

Teneur des organismes marins des eaux côtières belges en PCB et en pesticides organo-chlorés

K. Vandamme
M. Baeteman

Ministère de l'Agriculture
Administration de la Recherche Agronomique
Centre de Recherches Agronomiques de l'Etat - Gand
Station de pêche maritime
Ankerstraat, 1 B - 8400 Ostende

VLIZ (vzw)
VLAAMS INSTITUUT VOOR DE ZEE
FLANDERS MARINE INSTITUTE
Oostende - Belgium

Les résidus de polychlorobiphényles (PCB) et de quelques pesticides organo-chlorés ont été déterminés dans le flet, le cabillaud, la sole, la crevette et la moule au moyen de la chromatographie capillaire en phase gazeuse. Les PCB représentaient 75 à 90 % de la teneur totale en résidus organo-chlorés. La teneur moyenne en PCB dans le tissu musculaire humide variait de 39,5 ppb pour la crevette à 262,1 ppb pour la moule.

Pour le groupe "DDT et métabolites" on ne peut quantifier que les dérivés p,p'-DDE et p,p'-DDD.

Les teneurs individuelles en pesticides organo-chlorés dans le tissu humide sont généralement inférieures à 5 ppb.

Du point de vue sanitaire, les résidus organo-chlorés dans les organismes marins ne semblent pas causer de problèmes.

1. Introduction

La grande stabilité chimique des polychlorobiphényles (PCB) et des pesticides organo-chlorés explique leur vaste propagation dans le milieu. Les poissons, les crustacés et les mollusques appartiennent à la classe d'organismes présentant les teneurs les plus élevées en résidus organo-chlorés. C'est la raison pour laquelle de nombreux chercheurs ont analysés les concentrations en PCB et en pesticides organo-chlorés dans les organismes marins (Contardi et al., 1979; Goerke et al., 1979; Riley et al., 1977; Wharfe et al., 1978; Murray, 1981).

De plus des organismes internationaux tels que le Conseil International pour l'Exploitation de la mer et la Commission des conventions d'Oslo et de Paris pour la prévention de la pollution de la mer attachent beaucoup d'importance à la détermination des résidus organo-chlorés (surtout des PCB) des biotopes.

Dans cette étude on donne les résultats d'analyse de 5 organismes (le flet, le cabillaud, la sole, la crevette et la moule) pris dans les eaux côtières belges et analysés à l'aide d'une technique récente, à savoir la chromatographie capillaire en phase gazeuse. Des expériences internationales d'étalonnage (Uthe et al., 1980), il ressort que les techniques d'analyse utilisées jusqu'à maintenant (chromatographie en phase gazeuse avec colonne chargée éventuellement après transformation perchlorique des isomères de PCB en décachlorodiphényles) n'ont pas toujours donné les résultats souhaités. L'utilisation de colonnes capillaires semble

cependant avoir apporté une amélioration. Les résultats figurant dans cet article sont à considérer comme des valeurs de référence pour toute étude ultérieure.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage

Au cours des mois de septembre-octobre 1980, on a prélevé des échantillons le long de la côte belge des organismes suivants : le flet (*Platichthys flesus*), le cabillaud (*Gadus morhua*), la sole (*Solea solea*) et la crevette (*Crangon crangon*). De plus, on a pris des moules (*Mytilus edulis*) sur les brise-lames devant Nieuport, Ostende et Blankenberge. Le tableau 1 donne quelques spécifications des échantillons analysés.

2.2. Extraction et clean-up des échantillons

L'extraction de graisse est basée sur la méthode de Bligh et Dyer (1959). La méthode consiste à former un système ternaire en broyant du tissu humide de poisson avec un mélange de chloroforme et de méthanol. En ajoutant de l'eau et du chloroforme, cette solution homogène se divise en 2 couches, savoir une couche de chloroforme contenant la graisse et une couche d'eau + méthanol contenant les non-lipides.

Après évaporation de la couche de chloroforme, on peut déterminer la teneur en graisse. On sépare les composés organochlorés de la graisse sur une colonne d'alumine (Holden et Marsden, 1969).

L'alumine s'obtient en activant de

Tableau 1 Spécifications des échantillons analysés

	Flet (<i>Platichthys flesus</i>)	Cabillaud (<i>Gadus morhua</i>)	Sole (<i>Solea solea</i>)	Crevette (<i>Crangon crangon</i>)	Moule (<i>Mytilus edulis</i>)
Nombre d'échantillons	20	20	20	10	3
Nombre d'individus par échantillon	1	1	1	50	50
Période d'échantillonnage	sept. 1980	sept. 1980	juni 1980	sept. 1980	augustus 1980
Longueur (cm)					
— dispersion	29 - 37	31 - 44	26 - 34	5,7 - 6,9	3,8 - 5,7
— moyenne	32	34	30	6,1	4,8
Poids (g)					
— dispersion	286 - 644	392 - 950	147 - 375	1,15 - 1,85	—
— moyenne	396	639	188	1,39	—
Age (année)					
— dispersion	2 - 5	1 - 2	4 - 5	—	—
— moyenne	3,7	1,4	4,6	—	—
Teneur en graisse (%)					
— dispersion	0,94 - 2,47	0,69 - 0,92	0,64 - 1,29	1,70 - 2,02	2,82 - 3,09
— moyenne	1,73	0,79	0,86	1,92	3,00

l'hydroxyde d'aluminium à 800°C pendant 4 h et en le désactivant partiellement avec 5 % d'eau. Une colonne chromatographique de 0,6 cm de diamètre est chargée à sec de 2 grammes d'alumine. On y ajoute 1 ml d'hexane qui contient maximum 100 mg de graisse. La colonne a été éluée avec 25 ml d'hexane. Cet éluat est concentré à ± 1 ml.

Les composés organochlorés sont répartis en 2 fractions sur une colonne de silicagel (Holden et Marsden, 1969) pour éviter des recouvrements de pic. Deux grammes de silicagel (70-230 mesh) activés à 120°C pendant 2 heures et partiellement désactivés avec 5 % d'eau sont introduits dans une colonne de 0,6 cm de diamètre.

L'éluat concentré de la colonne d'alumine est introduit dans la colonne et élué avec successivement 10 ml d'hexane et 15 ml d'éther diéthylique dans de l'hexane (10/90).

La première fraction contient des PCB, HCB, heptachlore, aldrine, p,p'-DDE, o,p' DDT et p,p'-DDT.

La deuxième fraction contient de l' α -HCH, du γ -HCH, de l'heptachloroépoxyde, de la dieldrine, de l'o,p'-DDD, de l'endrine et du p,p'-DDD.

Aux 2 fractions on ajoute du mirex en tant que standard interne et ensuite les 2 sont concentrées jusqu'à ± 1 ml. De chaque fraction on analyse 1 μ l par chromatographie en phase gazeuse.

2.3. Spécifications de la chromatographie en phase gazeuse

Chromatographe à gaz : Carlo Erba, Fractovap 4160 avec le détecteur Ni 63 EC.

Phase mobile : N₂, 2 ml/min

Gaz d'appoint : N₂, 20 ml/min

Gaz de purge : N₂, 22 ml/min (20 ml pour l'injection spatiale et 2 ml pour le septum).

Colonne : capillaire, 20 m x 0,3 mm avec comme phase stationnaire SE 54.

Température de l'injecteur : 250°C.

Température du détecteur : 260°C.

Température du four au cours du cycle d'analyse :

- injection à 150°C, 1 μ l, spitless;
- après 40 sec on ouvre le splitter;
- 2 min après l'injection on porte la température du four à 250°C, 5°C/min;

- isotherme à 250°C pendant 5 min;
- refroidissement jusqu'à 150°C;
- fermeture du splitter;
- injection d'un autre échantillon.

2.4. Calcul

Le calcul des teneurs en PCB est basé sur la courbe d'étalonnage avec Aroclor 1254 et tout comme pour les échantillons on utilise 8 pics pour la quantification. Ces 8 pics ont des temps de rétention qui correspondent aux biphényles chlorés individuels suivants : 2,4,5,2'5'; 2,3,6,2'3'6'; 2,3,6,2'4'5'; 2,3,4,2'4'6'; 2,3,4,2'3'4'; 2,3,4,2'4'5'; 2,3,4,5,2'4'5'; 2,3,4,5,2'3'4'.

Les organo-chlorés sont déterminés par l'établissement individuel de la courbe d'étalonnage.

Tant pour établir les courbes d'étalonnage que pour analyser les échantillons, on remédie aux variations instrumentales ou analytiques par l'utilisation de mirex en tant que standard interne.

3. Résultats et discussion

On a analysé la présence dans le tissu musculaire des résidus organo-chlorés suivants : polychlorobiphényles (PCB); hexachlorobenzène (HCB); α -hexachlorocyclohexane (α -HCH); γ -hexachlorocyclohexane (γ -HCH ou lindane); heptachlore; heptachloroépoxyde; aldrine; dieldrine; endrine; o,p'-DDT; p,p'-DDT; p,p'-DDD et p,p'-DDE.

L'heptachlore, l'aldrine et l'endrine n'ont pu être identifiés dans aucun échantillon. L'heptachloroépoxyde, l'o,p'-DDD, l'o,p'-DDT et le p,p'-DDT étaient présents dans tous les échantillons mais dans des concentrations trop faibles pour être quantifiées. Dans les échantillons de crevettes l' α -HCH, l' γ -HCH et le p,p'-DDD n'étaient pas présents en quantités suffisantes pour être quantifiés.

Les résultats sont résumés dans les tableaux 2 et 3. Dans le tableau 2, les teneurs sont exprimés sur base du tissu musculaire humide et dans le tableau 3 sur base de la graisse. Pour chaque cas, on mentionne la dispersion, la moyenne et les écarts-types.

Des tableaux 2 et 3, il ressort que pour tous les échantillons, les PCB constituent de 75 à 90 % de la teneur totale en organochlorés.

Cette domination des PCB a été obser-

Tableau 2 Concentration de résidus organo-chlorés dans le tissu musculaire de 5 organismes marins

Organisme	Concentration en résidus (en μ g/kg de tissu musculaire = ppb)						
	PCB's	HCB	p,p'-DDE	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	p,p'-DDD
<i>Flet (Platichthys flesus)</i>							
— dispersion	63,6-371,6	1,1-4,5	1,1-5,3	0,5-3,8	0,8-4,8	1,4-5,4	2,2-3,6
— moyenne	222,6	2,4	2,9	2,0	2,1	2,6	2,6
— écart-type	90,8	1,0	1,3	1,2	1,2	1,1	0,4
<i>Cabillaud (Gadus morhua)</i>							
— dispersion	25,1-147,9	0,7-2,8	3,0-6,2	1,2-2,4	0,8-1,9	0,8-3,2	0,9-2,8
— moyenne	58,5	1,5	4,0	1,7	1,2	1,4	1,3
— écart-type	37,2	0,6	0,9	0,4	0,3	0,6	1,1
<i>Sole (Solea solea)</i>							
— dispersion	29,9-80,5	0,2-2,4	1,5-7,6	0,6-1,5	0,7-1,5	1,8-4,2	0,9-6,9
— moyenne	58,1	0,9	4,6	0,9	1,0	2,7	3,5
— écart-type	19,1	0,9	2,0	0,3	0,3	1,0	1,8
<i>Crevette (Crangon crangon)</i>							
— dispersion	25,7-50,4	0,4-4,8	2,8-4,6	—	—	0,6-1,2	—
— moyenne	39,5	2,4	3,6	—	—	0,9	—
— écart-type	7,7	1,4	0,5	—	—	0,2	—
<i>Moule (Mytilus edulis)</i>							
— dispersion	249-272	1,6-2,3	4,6-8,4	2,7-3,1	2,7-3,1	5,9-6,6	4,9-8,1
— moyenne	262,1	2,0	6,5	2,9	2,9	6,1	6,1
— écart-type	12,2	0,3	1,8	0,2	0,2	0,4	1,0

Tableau 3 Concentration en résidus organo-chlorés dans la graisse de 5 organismes marins

Organisme	Concentration en résidus (en μ g/kg de graisse = ppb)						
	PCB's	HCB	p,p'-DDE	α -HCH	γ -HCH	Dieldrin	p,p'-DDD
Flet (<i>Platichthys flesus</i>)							
— dispersion	6100-18000	114-211	111-404	41-267	74-300	97-261	102-276
— moyenne	12300	158	199	138	147	166	160
— écart-type	5300	43	95	92	79	54	58
Cabillaud (<i>Gadus morhua</i>)							
— dispersion	3100-16100	82-359	390-678	166-304	105-239	110-405	104-391
— moyenne	7210	197	504	223	160	196	184
— écart-type	4140	88	105	47	47	78	104
Sole (<i>Solea solea</i>)							
— dispersion	3800-12100	27-235	199-1153	76-218	74-228	226-467	95-737
— moyenne	6950	104	549	119	132	317	380
— écart-type	2910	76	263	47	61	90	236
Crevette (<i>Crangon crangon</i>)							
— dispersion	1300-2600	24-188	163-228	—	—	31-62	—
— moyenne	2060	127	188	—	—	50	—
— écart-type	400	74	21	—	—	10	—
Moule (<i>Mytilus edulis</i>)							
— dispersion	8820-9790	59-80	165-311	89-112	94-107	202-223	161-287
— moyenne	9150	72	230	101	101	212	224
— écart-type	550	11	74	15	9	15	89

vée dans toutes les études récentes sur les biotypes de la mer du Nord (ex. ICES 1977, 1980, 1981 et Goerke et al., 1979). Pour le groupe DDT, ce sont les dérivés du DDT, p,p'-DDD et surtout p,p'-DDE qui dominent. La même constatation a été faite par Falandysz (1980) pour les mouettes marines.

Du tableau 2, il ressort que les moules contiennent le plus de résidus organo-chlorés. Ceci s'explique probablement par le mode d'alimentation de ces organismes ("filter-feeders") et par leur sensibilité à la pollution. D'autre part, il faut préciser que ce n'est que pour les moules qu'on a également analysé l'appareil gastro-intestinal et qu'il est universellement connu que le foie est un endroit d'accumulation des polluants. Le flet présente lui aussi des teneurs très élevées en PCB. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que cet organisme reste plus constamment dans la zone côtière plus polluée et dans les estuaires. Ceci semble correspondre aux données pour le mercure dans les organismes marins (De Clerck et al., 1979) d'où il ressort que le flet présente les teneurs les plus élevées. D'autre part, les teneurs en pesticides organo-chlorés sont tout à fait normales pour le flet. Les crevettes présentent les plus faibles teneurs en organo-chlorés. Ceci s'explique peut-être par le fait que la crevette constitue un chaînon moins évolué dans la chaîne alimentaire. Dans le tableau 3 les teneurs sont exprimées sur base de la graisse. Ceci facilite

la comparaison des organismes entre eux parce que toute variabilité, en raison d'une teneur variable en graisse, est exclue. Les résidus organo-chlorés sont solubles dans la graisse, c'est la raison pour laquelle des organismes riches en graisse peuvent présenter des teneurs assez élevées (exprimées sur base du tissu musculaire humide). Cependant il y a encore d'autres facteurs qui compliquent la comparaison des organismes entre-eux tels que l'âge, le poids, la période d'échantillonnage, etc. C'est ainsi que l'échantillon de la sole a été pris en juin, donc peu après la période de frai. C'est ainsi que sa réserve en graisse est faible et que les teneurs en résidus organo-chlorés exprimées sur base de la graisse sont probablement plus élevées que la normale.

On peut se poser la question de savoir si la présence de résidus organo-chlorés constitue un problème au niveau toxicologique. Ce qui est important ici, c'est la valeur ADI de ces résidus. Par ADI ou "Acceptable Daily Intake" on entend selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) la quantité de matière pouvant être absorbée journellement durant une vie humaine sans entraîner un risque d'une certaine ampleur. Pour les résidus organo-chlorés les plus courants, notamment les PCB, on a établi une valeur ADI provisoire de 1 à 3 g/jour/kg de poids (OMS, 1975). Des chiffres du tableau 2, il ressort également qu'en ce domaine il n'y a pas de problèmes.

Conclusions

Les teneurs en PCB et en pesticides organo-chlorés dans les organismes marins analysés sont à qualifier de faibles. Les teneurs en PCB dans le tissu musculaire humide varient en moyenne de 39,5 ppb pour la crevette, à 262,1 ppb pour les moules. Les PCB constituent 75 à 90 % de la teneur totale en résidus organo-chlorés. Les teneurs en pesticides organo-chlorés sont également inférieures à 5 ppb. Du point de vue sanitaire, les organo-chlorés ne constituent actuellement aucun problème. Mais au niveau de la sécurité, la poursuite de l'étude s'impose. Les teneurs relativement élevées en résidus organo-chlorés dans les moules confirment l'utilité de cet animal en tant qu'organisme indicateur du degré de pollution.

(Traduit du néerlandais).

Summary

Polychlorinated biphenyls (PCBs) and some organochlorine pesticides were measured in flounder, cod, sole, shrimps and mussels by capillary gaschromatography. PCBs predominated among the organochlorine residues and represented 75 to 90 % of the global content. The average PCB-concentration in the wet tissue ranged from 39.5 ppb in shrimps to 261.1 ppb in mussels.

From the group "DDT and its metabolites" only the derivatives p,p'-DDE and p,p'-DDD could be quantified.

The different organochlorine pesticides were present in concentrations generally below 5 ppb in wet tissue.

From the point of view of public health the organochlorine residues in marine organisms seems to present no risk.

Bibliographie

BLIGH E. and DYER W. 1959. A Rapid method of total lipid extraction and purification.
Can. J. Biochem. Physiol. **37**, 911-917.

CONTARDI V., CAPELLI R., PELLACANI T. and ZANICCHI G. 1979. PCBs and Chlorinated Pesticides in Organisms from the Ligurian Sea. Marine Pollution Bulletin **10**, 307-311.

DE CLERCK R., VANDERSTAPPEN R., VYNCKE W. et VAN HOEYWEGHEN P. 1979. La teneur en métaux lourds dans les organismes marins provenant de la capture accessoire de la pêche côtière belge.
Revue de l'Agriculture 3, 783-801.

FALANDYSZ J., 1980. Chlorinated Hydrocarbons in gulls from the Baltic South Coast. Marine Pollution Bulletin **11**, 75-80.

GOERKE H., EDER G., WEBER K. and ERNST W., 1979. Patterns of Organochlorine Residues in animals of different trophic levels from the Weser estuary.
Marine Pollution Bulletin **10**, 127-133.

HOLDEN A. and MARSDEN K. 1969. Single stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis.
J. Chromatog. **44**, 481-492.

ICES 1977. Cooperative Research Report. The Ices coordinated monitoring programmes 1975 and 1976 nr. 72.

ICES 1980. Cooperative Research Report. Extension to the baseline study of contaminant levels in living resources of the North Atlantic nr. 95.

ICES 1981. Cooperative Research Report. Extension to the baseline study of contaminant levels in living resources of the North Atlantic nr. 98.

MURRAY A. 1981. Metals, organochlorine pesticides and PCB residue levels in fish and shellfish landed in England and Wales during 1975.
Aquatic environment monitoring report nr. 5. Directorate of Fisheries research.

RILEY J. and WAHBY S. 1977. Concentration of PCBs, dieldrin and DDT residues in marine animals from Liverpool Bay.
Marine Pollution Bulletin, **8**, 9-10.

UTHE J. and MUSIAL C. 1980. Report on the Fifth ICES intercalibration study of PCBs in biological material.
ICES, Marine Environmental Quality Committee, E:8.

WHARFE J. and VAN DEN BROEK W. 1978. Chlorinated Hydrocarbons in macroinvertebrates and fish from the Lower Medway Estuary, Kent, Marine Pollution Bulletin **9**, 76-79.

WHO 1975. The hazards to health and ecological effects of persistent substances in the environment.
Report on a working group, EURO 3109 (2).