

TENEUR EN MERCURE DANS QUELQUES POISSONS DE CONSOMMATION COURANTE

par Yves THIBAUD

— Récemment la presse a largement fait écho à des empoisonnements dus au mercure. Les premiers cas sont apparus au Japon, à Minamata en 1953. D'autres suivirent à Niigata en 1965. Les malades, appartenant le plus souvent à des familles de pêcheurs, étaient atteints d'importants troubles nerveux allant parfois jusqu'à la mort ⁽¹⁾. Des cas semblables ont été signalés chez des fermiers en Irak en 1960, au Pakistan et au Guatemala en 1966, puis au Nouveau Mexique en 1969. Parallèlement des mortalités d'animaux notamment de chats et d'oiseaux ont pu être attribuées à une absorption anormale de composés mercuriels.

Le mercure connu depuis la plus haute antiquité, utilisé en thérapeutique et parfois sous la forme de chlorure mercurique comme moyen de suicide était en fait très peu employé jusqu'à une époque récente. L'extension de son emploi, d'abord dans l'industrie électrique puis dans l'industrie chimique, en ont fait de nos jours un polluant usuel des eaux dans les pays à niveau de vie élevé, son taux atteignant parfois, comme nous venons de l'indiquer, un niveau inquiétant.

C'est ce qui nous a incité à entreprendre des dosages systématiques de mercure dans les poissons pêchés par les pêcheurs français ou importés en vue de la mise en conserve.

Après avoir rappelé l'importance relative du mercure dans le monde nous donnons ici nos principaux résultats actuels. ~

Le mercure dans le monde.

On peut se demander pourquoi le mercure a suscité subitement une telle inquiétude. De tout temps l'homme a utilisé le mercure. Sous le nom de « vif argent » il a été manipulé par les alchimistes qui y voyaient un constituant fondamental de tous les métaux. Dès la plus haute antiquité, il a servi à l'extraction et au travail de l'or et de l'argent en raison de son aptitude à former spontanément, à température ordinaire, des alliages nommés amalgames qui sont ensuite décomposés par un chauffage léger ; le mercure bout en effet à 357 °C.

Ses différents sels, notamment le sulfure rouge puis les chlorures mercurieux et mercuriques, ont été employés depuis fort longtemps soit comme ingrédients dans les produits de beauté, soit en thérapeutique. De plus, l'oxyde rouge entrainé comme pigment dans la composition des peintures.

(1) J. Uti. — Rev. int. Océanographie médicale (1971) xxii-xiii 79.

Le mercure est cependant un élément rare de la croûte terrestre : on estime qu'il représente seulement le 30 milliardième de son poids. Les gisements qui sont généralement constitués de cinabre (sulfure de mercure) sont situés principalement en Espagne, en Italie, en U.R.S.S., en Chine, au Mexique et aux Etats-Unis ; ailleurs il se trouve à l'état de traces. On a pu montrer que le mercure engagé dans des combinaisons organiques ou inorganiques, les unes solubles, les autres volatiles, passe des roches dans l'eau puis de l'eau dans l'atmosphère pour retomber sur le sol par l'intermédiaire des pluies et des brouillards. On estime à plusieurs parties par milliard la teneur naturelle du mercure dans la lithosphère, environ 1 partie par milliard dans l'atmosphère et quelques parties par milliard dans les mers et les océans ⁽¹⁾.

Vers la fin du 19^e siècle les propriétés du mercure, en particulier le fait qu'il soit le seul métal liquide à température ordinaire, ont multiplié ses applications. Celles-ci sont devenues encore plus importantes depuis la fabrication de composés organiques antifongiques. On sait que l'agriculture et l'industrie agricole ont beaucoup recours aux pesticides en général pour améliorer leur production qualitativement et quantitativement.

- Parmi les nombreux usages, on peut citer par ordre d'importance décroissante l'emploi :
- des électrodes de mercure dans la fabrication électrolytique du chlore et de la soude ;
 - des composés organomercuriels pour la conservation des fibres de cellulose dans l'industrie des pâtes à papier ;
 - du mercure liquide ou à l'état de vapeur dans l'industrie électrique (lampes fluorescentes, relais électriques, accumulateurs) ;
 - des sels de mercure servant de catalyseurs dans l'industrie chimique, en particulier dans la fabrication des matières plastiques ;
 - des composés mercuriels comme pesticides en agriculture ;
 - des pigments et des adjuvants antifouling dans les peintures ;
 - des amalgames d'or, d'argent, etc. servant au raffinage des métaux et à la préparation d'alliages dentaires ;
 - du mercure dans les instruments de contrôle tels que thermomètres, baromètres, etc.

Pour répondre à tous ces besoins, la production mondiale annuelle est passée de 3 700 tonnes en 1948 à environ 10 000 tonnes en 1970, tonnage qui avait d'ailleurs été atteint temporairement pendant la deuxième guerre mondiale en raison de l'activité industrielle intense de certains pays ⁽²⁾.

Cycle biologique du mercure.

Cet emploi extensif du mercure aboutit inéluctablement à un enrichissement du milieu naturel. En effet, les composés du mercure utilisés pour désinfecter les semences ou contre les champignons qui infestent les végétaux reviennent plus ou moins directement dans la terre et dans l'eau. De même ceux qui sont employés par l'industrie passent en partie dans les effluents des usines ou dans ceux des villes après destruction des produits fabriqués. Le milieu se trouvant ainsi enrichi artificiellement en mercure, celui-ci peut s'introduire en quantité croissante dans notre alimentation sans que nous en soyons avertis.

Les traces de mercure présentes dans l'eau vont être absorbées aussi bien par les plantes que par les animaux aquatiques ou par les autres animaux qui boiront cette eau. Le mercure ingéré

(1) L.J. GOLDWATER. — Scientific American (1971) 224, 15.

(2) S. KECKES et S. MIETTINEN. — Conférence F.A.O., Rome, décembre 1970.

est fixé par les acides aminés soufrés et les protéines qui en sont riches. Parmi celles-ci, citons celles des tissus nerveux et la kératine des cheveux. La liaison chimique formée entre le mercure et les radicaux sulfhydriles est particulièrement solide. De plus plusieurs des tissus touchés sont parmi ceux dont le renouvellement dans l'organisme est le plus lent. De ce fait, les organismes vivant dans un milieu riche en mercure, en accumulent des quantités relativement considérables.

En raison du rôle vital pour l'organisme des groupes réactionnels inhibés, la dose de mercure tolérable surtout chez les êtres les plus évolués semble être très basse. La toxicité varie d'ailleurs

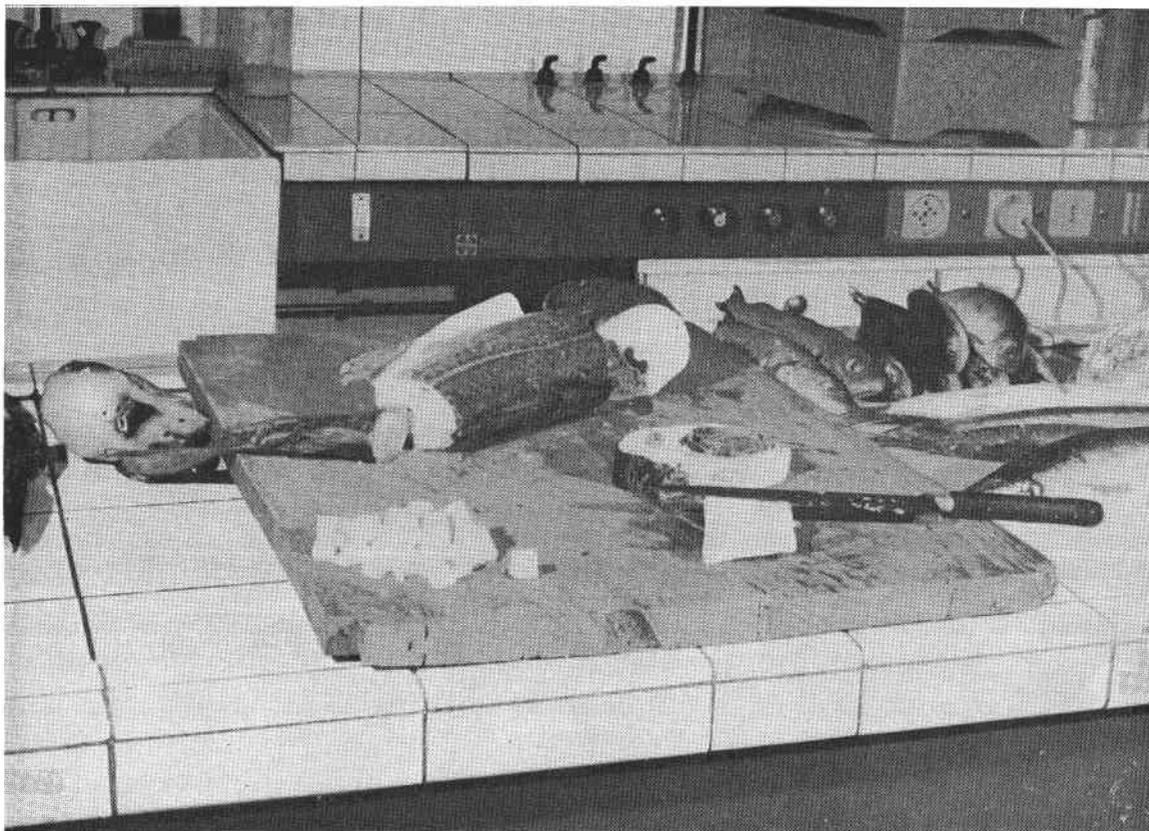


FIG. 1. — Préparation des poissons pour effectuer l'analyse du mercure : différents morceaux d'une morue sont mélangés pour constituer un échantillon moyen.

beaucoup suivant les formes d'association du mercure. Les composés organiques et plus précisément les alkylmercures surtout le méthylmercure semblent être beaucoup plus nocifs que les sels mercuriques tels que le « sublimé corrosif » connus cependant pour leur toxicité.

Ainsi, la première alerte donnée à Minamata au Japon était due à du méthylmercure qui se formait secondairement dans la fabrication d'une usine dont les effluents étaient rejetés dans la baie. Ce même méthylmercure est à l'origine des accidents au Guatemala ; il entrait dans la composition d'un produit commercial nommé « Panogène » utilisé pour le traitement des graines. En Irak, c'est un composé d'éthylmercure, qui était employé également pour la désinfection des semences, qui a causé des accidents. Or, le méthylmercure et probablement l'éthylmercure, se forment assez facilement dans la nature. JENSEN et JERNELOV ⁽¹⁾ ont montré que certaines bactéries aérobies communes

(1) S. JENSEN et A. JERNELOV. — Nature (1969) **223**, 753.

dans les vases marines transforment le mercure inorganique ou le phénylmercure en méthylmercure. BACHE et coll. (1) ont montré par ailleurs que le mercure ingéré par le poisson était transformé à 95 % en méthylmercure, probablement par intervention de la vitamine B₁₂. La même réaction a été trouvée chez les oiseaux. Ces alkylmercures sont fixés plus solidement par les protéines que les autres composés du mercure et s'éliminent plus lentement. Ils sont liposolubles ce qui augmente leur aptitude à être stockés par les organismes riches en graisse, par exemple les poissons gras.

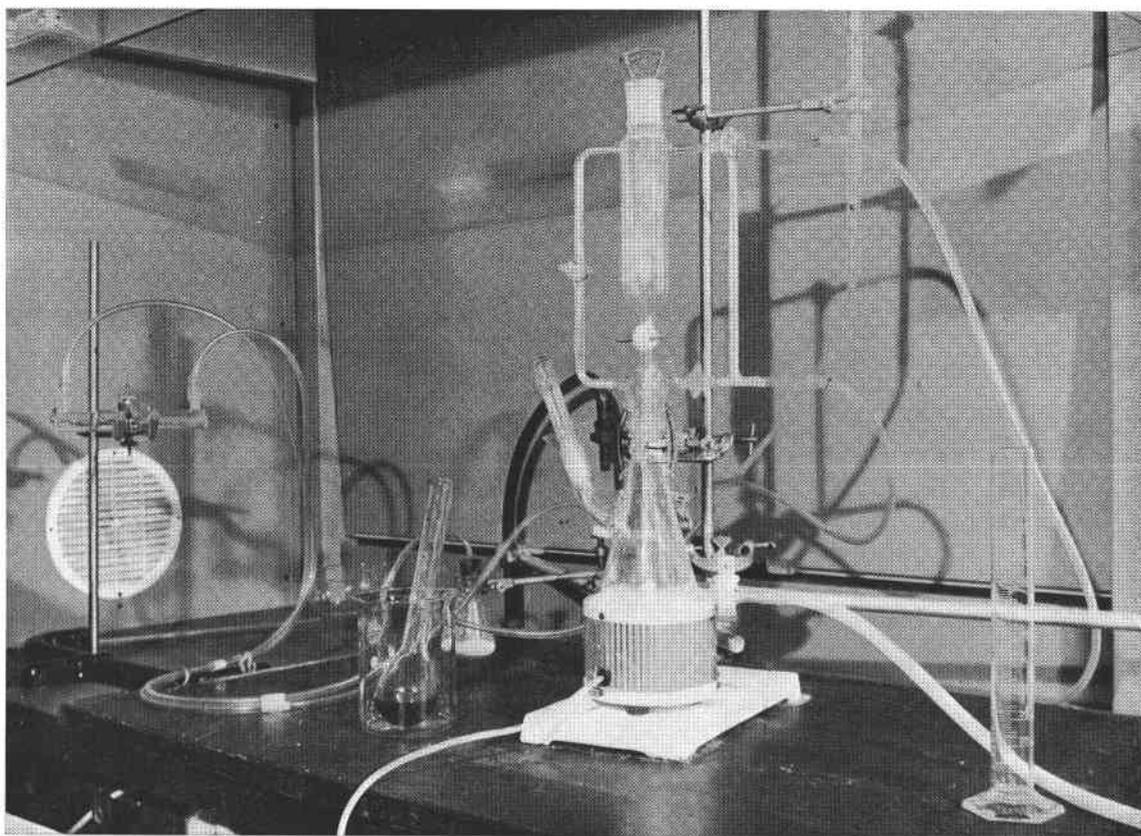


FIG. 2. — Montage pour effectuer, sur les minéralisats de poissons, la réduction au sulfate stanneux. Le mercure sous sa forme réduite est libéré de la solution par passage d'un courant d'air et entraîné dans la cellule à fenêtres en quartz.

Etant donné que l'une des voies de transmission importante du mercure se trouve être le milieu aquatique, nous nous sommes intéressé à la teneur en mercure des poissons consommés communément en France.

Méthode d'analyse.

Le dosage du mercure dans les tissus présente un certain nombre de difficultés. Premièrement la quantité présumée est de l'ordre d'une centaine de partie par milliard (0,1 mg/kg). Il faut donc avoir recours à des techniques extrêmement sensibles. En second lieu, le mercure et ses sels sont très volatiles de sorte qu'une partie serait perdue durant les manipulations si on ne s'entourait pas de précautions suffisantes. Il convient en particulier de détruire les tissus par voie humide à basse température.

(1) C.A. BACHE et Coll. — Science (1971) 172, 951.

Le dosage lui-même peut être fait de plusieurs manières, les deux principales méthodes qui sont employées actuellement et que nous avons utilisées successivement sont :

- a) la photométrie du complexe coloré formé par le mercure et la dithizone ;
- b) la spectrophotométrie d'absorption atomique qui consiste à mesurer l'absorption par le mercure à l'état de vapeur d'un rayon lumineux convenablement choisi.

Après avoir essayé plusieurs techniques de minéralisation et de dosage, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante qui est celle de UTHE et coll. ⁽¹⁾ légèrement modifiée.

Le découpage des poissons est effectué comme il est montré sur la figure 1. Les prélèvements sont homogénéisés dans un « mixeur ». Un ou deux grammes de pâte pesés exactement dans un matras sont dissous dans 10 ml d'acide sulfurique en chauffant à 50-60° pendant environ 2 heures. Après refroidissement sont ajoutés, goutte à goutte et en agitant, 40 ml d'une solution à 6 % de permanganate de potassium. Le minéralisat est abandonné une nuit puis versé dans l'appareil en verre représenté sur la figure 2. Une solution de sulfate stanneux en milieu acide est versée par l'ampoule à introduction afin de réduire les ions Hg^{++} en Hg^0 . La vapeur de mercure est entraînée par un courant d'air dans une cellule à fenêtres en quartz qui est interposée dans sa plus grande longueur sur le trajet d'un faisceau lumineux émis à la longueur d'onde de 254 nm par un spectrophotomètre. Cette radiation correspond à l'absorption spécifique par le mercure ; la densité optique mesurée est en relation directe avec la concentration. La variation de densité optique est enregistrée; le passage du mercure se traduit sur le graphique par un pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration. Avant chaque série de dosages, l'appareil est étalonné. L'ensemble de l'installation est représenté sur la figure 3.

Teneurs en mercure de quelques poissons comestibles.

a) Poissons frais ou congelés.

Les analyses ont porté sur des échantillons de poissons dont la plupart, à l'exception des thons, ont été pêchés par les bateaux de l'Institut. Chaque échantillon comprenait généralement 5 à 6 poissons sur lesquels ont été prélevées 2 tranches par individu : l'une vers le milieu de la cavité abdominale, l'autre vers la partie postérieure. L'ensemble a été homogénéisé dans un « mixeur ».

Pour ce qui est des thons, l'échantillon consistait en une tranche ou un tronçon de poisson congelé. Les prélèvements ont été faits dans le muscle blanc en découpant des parallélépipèdes de chair près de la peau et de l'arête centrale de façon à obtenir un échantillon moyen. D'autres prélèvements ont été faits dans le muscle rouge.

Les résultats sont portés dans le tableau 1. Il apparaît en premier lieu que les valeurs obtenues sont homogènes pour une espèce donnée et une provenance définie. Ainsi, chez les anchois, la sardine, la morue, les teneurs sont très voisines pour un lieu de pêche déterminé. Ceci semble indiquer qu'une même espèce vivant dans le même milieu accumule le mercure d'une manière similaire. De plus, dans une même région, il n'y a pas de différences apparentes entre poissons maigres et poissons gras pas plus qu'entre poissons pélagiques et poissons démersaux. Par contre des différences notables sont observées pour une espèce donnée suivant les lieux de pêche : les résultats obtenus sur les harengs, les anchois, la morue, le merlu sont systématiquement moins élevés dans l'Atlantique que dans les autres mers. Il y a donc des régions plus contaminées les unes que les autres.

La côte méditerranéenne, à proximité de la France, paraît relativement polluée alors que les sondages faits en Atlantique tant dans le golfe de Gascogne qu'au Groënland dénotent une faible contamination. Les thons de l'Atlantique NE sont également moins pollués que ceux provenant de

(1) J.F. UTHE, F.A.J. ARMSTRONG et M.P. STANTON. — J. Fish. Res. Bd. Canada (1970) 27, 805.

Espèces	Poids ou taille	Origine	Date de pêche	Bateaux	Mercure en mg/kg de poids humide
morue <i>Gadus morrhua</i>	60 cm	Atlantique nord banc de Dohrnbank 64°33' - 35°02	IV-71	« Thalassa »	0,065
		Côte est Groënland 64°28' - 35°05	IV-71	»	0,05
	40 cm	Mer du Nord Feroé	I-71		0,11
merlan <i>Odontogadus merlangus</i>	26 cm	Mer du Nord Smiths	I-71		0,08
lieu noir <i>Pollachius virens</i>		Mer du Nord Feroé	I-71		0,03
merlu <i>Merluccius merluccius</i>		Méditerranée au large étang de Thau 43°13'5 N - 3°41'5 E	29 III-71	« Ichthys »	0,125
		Atlantique côte des Charentes 45 à 46° N - 1°30 à 2° O	VII-71		0,05
brochet de mer <i>Sphyræna guagancho</i>	35 cm	Atlantique large de la Guyane large de la Guyane	28 VII-71	« Thalassa »	0,33
			3 VIII-71	»	0,225
vivaneau vermillon <i>Rhomboplites aurorubens</i>		Atlantique large de la Guyane	IV-71	« Thalassa »	0,05
sébaste <i>Sebastes marinus</i>	37 cm	Atlantique nord Sud-ouest Islande 63°04 - 25°09 63°07 - 25°14	IV-71	« Thalassa »	0,09
			IV-71	»	0,12
daurade <i>Chrysophris aurata</i>		Méditerranée large de Marseille 43°32'2 N - 4°04'2 E	24 III-71		0,13
bar <i>Roccus labrax</i> bar pêché mort		Méditerranée large de Marseille 43°32'2 N - 4°04'2 E eaux du Rhône entre Beauduc et Faraman	24 III-71	« Ichthys »	0,325
			29 III-71		1,31

TABL. 1. — Teneurs en mercure trouvées dans différentes espèces de poissons en 1971.

Espèces	Poids ou taille	Origine	Date de pêche	Bateaux	Mercure en mg/kg de poids humide
mulet <i>Mugil chelo</i>		Méditerranée large de Marseille 43°28' N - 4°07'3 E	15 III-71	« Ichthys »	0,155
sardine <i>Sardina pilchardus</i>	12 cm 18 cm	Golfe de Gascogne sud-ouest Biscarosse sud-ouest Saint-Girons Méditerranée large étang de Thau 43°13'5 N - 3°41'5 E large de Marseille 43°25'2 N - 4°25' E	31 III-71 6 IV-71 29 III-71 1 IV-71	« Roselys » » « Ichthys » »	0,07 0,06 0,235 0,205
hareng <i>Clupea harengus</i>	26 cm	St-Pierre-et-Miquelon banc Saint Ann's Mer du Nord sud de Bishop	26 I-71 I-71	« Cryos » »	0,03 0,13
anchois <i>Engraulis encrasicolus</i>	13 cm 11,5 cm 14 cm	Golfe de Gascogne sud-ouest St-Girons ouest de Biarritz travers du Vieux-Boucau large de Mimizan Méditerranée large de Marseille 43°25'2 N - 4°25' E Atlantique large des Sables-d'Olonne	6 IV-71 30 III-71 6 IV-71 6 V-71 1 IV-71 VIII-71	« Roselys » » » » « Ichthys » « Roselys »	0,08 0,08 0,05 0,03 0,165 0,015
maquereau <i>Scomber scombrus</i>	21 cm	Golfe de Gascogne sud-ouest Biscarosse Mer du Nord sud de Bishop	31 III-71 I-71	« Roselys »	0,045 0,015
thon germon ou thon blanc <i>Germo alalunga</i>	1,5 à 6,6 kg 6 ind.	nord-est Atlantique	VI-71	« Pelagia »	0,03-0,18 moy. 0,105
thon albacore <i>Neothunnus albacora</i>	11 à 90 kg 16 ind. au-dessus de 50 kg 23 ind.	importé des Etats-Unis ⁽¹⁾	V-71		0,13-1,80 moy. 0,77 0,66-1,68 moy. 1,07
coquille Saint-Jacques <i>Pecten maximus</i>		Rade de Brest Belle-Ile	11 III-71 6 III-71		0,115 0,03

(1) Ces thons importés des Etats-Unis ont été refoulés à leur entrée en France.

TABLEAU 1 (Suite)

Espèces	Poids en kg	Nombre individus	Cargaison	Provenance	Mercure en mg/kg de poids humide (muscle blanc)	
thon blanc ou germon	1,5	1	« La Pelagia »	NE Atlantique	0,03	
	1,67	1			0,09-0,10	
	1,76	1			0,08-0,09	
	2,03	1			0,10-0,10	
	2,9	1			0,10-0,14	
	6,6	1			0,18-0,18	
albacore	11	1	« Calanca » « Spitz bergen » « Sea Sorceress »	importé des Etats-Unis vraisemblablement pêché près des côtes de Californie	0,13	
	12	1			0,55	
	16	1			0,26	
	18,5	1			0,10	
	25	1			0,29	
	27	1			0,30	
	33	1			0,55	
	39	1			1,58	
						(2,11 muscle rouge)
	53	1			0,70	
	60	1			1,0	
	60	1			1,39	
	66	1			0,80	
	79	1			0,60	
	80	1			0,70	
	80	1			1,80	
	90	1			1,54	
						<i>moy.</i> 0,77
		entre 50 et 60			9	
	entre 60 et 70	10		0,66-1,38 <i>moy.</i> 0,96		
	au-dessus 70	4		0,56-1,42 <i>moy.</i> 1,02		
albacore	10 à 52	12	« Chen Hai »	Océan Indien	0,12-1,0 <i>moy.</i> 0,52	
albacore	7 à 48	11	« Shung Shao »	Océan Indien	0,07-0,12 <i>moy.</i> 0,09	
albacore	11 à 44	23	« Tong Fong » et « Hwa Mao »	Océan Indien	0,04-0,15 <i>moy.</i> 0,07	
albacore	65	1	« Laïta »	importation	0,59	
	9-10	1			0,18	
listao	1,7	1			0,09	
albacore	23	1	« Bymos »		0,18	
albacore	19	1		importation	0,31	

TABL. 2. — Teneurs en mercure trouvées dans le thon frais ou congelé en 1971.

la côte californienne ou de l'océan Indien. Des teneurs relativement élevées paraissent cependant exister dans les eaux de Guyane si l'on en croit les doses trouvées dans les germons et les brochets de mer provenant de cette région. Il n'est pas impossible qu'il y ait une contamination locale ; il se peut aussi que ces espèces aient une aptitude plus grande à concentrer le mercure.

Les résultats obtenus sur les poissons du sud de la Mer du Nord sont intermédiaires entre ceux trouvés en Atlantique et en Méditerranée.

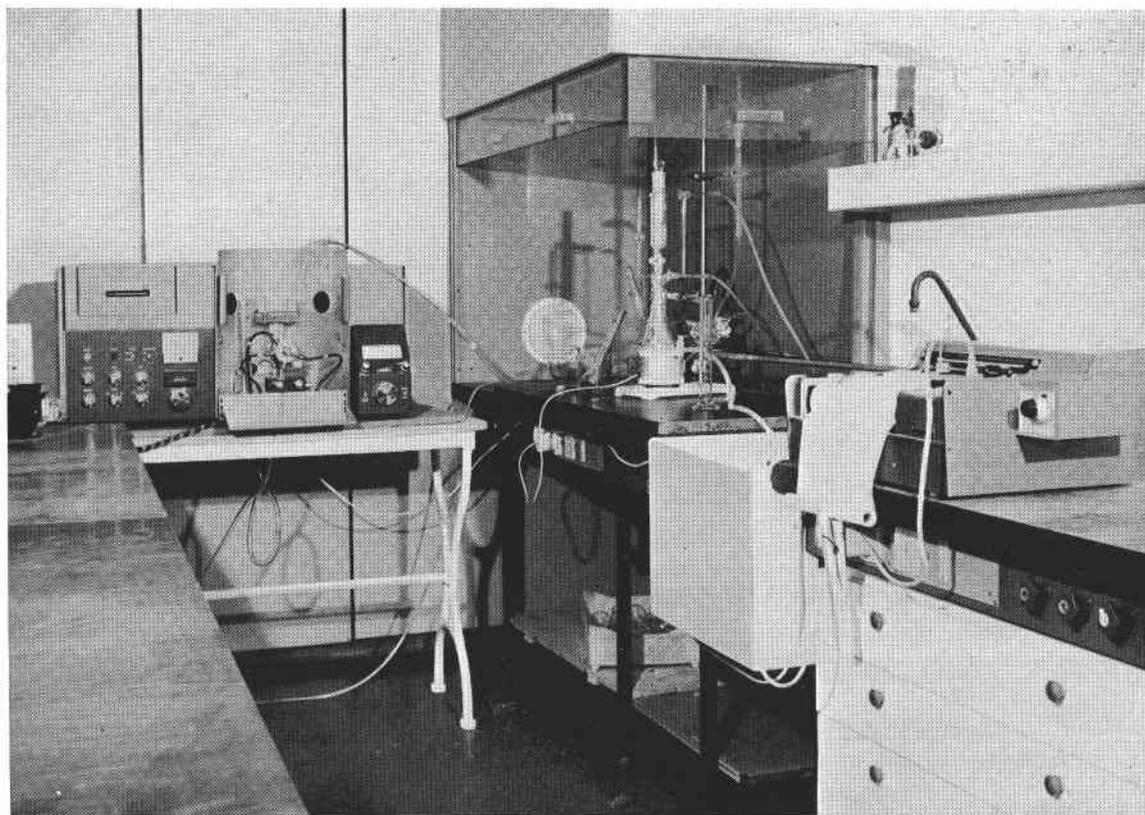


FIG. 3. — Installation des appareils pour le dosage du mercure. À gauche : le spectrophotomètre, à droite : l'enregistreur, au centre (sous la hotte) : l'appareil à réduction.

De nombreux auteurs ont montré que chez une espèce donnée pêchée en un lieu donné, les teneurs augmentent avec l'âge de l'individu. Ceci est confirmé par des analyses faites sur des thons pêchés dans une population homogène par « La Pelagia » pendant sa campagne d'été 1971 (tabl. 2). La variation est moins nette dans les échantillons issus d'une cargaison étrangère où se trouvent vraisemblablement mêlés des poissons d'origines diverses.

b) Poissons en conserve.

On peut se demander ce qu'il advient du mercure lorsque le poisson est mis en conserve comme c'est généralement le cas pour le thon. Quelques sondages faits dans ce sens semblent indiquer que le mercure se maintient dans le produit durant les processus de fabrication. Ainsi les teneurs de mercure trouvées dans des conserves faites avec des thons albacore contenant respectivement 1,36, 1,40, 1,32, 0,55 et 0,78 mg/kg de poids humide ont été de 1,30, 1,56, 1,31, 0,55 et 0,57 mg/kg de contenu homogénéisé.

En attendant une étude plus développée nous avons voulu, dans un but de protection de la santé publique, savoir quelle était actuellement la teneur en mercure des conserves existant sur le marché.

Espèce	Provenance	Date de fabrication	Nombre de boîtes examinées	Mercure en mg/kg de contenu homogénéisé
thon albacore	fabriqué en France	1963	1	0,07
thon albacore	importé du Japon	1970	24	0,08-0,36
thon albacore	fabriqué au Sénégal	1970	2	0,18-0,24
thon albacore	importé d'Espagne	1970	2	0,11-0,19
thon germon ou thon blanc	fabriqué en France à partir du germon pêché par « La Pelagia »	1970	2	0,06-0,16

TABLE 3. — Teneurs en mercure trouvées dans les conserves.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3. Les valeurs sont, dans l'ensemble, peu élevées ; elles se situent dans le même intervalle que celles obtenues sur les thons congelés provenant des mêmes régions. C'est ainsi que les teneurs dans une conserve fabriquée avec des germons de même provenance que ceux pêchés en 1971 par « La Pelagia » ont été de 0,06 à 0,16 ppm (partie par million) contre 0,03 à 0,18 ppm dans ces derniers.

Conclusion.

Si nous récapitulons l'ensemble, il apparaît que, en dehors du cas particulier de certains thons d'importation, les résultats se situent entre 0,015 et 0,33 ppm. Même dans le plus mauvais cas ils sont très inférieurs aux doses qui ont été annoncées comme dangereuses.

L'expérimentation qui permettrait de connaître le maximum tolérable par l'homme est encore peu développée. Néanmoins certains pays ont estimé nécessaire, pour prévenir des accidents comparables à ceux survenus au Japon, de fixer un taux limite de mercure au-delà duquel les denrées alimentaires sont retirées de la consommation. La limite la plus sévère est celle fixée aux Etats-Unis et au Canada, elle est de 0,5 mg/kg.

Il semble bien que dans les poissons communs de notre côte Atlantique les teneurs soient très proches de ce qui existe naturellement. Il convient néanmoins d'être vigilant puisque dès maintenant l'activité humaine a, sans aucun doute, augmenté sensiblement la teneur en mercure des eaux de certaines régions et par là celle des animaux et des végétaux qui servent plus ou moins directement à l'alimentation humaine.