

Application des normes de qualité environnementale dans le biote (poisson) pour le mercure

Davide A.L., VIGNATI | david-anselmo.vignati@univ-lorraine.fr

CNRS - Laboratoire des environnements continentaux – LIEC UMR7360 – Metz - France

Mots clés : **biote, matériaux de référence certifiés, mercure, normes de qualité environnementale, poisson, spéciation des éléments**

Les normes de qualité environnementale (NQE)^{*} pour le mercure ont beaucoup évolué au cours des derniers 10 ans. La Directive 2013/39/CE (1) préconise l'application d'une NQE_{biote}^{*} de 20 µg Hg/kg de poisson frais (sans précisions sur l'espèce à utiliser) comme critère pour l'évaluation du bon état chimique des eaux de surface. Cette approche reconnaît que les problèmes liés à la présence de mercure dans l'environnement dérivent surtout de sa tendance à la bioaccumulation^{*} et bioamplification^{*} dans les chaînes trophiques, particulièrement pour ce qui est de sa forme organique MeHg^{*} (2). Une NQE_{biote} garantit donc une meilleure protection de l'environnement, notamment pour les organismes piscivores tels que les oiseaux et mammifères aquatiques. Ces organismes sont en effet les plus exposés au risque d'empoisonnement mercuriel suite à l'ingestion de nourriture contenant des teneurs excessives en Hg. Certains aspects pratiques liés à l'application des NQE_{biote} (choix des espèces et de sites pour les programmes de surveillance, méthodes d'échantillonnage) ont déjà été identifiés et examinés (3). D'autres aspects, et même des difficultés potentielles dans l'application de la NQE_{biote} pour le mercure, sont examinés à travers les deux publications choisies.

Matériaux de référence certifiés pour la surveillance des matrices environnementales selon la directive-cadre sur l'eau : mise à jour

Ricci M, Lava R, Koleva B. Matrix certified reference materials for environmental monitoring under the EU Water Framework Directive: an update. *Trends in Analytical Chemistry* 2016;**76** :194-202

Résumé

Cet article examine la disponibilité sur le marché, de matériaux de référence certifiés (MRC)^{*} pour les substances prioritaires^{*} et les substances dangereuses prioritaires^{*} dans les différentes matrices environnementales (eau, sédiments, biote). L'étude examine ensuite si ces matériaux sont appropriés pour la surveillance selon le cadre réglementaire sur la base de 3 critères : a) correspondance entre la matrice pour laquelle la NQE est fixée et la matrice du MRC, b) proximité de la valeur certifiée à la NQE, c) présence d'informations sur l'incertitude et la traçabilité de la valeur certifiée. Dans le cas du mercure, des MRC répondants aux critères b) et c) sont disponibles. Toutefois, des difficultés persistent pour ce qui est de la correspondance entre la matrice préconisée par la NQE_{biote} et celles des MRC (critère a).

Commentaire

L'utilisation des MRC permet de vérifier la justesse^{*} des analyses effectuées et fait partie des procédures pour le contrôle de la qualité analytique des données. Dans le cas du mercure, la disponibilité des MRC pour le biote est globalement satisfaisante avec une gamme de concentrations allant de 0,037 mg/kg pour du tissu d'huître (proche de la NQE_{biote} de 20 µg/kg) jusqu'à 5,34 mg/kg pour du tissu d'espardon. Cet intervalle de concentrations permet d'assurer un contrôle de la justesse des analyses sur une gamme de valeurs très large, ce qui est important quand, dans une série d'analyse, les échantillons présentent des concentrations très variées. Toutefois, comme noté par les auteurs, les MRC avec des concentrations proches de la NQE_{biote} sont disponibles sous forme de tissus lyophilisés d'invertébrés (huîtres ou moules) et ne sont pas directement comparables à la matrice 'poisson frais' à laquelle s'applique la NQE_{biote}. De plus, les oiseaux et les mammifères aquatiques ingèrent des poissons entiers. La préparation d'un MRC issu d'un homogénat de poisson entier, ou du moins de ses muscles et viscères, serait donc à envisager.

Détermination de formes lipidiques modérément polaires de l'arsenic et de la spéciation du mercure dans les poissons du fleuve Elbe (Saxe, Allemagne)

Arroyo-Abad U, Pfeifer M, Mothes S, Stärk H-S, Piechotta C, Mattusch J, Reemtsma T. Determination of moderately polar arsenolipids and mercury speciation in freshwater fish of the River Elbe (Saxony, Germany). *Environmental Pollution* 2016;**208**: 458-66.

Résumé

La spéciation* de l'arsenic et du mercure est examinée dans le muscle et dans le foie de 26 poissons appartenant à 7 espèces différentes échantillonnés dans le fleuve Elbe (5 stations situées en Saxe, Allemagne). Dans le cas de l'arsenic, la présence d'acides gras et d'hydrocarbure arsénisés est mise en évidence, notamment dans le foie. Des études sur la toxicité de ces formes d'As seraient à envisager. Pour ce qui est du mercure, la presque totalité de l'élément se retrouve sous la forme MeHg dans le muscle alors que le mercure inorganique* et le MeHg ont une importance comparable dans le foie. Les concentrations totales mesurées dans le muscle (intervalle 36–932 µg/kg poids humide) sont systématiquement supérieures à la NQE_{biote} de 20 µg/kg poids humide. Les concentrations totales mesurées dans le foie couvrent un intervalle comparable (60–1186 µg/kg poids humide).

Commentaire

La NQE_{biote} s'applique en termes de concentration de mercure total dans le poisson. En fait, il est généralement admis que, dans le muscle de ces organismes (le tissu le plus couramment analysé), la majorité du mercure se trouve sous sa forme méthylée (MeHg). Les données de cette étude confirment ce fait. De plus, en considérant les concentrations et la spéciation du Hg dans le foie, l'analyse du mercure total dans le muscle garantirait un niveau de protection approprié pour les oiseaux et les mammifères piscivores qui ingèrent des poissons entiers, et représentent les organismes le plus exposés à la pollution mercurielle. Toutefois, tous les poissons analysés dépassent la NQE_{biote} de 20 µg/kg ce qui indiquerait de possibles risques d'empoisonnement secondaire pour les prédateurs et, d'un point de vue réglementaire, classerait cette partie du fleuve Elbe comme ayant un mauvais état chimique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'adoption d'une NQE_{biote} pour la surveillance du mercure est en accord avec l'état des connaissances sur ce contaminant et constitue un progrès significatif vers une protection efficace de l'environnement vis-à-vis de la pollution mercurielle. L'analyse de la concentration totale du Hg est adéquate pour le muscle de poissons où la majorité du Hg se trouve souvent sous forme de MeHg, la forme chimique qui a le plus fort potentiel de bioaccumulation et bioamplification. Pour des études s'intéressant au mercure dans les viscères de poisson ou dans des poissons entiers, l'analyse de la spéciation du mercure reste nécessaire.

Les concentrations totales de mercure mesurées dans les poissons pourraient dépasser la NQE_{biote} dans la plupart de cas ce qui, selon la Directive 2013/39/CE, empêcherait de classer les masses d'eau correspondantes dans un bon état chimique. Les données scientifiques actuellement disponibles ne permettent pas de questionner le bien-fondé de la valeur numérique adoptée pour la NQE_{biote}. Cependant, la communauté scientifique porte une attention croissante au rôle du sélénium comme antagoniste des effets écotoxiques du mercure (4). Dans l'attente d'un consensus sur le sujet, il serait judicieux de combiner, dès à présent, l'analyse de ces deux éléments lors des programmes de surveillance. La disponibilité et l'utilisation systématique de MRC pour ces deux éléments doivent aussi être garanties pour permettre la création de bases de données fiables et, à terme, évaluer l'efficacité des mesures de protection environnementale contre la pollution mercurielle.

GENERAL CONCLUSION

The use of biota-based environmental quality standards (EQS) for mercury monitoring reflects the current scientific knowledge and represents a significant progress towards an effective protection of the environment against Hg pollution. Analysis of total mercury concentration is appropriate in the case of fish muscle where most of the Hg actually accumulates as MeHg, i.e., the chemical form with the highest bioaccumulative and biomagnifying properties. Studies concerned with Hg levels in fish internal organs, or in whole fish samples, should however proceed to the analytical determination of total Hg and MeHg.

The total mercury concentrations in fish could exceed the biota-based EQS in most cases and thus compromise the achievement of a good water quality status in European water bodies. The currently available data do not grant a revision of the numerical value of 20 µg/kg wet weight established for the biota-based EQS. However, the possible role of selenium in contrasting the toxic effect of Hg is getting increasing attention by the scientific community. Awaiting a consensus on this issue, it is advisable to start collecting joint information on the levels of these two elements in fish samples during monitoring programs. Considering the long-term efforts required to effectively control Hg pollution in the environment, matrix-matched certified reference material for Hg and Se must remain available and regularly used to create a reliable database for evaluating the effectiveness of current and future regulatory measures against Hg pollution.

Lexique

Bioaccumulation : processus d'accumulation d'une substance dans tout ou partie d'un être vivant.

Bioamplification : augmentation progressive de la concentration d'une substance à mesure qu'on progresse dans la chaîne alimentaire.

Justesse : correspondance entre la valeur d'une mesure et la valeur mesurée.

MeHg (méthylmercure) : composé organique du mercure formé d'un atome de mercure inorganique (Hg) lié à un groupe méthyle (CH₃). Il s'agit de la forme chimique ayant la plus forte tendance à la bioaccumulation et à la bioamplification.

Matériel de référence (ou MR) : Matériel ou substance dont certaines propriétés sont suffisamment homogènes et bien définies pour permettre de les utiliser pour l'étalonnage d'un

appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux (selon guide ISO 30).

Matériel de référence certifié (ou MRC) = Matériel accompagné d'un certificat dont les propriétés sont certifiées par une procédure validée avec incertitude à un niveau de confiance connu (selon guide ISO 30).

Mercure inorganique : des formes du mercure qui se combine avec des éléments autres que le carbone.

NQE : norme de qualité environnementale : concentration d'un contaminant qui ne doit pas être dépassée afin de protéger l'environnement.

NQE_{biote} : norme de qualité environnementale se rapportant à la concentration d'un contaminant mesurée dans une matrice biologique (poisson dans le cas du mercure).

Spéciation : ensemble des formes d'un élément chimique que l'on retrouve dans un environnement donné

Substance prioritaire : substance (ce terme s'appliquant aussi aux éléments traces métalliques) pour laquelle les États membres de l'Union Européenne prennent des mesures afin d'en réduire progressivement la pollution en deçà de la norme de qualité correspondante.

Substance dangereuse prioritaire : substance (ce terme s'appliquant aussi aux éléments traces métalliques) pour laquelle les États membres de l'Union Européenne prennent des mesures afin d'en arrêter ou en supprimer progressivement les rejets, les émissions et les pertes.

Publications de référence

1 Directive 2013/39/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union européenne 2013;**L226** (1).

2 Giang A, Selin NE. Benefits of mercury controls for the United States. *PNAS* 2016;**113** (2):286-91.

3 Carere M, Dulio V, Hanke G, et al. Guidance for sediment and biota monitoring under the common implementation strategy for the water framework directive. *Trends Anal Chem* 2012;**26** :15-24.

4 Ralston NV, Ralston CR, Raymond LJ. Selenium health benefit values: updated criteria for mercury risk assessment. *Biol Trace Elem Res* 2015; Jun;**171**(2):262-9.

Liens d'intérêts :

Les auteurs déclarent n'avoir aucun lien d'intérêt