

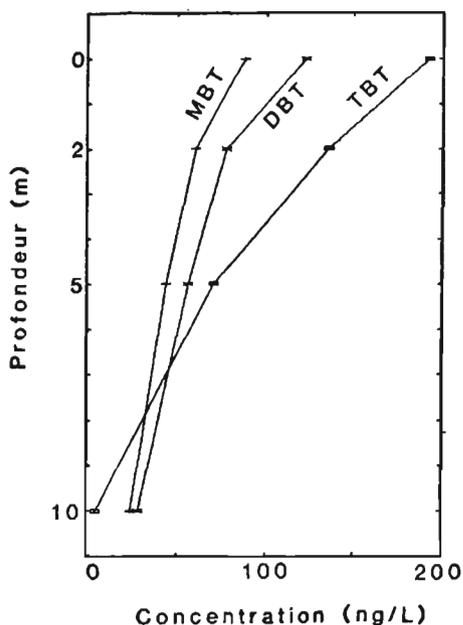


Fig. 4. — Distribution verticale du TBT et de ses produits de dégradation DBT et MBT à la sortie du port de Toulon.

Fig. 4. — Vertical profile of Tributyltin in the water column at the entrance of Toulon Harbour.

rement. Sa proportion relative à la somme des butylétains passe alors de 48 à 9%. Il faut donc en conclure que la seule dilution ne suffit pas à expliquer la décroissance de la concentration en TBT, et que sa dégradation y contribue aussi. Pour arriver à cette conclusion, la mesure spécifique des TBT, DBT et MBT était indispensable.

Il faut ajouter que le TBT qui est adsorbé facilement par les particules en suspension, se trouve ainsi entraîné vers le sédiment. Sa persistance dans les sédiments portuaires anoxiques est très importante. Il en résulte que même lorsque l'usage de ce pro-

duit est rigoureusement stoppé, le risque de contamination subsiste, soit par recyclage à l'interface eau-sédiment, soit a fortiori lors des dragages portuaires et de la remise en suspension des sédiments qui en résulte. Les MBT et DBT qui sont plus hydrosolubles seront moins adsorbés par le matériel particulaire et auront un comportement différent.

L'usage des composés organiques de l'étain, n'est d'ailleurs pas limité aux peintures antisalissures. Le TBT ainsi que les tricyclohexyl et triphényl étains sont aussi employés comme biocides en agriculture et pour le traitement des bois. Les dibutyl et dioctyl étains sont largement utilisés comme catalyseurs ou comme stabilisants des PVC (UNEP 1989). On dispose encore d'assez peu d'informations sur l'introduction de ces produits en milieu marin, mais leur présence est tout à fait certaine. Ajoutons que les composés méthylés de l'étain sont suspectés de pouvoir être synthétisés directement dans le milieu naturel et plus spécialement en mer (Craig et Rapsomanikis, 1985). Le comportement de tous ces divers composés, leur répartition dans les compartiments du milieu et leur toxicité sont différents pour chaque molécule. Leur mesure spécifique au moyen de méthodes appropriées est donc tout à fait indispensable à la bonne compréhension des phénomènes.

CONCLUSIONS

Les trois éléments dont nous avons ici abordé très succinctement l'étude,

démontrent bien la complexité des problèmes qui se posent à tous ceux qui veulent aborder la «contamination» du milieu marin. De la forme chimique sous laquelle ils sont présents dans le milieu vont dépendre leur comportement géochimique, leur capacité d'être bioaccumulés et leur toxicité pour le consommateur, pour les espèces marines ou pour l'écosystème. Les conséquences des apports anthropiques ne peuvent être appréciées sans l'identification et la quantification des molécules en cause.

La détoxification à l'intérieur même du compartiment naturel par déalkylation progressive du TBT ou par biosynthèse de dérivés organiques de l'arsenic doivent être pris en compte. De même, les processus naturels de méthylation ou de déméthylation du mercure, de l'antimoine, de l'arsenic, du sélénium et du germanium sont connus pour influencer le comportement biogéochimique, ou leur toxicité vis-à-vis de l'écosystème ou du consommateur final.

L'étude des composés organométalliques dans l'environnement marin, qui a connu un essor important au cours de la dernière décennie, devra donc se développer encore pour améliorer la compréhension du cycle biogéochimique des métaux et de leurs effets toxiques.

BIBLIOGRAPHIE

Alzieu Cl., Thibaud Y., Héral M. and Bouter B., 1980. Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles.

Rev. Trav. Inst. Pêches marit., 44: 305-315.

Alzieu Cl., Sanjuan J., Deltreil J.P. and Borel M., 1986. Tin contamination in Archachon Bay: effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollut. Bull.*, 17, 11, p. 494-498.

Alzieu Cl., Sanjuan J., Michel P., Borel M. and Dreno J.P., 1989. Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 20: 22-26.

Alzieu Cl., Michel P., Sanjuan J. and Averty B., 1990. Tributyltin in French Mediterranean coastal waters. *Applied Organomet. Chem.* 4: 55-61.

Andreae M.O., 1986. Organoarsenic compounds in the environment. In: Organometallic compounds in the environment. P. Craig Ed., Longman group Ltd England, pp 199-226.

Bloom N., 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection. *Can J. Fish. Aquat. Sci.*, 46: 1131-1140.

Bryan G.W., Gibbs P.E., Hummerstone G. and Burt G.R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around S-W England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 66: 611-640.

CEE, 1980. Directive du Conseil des Communautés Européennes du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. JOCE, 30 août 1980, n° L 229, p. 11-29.

Cossa D. and Noël J., 1987. Concentrations of mercury in nearshore surface waters of the bay of Biscay & in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 20: 389-396.

Cossa D., Thibaud Y., Roméo, M. and Grassia-Barelli M., 1990. Le mercure en milieu marin. *Rapports Scientifi-*

- ques et Techniques de l'IFREMER n° 19, 130 p.
- Craig P.J. and Rapsomanikis S., 1985. Methylation of tin and lead in the environment: oxydative methyl transfer as a model for environmental reactions. *Environ. Sci. Technol.* 19: 726-730.
- Edmonds J.S. and Francesconi K.A., 1987. Reviews: Transformations of arsenic in the marine environment. *Experientia* 43: 553-557.
- His E. and Robert R., 1983-1985. Développement des veligères de *Crassostrea gigas* dans le bassin d'Arcachon. Études sur les mortalités larvaires. *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, 47, 1-2, p. 63-88.
- Michel P., 1987. Automatization of a hydride generation/A.A.S. system: an improvement for organotin analysis. Proc. organotin symposium, Oceans' 1987, Halifax, Nova Scotia, *Mar. Technol. Soc. Washington D.C.*, pp 1340-1343.
- Michel P., Averty B. and Colandini V., 1992. Improvement in arsenic speciation using hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Mikrochimica Acta* 109: 35-38.
- Michel P. and Averty B., 1991. Tributyltin analysis in seawater by GC/FPD after direct aqueous phase ethylation using sodium tetraethylborate. *Applied Organomet. Chem.* 5: 395-397.
- Sanders J.G., 1979. Effect of arsenic speciation and phosphate concentration on arsenic inhibition of *Skeletonema costatum*. *J. Phycol.* 17: 329-340.
- Sanders J.G. and Vermersch P.S., 1982. Response of marine phytoplankton to low levels of arsenate. *J. Plankton Res.* 4: 881-894.
- UNEP, 1989. Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series n° 33.