

TENEUR EN MERCURE DANS LES MOULES DU LITTORAL FRANÇAIS

par Yves THIBAUD

Depuis les accidents qui ont causé la mort de personnes, soit après contamination de poissons et de coquillages (au Japon en 1953), soit après contamination de viande destinée à l'alimentation (en Irak en 1960 et au Guatemala en 1966) le mercure est devenu un sujet d'inquiétude. Aussi dans un certain nombre de pays différents ministères qu'ils soient de la Santé, de l'Industrie, de l'Agriculture ou de l'Environnement, se sont-ils informés de tous les travaux scientifiques susceptibles de mettre en évidence les dangers de cette pollution et ont-ils effectué des enquêtes sur l'utilisation du mercure.

Les études publiées ces deux dernières années n'ont négligé aucun des aspects du problème (1). Elles concluent non seulement à la nécessité de limiter l'emploi du mercure et de l'utiliser avec précaution mais elles proposent aussi des techniques de remplacement ou de réutilisation (recyclage) ; elles conseillent même des méthodes qui permettraient de freiner son emploi telles que les actions légales à engager.

Mais quels que puissent être les textes à venir et les décisions qui seront prises aux niveaux les plus élevés, entre nations par exemple, il apparaît d'un grand intérêt, pour le territoire français d'avoir une idée de l'importance de la pollution mercurielle actuelle.

Différentes études engagées et poursuivies à l'I.S.T.P.M., sont orientées dans cette direction ; elles portent sur des analyses d'animaux marins, poissons, mammifères et coquillages, généralement bien connus pour retenir et concentrer dans leurs tissus le mercure du milieu aquatique.

Pour ce qui est des poissons beaucoup d'espèces différentes, pêchées au cours des campagnes des bateaux de l'Institut, ont été analysées ; une partie de nos résultats a fait l'objet d'une publication antérieure (2). En ce qui concerne les mammifères marins, plusieurs individus, échoués sur les côtes françaises de l'Atlantique au cours de l'année 1972, ont été examinés. Le mercure a été recherché dans leurs différents organes ; des teneurs notables ont été trouvées dans le foie de certains d'entre eux. Les résultats d'ensemble obtenus seront publiés ultérieurement. Nous présentons ici seulement les résultats relatifs aux moules qui ont été prélevées tout au long du littoral français pendant une année.

(1) Plusieurs publications ont traité de ce sujet : *Environmental Research* (1971), 4, 1-69 ; JONES (1971) *Noyes data Corporation*, Noyes Building, Park Ridge, New Jersey 07656, USA ; NOBBS (1972), *Rapp. Com. Environnement OCDE*.

(2) Y. THIBAUD, *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, (1971) n° 209.

Ces coquillages ont été choisis comme « indicateurs » de la contamination des eaux pour plusieurs raisons. Il est bien connu que leur mode de vie les amène à filtrer des quantités considérables d'eau de mer et à concentrer fortement certaines des substances qui s'y trouvent, par exemple le mercure. En second lieu les moules sont des coquillages communs à toutes nos côtes, de telle sorte que des échantillons de toutes origines sont faciles à se procurer.

Il a été montré que le mercure se fixe sur les protéines d'une manière telle que son élimination est lente. Un équilibre peut s'établir entre la quantité de mercure présente dans l'eau et celle fixée par le mollusque si, toutefois les deux phénomènes d'accumulation et d'élimination se poursuivent assez longtemps à un rythme stable. Chez la moule dont la durée de vie est relativement longue (une dizaine d'années) un tel équilibre est vraisemblablement réalisé.

Nous indiquerons tout d'abord le mode d'opérer les prélèvements ainsi que les procédés analytiques.

Echantillonnage et technique d'analyse.

Pour que l'échantillon soit au mieux représentatif de la contamination locale, les prélèvements de moule *Mytilus edulis* et parfois *Mytilus galloprovincialis* ont été effectués soit dans les gisements naturels, soit sur les lieux où elles prolifèrent naturellement. Elles ont donc été prélevées sur les rochers des bords de mer et des embouchures ou dans les ports sur les digues et les estacades. Chaque échantillon était composé de 40 à 80 individus mesurant de 3 à 7 cm (moyenne 4 cm). Les lots étaient assez homogènes, les moules d'origines différentes ne présentaient pas de différences importantes de taille.

Les moules parvenues vivantes au laboratoire ont été gardées au congélateur à -20° jusqu'à l'analyse. Puis elles ont été ouvertes, égouttées et la chair crue a été prélevée et homogénéisée en vue de l'analyse. La technique de dosage utilisée est exposée ici en détail.

Dans son principe, la méthode d'analyse appelée « absorption atomique sans flamme », consiste après destruction de la substance organique et réduction du mercure en l'état métallique à mesurer la quantité de lumière absorbée par la vapeur passant devant un rayon lumineux dans la région de l'ultraviolet.

Le matériel utilisé se compose des appareils suivants :

- un spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cathode creuse de mercure et d'un enregistreur ;
 - une cellule cylindrique à fenêtres de quartz de 100 mm de longueur et de 20 mm de diamètre ;
 - un ensemble de verre relié à une source d'air sous pression et constituant l'appareil à réduction ;
la tubulure latérale étant reliée par des tubes de silicone à la cellule à fenêtres en quartz (cet appareillage a été présenté dans un précédent article ⁽¹⁾).
 - un débitmètre monté sur le circuit d'air avant l'appareil à réduction ;
 - un agitateur magnétique placé sous la fiole à réduction ;
 - un broyeur électrique ;
 - un bain-marie avec thermostat ;
 - un chronomètre ;
- et des réactifs indiqués ci-après :
- mélange sulfonitrique : un volume d'acide sulfurique ($D = 1,83$) pour un volume d'acide nitrique ($D = 1,38$) ;
 - solution à 6 % de permanganate de potassium dans de l'eau distillée ;
 - eau oxygénée à 100 volumes diluée dans son volume d'eau distillée ;

(1) THIBAUD (Y.), 1971. — *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, n° 209.

solution réductrice composée de : 1000 ml d'eau distillée, 200 ml d'acide sulfurique, 60 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 60 g de sulfate stanneux ; solutions de chlorure mercurique pour étalonnage, préparées avec de l'eau distillée additionnée de 5 % en volume d'acide nitrique ($D = 1,38$).

Le mode opératoire comprend les étapes qui sont indiquées, un peu schématiquement, ci-dessous.

a) *Minéralisation.*

La chair de moule est homogénéisée dans un broyeur électrique. 0,4 à 0,7 g de cette pâte pesé exactement dans un matras de 50 ml est dissous dans 6 ml du mélange sulfonitrique en chauffant à 50 — 60°C pendant environ 2 heures. Après refroidissement sont ajoutés, goutte à goutte et en agitant, 16 ml de la solution de permanganate de potassium. On abandonne à température ambiante pendant un minimum de 3 heures, puis on ajoute jusqu'à décoloration quelques millilitres de la solution d'eau oxygénée.

b) *Réduction et mesure.*

La cellule à fenêtres de quartz, reliée à l'appareil à réduction, est placée dans l'axe du faisceau lumineux de la lampe à cathode creuse de mercure et le monochromateur est réglé à 253,7 nm. Puis la solution minéralisée est introduite dans la fiole de l'appareil à réduction. Par l'ampoule à introduction on ajoute 50 ml de la solution réductrice et on déclenche en même temps l'agitation magnétique et le chronomètre. Après exactement deux minutes, on fait barboter dans la solution un courant d'air dont le débit est réglé à 1500 ml/mn. Au moment du passage de la vapeur de mercure dans la cellule, l'enregistreur du spectrophotomètre inscrit un pic dont la hauteur est proportionnelle à la concentration.

c) *Étalonnage.*

La courbe d'étalonnage est obtenue en mesurant la hauteur du pic en fonction des μg de mercure (chlorure mercurique) ajoutés aux réactifs employés normalement dans chaque attaque. L'absorption correspondant à 0 μg est obtenue en utilisant seulement les réactifs.

d) *Expression des résultats.*

La quantité de mercure en μg dans l'échantillon analysé est déterminée en reportant sur la courbe d'étalonnage la hauteur du pic d'absorption obtenu. En rapportant la valeur lue au poids du prélèvement, la quantité est exprimée en μg de mercure par gramme ou en mg/kg. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 par saison de prélèvements et suivant les lieux de ces prélèvements portés sur la figure 1.

Discussion des résultats.

Tout d'abord il est intéressant de situer l'ensemble de nos résultats par rapport à ceux obtenus dans d'autres pays. Des comparaisons avec les teneurs en mercure de différents coquillages, indiquées dans la littérature, nous permettent de conclure à cet égard que nos valeurs sont assez voisines de celles généralement rencontrées.

Etant donné le peu de valeurs publiées concernant les moules en particulier, les comparaisons ont été faites entre les teneurs de coquillages divers ayant plusieurs origines. Ce mode d'opérer nous semble raisonnable dans le cas du mercure du fait que le taux de mercure diffère assez peu avec la nature des coquillages provenant d'une même région. Nous avons obtenu, en effet, sur des prélèvements de même origine, les résultats suivants : moules (1 échantillon) : 0,09 mg/kg, huîtres

(7 éch.) : 0,02 à 0,09 mg/kg, coquilles St-Jacques (5 éch.) : 0,04 à 0,06 mg/kg, praires (5 éch.) : 0,04 à 0,11 mg/kg, palourdes (2 éch.) : 0,07 mg/kg.

Lieu de prélèvements	Mercure en mg/kg de chair égouttée								Moyenne pondérée annuelle
	décembre 1971		février 1972		juin 1972		octobre 1972		
	moy.	n.	moy.	n.	moy.	n.	moy.	n.	
1	0,04	2	0,03	4	0,06	4	0,06	4	0,05
2	0,08	3							0,08
3					0,09	6	0,09	6	0,09
4	0,03	4	0,01	2	0,06	2	0,05	4	0,04
5					0,09	4	0,08	4	0,085
6			0,13	2			0,11	3	0,12
7	0,13	2			0,10	2	0,05	2	0,09
8	0,01	2			0,03	2	0,03	2	0,023
9	0,05	2			0,06	2	0,07	2	0,06
10					0,02	2			0,02
11	0,06	2							0,06
12			0,02	2	0,06	2	0,04	2	0,04
13	0,02	4	0,08	2	0,04	2	0,05	2	0,04
14			0,09	2	0,10	4	0,09	4	0,094
15			0,01	2	0,02	2	0,03	2	0,02
16	0,01	1	0,01	2	0,02	2	0,02	2	0,015
17	0,07	2	0,04	2	0,16	2	0,14	2	0,10
18	0,04	4					0,03	4	0,035
19	0,01	2			0,04	2	0,04	2	0,03
20	0,01	2	0,01	2	0,03	4	0,02	2	0,02
21	0,01	2							0,01
22	0,02	2			0,03	2	0,07	2	0,04
23					0,05	2			0,05
24	0,03	2			0,07	2	0,09	1	0,06
25	0,06	2			0,09	2	0,09	2	0,08
26			0,06	2	0,05	2	0,04	2	0,05
27	0,14	6	0,22	6	0,24	4			0,195
28	0,01	1			0,04	2	0,16	2	0,08
29	0,01	4			0,05	2	0,03	2	0,025
30	0,24	3	0,023	12	0,29	19	0,24	72	0,25
31	0,22	2	0,31	11			0,31	52	0,30
32							0,06	1	0,06

TABL. 1. — Teneurs en mercure de moules prélevées, trimestriellement, le long de la côte française. Les teneurs indiquées sont les moyennes de plusieurs analyses, *n* est le nombre d'échantillons examinés et précisé à côté de chaque moyenne.

Nous avons relevé dans des articles étrangers les teneurs en mercure de coquillages suivantes ; au Canada BLIGH indique : 0,03 mg/kg dans des coquilles St-Jacques, 0,08 mg/kg dans des huîtres et 0,06 mg/kg dans des praires ⁽¹⁾, en Grande Bretagne, BURTON et coll. donnent aussi 0,03 à

(1) E.-G. BLIGH, summary of the material presented at the twentieth annual institute for public health inspectors WINNIPEG, MANITOBA, october 19 th-23 th, 1970.

0,12 mg/kg dans des praires (1). De plus, un apport établi par le « Ministry of Agriculture, Fisheries and Food » indique que les coquillages des côtes écossaises contiennent en moyenne 0,08 mg de mercure par kg, ceux des côtes anglaises 0,16 mg/kg ; 4 échantillons de coques originaires de l'estuaire de la Tamise contenaient : 0,02 à 0,12 mg/kg (moyenne 0,07), 8 échantillons de moules et 5 échantillons d'huîtres de la même région contenaient respectivement 0,02 à 0,65 mg/kg (moyenne 0,18) et 0,03 à 0,20 mg/kg (moyenne 0,11) (2).

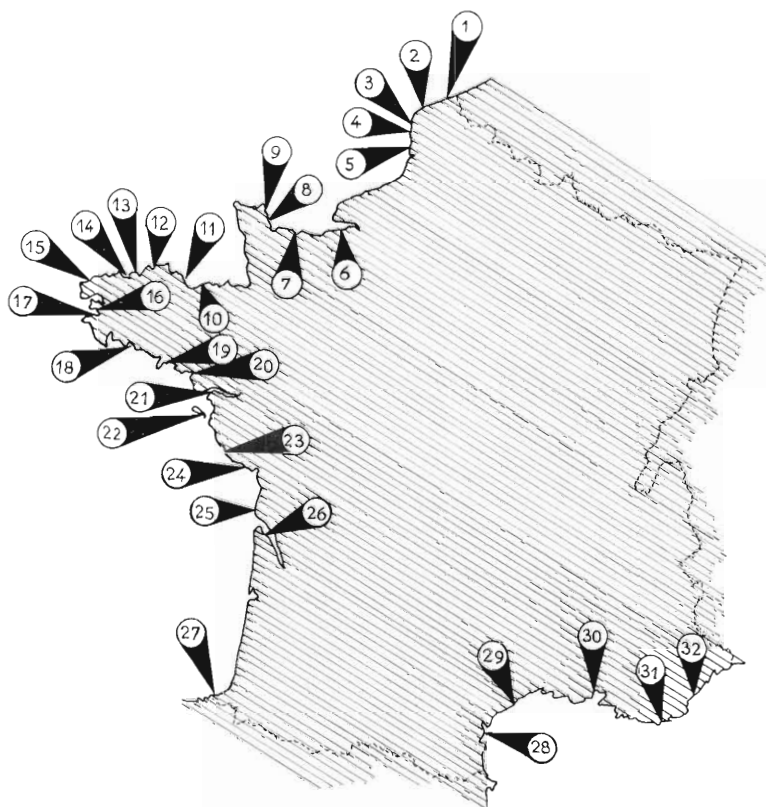


FIG. 1. — Lieux de prélèvements le long de la côte française ; de 1 à 32 : Dunkerque, Sangatte, Boulogne-sur-mer, embouchure de la Seine, Luc-sur-mer, Ste-Marie-du-Mont, St-Vaast-la-Hougue, St-Brieuc, Lannion, Locquirec, Morlaix, Pléven, Douarnenez, embouchure de la Laita, Kervoyal, embouchure de la Vilaine, embouchure de la Loire, Noirmoutier, Brétignolles-sur-mer, baie de l'Aiguillon, île Madame, embouchure de la Gironde, embouchure de la Bidassoa, étang de Leucate, étang de Thau, golfe de Fos, Toulon, St-Tropez.

Ainsi, dans l'ensemble, les teneurs en mercure trouvées en France dans les moules nous paraissent-elles du même ordre de grandeur que celles dont nous avons connaissance par les publications.

Reprenant l'examen du tableau 1 on observe que pour un lieu de prélèvement déterminé les teneurs en mercure sont assez similaires entre elles aux différentes saisons. Les différences observées pour Douarnenez et l'étang de Leucate, ne semblent pas significatives à ce sujet ; il est vrai-

(1) J.-D. BURTON and T.-M. LEATHERLAND, Mercury in a coastal marine environment, Nature (London) (1971) 231 440.

(2) Ministry of Agriculture, Fisheries and Food — Working Party on the Monitoring of Foodstuffs for Mercury and other Heavy Metals, First Report — Survey of Mercury in Food — London — Her Majesty's stationery office, (1971).

semblable que les prélèvements dans ces deux régions et aux différentes époques, ont été effectués à des endroits un peu différents. Par contre, des différences apparaissent nettement en fonction des lieux de prélèvements. Elles sont bien mises en évidence par les teneurs moyennes annuelles.

Considérant globalement, et en premier lieu les côtes de la Mer du Nord, de la Manche et de l'Atlantique on constate que la teneur moyenne est assez faible (0,066 mg/kg) bien que des teneurs plus élevées soient rencontrées dans les ports et les embouchures. Celles-ci s'expliquent vraisemblablement, dans les ports par les souillures dues à la présence et à l'activité des bateaux, tandis que dans les estuaires elles se justifient par les déversements des usines et des villes qui bordent les cours d'eau. Il en est ainsi de Boulogne-sur-Mer, de l'embouchure de la Seine, de Luc-sur-Mer à l'embouchure de l'Orne, du port de Morlaix, de Douarnenez et, de l'île Madame à l'embouchure de la Charente. Quant à la moyenne relativement élevée de 0,195 mg/kg trouvée dans les échantillons originaires de l'embouchure de la Bidassoa elle ne s'explique pas seulement par la contamination des eaux résiduaires des villes ; une autre origine, doit être recherchée, industrielle par exemple.

Sur la côte méditerranéenne que nous considérons séparément les teneurs sont en moyenne plus élevées (0,22 mg/kg) et les lieux de prélèvements doivent être examinés particulièrement.

Dans les échantillons du golfe de Fos les teneurs assez élevées, en comparaison de celles des étangs de Leucate et de Thau, s'expliquent vraisemblablement, d'abord par le déversement des eaux du Rhône qui reçoivent les effluents des usines et des villes, et ensuite par l'activité industrielle locale.

En rade de Toulon, où existent également des teneurs élevées, il semble que ce soient les souillures provenant des constructions et des réparations navales qui doivent être accusées (1).

Il semble qu'il y ait également une certaine contamination dans la région de Nice où nous n'avons pas effectué de prélèvements ; des teneurs, dans les moules, de 2,58 mg par kg de matière sèche ont été annoncées (2). Elles sont à rapprocher de la proximité de la ville et peut-être d'une certaine activité industrielle.

Conclusion.

Nos résultats indiquent que la contamination des côtes de France par le mercure est assez faible, lorsqu'il y a une contamination sensible, elle est extrêmement localisée. Ainsi dans la rade de Toulon, où les prélèvements ont été multipliés ; les moules des parcs d'élevage sont à peine contaminées alors que celles qui prolifèrent à quelques km de là, sur les quais des darses de l'arsenal ont, du fait des souillures des ateliers, des teneurs élevées. Un prélèvement opéré, sur une vieille coque de navire a même révélé une teneur voisine de 5 mg/kg ; la raison en est vraisemblablement la présence de sels de mercure utilisés comme antifouling dans la peinture de cette coque.

Il semble donc que le risque de contamination mercurielle soit très faible en dehors de la faune vivante dans les régions souillées du littoral où de toute façon tout ramassage de coquillages est interdit. Mais cette faune peut être la proie d'espèces qui vivent plus au large, d'où les teneurs en mercure trouvées dans les espèces pélagiques comme les thons qui se nourrissent en particulier de sardines, lesquelles vivent souvent à proximité des côtes. Rappelons que les valeurs que nous avons trouvées jusqu'alors dans ces espèces, près des côtes françaises, sont généralement très en dessous de celles qui seraient inquiétantes pour le consommateur. Certaines d'entre elles sont par contre significatives d'un apport indésirable pour l'avenir du milieu marin.

(1) Il nous faut préciser qu'une grande partie des échantillons a été prélevée au voisinage de l'arsenal et que de ce fait il ne faut pas donner un sens trop absolu à la moyenne de 0,30 mg/kg.

(2) J. U. — *Rev. Int. Océanogr. méd.* (1971) XXII-XXIII, 79-128.