

N° 4 - 1993

# L'ARSENIC EN MILIEU MARIN BIOGÉOCHIMIE et ÉCOTOXICOLOGIE

PIERRE MICHEL

*Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer*

Découvrez les publications récentes de l'Ifremer dans le [catalogue en ligne](#) du service des éditions.  
Découvrez également un ensemble de documents accessibles gratuitement dans [Archimer](#)



REPÈRES OCÉAN N° 4 - 1993

**L'ARSENIC EN MILIEU MARIN**  
**BIOGEOCHIMIE et ECOTOXICOLOGIE**

Pierre MICHEL

*Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer*

Cette monographie fait partie d'un ensemble dirigé  
par *Daniel Cossa* dans le programme IFREMER

### **ÉTUDES en SOUTIEN à la DÉFINITION de NORMES**

destiné aux gestionnaires de l'environnement qui ont la charge de proposer les mesures réglementaires pour la protection de l'environnement.

Cet ensemble est composé des monographies suivantes :

Le cadmium en milieu marin	<i>Daniel Cossa et Patrick Lassus</i>
L'étain et les organoétains en milieu marin	<i>Claude Alzieu</i>
Les PCB en milieu marin	<i>Michel Marchand, Alain Abarnou et Claire Marcaillou-Le Baut</i>
Le mercure en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Yves Thibaud, Michèle Roméo et Mauricette Gnassia-Barelli</i>
Le plomb en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet, Mauricette Gnassia Barelli et Michèle Roméo</i>
<b>L'arsenic en milieu marin</b>	<b><i>Pierre Michel</i></b>

#### **SERVICE ÉDITIONS**

BP 70 - 29280 PLOUZANÉ  
Tél. 98 22 40 13 - Télécopie 98 22 45 86

ISSN 1240-1153

© Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER, 1993

## PRÉFACE

*La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus pressante au fur et à mesure du développement industriel et agricole de nos sociétés. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier.*

*Ces réglementations ont pris depuis la dernière décennie un caractère plurinational que ce soit dans le cadre européen ou, dans celui plus large des Conventions Internationales du type Oslo-Paris. Ces décisions engagent l'avenir de chaque nation par leur coût et les choix économiques qu'elles impliquent. Chaque pays doit pouvoir évaluer ces coûts sociaux afin d'être en mesure de faire les choix en toute connaissance de cause et de conséquence. C'est à l'autorité politique de les faire. C'est à la communauté scientifique de fournir les connaissances susceptibles de guider ces choix.*

*Pour le meilleur littoral français le rôle de l'IFREMER est capital. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une série de monographies consacrées aux polluants prioritaires. Ces monographies reprennent de façon synthétique et critique les dernières connaissances scientifiques dans le domaine de la biochimie et l'écotoxicologie marines. Elles constituent l'un des premiers bilans d'évaluation des niveaux de contamination du littoral français, largement documenté par le Réseau National d'Observation (R.N.O.). Une tentative d'identification des zones à risque attire l'attention sur les relations entre les déversements et la santé du littoral et de son principal utilisateur l'homme.*

*Cette série porte sur le cadmium, les PCB, l'étain, le mercure, le plomb et l'arsenic. Je souhaite qu'elles guident les gestionnaires de l'environnement dans leur démarche et constituent une référence pour ceux qui, à des titres divers, s'intéressent à l'état de l'environnement marin.*

**Pierre PAPON**  
*Président Directeur Général  
de l'IFREMER*

## RESUME

Les niveaux de présence de l'arsenic en milieu marin sont élevés comparativement à d'autres contaminants. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux composés organiques de l'arsenic ont été identifiés dans l'eau, les sédiments et les espèces vivantes. Le présent document constitue une synthèse des connaissances sur les sources et les niveaux de contamination, le cycle biogéochimique, les effets toxiques pour l'homme et les espèces marines. L'accent est mis notamment sur les effets de la photosynthèse sur la spéciation de cet élément et sur sa distribution dans le milieu. Les problèmes de toxicité pour certaines espèces phyto- et zooplanctoniques sont identifiés. La bioaccumulation chez les algues, les mollusques et les poissons est bien documentée, avec une attention particulière pour les espèces présentes dans les eaux côtières françaises.

Mots clés : arsenic, biogéochimie, contamination, écotoxicologie.

## ABSTRACT

*Arsenic levels of in the marine environment are high in comparison with other contaminants. Over the past twenty years, a large number of arsenic organic compounds have been identified in the water, sediments and living species. This document constitutes a synthesis of current knowledge on arsenic sources, and contamination levels, on its biogeochemical cycle as well as its toxic effects on human and marine fauna. This paper highlights in particular the effects of photosynthesis on arsenic speciation and its distribution throughout the marine environment. Problems of toxicity in the case of certain phyto- and zooplankton species are identified. Bioaccumulation in seaweeds, molluscs and fishes is documented as well, with special attention to the species encountered in the French coastal waters*

*Key words : arsenic, biogeochemistry, contamination, ecotoxicology.*

## RESUMEN

Los niveles de contaminación por el arsénico en medio marino son elevados comparados con los de otros contaminantes. Desde unos veinte años numerosos compuestos orgánicos del arsénico han sido identificados en el agua, los sedimentos y los organismos. El presente documento constituye una síntesis de los conocimientos sobre los orígenes y los niveles de contaminación, el ciclo biogeoquímico, los efectos tóxicos para el hombre y los organismos marinos. Especialmente, los efectos de la fotosíntesis sobre la especiación de este elemento y sobre su distribución en el medio están subrayados. Los problemas de toxicidad para ciertas especies phyto- y zooplanctónicas están identificados. La bioconcentración por las algas, los moluscos y los peces está bien documentada, haciendo hincapié en las especies presentes en las aguas costeras francesas.

Palabras llaves : arsénico, biogeoquímica, contaminación, ecotoxicidad

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	4
ABSTRACT.....	4
RESUMEN.....	4
CHAPITRE 1 - PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES	
<i>Sommaire</i> .....	7
<i>Summary</i> .....	8
Propriétés générales.....	9
Equilibres chimiques de l'arsenic minéral en solution aqueuse.....	10
Composés organiques de l'arsenic dans l'environnement marin.....	13
CHAPITRE 2 - LES SOURCES D'ARSENIC EN MILIEU MARIN	
<i>Sommaire</i> .....	15
<i>Summary</i> .....	16
Sources anthropiques.....	18
Production et usage de l'arsenic et de ses dérivés.....	18
Rejets d'arsenic provenant des autres activités humaines.....	20
Sources naturelles.....	25
CHAPITRE 3 - DISTRIBUTION DE L'ARSENIC EN MILIEU MARIN	
<i>Sommaire</i> .....	27
<i>Summary</i> .....	29
Dans les eaux.....	31
Dans les sédiments.....	35
Dans les organismes vivants.....	38
Bioaccumulation, bioconcentration.....	44
CHAPITRE 4 - TOXICITE	
<i>Sommaire</i> .....	45
<i>Summary</i> .....	46
Pour les espèces marines.....	47
Pour le consommateur de produits marins.....	48
BIBLIOGRAPHIE.....	51
ANNEXE 1 - REGLEMENTATION.....	61



## CHAPITRE I

 PROPRIÉTÉS  
 PHYSICOCHIMIQUES

<b>Sommaire</b> .....	<b>7</b>	<b>Equilibres chimiques de l'arsenic minéral en solution aqueuse</b> .....	<b>10</b>
<b>Summary</b> .....	<b>8</b>	<b>Composés organiques de l'arsenic dans l'environnement marin</b> .....	<b>13</b>
<b>Propriétés générales</b> .....	<b>9</b>		

## SOMMAIRE

L'arsenic est un élément dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des métalloïdes. Il appartient au groupe V<sup>a</sup> de la classification périodique. Il possède de nombreuses propriétés communes avec les éléments voisins, mais plus particulièrement avec l'azote et le phosphore qui le précèdent dans ce groupe.

Les équilibres de dissociation et d'oxydoréduction de l'arsenic inorganique sont présentés dans ce chapitre avec les constantes correspondantes et le diagramme d'équilibre pE/pH. L'application des règles de la thermodynamique laisse prévoir que  $\text{H As O}_4^{--}$  devrait représenter 98% de l'arsenic dissous dans une eau océanique et 96,9% dans une eau estuarienne. Les teneurs en  $\text{H}_2 \text{ As O}_4^-$  et

$\text{As O}_4^{--}$  seraient comprises entre 1 et 2%. Ces mêmes règles prévoient l'absence d' $\text{As}^{(III)}$ . En fait, ces équilibres théoriques sont très rarement respectés dans la réalité du fait de l'activité biologique et des cinétiques d'équilibres.

De nombreuses molécules de composés organoarséniés ont été identifiées dans le milieu marin. L'acide méthylarsonique et l'acide diméthylarsonique sont présents en eau de mer à des teneurs pouvant atteindre 10%. L'arsénobétaine peut représenter jusqu'à 95% de l'arsenic total chez les poissons. Les arsénoribosides sont des constituants importants chez les macroalgues. D'autres espèces chimiques comme l'oxyde de triméthylarsine, l'arsénocholine, l'acétylarsénocholine et les arsénolipides sont aussi identifiées en milieu marin à des concentrations plus faibles ; elles peuvent cependant jouer un rôle important dans les mécanismes transitoires du cycle de l'arsenic.



## SUMMARY

Arsenic, an element with properties between those of metals and metalloids, belongs to group V<sup>a</sup> of the periodic system. It has many common properties with neighboring elements, particularly with nitrogen and phosphorus which precede it in this group.

The equilibria of dissociation and oxidation-reduction of inorganic arsenic are presented in this section together with the corresponding constants and the pE/pH equilibrium diagram. The application of thermodynamic rules supposes that  $\text{HAsO}_4^{--}$  represents 98% of dissolved arsenic in oceanic water and 96.9% in estuarial water.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{AsO}_4^{---}$  would comprise between 1 and 2%. These

same rules suppose the absence of  $\text{As}^{(III)}$ . In fact, these theoretical equilibria are very rarely respected in nature because of the biological activity and kinetics of equilibria.

Numerous molecules of organoarsenic compounds have been identified in the marine environment. Methylarsinic acid and dimethylarsinic acid are present in seawater at levels of up to 10%. Arsenobetaine can represent up to 99% of total arsenic in fish. Arsenoribosides are important constituents in macroalgae. Other chemical species such as trimethylarsine oxide, arsenocholine, acetylarsenocholine and arsenolipids have also been identified at lower concentrations in the marine environment. However, they can play an important role in transient mechanisms of the arsenic cycle.

## PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

### Propriétés générales.

L'arsenic est un élément dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des métalloïdes. Il existe sous plusieurs

états allotropiques, mais la forme la plus stable et la plus commune est la variété cristalline rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas, possède un aspect gris métallique et il est assez cassant. Les propriétés physiques réunies dans le tableau 1 correspondent à cette variété de l'arsenic.

Numéro atomique		33
Masse atomique		74,9216
Isotopes stables		<sup>75</sup> As (100%)
Masse volumique (à 20 °C)		5,73
Point de fusion (28 atmosphères)		817 °C
Point de sublimation		613 °C
Tension de vapeur	à 380 °C	1 mm Hg
	à 440 °C	10 mm Hg
	à 510 °C	100 mm Hg
	à 610 °C	760 mm Hg
Résistivité (à 20 °C)		3,33 10 <sup>-9</sup> ohm cm <sup>-1</sup>
Configuration électronique		[Ar],3d10,4s2,4p4
Valences		-3, 0, +3, +5

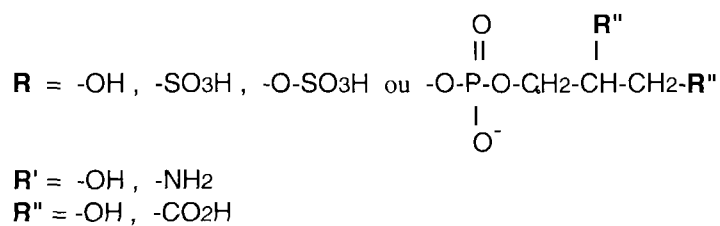
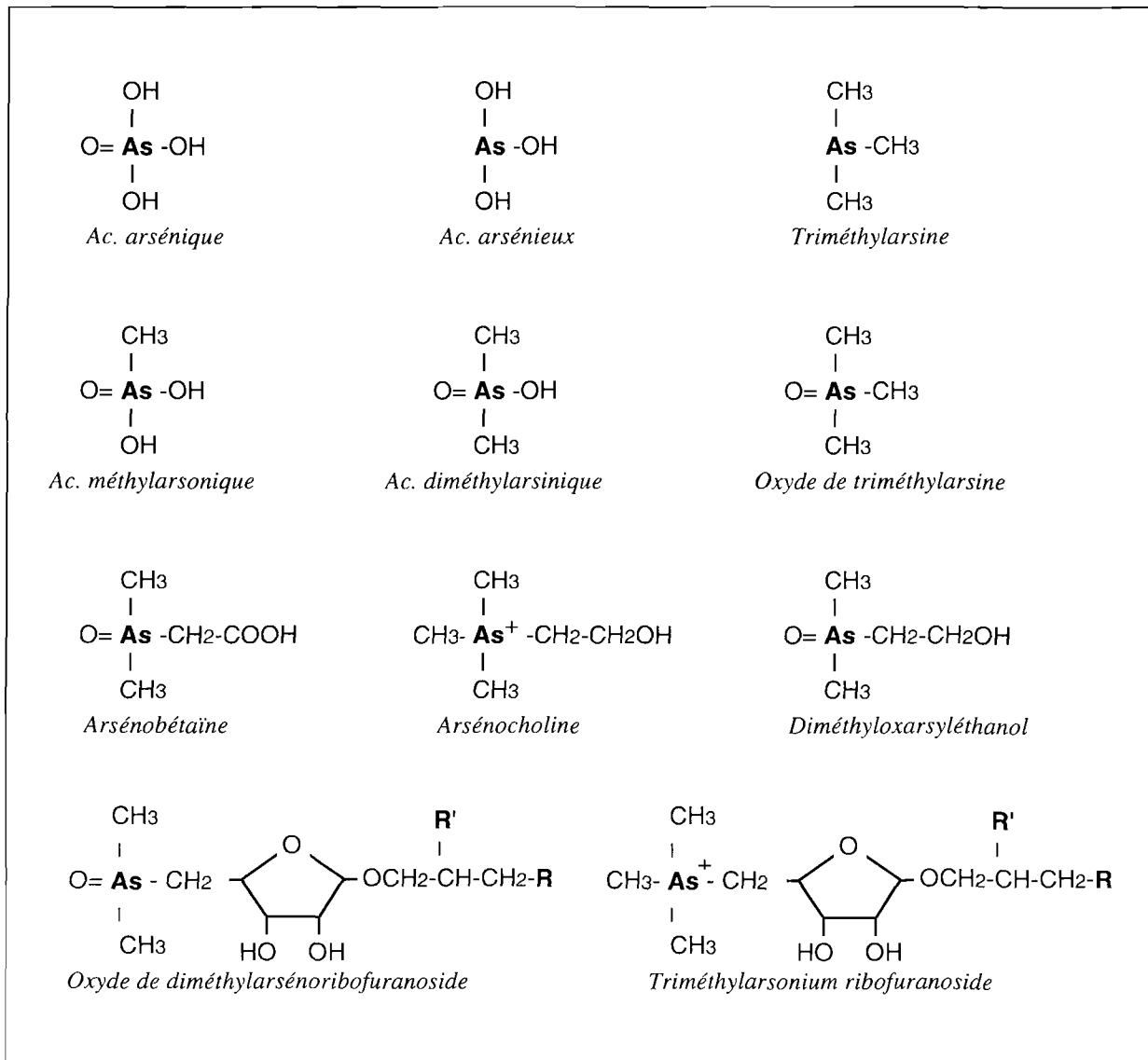
**Tableau 1 :** Quelques propriétés physicochimiques de l'arsenic.  
(*Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press*)

Tous les isotopes de l'arsenic de masse comprise entre 69 et 86 sont connus. Mais seul <sup>75</sup>As est stable et il représente la totalité de l'arsenic présent dans la nature. Les autres isotopes ont une durée de vie relativement brève, comprise entre 1 seconde et 80 jours.

L'arsenic appartient au groupe V<sup>a</sup> de la classification périodique des éléments. Il possède de nombreuses propriétés communes avec les éléments voisins, mais plus particulièrement avec l'azote et le phosphore qui le précèdent dans le groupe V<sup>a</sup> ; comme ces deux éléments, les oxydes d'arsenic ont, en milieu aqueux, un caractère acide. A l'inverse, il se

rapproche des métaux par sa conductivité électrique et thermique, sa couleur et la possibilité de former des alliages ou des arséniures semi-conducteurs qui justifient son emploi dans l'industrie électronique.

La chimie de l'arsenic est fondée sur les propriétés de ses oxydes et leur capacité à former des sels avec de nombreux cations. De plus, les possibilités de former des liaisons covalentes stables avec l'hydrogène et le carbone sont à la base d'une grande variété de composés organiques de l'arsenic, d'origine industrielle ou naturelle (Fig.1).



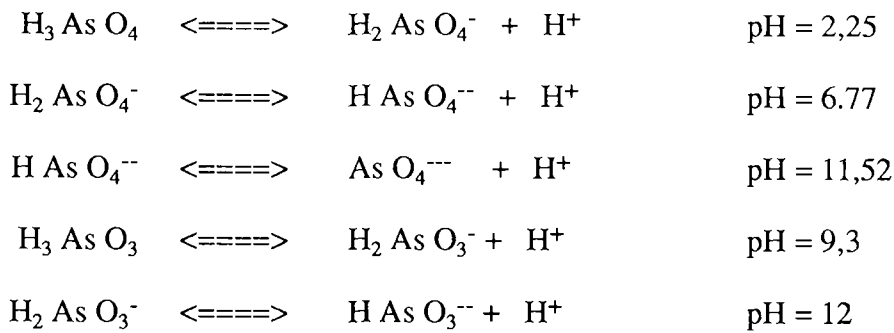
**Figure 1** : Composés de l'arsenic identifiés en milieu marin.

### Equilibres chimiques de l'arsenic minéral en solution aqueuse

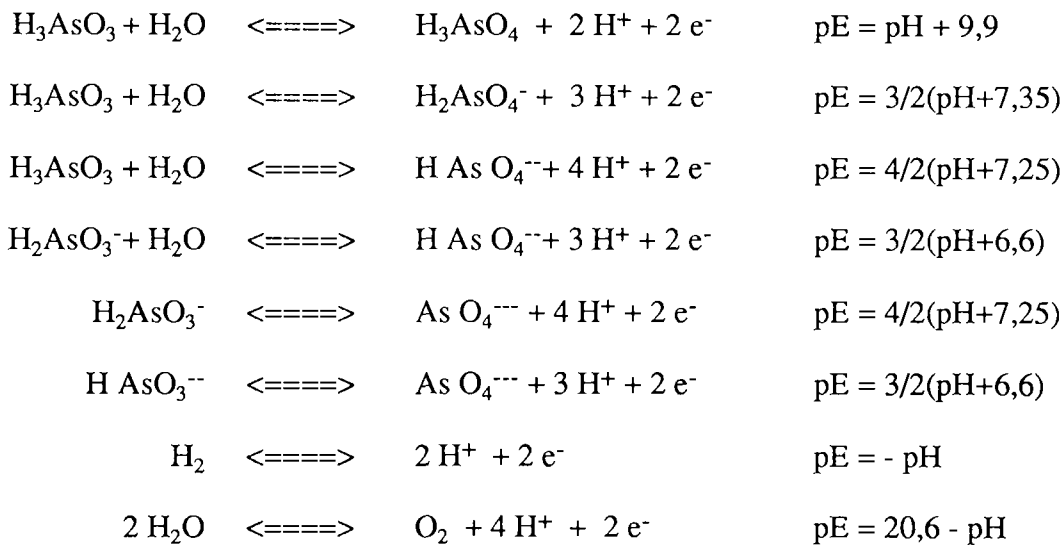
L'anhydride arsénieux et le pentoxyde d'arsenic mis en solution aqueuse sont hydrolysés et

forment respectivement l'acide arsénieux et l'acide arsénique en même temps que les formes ionisées correspondantes.

Les équilibres de dissociation sont les suivants :



Les équilibres d'oxydoréduction sont :

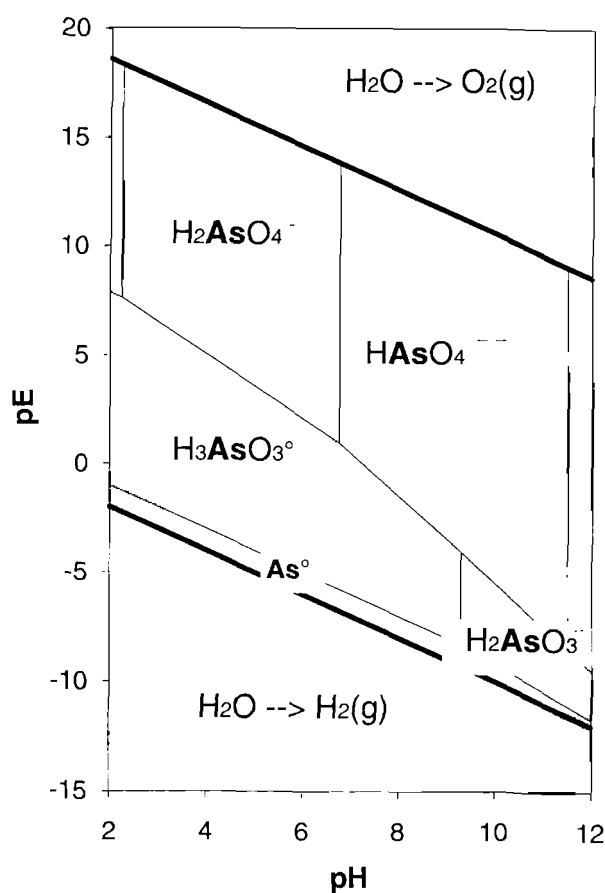


Seyler (1985) a pu établir les paramètres d'équilibre d'oxydoréduction de l'arsenic en milieu marin. Pour les eaux océaniques, il tient compte des coefficients d'activité calculés à partir des données de Millero et Shreiber (1982). Pour les eaux estuariennes, il utilise les constantes d'équilibre établies par Lowenthal *et al.*(1977). En eau estuarienne ou marine, la salinité joue un rôle important et déplace les équilibres vers la zone de pH plus faible et de pE plus élevé. Le tableau 2 résume pour diverses conditions de salinité, pH et pE, la concentration relative des différentes espèces d'arsenic susceptibles d'être présentes en phase dissoute. La figure 2 représente le

diagramme d'équilibre (pE - pH) pour une solution 10<sup>-6</sup> M à faible force ionique. On constate ainsi que les équilibres thermodynamiques ne devraient laisser subsister, dans les eaux normalement oxygénées, que des traces infimes d'As<sup>III</sup> ; bien inférieures au seuil de sensibilité analytique. En fait, nous constatons que cet équilibre théorique n'est que très rarement respecté, et que des proportions notables d'arsenic inorganique au degré d'oxydation III sont régulièrement trouvées dans les échantillons d'eau de mer, par suite de l'activité bactérienne ou phytoplanctonique et de la relative lenteur des cinétiques réactionnelles susceptibles de rétablir l'équilibre.

	Rivière	Estuaire	Mer
Salinité ( $\times 10^{-3}$ )	0	20	37
pH	6	8	8
pE	14,6	12,6	12,4
$H_3AsO_4$			
0,1			
$1,4 \cdot 10^{-6}$			
$1 \cdot 10^{-6}$			
$H_2AsO_4^-$	89	1,4	1
$HAsO_4^{--}$	10	96,9	98
$AsO_4^{---}$	1	1,7	1
$H_3AsO_3$	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{-24}$

**Tableau 2 :** Proportions théoriques (%) des formes d'arsenic inorganiques dans des milieux naturels (Seyler, 1985)



**Figure 2 :** Diagramme d'équilibre (pE-pH) de l'arsenic pour une solution  $10^{-6}$  M à faible force ionique.

## Composés organiques de l'arsenic dans l'environnement marin

L'**acide méthylarsonique** (MMA) et l'**acide diméthylarsinique** (DMA) ont d'abord été identifiés dans l'eau de mer par Braman et Foreback (1973), Braman *et al.* (1977) et Andreae (1978, 1987), Andreae et Klump (1979), Andreae et Andreae (1989). Bien que la méthylation biologique de l'arsenic soit déjà connue depuis le XIX<sup>e</sup> siècle, l'identification de ces produits en milieu marin était subordonnée à la mise au point d'une méthode analytique suffisamment sensible et sélective ; elle a été rendue possible par génération d'hydrures volatils et chromatographie en phase gazeuse des arsines et méthylarsines après piégeage cryogénique. La présence de MMA et DMA a depuis lors été rapportée à de nombreuses reprises dans l'eau de mer, avec des concentrations d'autant plus élevées que l'activité phytoplanctonique est plus intense : Sanders (1983), Howard *et al.* (1982, 1988).

L'**oxyde de triméthylarsine** (TMAO) a été identifié par Edmonds et Francesconi (1987) chez le poisson chat *Cnidoglanis macrocephalus*. En estuaire, cette forme d'arsenic représentait 40% de l'arsenic total chez cette espèce. Par ailleurs, on a démontré que la dégradation de l'arsénobétaïne par les bactéries présentes dans le sédiment marin produisait la TMAO (Kaise *et al.* 1987a,b). Celle-ci a été aussi identifiée dans les particules atmosphériques (Mukai *et al.*, 1986) ; elle résulterait alors de l'oxydation de la triméthylarsine (TMA).

L'**arsénobétaïne** a été trouvée pour la première fois chez le crustacé *Panulirus longipes cygnus* (Edmonds *et al.* 1977). Depuis lors, sa présence a été établie chez de très nombreux poissons et crustacés (Edmonds et Francesconi (1981a,b), Luten et Riekwel-Booy (1983), Shiomi *et al.* (1983, 1984), Hanaoka et Tagawa (1985a,b), Hanaoka *et al.* (1986, 1987a,b,c, 1988), Matsuto *et al.* (1986), Kaise *et al.* (1987b). Elle représente souvent plus de 95 % de l'arsenic total ; fort heureusement, elle n'est pas toxique pour le consommateur.

L'**arsénocholine** est également présente chez les animaux marins. Cannon *et al.*, (1981) ainsi que par Norin *et al.* (1983, 1985) l'ont identifiée. Elle ne représente qu'une très faible proportion de l'arsenic total et constitue probablement une étape dans le métabolisme de l'arsenic conduisant à l'arsénobétaïne. Selon les mesures effectuées par Christakopoulos *et al.* (1988) chez cinq espèces marines, l'arsénocholine représenterait entre 0,08 et 0,23 % de l'arsenic total. Ces mêmes auteurs identifient en même temps l'**acétylarsénocholine** (0,06 à 0,20 %). Francesconi *et al.* (1990) ont montré que le mullet *Aldrichetta fosteri* pouvait métaboliser l'arsénocholine en glycérophosphoryl et en phosphatidyl arsénocholine.

Les **arsénoribosides** constituent une famille de dérivés organoarséniés identifiés dans les macroalgues par Edmonds et Francesconi, (1981c, 1983), Edmonds *et al.* (1987), Jin *et al.* (1988a, 1988b), Morita et Shibata (1988), Shibata *et al.* (1987). Ils sont formés par un groupement 3-[5-deoxy-5-(diméthylarsynoyl)-ribofuranosyl oxy]-2-hydroxypropyl, auquel se surajoutent, selon les cas, les radicaux hydroxyl, sulfates, sulphonates, amino ou glycérophosphoryl. Ces composés semblent constituer la majeure part de l'arsenic présent chez les macroalgues, bien que peu de mesures aient été effectuées. Plus récemment, Shibata et Morita (1988) ont identifié chez *Sargassum thunbergii* une nouvelle série très voisine dans laquelle le groupement triméthylarsonium se substitue au groupement diméthylarsynoyl. Ces auteurs suggèrent que cette nouvelle série pourrait expliquer la formation d'arsénobétaïne chez les organismes supérieurs. Les **arsénolipides** sont directement dérivés des arsénoribosides par substitution de radicaux acides gras sur le groupement glycérophosphoryl ; cette substitution contribue à leur lipophilicité par opposition aux arsénoribosides hydrosolubles.



## CHAPITRE 2

LES SOURCES D'ARSENIC  
EN MILIEU MARIN

Sommaire .....	15	Production et usage de l'arsenic et de ses dérivés .....	18
Summary .....	16	Rejets d'arsenic provenant des autres activités humaines .....	20
Sources anthropiques .....	18	Sources naturelles .....	25

## SOMMAIRE

Les évaluations les plus récentes estiment à près de 30000 tonnes la production annuelle d'arsenic dans le monde. L'arsénite de sodium est utilisé essentiellement dans l'agriculture. En France, 600 à 700 tonnes sont utilisées par an en viticulture pour le traitement antifongique ou insecticide de la vigne. L'acide méthylarsonique utilisé comme désherbant dans la culture du coton. L'acide diméthylarsinique, ou acide cacodylique est utilisé comme désherbant et comme insecticide pour la lutte contre les fourmis. L'anhydride arsénique ou pentoxyde d'arsenic ( $As_2O_5$ ), est obtenu par oxydation contrôlée de l'anhydride arsénieux par l'acide nitrique. Il est utilisé en quantités importantes pour la protection des bois contre les insectes. Pour cet usage, on utilise des formulations à base de cuivre, chrome et arsenic (CCA compounds). La consommation d'arsenic à cette fin est d'environ 16000 tonnes par an. En 1990, la France était encore l'un des plus importants producteurs d'anhydride arsénieux avec une production annuelle estimée

entre 10 et 12 000 tonnes. Ce produit est utilisé dans l'industrie du verre. Enfin l'arsenic élémentaire est principalement utilisé dans les alliages en raison des propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion qu'il leur confère.

La localisation des fabrications spécialisées et de l'usage des produits finis, génère la nécessité de transport maritime. Les accidents de transport ne doivent donc pas être sous-estimés. En 1979 le navire *Klearchos* sombrait en Méditerranée, au large des côtes nord-est de la Sardaigne, avec à son bord 46 fûts contenant 5260 kg d'anhydride arsénieux

Indirectement, de nombreuses activités humaines sont aussi génératrices de contamination par l'arsenic. Chilvers et Peterson (1987) ont réévalué l'importance des émissions d'arsenic vers les eaux et vers l'atmosphère. Le grillage du minerais de cuivre et son raffinage ultérieur fourniraient la contribution la plus importante à la pollution atmosphérique avec un flux d'arsenic de 12 080 tonnes/an et à un rejet de 28405 t/an dans les



eaux superficielles. Le grillage des minerais de plomb et de zinc apporte aussi une contribution non négligeable 2 210 tonnes/an, mais sans commune mesure avec le cuivre. La production d'acier, bien que 200 fois supérieure à celle du cuivre en tonnage, ne contribue à la contamination arsénicale que pour une faible part.

L'usage des combustibles fossiles contenant des traces d'arsenic contribue également à la contamination atmosphérique. Le charbon en particulier, du fait de l'énorme tonnage consommé ( $3,7 \cdot 10^9$  tonnes/an) et d'une teneur moyenne en arsenic de 15 g/t, est une source de contamination majeure. En tenant compte de facteurs d'émissions propres aux différents usages, le rejet atmosphérique est estimé à 6 240 tonnes/an, tandis que 35 100 tonnes seraient entreposées à terre avec les cendres récupérées, dans des conditions de sécurité très variables. Le pétrole est beaucoup moins contaminant que le charbon, la situation serait bien différente si l'on mettait en exploitation les schistes bitumineux qui ont des teneurs en arsenic beaucoup plus considérables (de 10 à 52 g/t).

L'exploitation des phosphates naturels peut être une source de contamination diffuse par

l'arsenic. Selon leur origine, ces minerais contiennent entre 4 et 40 g d'As par tonne. Après traitement, la plus grande part se retrouve dans les engrais fabriqués ; mais on en retrouve aussi dans les rejets de gypse : résidu de fabrication.

L'arsenic est un composant de l'écorce terrestre qui en contient en moyenne  $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Il est présent en plus forte proportion dans les roches sédimentaires :  $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en moyenne dans les marnes et les schistes. Par érosion des sols et lessivage, l'arsenic se retrouve dans les eaux de surface sous forme dissoute ou particulaire. Dans les matières en suspension transportées par les rivières, les teneurs sont de l'ordre de  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . L'apport global d'arsenic à l'océan par les rivières est estimé à 62900 tonnes/an sous forme dissoute et 178900 tonnes/an sous forme particulaire.

Les flux atmosphériques d'arsenic d'origine naturelle sont liés principalement à l'activité biologique des végétaux et des bactéries terrestres qui seraient à l'origine d'un transfert de 26000 t/an de méthyls arsenic volatils vers l'océan. L'activité volcanique est une autre source importante avec un flux estimé à 17000 tonnes. L'érosion éolienne y contribue pour une moindre part avec 2000 tonnes.

## SUMMARY

*The most recent evaluations estimate annual world production of arsenic at nearly 30,000 metric tons. Sodium arsenite is used essentially in agriculture. In France, 600 to 700 tons are used each year in viticulture for anti-fungal treatment or as insecticide for vines. Methylarsinic acid is employed as a weed-killer in cotton cultivation, and dimethylarsinic acid or cacodylic acid as a weed-killer and insecticide against ants. Arsenic anhydride or arsenic pentoxide ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), obtained through controlled oxidation of arsenous anhydride by nitric acid, is used in large quantities to protect wood from insects. For this purpose, formulations based on copper, chrome and arsenic (CCA compounds) are*

*used, involving an annual consumption of around 16,000 tons of arsenic. In 1990, France, with an annual estimated output of 10,000 to 12,000 tons, was still one of the major producers of arsenous anhydride which is employed in the glass industry. Finally, elementary arsenic is used mainly in alloys because of its mechanical or corrosion-resistant properties.*

*The location of specialized production sites and the shipment of finished goods require the use of marine transport, involving the possibility of accidents, which should not be underestimated. In 1979, the vessel Klearchos went down in the Mediterranean off the northeast coast of Sardinia with 46 barrels on board containing 5,260 kg of arsenous anhydride.*

Various human activities are also indirectly involved in arsenic contamination. Chilvers and Peterson (1987) reevaluated the extent of arsenic emissions into water and the atmosphere. The roasting of copper ores and their subsequent refining is apparently the greatest source of atmospheric pollution, with a dispersion of 12,080 tons of arsenic per year and a discharge of 28,045 tons per year into surface waters. The roasting of lead and zinc ores also contributes 2,210 tons per year, which is significant but not comparable with the results for copper roasting. Steel production, though 200-fold greater in tonnage than that of copper, provides only a small part of arsenic contamination.

The use of fossil fuels containing traces of arsenic also contributes to atmospheric contamination. Coal, in particular, is a major source of contamination because of the enormous amount consumed ( $3.7 \cdot 10^9$  tons per year) and the mean content of 15 g of arsenic per ton. Considering the emission factors pertaining to different uses, atmospheric discharge can be estimated at 6,240 tons per year, whereas another 35,100 tons per year are stored in the ground, together with recovered ashes, in quite variable safety conditions. Oil is much less contaminating than coal, but the situation would be quite different if oil shales, which contain considerably higher arsenic levels (10 to 52 g/ton), were exploited.

The exploitation of natural phosphates can be a source of diffuse arsenic contamination. Depending on their origin, these ores contain between 4 and 40 g of arsenic per ton. After processing, the greater part enters into artificial fertilizers. Arsenic is also found in gypsum wastes as a residue of the manufacturing process.

Arsenic is a component of the earth's crust which contains a mean amount of  $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . It is present in the highest proportion in sedimentary rocks, with a mean of  $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  in marls and schists. Because of soil erosion and leaching, arsenic is found in surface waters in dissolved or particulate form. The content in suspended matter transported by rivers is around  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . The overall outflow of arsenic from rivers into the ocean is estimated at 62,900 tons per year in dissolved form and 178,900 tons per year in particulate form.

Atmospheric arsenic content of natural origin results mainly from the biological activity of vegetables and terrestrial bacteria which is responsible for transferring 26,000 tons of volatile arsenic methyls per year into the ocean. Volcanic activity is another important source accounting for an estimated discharge of 17,000 tons per year. Wind erosion makes a small contribution of around 2,000 tons per year.

## LES SOURCES D'ARSENIC EN MILIEU MARIN

### Sources anthropiques

Les apports d'arsenic au milieu marin en provenance des activités humaines sont liées, d'une part, à la production et à l'usage de cet élément ou des produits chimiques dérivés, d'autre part, au fait qu'il constitue l'un des déchets majeurs de la métallurgie des métaux non ferreux tels que le cuivre, le zinc, le plomb, l'or et le cobalt. Les deux causes sont tout à fait liées, car la demande industrielle ou agricole de produits arsenicaux est rarement essentielle, tout au moins pour les consommateurs utilisant les plus forts tonnages, et la part majeure des arsenicaux fabriqués ne sont qu'une façon de valoriser des déchets volumineux et encombrants. A cette activité liée aux métaux non ferreux, il convient d'ajouter ce qui résulte de l'utilisation des combustibles fossiles tels que le charbon et le pétrole, ainsi que la production et le traitement des phosphates naturels qui contiennent de l'arsenic à l'état de traces.

### Production et usage de l'arsenic et de ses dérivés

La production mondiale d'arsenic en 1980 était estimée à 29 000 tonnes/an (Fitzgerald, 1983). Cette production était en décroissance importante puisqu'en 1970 elle atteignait encore 77 000 tonnes. Le tableau 3 donne une indication concernant les principaux pays producteurs. S'agissant d'une production accessoire, il est en fait assez difficile d'obtenir des estimations fiables de la production mondiale.

L'**arsénite de sodium** commercialisé dans la CEE est utilisé essentiellement dans l'agriculture. En France, 600 à 700 tonnes sont utilisées par an par la viticulture pour le traitement antifongique contre l'esca et l'excoriose ou comme insecticide contre la pyrale de la vigne. Aux Pays-Bas, 400 tonnes seraient utilisées par an pour la défoliation de la pomme de terre. L'arsénite de sodium sert aussi de base pour la fabrication de l'**acide arsénique** [ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ], point de départ de

la synthèse de produits organoarsenicaux utilisés en médecine vétérinaire.

Par méthylation on fabrique aussi l'**acide méthylarsonique** utilisé comme désherbant dans la culture du coton. L'**acide diméthylarsonique**, ou acide cacodylique est utilisé comme désherbant et comme insecticide pour la lutte contre les fourmis.

L'**anhydride arsénique** ou pentoxyde d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ), est obtenu par oxydation contrôlée de l'anhydride arsénieux par l'acide nitrique. Il est utilisé en quantités importantes pour la protection des bois contre les insectes. Pour cet usage, on utilise des formulations à base de cuivre, chrome et arsenic (CCA compounds) dans lesquelles l'arsenic (exprimé en  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) représente jusqu'à 50 % du mélange total (Baldwin, 1983). Cet usage est en principe non polluant lorsqu'il est réalisé selon les règles de l'art. Toutefois l'immersion de bois traités, en eau de mer, sans respecter une période préalable indispensable de stabilisation peut conduire à certains relargages. Par ailleurs, l'usage comme combustible des bois anciennement traités peut être à l'origine de dispersion incontrôlée d'arsenic. Le Royaume-Uni, qui est le plus important fabricant de telles formulations, utiliserait à cet usage jusqu'à 2 à 3000 tonnes d' $\text{As}_2\text{O}_5$  par an. Chilvers et Peterson (1987), évaluaient à 16 000 tonnes la consommation mondiale d'arsenic à cet usage. Il est beaucoup moins toxique que  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

L'**anhydride arsénieux** ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) est le **produit de base le plus important** de tous les composés de l'arsenic. Il est obtenu par grillage des pyrites en présence d'oxygène. Lorsque l'on utilise comme matière première l'arsénopyrite ou mispickel, la réaction s'écrit de la façon suivante :



L'anhydride arsénieux volatilisé par la chaleur de réaction est condensé par refroidissement des vapeurs tandis que le gaz sulfureux reste à l'état gazeux. D'autres sulfures métalliques contenant une proportion notable d'arsenic sont utilisés pour cette fabrication.

	1970	1980
Suède	18100	6000
Etats-Unis	14100	5000
France	15400	5000
Afrique du Sud	4500	1000
U.R.S.S.	7900	4000
Pérou	5000	2000
Mexique	10100	4000
Brésil	400	-
Portugal	1000	-
Espagne	200	-
Autres pays	-	2000
	-----	-----
TOTAL	77000	29000

**Tableau 3 :** Production d'arsenic dans le monde exprimée en tonnes (d'après Fitzgerald, 1983).

En 1990, la France était encore l'un des plus importants producteurs d'anhydride arsénieux avec une fabrication estimée entre 10 et 12 000 tonnes/an (Lagoutte 1990 - Com. pers.). Cette production était répartie dans deux usines situées dans la région méditerranéenne. La première à *Salsigne*, près de *Carcassonne* traite un minerai composé pour l'essentiel d'arsénopyrites ; sa principale activité consiste à produire de l'or, mais elle produit aussi 5 à 7 000 tonnes de trioxyde d'arsenic par an, récupéré après condensation des gaz, électrofiltration et filtration des poussières. Les déchets solides sont valorisés pour la construction de routes. Les effluents liquides, qui représentent 150 à 200 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, subissent un traitement à la chaux. Le précipité d'arsénite de calcium est récupéré et recyclé. La concentration ultime d'arsenic dans l'effluent est estimée à 5 mg l<sup>-1</sup>, correspondant à 0,8 kg d'As pour 1000 tonnes de trioxyde d'arsenic fabriqué. Cette usine a cessé ses activités. La seconde, située à *Marseille*, traite un minerai de cobalt : la smaltite qui est un arsénide (CoAs<sub>2</sub>). Elle a une capacité de production de 5000 tonnes/an. Le processus de fabrication permet un recyclage total des effluents, et les eaux rejetées (eaux pluviales pour l'essentiel) sont traitées par de la chaux et des sels de fer. La France utilise environ

2000 tonnes de l'anhydride arsénieux qu'elle produit. Le surplus, soit environ 80 %, est exporté dans le monde entier.

La production globale de la Communauté économique européenne n'excède pas sensiblement la production française. Les autres usines sont situées en Belgique sur l'estuaire de l'Escaut et en Allemagne. Leur production peut être estimée à 1000 tonnes/an.

L'anhydride arsénieux est utilisé dans l'industrie du verre. Il sert à éliminer les inclusions gazeuses présentes au cours des opérations de fusion et améliore ainsi la transparence du produit final. Il permet aussi de contrôler la couleur du verre en modifiant le degré d'oxydation des traces métalliques qui contribuent à donner au verre sa couleur. Ainsi, les ions ferreux sont à l'origine d'une couleur bleu-vert alors que les ions ferriques donnent une couleur jaune. L'usage de sels de nickel, de cobalt ou de terres rares permet de créer les couleurs complémentaires (Bauer, 1983). L'arsenic peut entrer ainsi pour 0,1 à 1% dans la fabrication de certains verres spéciaux, en particulier ceux destinés aux écrans de télévision ou aux écrans cathodiques en général. Pour des raisons de toxicité, on substitue parfois une

bouillie d'acide arsénique à l'anhydride arsénieux.

L'**arsenic élémentaire** est principalement utilisé dans les alliages en raison des propriétés mécaniques ou de résistance à la corrosion qu'il leur confère. Il durcit le plomb et, en modifiant sa tension superficielle, il facilite la coulée des plombs de chasse. Il améliore la résistance à la corrosion des alliages de cuivre et du laiton. Il améliore la coulée des métaux ferreux.

Les usages présentés ci-dessus sont les plus importants en tonnages utilisés. Compte tenu de la chimie très variée de l'arsenic, ils ne sont pas toujours représentatifs de la plus haute valeur ajoutée. L'usage d'arsenic électronique lié aux propriétés semi-conductrices des arséniures de gallium est beaucoup plus important pour l'industrie électronique. Cette fabrication utilise des gaz spéciaux dopés avec de l'arsine en quantité mineure, mais avec des précautions de fabrication et d'usage drastiques compte tenu de la toxicité considérable de ce produit. Fort heureusement, il n'y a aucune raison de suspecter une pollution marine de cette origine.

La localisation des fabrications spécialisées et de l'usage des produits finis, génère la nécessité de transport maritime. Les accidents de transport ne doivent donc pas être exclus lorsque l'on évalue les risques de pollution. Rappelons à titre d'exemple qu'en 1979 le

navire *Klearchos* sombra en Méditerranée, au large des côtes nord-est de la Sardaigne, avec à son bord 46 fûts contenant 5260 kg d'anhydride arsénieux ainsi que quelques autres produits chimiques. La récupération de ces produits, entreprise sur des fonds de 78 mètres, ne doit pas masquer la permanence du risque. Une étude concernant le trafic du port de Marseille a montré que 1550 tonnes d'anhydride arsénieux avait été exportés en cinq mois.

#### **Rejets d'arsenic provenant des autres activités humaines**

Chilvers et Peterson (1987) ont réévalué l'importance des émissions d'arsenic vers les eaux et vers l'atmosphère. Le grillage du minerai de cuivre et son raffinage ultérieur fourniraient la contribution la plus importante à la pollution atmosphérique avec un flux d'arsenic de 12 080 tonnes/an. Le grillage des minerais de plomb et de zinc apporte aussi une contribution non négligeable 2 210 tonnes/an, mais sans commune mesure avec le cuivre. La production d'acier, bien que 200 fois supérieure à celle du cuivre en tonnage, ne contribue que pour une part très insignifiante au rejet atmosphérique global d'arsenic (tab. 4 et 5). Parallèlement, ces auteurs estiment à 28 405 tonnes/an la quantité d'arsenic rejetés dans les eaux superficielles par les activités de grillage et de raffinage du cuivre ; les autres activités industrielles n'interviennent que de façon négligeable.

**CUIVRE**

(en milliers de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Chili	1 609
Etats-Unis	1 498
URSS	950
Canada	722
Zambie	500
<b>MONDE</b>	9 120

**PLOMB**

(en milliers de tonnes)

Principaux pays	Production minière
URSS	500
Australie	495
Etats-Unis	419
Chine	341
Canada	275
<b>MONDE</b>	3 341

**ZINC**

(en milliers de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Canada	1 215
URSS	940
Australie	803
Chine	620
Pérou	597
<b>MONDE</b>	7 138

**ANTIMOINE**

(en tonnes)

Principaux pays	Production minière
Chine	29 000
Bolivie	8 533
URSS	5 800
Afriq. du Sud	5 201
Etats-Unis	2 500
<b>MONDE</b>	62 433

**ARGENT**

(en tonnes)

Principaux pays	Production minière
Mexique	2 307
Etats-Unis	2 007
Pérou	1 840
URSS	1 500
Canada	1 285
<b>MONDE</b>	14 625

**COBALT**

(en tonnes)

Principaux pays	Production minière
Zaire	9 311
Zambie	4 488
URSS	2 850
Canada	2 337
Cuba	2 000
<b>MONDE</b>	24 700

**ALUMINIUM**

(en milliers de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Etats-Unis	4 030
URSS	2 380
Canada	1 555
Australie	1 242
Brésil	888
<b>MONDE</b>	18 115

**BAUXITE**

(en milliers de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Australie	35 583
Guinée	17 500
Jamaïque	9 395
Brésil	7 894
URSS	5 750
<b>MONDE</b>	106 561

**OR**

(en tonnes)

Principaux pays	Production minière
Afriq. du Sud	605
URSS	280
Etats-Unis	266
Australie	202
Canada	159
<b>MONDE</b>	1 928

**CHARBON**

(en millions de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Chine	1 050
Etats-Unis	861
URSS	471
CEE	215
Pologne	192
<b>MONDE</b>	3 400

**PHOSPHATES**

(en millions de tonnes)

Principaux pays	Production minière
Etats-Unis	49,1
URSS	39,0
Maroc	17,9
Chine	17,0
Tunisie	6,6
<b>MONDE</b>	163,0

**FER**

(en millions de tonnes)

Principaux pays	Production minière
URSS	241
Chine	162
Brésil	154
Australie	109
Etats-Unis	58
<b>MONDE</b>	950

**Tableau 4 :** Les grandes extractions minières dans le monde, pouvant être source de contamination de l'environnement par l'arsenic. (Source : Ann. Minmet, 1989).

L'usage des combustibles fossiles contenant des traces d'arsenic contribue également à la contamination atmosphérique (tab. 5). Le charbon en particulier, du fait de l'énorme tonnage consommé ( $3,7 \cdot 10^9$  tonnes/an) et d'une teneur moyenne en arsenic de 15 g/t, est une source de contamination majeure. En tenant compte de facteurs d'émissions propres aux différents usages, Chilvers et Peterson (1987) concluent à un rejet atmosphérique de 6 240 tonnes/an, tandis que 35 100 tonnes seraient entreposées à terre avec les cendres récupérées. Ces auteurs considèrent comme négligeable la contribution du charbon à la charge en arsenic des effluents liquides ; on est tenté de tempérer cet optimisme car, en définitive, une part de ces cendres mises en dépôt et mal

protégés se trouve entraînée vers les eaux superficielles par le vent ou par les eaux pluviales.

Le pétrole ne contient que des traces d'arsenic bien inférieures à celles du charbon ( $15 \cdot 10^{-3}$  g/t) selon Schraufnagel (1983) ; sa contribution aux émissions arsenicales peut donc être négligée. La situation serait bien différente si l'on mettait en exploitation les schistes bitumineux qui ont des teneurs en arsenic beaucoup plus considérables (de 10 à 52 g/t selon le même auteur).

Source	Production (tonnes/an)	Facteur d'émission (kg As /tonne)	Emission d'arsenic (tonnes/an)
<b>METALLURGIE</b>			
Cuivre	$8,05 \cdot 10^6$	1,5	12 080
Plomb	$3,58 \cdot 10^6$	0,4	1 430
Zinc	$1,20 \cdot 10^6$	0,65	780
Acier	$645 \cdot 10^6$	$91 \cdot 10^{-6}$	60
<b>COMBUSTION</b>			
Charbon	$850 \cdot 10^6$	$0,5 \text{ à } 2 \cdot 10^{-3}$	6 240
Bois	$850 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	425
Forêts, Savanes	$5 840 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	2 920
Bois traités (1976)	150*	100%	150
.....(1982)	16 000*		
Industrie du verre	4 000*	117	467
Incinération des boues de station d'épuration	$150 \cdot 10^6$	$0,52 \cdot 10^{-3}$	78
		TOTAL	28 060

**Tableau 5 :** Production et facteurs d'émission utilisés pour l'estimation des émissions d'arsenic vers l'atmosphère (d'après Chilvers et Peterson, 1987). (\* arsenic utilisé)

Cette approche générale couvre les grandes activités industrielles ou domestiques, leur importance en tonnage et des facteurs d'émission de polluant adaptés, a permis à Chilvers et Peterson d'évaluer à 28 000 tonnes/an les émissions anthropiques globales d'arsenic vers l'atmosphère. D'autres auteurs avaient utilisé ce type d'approche : Walsh *et al* (1979a,b) avaient fait une estimation de 23 600 tonnes/an, Mackenzie *et al* (1979) étaient beaucoup plus pessimistes avec 82 900 tonnes/an. Malgré tout, ces données sont assez

informatives pour identifier les incidences majeures de l'activité humaine. On doit considérer que, pour un bilan mondial, il s'agit de la meilleure méthode d'évaluation. Il n'en est pas moins vrai que les données de base (tonnage de production, coefficients d'émission, nature des minerais utilisés), à force d'estimations arbitraires et de moyennes pas toujours significatives, ne peuvent que difficilement permettre d'apprécier les réalités locales. Il faudrait alors disposer d'informations moins générales et plus réalistes.

PAYS	Arsenic (tonnes/an)
Albanie	17
Autriche	26
Belgique	85
Bulgarie	147
Tchécoslovaquie	94
Danemark	9
Finlande	106
France	144
Rep.Dém.All.	95
Rep.Fed.All.	351
Grèce	15
Hongrie	16
Irlande	4
Italie	95
Luxembourg	3
Pays-Bas	34
Norvège	41
Pologne	591
Portugal	11
Roumanie	116
Espagne	265
Suède	181
Suisse	4
Royaume-Uni	119
URSS (Partie Europ.)	2094
Yougoslavie	272
<b>TOTAL EUROPE</b>	<b>4935</b>

**Tableau 6 :** Estimation des émissions d'arsenic vers l'atmosphère (en tonnes/an) dans les pays européens (Pacyna et Münch, 1989).



En 1979, la CEE produisait environ 300 000 tonnes de cuivre par grillage total du minerai, dont 80 % en RFA. L'électroraffinage du cuivre qui provoque aussi des rejets d'arsenic atteignait près de  $10^6$  tonnes avec des implantations particulièrement importantes en Belgique, RFA et Royaume-Uni.

L'industrie du plomb dans la CEE recouvre aussi bien l'extraction minière pour 200 000 tonnes/an, que le grillage du minerai ou le raffinage du métal  $1,2 \cdot 10^6$  tonnes/an. Les pays producteurs les plus importants étant le Royaume-Uni (370 000 tonnes/an), la RFA (350 000 tonnes/an), la France (220 000 tonnes/an) et l'Italie (120 000 tonnes/an). Le minerai de plomb : la galène (PbS) contient des teneurs importantes en arsenic (0,1 à 1 kg As /t).

L'industrie du zinc est très importante pour la CEE. L'extraction minière atteignait en 1979 507 000, tonnes principalement localisée en Irlande et en RFA. La capacité de traitement de minerai et de raffinage atteignait  $1,8 \cdot 10^6$  tonnes/an. Le minerai de zinc (blende ou sphalérite, ZnS) peut contenir 400 g As /t pour le minerai canadien et 1700 g As /t pour celui d'origine yougoslave.

La production d'aluminium à partir de la bauxite engendre un rejet d'énormes tonnages de déchets. Le minerai de départ contient typiquement 80-90 g/t d'arsenic sous une forme insoluble. Cet arsenic se retrouve dans les boues rouges après dissolution de l'alumine par la soude caustique. La France était le seul pays de la CEE à extraire de la bauxite ( $2 \cdot 10^6$  tonnes/an). Cette production est maintenant interrompue. La production d'alumine est répartie dans l'ensemble de la CEE. La RFA produit  $1,6 \cdot 10^6$  tonnes/an d'alumine, la France compte trois usines avec une capacité de production de  $1,3 \cdot 10^6$  tonnes/an, dont une située à Dunkerque et une à Gardanne. L'Italie dispose en Sardaigne d'une usine qui produit  $0,65 \cdot 10^6$  tonnes/an d'alumine. Les "boues rouges" sont, la plupart du temps, déversées directement en mer.

Pacyna et Münch (1989) ont évalué l'émission d'arsenic d'origine anthropique vers l'atmosphère pour chacun des pays européens (tab. 6). Cette évaluation, est fondée, pour les implantations d'usines métallurgiques et la consommation de charbon, sur la base des données de 1982. Ces chiffres auraient besoin d'être réévaluées sur des bases plus récentes.

Origine	As (g/t) de minerais	As (g/t) de $P_2O_5$
Kola (Union Soviétique)	39	115
Maroc	$10^{-12}$	30-36
Taïga (Sénégal)	12	32
Caroline du Nord (Etats-Unis)	10	30
Floride (Etats-Unis)	9	26

**Tableau 7 :** Teneur en arsenic de quelques phosphates naturels.

L'exploitation des phosphates naturels peut être une source de contamination diffuse par l'arsenic. Selon leur origine, ces minerais contiennent entre 4 et 40 g d'As par tonne (tab. 7). Le traitement du minerai par l'acide

sulfurique dissout en même temps le phosphore et l'arsenic. Pour la fabrication des engrais, la majeure partie de l'arsenic se retrouve donc dans le produit final. Cependant, le gypse éliminé entraîne avec lui

environ 3% du  $P_2O_5$ , ce qui correspond à un résiduel d'arsenic de 0,2 g/t de gypse déchargé. Pour la fabrication du tripolyphosphate de sodium, une purification complémentaire de l'acide phosphorique permet de précipiter à peu près la moitié de l'arsenic présent ; il est alors rejeté avec le gypse. Pour la CEE, la chimie des phosphates est estimée à  $3,5 \cdot 10^6$  tonnes de  $P_2O_5$  par an.

### Sources naturelles

L'arsenic est un composant de l'écorce terrestre qui en contient en moyenne  $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Il est présent en plus forte proportion dans les roches sédimentaires :  $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en moyenne dans les marnes et les schistes. A côté de ces situations où l'arsenic n'est présent qu'à l'état de traces, on le trouve également en proportion plus considérable dans certains minerais de cuivre, de zinc et de plomb chez lesquels il

est associé sous forme de sulfures. Le mispickel ( $\text{FeAsS}$ ), le réalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) et l'orpiment ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) sont des sulfures d'arsenic associés en plus ou moins grande proportion aux autres minerais sulfurés.

Par érosion des sols et lessivage, l'arsenic se retrouve dans les eaux de surface sous forme dissoute ou particulaire. Dans les matières en suspension transportées par les rivières, les teneurs sont de l'ordre de  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Martin et Meybeck, 1979) (tab. 8). L'apport global d'arsenic à l'océan par les rivières est estimé à 62900 tonnes/an sous forme dissoute et 178900 tonnes/an sous forme particulaire (Chilvers et Peterson, 1987). Certaines eaux issues de sols volcaniques peuvent présenter des teneurs en arsenic atteignant  $300 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Plus généralement, l'arsenic dissous dans les eaux superficielles se trouve à des concentrations allant de 0,1 à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Rivière	As dissous ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	As particulaire ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )
Amazone (Brésil)		5,3 (1)
Congo (Zaïre)		3,8(1)
Dordogne (France)	0,7 (4)	33 (4)
Huang He (Chine)	2 (2)	11,7 (2)
Garonne (France)	1,4 (4)	32 (4)
Hudson (Etats-Unis)	0,25 (3)	
Kwai (Thaïlande)	5,6 (3)	
Loire (France)	1,65 (4)	38 (4)
Mekong (Vietnam)		27,0 (1)
Mississippi (Etats-Unis)		14,6 (1)
Parana (Argentine)		3,9 (1)
Potomac (Etats-Unis)	0,12 (3)	
Rhone (France)	1,5 à 3,0 (4)	
Seine (France)	0,69 à 2,09 (5)	2,07 à 13,64 (5)

**Tableau 8 :** Teneur en arsenic dissous et particulaire dans quelques fleuves dans le monde. [(1) Martin et Meybeck (1979), (2) Huang *et al.* (1988), (3) Byrd (1988), (4) Seyler et Martin (1990), (5) Michel (1993a)].

---

Le flux d'**arsenic atmosphérique, d'origine naturelle**, est lui aussi important. Il a trois causes principales :

- l'érosion éolienne provoquerait un flux atmosphérique vers l'océan estimé à 1980 tonnes/an (Chilvers et Peterson, 1987) ; l'environnement méditerranéen constitue une zone privilégiée pour ce type d'érosion ;
- les volcans sont une source plus importante, estimée à 17150 tonnes/an sur la base de  $686 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Chilvers et Peterson, 1987) ; avec l'activité volcanique assez intense de l'Etna, ce facteur ne peut être négligé ;
- la volatilisation d'arsenic après méthylation par les végétaux ou les bactéries dans les sols, serait la cause d'un flux vers l'océan estimé à 26200 tonnes/an (Chilvers et Peterson, 1987).

## CHAPITRE 3

DISTRIBUTION  
DE L'ARSENIC  
EN MILIEU MARIN

<b>Sommaire</b> .....	<b>27</b>	<b>Dans les organismes vivants</b> .....	<b>38</b>
<b>Summary</b> .....	<b>29</b>	algues macroscopiques .....	38
<b>Dans les eaux</b> .....	<b>31</b>	crustacés .....	38
<b>Dans les sédiments</b> .....	<b>35</b>	mollusques .....	42
		poissons .....	42

## SOMMAIRE

## Dans les eaux

La teneur en arsenic total dissous dans les eaux océaniques semble peu variable, en particulier lorsqu'on est au-dessous de la couche euphotique. Elle se situe le plus souvent entre 0,5 et 2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , avec une fréquence très grande entre 1,3 et 1,6  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . La répartition verticale de cet élément se compare souvent à celle du phosphore, avec un enlèvement dans les eaux superficielles liées à l'activité phytoplanctonique. Les variations géographiques dans les zones étudiées sont peu importantes.

Pour les eaux estuariennes et côtières, les variations enregistrées sont beaucoup plus importantes; elles sont en relation avec la variabilité des apports, mais aussi avec l'activité phytoplanctonique saisonnière. Dans l'estuaire de Loire, la Gironde, le delta du Rhône, les teneurs en arsenic total dissous qui varient respectivement de 1,54 à 3,0 - 1,125 à 2,62 et 1,5 à 3,75  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Par suite de contami-

nations industrielles ou minières identifiées, des valeurs plus grandes ont été rapportées pour l'estuaire de l'Escaut : 25  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , le Tage : 58  $\mu\text{g.l}^{-1}$  et la côte sud-ouest de l'Angleterre : 110  $\mu\text{g.l}^{-1}$

L'apparition des espèces méthylées coïncide avec le bloom printanier et un réchauffement des eaux au-dessus de 12°C. La cause de ce phénomène est attribuée soit à la sélectivité de certaines espèces phytoplanctoniques, soit à l'assimilation de l'arsenic en remplacement des phosphates lorsque ceux-ci sont épuisés. Le profil vertical de l'acide monométhyl arsonique et de l'acide diméthyl arsinique a été mis en parallèle avec le profil chlorophyllien.

Dans les particules en suspension, la teneur en arsenic total varie de 5 à 20  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Cette concentration peut être plus élevée lorsque le phytoplancton est la composante majeure du matériel particulaire.

### Dans les sédiments

Dans les roches sédimentaires la teneur moyenne en As de  $13 \mu\text{g.g}^{-1}$  est prise habituellement comme référence. En fait, la teneur habituelle dans les sédiments marins varie entre 5 et  $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ . On trouve aussi des teneurs beaucoup plus élevées dans certaines zones estuariennes ou côtières soumises à des apports : Rhin, Tage, port d'Athènes. Dans l'Atlantique, à proximité de la fracture médio-océanique, des teneurs supérieures à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  ont été mesurées. Le rapport As/Fe a été évalué, il se traduit le plus souvent par une dilution en zone côtière lié à des apports de fer plus importants.

### Dans les organismes vivants

Les organismes marins contiennent des teneurs en arsenic variables, mais souvent élevées lorsqu'on les compare à d'autres éléments ou polluants organiques. La plus forte concentration ( $2739 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) a été mesurée chez une polychète *Tharyx marioni* dans une zone très contaminée.

Pour les **algues macroscopiques**, les teneurs varient entre 3 et  $>200 \mu\text{g.g}^{-1}$ . L'accumulation sous forme d'arsénoribosides peut expliquer ces teneurs élevées qui sont présentes y compris dans les algues utilisées pour l'alimentation humaine

Chez les crustacés, les concentrations varient de 10 à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Les teneurs sont moins importantes chez la *Crangon crangon* qui vit en eau estuarienne ( $10$  à  $25 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), que chez d'autres espèces océaniques *Pandalus borealis* et *Cancer pagurus*, avec respectivement 70 et  $89 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Chez les **mollusques** bivalves (moules, huîtres, coquilles Saint-Jacques,) des teneurs moyennes comprises entre 10 et  $30 \mu\text{g.g}^{-1}$  sont le plus fréquemment rencontrées, indépendamment des zones géographiques ou des espèces considérées. Il est difficile de rattacher les plus fortes teneurs à d'éventuelles sources de pollution. On constate que les grands estuaires, comme ceux de la Seine, de la Loire et de la Gironde sont moins contaminés que les régions côtières adjacentes ; ce qui semble démontrer que la teneur en arsenic dans le milieu a moins d'importance, en

matière de bioaccumulation, que la nature organique ou inorganique de l'arsenic présent.

Pour les **poissons**, la teneur en arsenic total est extrêmement variable et très dépendante de l'espèce considérée, de la taille des individus et de leur régime alimentaire. Les concentrations mesurées vont généralement de 5 à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Les concentrations les plus faibles se retrouvent chez les espèces planctonophages telles que le bar, le maquereau et le hareng ( $5$  à  $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Des teneurs beaucoup plus importantes ont été notées chez des espèces en fin de chaîne alimentaire comme le congre et la rousette chez lesquels on a mesuré des teneurs moyennes respectives de 130 et  $230 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Pour les poissons plats (plie, sole, flet), on trouve des teneurs moyennes allant de 10 à  $60 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Ces concentrations importantes d'arsenic total dans les produits marins destinés à la consommation humaine poseraient un grave problème s'il n'était admis que la majeure part de l'arsenic est sous une forme organique (arséno-sucres, arsénolipides, arsénobétaïne...)

### Bioaccumulation, bioconcentration

Pour la bioaccumulation ou la bioconcentration de l'arsenic au long des chaînes trophiques, on ne peut raisonner de manière simple. Il faut d'abord considérer que les formes d'arsenic accumulées majoritairement par les organismes marins ne sont pas celles qui prédominent en solution dans l'eau de mer ou dans leur alimentation. L'arsenic inorganique dissous semble ne pas être directement bioaccumulable avant d'avoir été transformé en espèce organique par le phytoplancton. Dans le cas des poissons, l'influence de l'alimentation récente est certainement prépondérante, car la métabolisation et l'excrétion des composés organiques de l'arsenic est rapide. Il faut donc s'attendre à des variations saisonnières importantes en fonction des rythmes biologiques ou des variations du régime alimentaire. Ce rythme rapide de métabolisation conduit à penser que pour l'arsenic chez les poissons, il n'y a pas d'accumulation définitive. En comparant l'évolution du rapport phosphore/arsenic, dans l'eau de mer et les chaînes alimentaires, certains auteurs vont même jusqu'à parler de biodiminution.

## SUMMARY

### In water

Total dissolved arsenic content in ocean waters seems to vary only slightly, particularly above the euphotic layer. It is generally between 0.5 and 2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , with a very high frequency between 1.3 and 1.6  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Vertical distribution is often comparable to that of phosphorus, and phytoplanktonic activity results in its removal from surface waters. Geographical variations in the zones studied have proved of little importance.

For estuarial and coastal waters, the variations recorded are much greater, relating to the variability of outflows and to seasonal phytoplanktonic activity. In the Loire and Gironde estuaries and the Rhone delta, total dissolved arsenic content ranges respectively from 1.54 to 3.0, 1.125 to 2.62 and 1.5 to 3.75  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Because of identified industrial or mining contamination, much higher values have been reported for the Scheldt estuary (25  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ), the Tagus (25  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) and the southwest coast of England (110  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

The appearance of methylated species coincides with the springtime bloom and a warming of the waters above 12°C. The cause of this event is attributable either to the selectivity of certain phytoplankton species or the assimilation of arsenic as a replacement for phosphates when the latter are exhausted. The vertical profile of monomethylarsonic acid and dimethylarsinic acid has been compared to that of chlorophyllin.

In suspended particles, total arsenic content ranges from 5 to 20  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . This concentration can be higher when phytoplankton is the major component of particulate matter.

### In sediment

In sedimentary rock, a mean arsenic content of 13  $\mu\text{g.g}^{-1}$  is generally accepted as the reference value. In fact, the ordinary content in marine sediments ranges between 5 and 20  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Much higher levels can be found

in certain estuarial or coastal zones subjected to outflows, e.g., the Rhine and Tagus Rivers and the port of Athens. Levels above 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$  have been measured in the Atlantic near the mid-ocean fracture. The arsenic/iron ratio is most often indicative of a coastal area dilution related to greater outflows of iron.

### In living organisms

Marine organisms contain variable arsenic levels which are often elevated when compared to other elements or organic pollutants. The highest concentration (2,739  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) was measured in the polychaete *Tharyx maroni* in a very contaminated zone.

For macroscopic algae, the content ranges between 3 and >200  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Accumulation in the form of arsenoribosides may account for these elevated levels which are present even in seaweeds used for human food.

In crustaceans, concentrations range from 10 to 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . The content is lower in *Crangon crangon* which lives in estuarial waters (10 to 25  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) than in oceanic species such as *Pandalus borealis* and *Cancer pagurus* (respectively 70 and 89  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

In bivalve mollusks (mussels, oysters and scallops), mean concentrations of 10 to 30  $\mu\text{g.g}^{-1}$  are most frequently found, regardless of the geographical areas or species considered. It is difficult to relate these higher levels to possible sources of contamination. It can be noted, in particular, that large estuaries such as the Seine, Loire and Gironde are less contaminated than adjacent coastal regions, which would seem to show that environmental arsenic content is of less importance with respect to bioaccumulation than the organic or inorganic nature of the arsenic involved.

In fish, total arsenic content is quite variable and dependent on the species considered, the size of individuals and their diet. The concentrations measured are generally from 5 to 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . The lowest levels are found in planktonophagic species, such as bass, mackerel and herring (5 to 20  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), and the

highest levels in species at the end of the food chain, such as conger and dogfish (mean content respectively 130 and 230  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Mean content for flatfish (plaice, sole, flounder) ranges between 10 and 60  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

These high concentrations of total arsenic in sea products intended for human consumption would raise serious problems if most of the arsenic were not in organic form (arsenosugars, arsenolipids, arsenobetaine, etc.).

#### **Bioaccumulation and bioconcentration**

Simple reasoning cannot be applied in the case of bioaccumulation or bioconcentration of arsenic in trophic chains. It must first be considered that the forms of arsenic accumu-

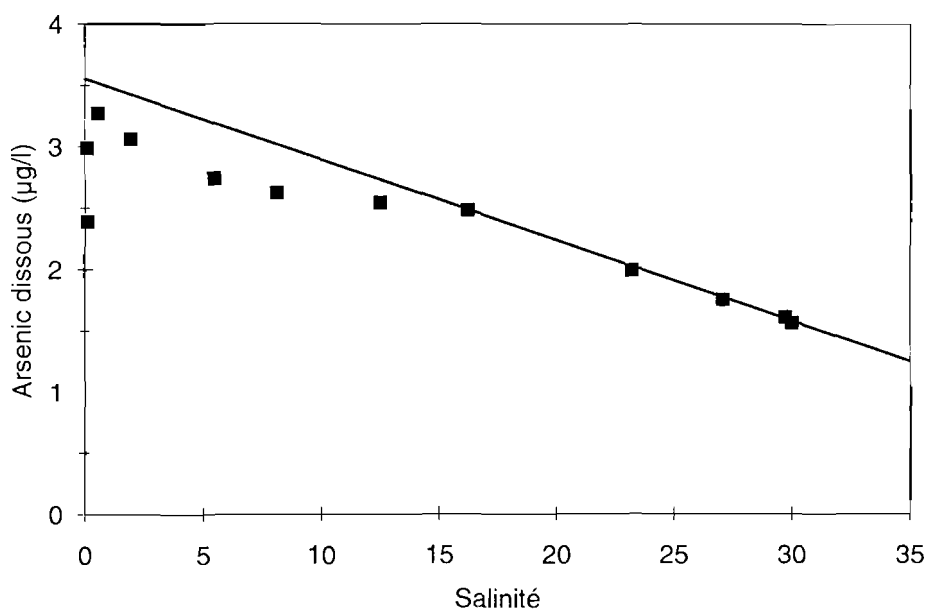
lated by most marine organisms are not those predominant in dissolved form in seawater or in their food. Dissolved inorganic arsenic does not seem to be directly bioaccumulable before being transformed into an organic species by phytoplankton. For fish, the influence of recent food is certainly preponderant since the metabolization and excretion of organic arsenic compounds is rapid. Important seasonal variations are involved, depending on biological rhythms or diet. This rapid metabolization process suggests that there is no definitive accumulation of arsenic in fish. Based on a comparison of changes in the phosphorus/arsenic ratio in seawater and food chains, some authors even speak of a bioreduction.

## DISTRIBUTION DE L'ARSENIC EN MILIEU MARIN

### Dans les eaux

La teneur en arsenic total dissous dans les eaux océaniques semble peu variable, en particulier lorsqu'on est au-dessous de la couche euphotique. Elle se situe le plus souvent entre 0,5 et 2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Cependant, les résultats disponibles ne sont pas assez nombreux pour que l'on puisse généraliser cette règle. Dans l'Atlantique, au large de la Floride, Waslenchuk (1978) montre que, dans les eaux superficielles du Gulf Stream et de la mer des Sargasses, la teneur en arsenic est voisine de 1,2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , alors que pour les eaux profondes correspondantes, la moyenne est de 1,5  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

Burton *et al.* (1980, 1983) montrent que dans l'Atlantique Sud, les profils d'arsenic dissous caractérisent un léger enlèvement dans les eaux superficielles avec des teneurs moyennes de 1,49  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (1,3 à 1,7) pour 1,58  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (1,3 à 2,1) dans les eaux profondes. En mer Baltique, Stoepler *et al.* (1986) ont mesuré des teneurs de 0,45 à 1,11  $\mu\text{g.l}^{-1}$  d'As dissous, confirmant les données publiées précédemment par Andreae et Froelich (1984). Dans la baie de Californie, Andreae (1978) note des teneurs variant de 1,1 à 1,8  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Dans la Manche orientale, au cours d'un cycle annuel complet, Michel (1993b), trouve des teneurs en arsenic total dissous variant de 1,14 à 1,72  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . En Méditerranée occidentale, Seyler et Martin (1990) en mesurent de 1,29 à 1,44  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .



**Figure 3 :** Profil longitudinal d'arsenic total dissous dans l'estuaire de la Loire en février 1990. Le comportement de l'arsenic est de type conservatif pour des salinités supérieures à 17. Au niveau du front de salinité, on constate une remise en solution de l'arsenic particulaire.

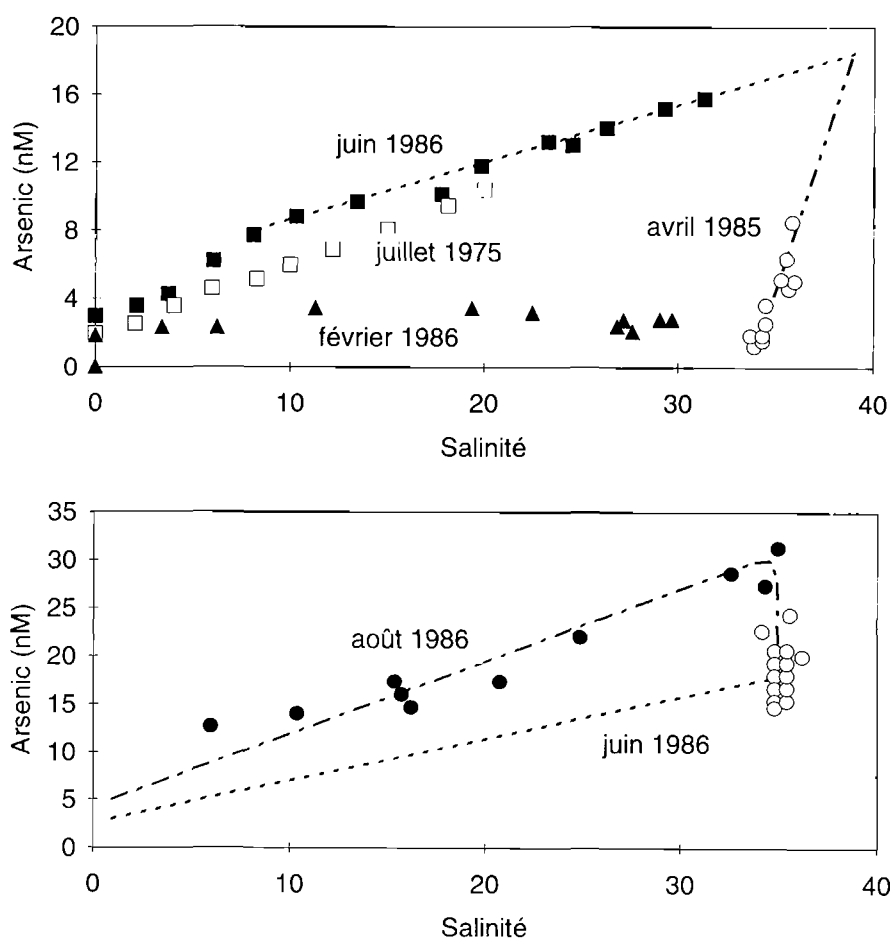
Pour les eaux estuariennes et côtières, les variations enregistrées sont beaucoup plus importantes ; elles sont en relation avec la variabilité des apports, mais aussi avec l'activité phytoplanctonique saisonnière. Dans l'estuaire de la Loire, la Gironde et dans le delta du Rhône, Seyler et Martin (1990) ont mesuré des teneurs en arsenic total dissous qui

varient respectivement de 1,54 à 3,0 - 1,125 à 2,62 et 1,5 à 3,75  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Dans l'estuaire de la Loire, Michel (non publié), trouve des teneurs entre 1,64 et 3,27  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , avec un maximum obtenu pour une salinité de 0,5 ‰ (fig 3). Dans la baie de Chesapeake, avec les apports de la rivière Susquehanna, Sanders (1985) en mesure de 0,2 à 1,18  $\mu\text{g.l}^{-1}$  dans un gradient



de salinité allant de 0 à 35 ‰, avec présence d'un maximum de concentration pour des salinités proches de 20 ‰. Concernant la spéciation chimique, cette même étude rapporte des teneurs comprises de 0 à 0,24  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pour  $\text{As}^{\text{III}}$ , 0 à 0,42 pour MMA et 0 à 0,34  $\mu\text{g.l}^{-1}$  pour DMA. Dans le Fleuve Jaune et la baie de Bohai, Huang *et al.* (1988) rapportent des concentrations en arsenic total de 0,78 à 2,99  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , avec un comportement de type conservatif en période d'étiage et non conservatif en période de crue (maximum pour une

chlorinité de 8,46 ‰). La littérature fait aussi référence à des zones beaucoup plus contaminées. Sur la côte sud-ouest de l'Angleterre, à Restronguet Creek, par suite d'exploitations minières au XIX<sup>e</sup> siècle, la teneur en arsenic total dissous atteint 110  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Langston, 1984). Dans l'estuaire de l'Escaut, Van der Sloot *et al.* (1985) en mesuraient jusqu'à 25  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Dans l'estuaire du Tage, contaminé par des rejets de l'industrie sidérurgique, Seyler (1985) en notait de 3,6 jusqu'à 58  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .



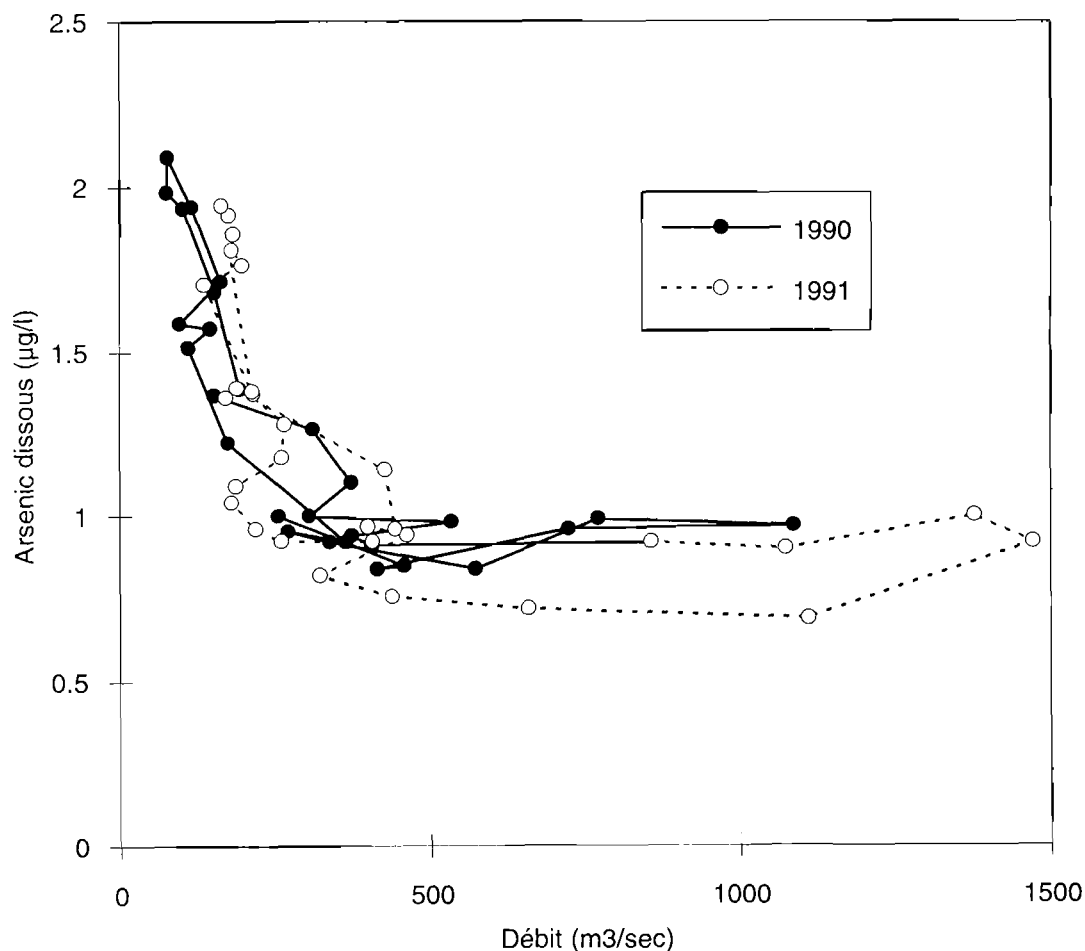
**Figure 4 :** Influence des variations saisonnières sur le comportement biogéochimique de l'arsenic dans l'estuaire de la Savannah et sa distribution en fonction de la salinité (Byrd 1988).

L'influence des variations saisonnières pour la teneur en arsenic total dissous a été très bien démontrée par Byrd (1988) dans l'estuaire de la Savannah, avec un enlèvement posthivernal et une remobilisation en fin d'été (fig. 4). Howard *et al.* (1982) ont montré, sur la côte

sud de l'Angleterre, que l'apparition des espèces méthylées en mai coïncidait avec le bloom printanier et un réchauffement des eaux au-dessus de 12°C. Ils expliquent le phénomène soit par la sélectivité de certaines espèces phytoplanctoniques, soit par l'accrois-

sement d'assimilation de l'arsenic en remplacement des phosphates lorsque ceux-ci ont déjà été consommés. Le comportement estuarien et côtier de l'arsenic est donc difficile à appréhender, d'autant qu'il serait abusif de croire à un apport constant dans une même

rivière. C'est ainsi que les apports de la Seine, mesurés en amont de l'estuaire pendant deux cycles annuels consécutifs, apparaissent très dépendants du débit du fleuve avec une dilution par les eaux de crues qui est particulièrement nette sur la figure 5.

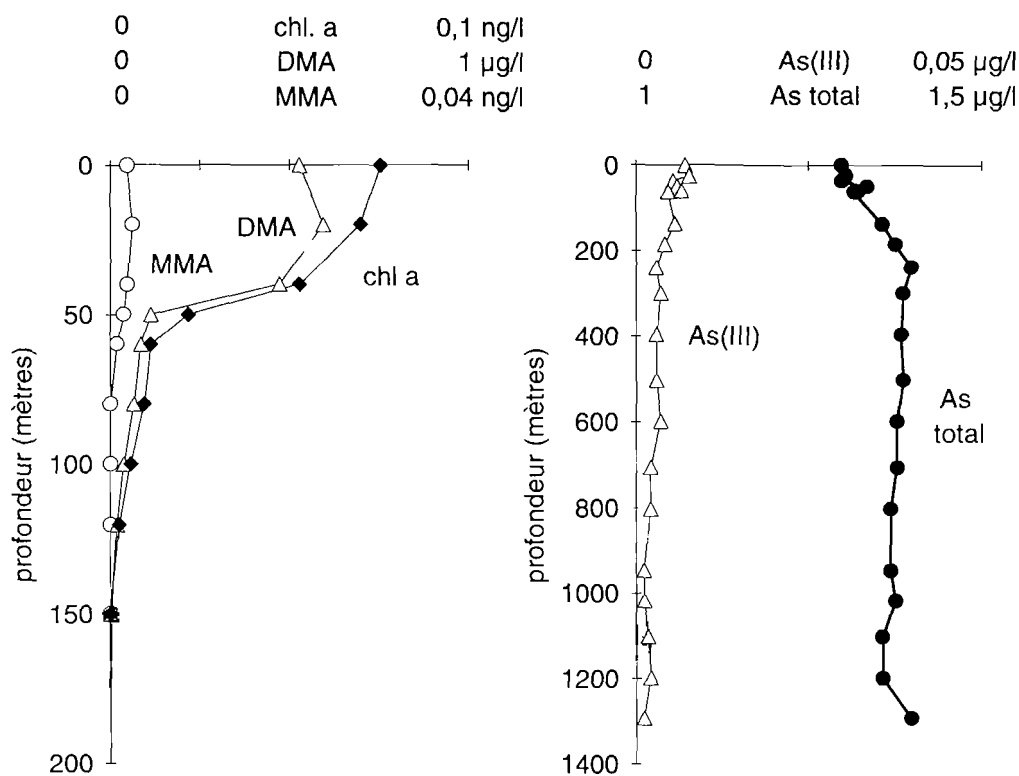


**Figure 5 :** Influence du débit de la Seine sur la concentration en arsenic total dissous de janvier 1990 à décembre 1991.

Les concentrations sont maximum à l'étiage ; pendant les crues, elles tendent vers une limite inférieure correspondant au bruit de fond géochimique du bassin versant.

Il convient d'ajouter que les données en arsenic total dissous publiées dans la littérature peuvent être sous-évaluées. Les techniques classiques d'analyse habituellement utilisées (génération d'hydrures volatils avant mesure en spectrométrie d'absorption atomique) ne permettent de mesurer que  $As^3$ ,  $As^5$ , MMA et DMA. Longtemps, on a considéré que ces quatre espèces d'arsenic étaient seules présentes en solution dans l'eau de mer. En fait, les molécules à plus haut poids moléculaire

synthétisées par les organismes vivants animaux ou végétaux (arsénoribosides, arsénolipides, arsénobétaïne...) n'étaient pas pris en compte. Après les travaux d'Howard et Comber (1989), il semble nécessaire de remettre en cause cette procédure ; il a montré que par minéralisation aux rayons ultra-violet, on obtenait des teneurs en arsenic total dissous d'environ 25% supérieures à la somme des constituants  $As^3$ ,  $As^5$ , MMA et DMA.

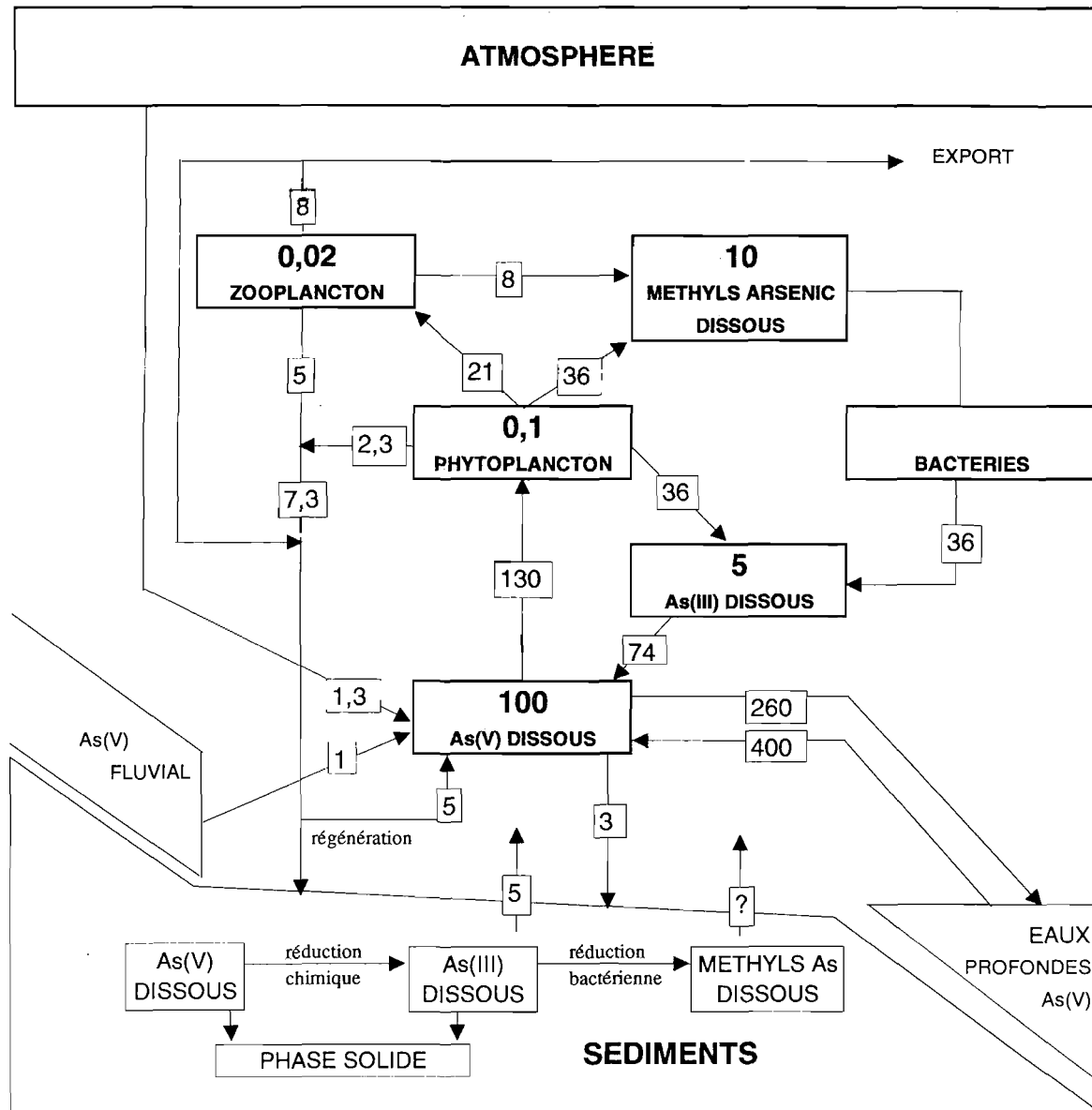


**Figure 6 :** Distribution des composés de l'arsenic, sur un profil vertical, au large de la Californie, selon Andreae (1986).

Enfin, l'arsenic particulaire contenu dans les matières en suspension, dépend fortement de la nature des particules en cause. Waslenchuk et Windom (1978) mesuraient des teneurs de 7,2 à 12,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans un estuaire du sud-est des Etats-Unis. Dans l'estuaire de la scheldt, Van der Sloot *et al.* (1985) montrent que la concentration maximum en As dans les particules est observé aux faibles salinités et se trouve associé à la présence de particules fines alors que vers l'aval, on observe une dilution par des particules marines moins contaminées. En Chine, dans le Fleuve Jaune et son delta, avec des particules essentiellement limoneuses et une très forte turbidité, les teneurs en arsenic particulaire sont de 10 à 19  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dans le Rhône, ces teneurs varient de 9,6 à 14  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Seyler et Martin, 1990) ; après un maximum au niveau du front de salinité, elles ont tendance à décroître quand la salinité augmente.

La contribution du phytoplancton concernant la réactivité de l'arsenic a été bien étudiée, même si l'on ne dispose que de rares informations concernant la teneur en As dans les cellules phytoplanctoniques. Benson et Summons (1981) rapportent des teneurs de 9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dans

les diatomées. Waslenchuk (1978) base ses évaluations de flux sur une concentration de 30  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  d'As total dans le phytoplancton. En milieu océanique Andreae (1979, 1986) Burton *et al.* (1980, 1983) ont montré que l'activité phytoplanctonique intense au niveau de la couche euphotique conduit à un appauvrissement des eaux superficielles en arséniate et en arsenic total avec régénération au-dessous de la thermocline. Cet appauvrissement des eaux superficielles en arséniate n'est que partiellement compensée par l'apparition d'As<sup>3</sup>, de MMA et de DMA (fig 6). L'enlèvement superficiel d'arsenic ne pouvant être expliqué par l'apparition d'espèces chimiques moins réactives que As<sup>5</sup>, il faudrait conclure que la sédimentation du phytoplancton est la principale raison de cet enlèvement. Cette hypothèse n'est pas clairement démontrée à ce jour. En zone littorale, sur la côte sud-est des Etats-Unis, Sanders (1980) a étudié le cycle de l'arsenic. Il propose un schéma de recyclage dans lequel le phytoplancton est étroitement associé (fig 7). Mais il conclut que les mécanismes de sédimentation de cet élément et de son recyclage au niveau de l'interface eau/sédiment sont largement inconnus.



**Figure 7 :** Cycle biogéochimique de l'arsenic proposé par Sanders (1980) pour Georgia Bight. Les unités sont ( $\times 10^4$  kg) pour les réservoirs et ( $\times 10^4$  kg/an) pour les vitesses de transfert.

### Dans les sédiments

Dans les roches sédimentaires, marnes et schistes, la teneur moyenne en As de  $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  est prise habituellement comme référence (Seyler, 1985). En fait, la teneur habituelle dans les sédiments marins varie entre 5 et  $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (tableau 9). On trouve aussi des teneurs beaucoup plus élevées dans certaines

zones estuariennes ou côtières soumises à des apports. C'est le cas en particulier du Rhin (Van Der Sloot *et al.*, 1985), du Tage (Andreae *et al.*, 1983) et du port d'Athènes (Angelidis et Grimanis, 1987), soumis à des rejets industriels et domestiques importants. C'est aussi le cas sur la côte sud de l'Angleterre par suite d'anciennes exploitations minières (Tamar et Restronguet Creek), Langston (1980, 1983).

PAYS Région	Fraction granulo- métrique	min-max ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	moyenne ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Référence
<b>PAYS-BAS</b>				
Delta du Rhin				
-Supérieur	<16 mm		220	Groot et Allersma, 1976
-Moyen	<16 mm		160	Groot et Allersma, 1976
-Inférieur	<16 mm		1200	Groot et Allersma, 1976
<b>ANGLETERRE</b>				
Restronguet Creek	<100 mm	1028-3072	2037	Langston, 1984
Tamar river	<100 mm	42-119	93	Langston, 1984
Terridge	<100 mm	11-25	16	Langston, 1984
<b>PORTUGAL</b>				
Tage		10-420	129	Seyler, 1985
<b>ETATS-UNIS</b>				
Lake Washington		<0,25-9,14	4,4	Brannon <i>et al.</i> , 1980
Puget Sound		10-98	55	Peterson et Carpenter, 1986
Washington coast		5,2-46	17	Peterson et Carpenter, 1986
		1,3-16	6,5	Peterson et Carpenter, 1986
<b>YUGOSLAVIE</b>				
		9,0-15,8	11,8	Zvonaric et Stegnar, 1987
<b>GRECE</b>				
Port d'Athènes	<55 mm	21-90	39,2	Angelidis et Grimanis, 1987
Golfe de Saronikos	<55 mm	250-3450	1383	Angelidis et Grimanis, 1987
<b>ATLANTIQUE NORD</b>				
fracture médio-océanique		1,4-17,7	6,1	Neal <i>et al.</i> , 1979
		50-350		Cronan, 1972
<b>MEDITERRANEE EST</b>				
		7 - 10 <sup>+</sup>		Neal <i>et al.</i> , 1979

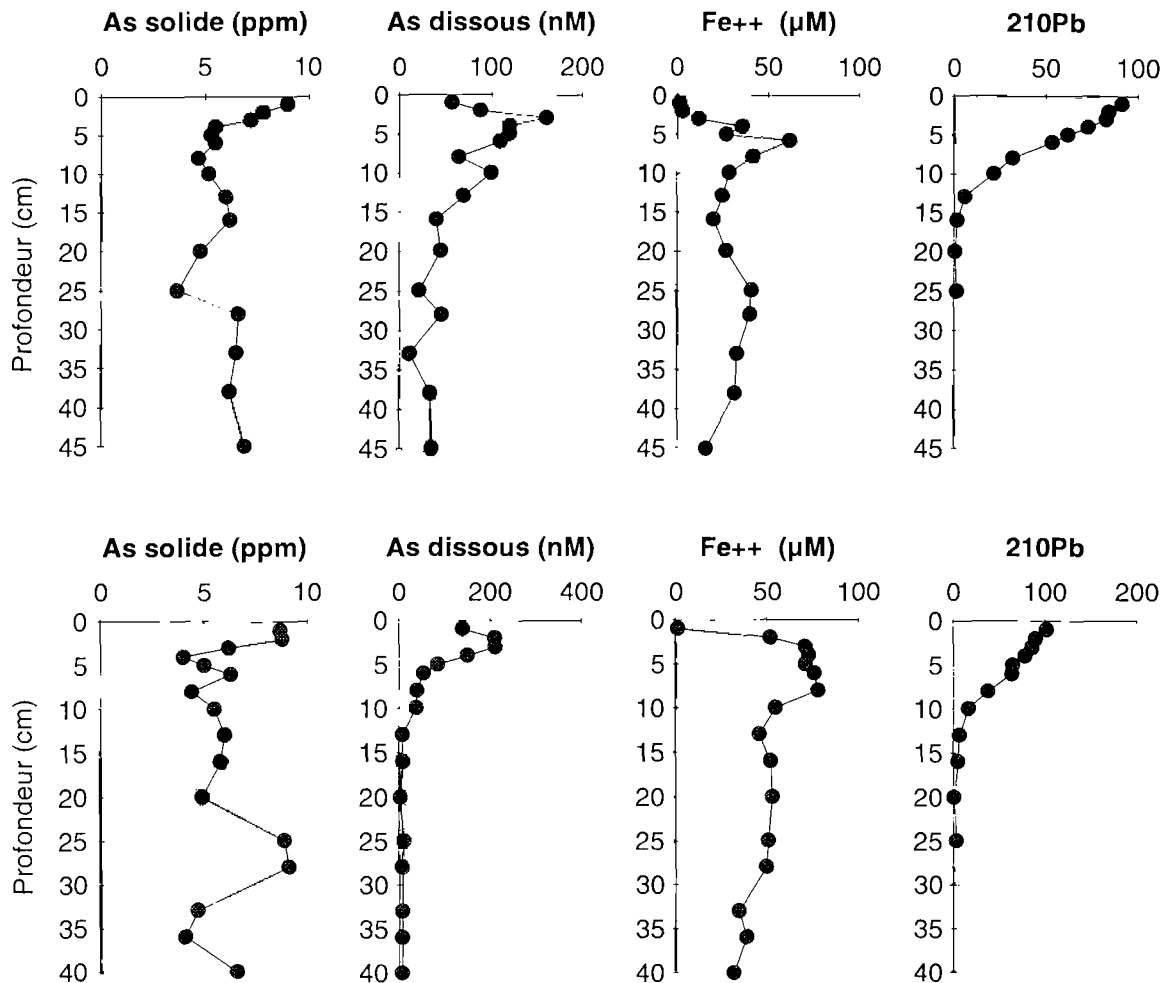
**Tableau 9 :** Teneur en arsenic dans les sédiments marins.

Dans l'Atlantique, à proximité de la fracture médio-océanique, des teneurs très supérieures à la normale ont été mesurées (Bostrom et Valdes, 1969, Cronan, 1972, Neal *et al.*, 1979, Monaco *et al.*, 1980 Grousset et Donnard, 1984). Cronan, (1972), y note des teneurs au-dessus de  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  dans plusieurs stations.

La teneur en arsenic dans les sédiments dépend très largement de leur nature et de leur granulométrie. Les données de Brannon *et al.* (1980) obtenues sur les côtes des Etats-Unis (32 échantillons) sont comprises entre  $0,25$  et  $9,14 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'As total. Une régression multilinéaire à partir de ces valeurs a donné les résultats suivants :

$$[\text{As}] \mu\text{g.g}^{-1} = 0,002x(\%f >50 \text{ mm}) + 0,06x(\%f 2-50 \text{ mm}) + 0,08x(\%f <2 \text{ mm})$$

Cette formule n'est en fait qu'une estimation assez grossière ( $R^2 = 0,60$ ), mais elle montre bien la nécessité de normaliser les résultats en vue de leur interprétation.



**Figure 8 :** Profils types d'arsenic dissous et particulaire dans des carottes sédimentaires provenant de la côte nord-ouest des Etats-Unis (Peterson et Carpenter, 1986).

Neal *et al.* (1979) ont examiné la proportion As/Fe dans les sédiments superficiels. Pour l'Atlantique Nord,  $As/Fe \cong 11 \cdot 10^{-4}$ , alors qu'au voisinage de la côte sud de l'Angleterre,  $As/Fe \cong 2,7 \cdot 10^{-4}$ . Ils en concluent que l'arsenic présent dans les sédiments est pour l'essentiel authigène et d'origine océanique ; il se trouve dilué en zone côtière par des apports en fer plus importants. Les teneurs anormalement élevées d'arsenic dans les sédiments proches de la fracture médio-atlantique serait elle-même plus liée aux apports de fer dissous par les sources hydrothermales qu'aux apports d'arsenic lui-même. Ces auteurs évaluent à seulement 8% la fraction d'arsenic d'origine détritique en milieu océanique. Les rapports As/Fe en Méditerranée sont tout à fait comparables à ceux de l'Atlantique Nord lorsque l'on distingue les sédiments côtiers et les sédiments profonds.

La biogénèse de l'arsenic dans les sédiments a été peu étudiée. Peterson et Carpenter (1986) ont analysé douze carottes sédimentaires provenant de la côte nord-ouest des Etats-Unis : lac Washington, Puget Sound et zone côtière adjacente (fig. 8). Ces auteurs trouvent une forte corrélation As/Mn dans la phase solide superficielle, due au fort taux de recyclage du fer et du manganèse à l'interface eaux/sédiments. L'accroissement de ce rapport As/Mn dans le lac Washington, est considéré comme caractéristique d'une forte contamination arsenicale. Les eaux interstitielles présentent un maximum de subsurface 10 à 60 fois supérieur à la concentration en As dissous dans les eaux susjacentes. Le rapport  $As^3/As^5$  dans les eaux interstitielles est  $<1$  pour Washington Coast et compris entre 1 et 4 pour les eaux intérieures.

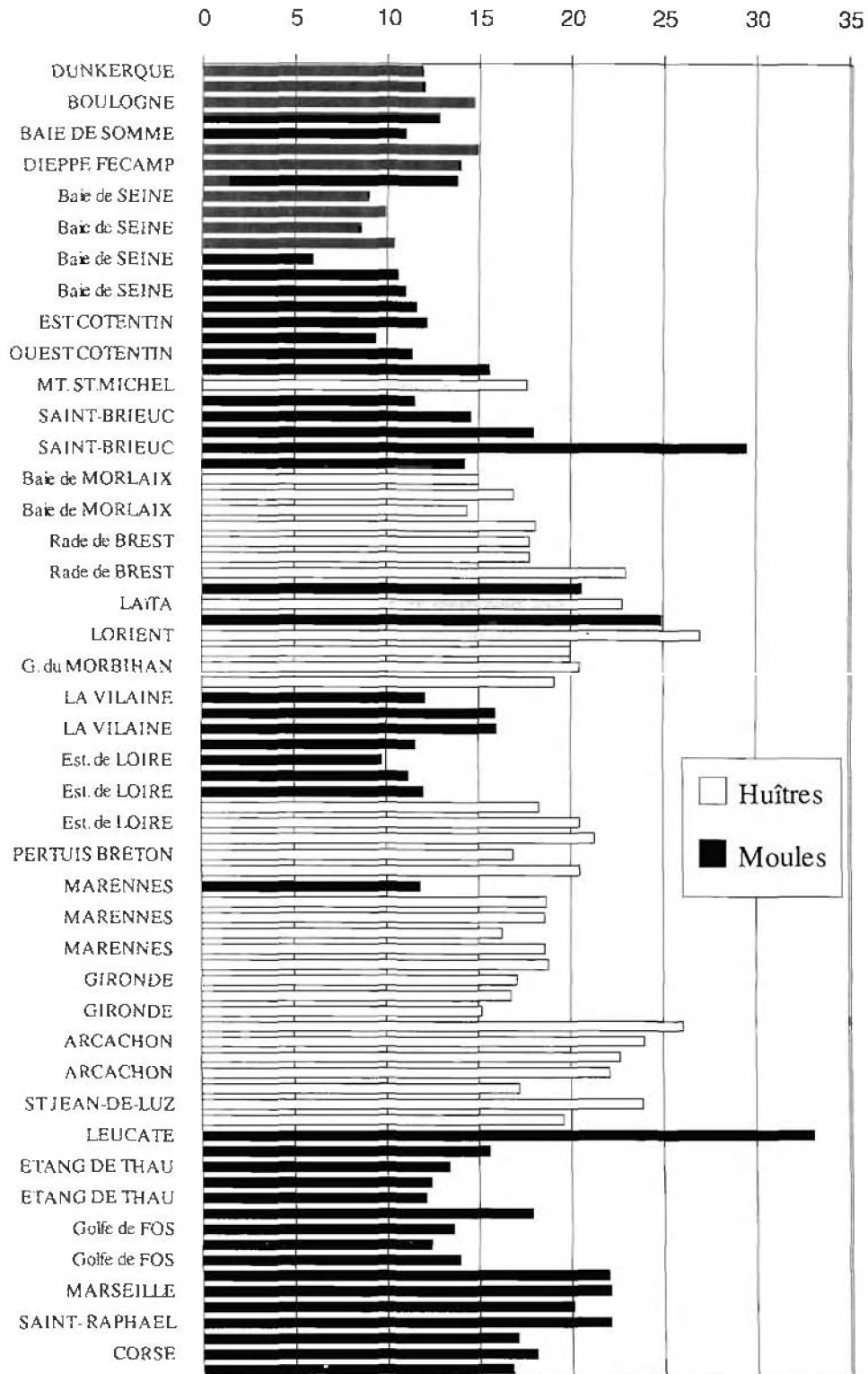
### Dans les organismes vivants

Les organismes marins contiennent des teneurs en arsenic variables, mais souvent élevées lorsqu'on les compare à d'autres éléments ou polluants organiques. La plus forte concentration ( $2739 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) a été mesurée chez une polychète *Tharyx marioni* dans une zone très contaminée (Gibbs *et al.*, 1983) ; dans les palpes, la concentration atteint même exceptionnellement  $13\,000 \mu\text{g.g}^{-1}$ . D'autres polychètes analysés par les mêmes auteurs semblent nettement moins sujets à la contamination.

Pour les **algues macroscopiques**, les teneurs varient entre 3 et  $>200 \mu\text{g.g}^{-1}$  (tab. 10). L'accumulation sous forme d'arsénoribosides peut expliquer ces teneurs élevées qui sont présentes y compris dans les algues utilisées pour l'alimentation humaine (nori, wakame, spaghetti de mer, kombu). Compte tenu des formes organiques identifiées sous lesquelles cet arsenic est présent, on pense qu'il n'existe pas de risque pour la santé. On manque cependant d'informations statistiquement significatives concernant leur teneur en arsenic inorganique toxique ; et les données anciennes, acquises avant que l'on ait une bonne connaissance des molécules présentes, ne sont pas toujours fiables. Sanders (1979a) a fait une étude assez détaillée de spéciation de

l'arsenic chez de nombreuses algues ; cependant, compte tenu du mode de minéralisation utilisé, on peut craindre que les valeurs qu'il publie ne soient largement sous-estimées. C'est chez la sargasse que l'on a noté la valeur la plus forte, près de  $230 \mu\text{g.g}^{-1}$  ; les problèmes susceptibles de se poser lorsque cette algue s'accumule en certains points du littoral n'ont jamais été examinés. Les nombreuses mesures d'arsenic total effectuées sur *Fucus vesiculosus* mettent en évidence de fortes variations qui peuvent être corrélées avec le niveau de contamination du milieu (Langston, 1980, Stoepler *et al.*, 1986) ; les plus fortes teneurs étant particulièrement constatées dans les zones contaminées par les anciennes exploitations minières du sud-ouest de l'Angleterre. Il n'est pas certain cependant que d'autres facteurs comme la saison ou la disponibilité des nutriments ne puisse intervenir aussi dans les différences constatées.

Chez les **crustacés** (tab. 11), on trouve des concentrations moyennes relativement élevées pour *Pandalus borealis* et *Cancer pagurus*, avec respectivement 70 et  $89 \mu\text{g.g}^{-1}$ . *Nephrops norvegicus*, *Palaemon serratus* et *Penaeus orientalis* ont des teneurs plus réduites, respectivement : 45.2, 40 et  $41.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ . *Crangon crangon* que l'on retrouve plus souvent en zone estuarienne dessalée présente les concentrations les plus faibles 10 à  $25 \mu\text{g.g}^{-1}$ .



**Figure 9 :** Teneur en arsenic total dans les moules et les huîtres du littoral français. Exprimées en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de poids sec. Moyenne établie sur quatre analyses saisonnières au cours de l'année 1988.



Localisation	Espèces	Nb	Moyenne	Min-Max	Référence
<b>Groenland</b>	<i>Fucus vesiculosus</i>	3	35,5	35,2-35,8	Bohn, 1975
<b>Angleterre</b>	<i>Fucus vesiculosus</i>	4	43	14-112	Bryan <i>et al.</i> , 1983
	<i>Fucus vesiculosus</i>		30,1	<23,9-40,4	Sahu et Jones, 1991
Tamise	<i>Fucus vesiculosus</i>			11-18	Langston, 1980
Southampt.	<i>Fucus vesiculosus</i>			14-34	"
Plymouth	<i>Fucus vesiculosus</i>			41-43	"
Tamar	<i>Fucus vesiculosus</i>			38-60	"
Restronguet	<i>Fucus vesiculosus</i>			63-160	"
S-W Angl.	<i>Fucus spiralis</i>	1	23,2		Burton <i>et al.</i> , 1980
"	<i>Laminaria digitata</i>	1	58,1		"
"	<i>Chondrus crispus</i>	1	5,3		"
"	<i>Rhodomela confervoides</i>	1	3,6		"
"	<i>Codium tomentosum</i>	1	6,9		"
"	<i>Enteromorpha sp</i>	1	3,9		"
<b>Australie</b>	<i>Sargassum bracteolosum</i>	5	79	64-123	Maher, 1983
	<i>Eklonia radiata</i>	6	90	50-145	"
	<i>Cystophora moniliformis</i>	6	114	98-121	"
<b>Japon</b>	<i>Undaria pinnatifida</i>	1	8,3		Shinagawa <i>et al.</i> , 1983
	<i>Laminaria japonicus</i>	1	25,4		" "
	<i>Hisikia fusiformis</i>	1	61,3		" "
<b>RFA</b>					
Kiel	<i>Fucus vesiculosus</i>	12	19,3		Stoeppler <i>et al.</i> , 1986
Kronsgaard	<i>Fucus vesiculosus</i>	12	27,3		"
Nordstrand	<i>Fucus vesiculosus</i>	12	28,9		"
Cuxhaven	<i>Fucus vesiculosus</i>	12	31,8		"
Baltique	<i>Laminaria saccharina</i>	1	54		"
Méditerranée	<i>Ulva sp</i>	4		6-19	"
<b>France</b>					
	<i>Phorphyra umbilicalis</i> (nori)	3	36,2	34,2-39,6	Michel (non publié)
	<i>Undaria pinnatifida</i> (wakame)	1	30,9		"
	<i>Palmaria palmata</i> (dulce)	2	5,8	5,6-6,0	"
	<i>Himanthalia elongata</i> (spaghetti)	1	41,4		"
	<i>Laminaria digitata</i> (kombu)	1	123,2		"
	<i>Ulva sp</i> (ulve)	1	3,4		"
	<i>Sargassum muticum</i> (sargasse)	1	228,8		"

**Tableau 10 :** Teneur en arsenic dans les macro-algues marines. ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  par rapport au poids sec).  
Nb est le nombre d'échantillons analysés.

Localisation	Espèces	Nb	Moyenne	Min-Max	Référence
Angleterre	<i>Macoma sp</i>	16	20.3	2.5-48	Leblanc et Jackson, 1973
"	<i>Cancer magister</i>	54	28.6	8.8-151	" "
"	<i>Sebastes sp</i>	45	16.4	1.2-41.6	" "
"	<i>Hexanchus griseus</i>	15	1.5	0.6-22.4	" "
"	<i>Perinereis cultrifera</i>	1	32		Gibbs <i>et al.</i> , 1983
"	<i>Nephtys hombergi</i>	1	188		" "
"	<i>Tharyx marioni</i>	6	2045	1228-2739	" "
"	<i>Littorina littorea</i>	50	23.6	9-70	Bryan <i>et al.</i> , 1983
"	<i>Nereis diversicolor</i>			4-27	Langston, 1980
"	<i>Scrobicularia plana</i>			5-65	"
" (S-W)	<i>Nereis diversicolor</i>			58-87	"
" (S-W)	<i>Scrobicularia plana</i>			97-190	"
Groenland	<i>Pandalus borealis</i>	3	70	62.9-80.2	Bohn, 1975
"	<i>Mytilus edulis</i>	3	15	14.1-16.7	"
"	<i>Gadus ogac</i>	4	62.5	23.9-152	"
"	<i>Rheinhardtius hippoglossoides</i>	9	69.8	14.7-307	"
"	<i>Hippoglossoides platessoides</i>	4	188	17-290	"
Terre-Neuve	Copepodes	4	5.6	3.6-6.8	Kennedy, 1976
"	<i>Gadus morhua</i>	3	3.2	1.6-6.0	"
"	<i>Rheinhardtius hippoglossoides</i>	6	3.2	1.0-6.0	"
"	<i>Hippoglossoides platessoides</i>	15	17.6	5.6-46	"
Ecosse	<i>Hommarus gammarus</i>	10	25.6	15.6-68	Falconer <i>et al.</i> , 1983
"	<i>Cancer pagurus</i>	10	89.2	32-152.8	" "
"	<i>Pecten maximus</i>	20	6.0	4.0-10.5	" "
"	<i>Scomber scombrus</i>	40	3.2	0.8-6.8	" "
"	<i>Clupea harengus</i>	30	4.8	1.6-9.6	" "
"	<i>Gadus morhua</i>	50	5.2	1.6-11.2	" "
"	<i>Pleuronectes platessa</i>	70	55.2	4.0-359.6	" "
"	<i>Microstomus kit</i>	20	53.6	27.2-78	" "
France	<i>Mytilus edulis</i>	116	13.7	4.9-43.3	Michel (non publié)
"	<i>Mytilus Galloprovincialis</i>	57	17.6	8.9-58.6	"
"	<i>Crassostrea Gigas</i>	128	19.5	14.4-27	"
"	<i>Pecten maximus</i>	32	15.4	3.4-26.4	"
"	<i>Palaemon serratus</i>	4	41	20.8-119	"
"	<i>Crangon crangon</i>	6	11.4	7-14.4	"
Australie	<i>Mytilus edulis</i>	10	25.9	23.3-30	Maher 1983
"	Cephalopodes		6.4	3.9-8.8	"
Japon	<i>Penaeus orientalis</i>	1	41.3		Shinagawa <i>et al.</i> , 1983
"	<i>Perinereis sp</i>	1	5.1		" "
"	<i>Tapes japonica</i>	10	34	20-52	Shiomi <i>et al.</i> , 1984
"	<i>Mytilus edulis</i>	10	12	8.5-15.5	"
"	<i>Crassostrea gigas</i>	5	21	19-23	"
Mer du Nord	<i>Platichthys flessus</i>		17.2	1.8-27.2	Luten <i>et al.</i> , 1983
"	<i>Platichthys flessus</i>	125	13.6	7.2-22.4	De Clerck <i>et al.</i> , 1990
"	<i>Gadus morhua</i>	125	15.6	8.0-31.2	"
"	<i>Crangon crangon</i>			16-40	"

**Tableau 11 :** Teneur en arsenic dans les organismes marins. ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  par rapport au poids sec) ; les données originales ont été recalculées à partir de données multiples et d'un facteur de correction (x4) pour les données se référant au poids humide. Nb est le nombre d'échantillons analysés.

En fait, les concentrations peuvent être très variables pour une même espèce (20.8 à 119  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pour *Palaemon serratus*, 32 à 152 pour *Cancer pagurus*). La cause de cette variabilité n'a pas été déterminée, on peut toutefois formuler des hypothèses concernant l'influence alimentaire et saisonnière, qui sont probablement prédominantes sur d'éventuelles influences anthropiques.

Chez les **mollusques** bivalves (moules, huîtres, coquilles Saint-Jacques,) des teneurs moyennes comprises entre 10 et 30  $\mu\text{g.g}^{-1}$  sont le plus fréquemment rencontrées, indépendamment des zones géographiques ou des espèces considérées. Ceci ne doit pas masquer toutefois une grande variabilité des résultats encore largement inexplicée à ce jour. Pour les côtes françaises, (fig. 9), on peut constater des teneurs légèrement supérieures en moyenne dans les huîtres comparativement aux moules. Il existe des variations géographiques difficiles à relier à d'éventuelles sources de pollution. On constate en particulier que les grands estuaires comme la Seine, la Loire et la Gironde sont moins contaminés que les régions côtières adjacentes. Ainsi, les concentrations en arsenic dans l'estuaire de la Loire vont à l'encontre de ce qu'on pouvait attendre à partir des teneurs en arsenic total dissous dans cet estuaire (Michel, 1992). Ceci tendrait à confirmer les résultats de Sanders *et al.* (1989) qui ont montré expérimentalement que *Crassostrea virginica* n'accumule pas l'arsenic inorganique dissous, mais incorpore une fraction de l'arsenic organique contenu dans le phytoplancton. A l'inverse, sur la côte sud-ouest de l'Angleterre, la contamination de *Srobicularia plana* semble tout à fait corrélée à la contamination des sédiments (Langston, 1980). Il semble que les variations saisonnières, avec les variations d'activité phytoplanctonique qui modifient la forme chimique de l'arsenic dissous, influent très fortement sur l'accumulation enregistrée chez les mollusques filtreurs. Pour les mollusques se nourrissant de macro-algues, il serait plus facile de faire un lien avec la contamination, et Bryan *et al.* (1983) ont proposé d'utiliser à cette fin *Littorina littorea* pour laquelle ils ont mesuré des teneurs variant de 9 à 70  $\mu\text{g.g}^{-1}$  sur les côtes anglaises avec un maximum en zone

réputée contaminée. Ces auteurs font aussi état d'une corrélation entre la contamination de ce mollusque et celle des fucus qui lui servent de nourriture.

Pour les **poissons**, la teneur en arsenic total est extrêmement variable et très dépendante de l'espèce considérée (tab. 11 et 12). Un premier examen nous incite à éliminer certaines données manifestement sous-évaluées, probablement à cause de méthodes d'analyses inadaptées aux échantillons traités. Il est admis maintenant que l'arsénobétaine est la forme prédominante de l'arsenic chez les poissons, et toute minéralisation d'échantillon insuffisante, ou toute analyse non spécifique, conduisent inévitablement à une sous-estimation de la contamination globale. On peut expliquer de cette façon les très faibles valeurs obtenues par Kennedy (1976) comparativement à Bohn (1975). Ceci étant admis, on doit constater généralement que les poissons benthiques ou ceux dont l'alimentation est à prédominance benthique, contiennent en moyenne beaucoup plus d'arsenic (un à deux ordres de grandeur), que les poissons pélagiques, qu'ils soient carnivores ou planctonophages. L'étude la plus complète et la plus homogène dont nous disposons a été réalisée sur les côtes françaises de la Manche et de l'Atlantique, sur la base d'échantillonnage stratifié en taille et statistiquement significatifs selon les règles adoptées par le Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM). Les résultats qui sont regroupés dans le tableau 12, montrent, pour une même espèce, des variations considérables d'une série de prélèvement à l'autre (8.2 à 41.1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pour 5 échantillons de flets, 72 à 230  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pour 3 échantillons de Roussette). Ces différences, indépendantes de la répartition en taille des individus, ne peuvent être expliquées que par une variation locale ou saisonnière du régime alimentaire. On constate aussi, dans certains cas, un accroissement des concentrations en fonction de la taille des individus analysés ; toutefois, cette caractéristique n'est pas statistiquement très significative et pourrait plus simplement être expliquée par une différence d'alimentation entre juvéniles et adultes prélevés simultanément.

ESPECE	LOCALISATION	Nb	moyenne	minimum	maximum
<i>Dicentrarchus labrax</i> (Bar)	N-45°10.0 ; W-1°24.7	15	6.1	3.6	8.2
	N-47°28.1 ; W-3°10.7	20	7.3	3.1	12.3
<i>Lophius piscatorius</i> (Baudroie)	N-45°18.5 ; W-1°49.0	13	40.9	18.5	72.6
	N-47°33.8 ; W-4°27.6	24	71.8	22.9	201.9
<i>Conger conger</i> (Congre)	N-47°21.9 ; W-3°17.3	25	130.0	58.4	210.0
	N-48°44.8 ; W-4°08.6	25	132.1	61.3	201.2
<i>Crangon crangon</i> (Crevette grise)	N-49°26.0 ; E-0°11.0	24	11.4	7.0	14.4
<i>Palaemon serratus</i> (Crevette rose)	N-44°41.3 ; W-1°13.4	6	30.4	20.8	39.2
	N-47°15.7 ; W-2°39.2	4	56.9	32.2	119.0
<i>Platichthys flesus</i> (Flet)	N-45°10.0 ; W-1°24.7	21	21.0	0.7	62.0
	N-47°12.5 ; W-2°22.5	19	39.9	7.0	90.0
	N-48°45.7 ; W-1°37.5	25	8.2	3.0	21.8
	N-49°25.0 ; E-0°05.0	25	41.1	18.9	101.2
	N-49°26.0 ; E-0°11.0	24	28.2	2.4	71.8
<i>Clupea harengus</i> (Hareng)	N-50°03.5 ; E-1°19.2	24	7.2	3.4	14.3
<i>Nephrops norvegicus</i> (Langoustine)	N-45°18.7 ; W-1°47.2	21	47.6	30.4	76.7
	N-47°27.5 ; W-4°07.1	18	42.4	30.4	58.9
<i>Scomber scombrus</i> (Maquereau)	N-45°55.2 ; W-1°31.4	25	8.0	3.7	27.1
	N-46°18.8 ; W-2°04.0	25	7.1	2.3	19.4
	N-50°09.0 ; E-1°25.1	24	4.4	2.1	7.9
<i>Merlangius merluccius</i> (Merlan)	N-45°03.2 ; W-1°16.2	25	23.0	11.2	56.7
	N-46°18.8 ; W-2°04.0	24	20.9	11.0	59.8
	N-50°03.5 ; E-1°19.2	25	29.8	16.5	48.6
<i>Merluccius merluccius</i> (Merlu)	N-44°55.4 ; W-1°23.1	25	5.5	3.0	8.6
	N-46°31.0 ; W-3°12.2	22	19.2	4.4	40.0
<i>Pleuronectes platessa</i> (Plie)	N-45°46.3 ; W-1°34.2	25	35.6	10.4	60.2
	N-46°06.7 ; W-1°40.4	23	35.0	10.7	66.5
	N-48°49.1 ; W-1°41.2	26	27.7	9.7	75.0
	N-49°23.5 ; W-0°38.2	25	53.4	5.0	154.2
<i>Scyliorhinus canicula</i> (Roussette)	N-46°27.2 ; W-3°02.2	25	72.6	39.8	223.6
	N-48°41.7 ; W-2°28.6	25	97.2	39.0	163.8
	N-49°45.1 ; W-1°24.1	24	230.1	109.3	609.5
<i>Solea vulgaris</i> (Sole)	N-44°41.9 ; W-1°08.8	24	40.5	20.3	95.0
	N-45°32.9 ; W-0°56.3	17	23.2	7.8	37.9
	N-45°33.7 ; W-1°54.3	25	33.4	13.7	79.9
	N-46°03.6 ; W-1°18.7	24	55.9	7.0	195.9
	N-46°11.5 ; W-2°01.5	20	40.4	15.7	66.1
	N-48°39.3 ; W-2°11.1	24	31.5	5.5	160.0
<i>Trisopterus luscus</i> (Tacaud)	N-49°25.3 ; W-0°02.8	22	15.8	2.6	37.4
	N-45°04.6 ; W-1°34.1	25	13.8	6.4	30.0
	N-46°09.9 ; W-1°40.5	25	22.5	7.5	61.3
	N-49°29.3 ; W-0°43.0	25	27.4	14.0	51.1

**Tableau 12 :** Teneurs en arsenic total dans le muscle des poissons et crustacés des côtes françaises, exprimées en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de poids sec. Nb est le nombre d'individus analysés.

Il faut noter aussi que des teneurs en arsenic total supérieures à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  sont fréquentes dans la chair des poissons lorsque l'on examine les analyses individuelles ; de telles valeurs ont été trouvées pour la baudroie, le congre, la plie, la sole et la roussette. Dans le cas de la roussette, on a mesuré jusqu'à  $609 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'arsenic total dans le muscle.

Ces concentrations importantes d'arsenic total dans les produits marins destinés à la consommation humaine poseraient un grave problème s'il n'était admis que la majeure part de l'arsenic est sous une forme organique (arsénosucres, arsénolipides, arsénobétaïne...) complètement inoffensive pour le consommateur humain. Il faut cependant se garder d'un optimisme trop fort et retenir le fait qu'il suffirait de 5% d'arsenic inorganique pour dépasser les concentrations considérées comme nocives. Il faut bien constater que l'on dispose actuellement de trop peu de mesures spécifiques de l'arsenic inorganique pour garantir cela quels que soient les produits consommés.

### Bioaccumulation, bioconcentration

Pour la bioaccumulation ou la bioconcentration de l'arsenic au long des chaînes trophiques, on ne peut raisonner de manière simple. Il faut d'abord considérer que les formes d'arsenic accumulées majoritairement par les organismes marins ne sont pas celles qui prédominent en solution dans l'eau de mer ou dans l'alimentation. L'arsénobétaïne qui prédomine chez les poissons à plus de 95% n'a pas été mesurée en eau de mer à cause des difficultés d'analyse, pourtant, il a été démontré que la décomposition des algues par les bactéries présentes dans les sédiments conduit à cette forme d'arsenic. Unlu et Fowler (1979) ont mesuré, à l'aide de radiotraceurs, l'accumulation d'arsenic par *Mytilus galloprovincialis* ; ils ont constaté que l'accumulation d'arséniate dissous est un processus extrêmement lent et qui conduit à des concentrations inférieures d'un ou deux ordres de grandeur à celles rencontrées *in situ*. Sanders (1989) a montré que les copépodes et les mollusques n'accumulaient l'arsenic inorganique dissous mais utilisaient celui synthétisé par le phytoplancton. Ce transfert trophique est réalisé

sans accroissement des concentrations. Selon cet auteur, partant d'une eau de mer contenant  $0.5$  à  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  d'arsenic total, le phytoplancton accumule  $5$  à  $12 \mu\text{g.g}^{-1}$  et les huîtres alimentées par cette nourriture présentent, après 28 jours, une contamination de  $5.24$  à  $6.97 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Dans les mêmes conditions, mais à partir d'une eau artificiellement dopée en arsenic  $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ , on obtient respectivement  $5.6$ - $17.6 \mu\text{g.g}^{-1}$  pour le phytoplancton et  $8.16 \mu\text{g.g}^{-1}$  pour les huîtres. Ceci ne peut en aucun cas expliquer les teneurs parfois cinq fois plus élevées que l'on constate fréquemment dans les huîtres *in situ*. Dans le cas des mollusques, les formes organiques de l'arsenic MMA et DMA participent probablement à cette contamination. Les autres formes à plus haut poids moléculaire mises en évidence par Howard et Comber (1989) pourraient y contribuer également.

Dans le cas des poissons, l'influence de l'alimentation récente est certainement prépondérante, car la métabolisation et l'excrétion des composés organiques de l'arsenic est rapide. Pentreath (1977) a montré que chez la plie contaminée par une nourriture riche en arsenic, après dix jours d'épuration, le résidu était réduit à moins de 5%. Il faut donc s'attendre à des variations saisonnières importantes en fonction des rythmes biologiques ou des variations du régime alimentaire. Ce rythme rapide de métabolisation conduit à penser que pour l'arsenic chez les poissons, il n'y a pas d'accumulation définitive. Certains auteurs ont pu sur un échantillonnage limité constater un accroissement de la concentration en arsenic corrélé avec le poids des individus analysés, laissant présager un phénomène de bioaccumulation (Sheperd et Topping 1977, De Clerk *et al.* 1990) ; mais il existe trop d'exceptions à cette règle pour qu'on puisse en tenir compte. Andreae (1986) comparant les proportions relatives d'arsenic et de phosphore dans l'eau de mer, les algues, les crustacés, les poissons et les mammifères, - respectivement P/As = 11, 170, 6000, 10600 et 215000 - conclut qu'on devrait plutôt parler de biodiminution.

## CHAPITRE 4

## TOXICITE

Sommaire .....	45	Pour les espèces marines.....	47
Summary .....	46	Pour le consommateur de produits marins.....	48

## SOMMAIRE

La toxicité de l'arsenic dépend surtout de la forme chimique sous laquelle celui-ci se présente. La grande affinité de l'arsenic trivalent pour les groupes sulfhydryles explique l'interaction avec de nombreux enzymes dont il inhibe l'activité. Les ions arséniate interfèrent avec les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative, provoquant une chute du métabolisme. La réduction de  $As^5$  en  $As^3$  peut permettre la fixation de l'arsenic dans l'organisme avec interaction sur les groupes thiols.

Le **phytoplancton** métabolise l'arsenic d'autant plus facilement que l'on se trouve en milieu oligotrophe avec un déficit en phosphates. Cette introduction de l'arsenic dans le métabolisme des microalgues se traduit par des effets toxiques à des concentrations relativement faibles. A des doses supérieures à  $5 \mu g.l^{-1}$ ,  $As^3$  et  $As^5$  inhibent le développement de *Skeletonema costatum*. Avec 0,2 pg/cellule, la croissance de nombreuses diatomées est

réduite, voire nulle. Sur des mélanges naturels la composition spécifique du phytoplancton s'en trouve modifiée au profit des microflagellées.

Les effets directs sur le **zooplancton** sont considérés comme négligeables pour des concentrations en arséniate inférieures à  $100 \mu g.l^{-1}$ . Toutefois, les effets indirects liés aux modifications spécifiques du phytoplancton ne peuvent être négligés. La capacité alimentaire, le taux de survie et la capacité de reproduction du zooplancton s'en trouvent affectés.

Pour les échelons trophiques supérieurs la sensibilité à l'arsenic est beaucoup moins critique. Il faut atteindre des concentrations de l'ordre de 100 à  $500 \mu g.l^{-1}$  pour noter les premiers effets toxiques sur des **macroalgues**, des **crevettes** ou des **poissons**. Ces concentrations n'ont jamais été mesurées en milieu marin même dans les zones contaminées.

La toxicité pour l'**homme** consommateur de produits marins n'est pas démontrée. En effet,

seules les formes inorganiques de l'arsenic sont toxiques ; ces formes sont peu abondantes dans les algues, mollusques, crustacés et poissons qui entrent dans l'alimentation humaine. L'arsénobétaïne qui constitue près de 99% de l'arsenic présent chez les poissons n'est pas toxique. Il en est de même pour les arsénosucres qui entrent dans la composition

des algues et des mollusques. L'excrétion rapide, par voie urinaire, de l'arsenic chez les consommateurs de produits marins a été démontrée. Enfin, l'OMS indique que la consommation quotidienne de 150 g de produits marins, ne présente aucun risque spécifique à l'arsenic.

## SUMMARY

*Arsenic toxicity is dependent especially on the chemical form in which the element is found. The great affinity of trivalent arsenic for sulfhydryl groups accounts for its interaction with numerous enzymes and its inhibition of their activity. Arsenate ions interfere with ATP-ADP mechanisms and inhibit oxidative phosphorylation, thereby decreasing metabolism. The reduction of  $As^5$  to  $As^3$  can lead to arsenic uptake by the organism and interaction with thiol groups.*

*Phytoplankton metabolizes arsenic more easily to the extent that the environment is oligotrophic and phosphate-deficient. The introduction of arsenic into microalgal metabolism produces toxic effects at relatively low concentrations. At doses above  $5 \mu g.l^{-1}$ ,  $As^3$  and  $As^5$  inhibit the development of *Skeletonema costatum*. At  $0.2 \text{ pg/cell}$ , the growth of many diatoms is reduced or even null. In natural mixtures, the specific composition of the phytoplankton is modified to the advantage of microflagellates.*

*The direct effects on zooplankton are considered to be negligible for arsenate concentra-*

*tions below  $100 \mu g.l^{-1}$ . However, indirect effects related to specific modifications of phytoplankton cannot be neglected : zooplankton food capacity, survival rate and reproduction capacity are affected.*

*At higher trophic levels, arsenic sensitivity is much less critical. Concentrations of 100 to  $500 \mu g.l^{-1}$  must be reached before the first toxic effects are noticeable in **macroalgae, shrimp or fish**. Such concentrations have never been found in the marine environment, even in contaminated areas.*

*Arsenic toxicity for man as a consumer of marine products has not been demonstrated. In fact, only inorganic forms of arsenic are toxic, and these are relatively inabundant in the algae, mollusks, crustaceans and fish which serve as human food. Arsenobetaine, which constitutes nearly 99% of the arsenic in fish, is not toxic. The same is true for arsenosugars found in the composition of algae and mollusks. Rapid urinary excretion of arsenic has been demonstrated in consumers of marine products. Finally, WHO has indicated that the daily consumption of 150 g of marine products involves no specific risk relative to arsenic.*

## TOXICITE

La toxicité de l'arsenic dépend surtout de la forme chimique sous laquelle celui-ci se présente. La grande affinité de l'arsenic trivalent pour les groupes sulfhydryles explique l'interaction avec de nombreux enzymes dont il inhibe l'activité. Les ions arséniate interfèrent avec les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative, provoquant une chute du métabolisme (Sanders et Vermersch, 1982). La réduction de  $As^5$  en  $As^3$  peut permettre la fixation de l'arsenic dans l'organisme avec interaction sur les groupes thiols (Andreae, 1986).

### Pour les espèces marines

Le **phytoplancton** métabolise l'arsenic d'autant plus facilement que l'on se trouve en milieu oligotrophe avec un déficit en phosphates. Cette métabolisation se traduit par l'excrétion de produits composés méthylés (MMA et DMA) ainsi que  $As^3$ . Cette introduction de l'arsenic dans le métabolisme des microalgues se traduit par des effets toxiques à niveau de concentration relativement faible. Sanders (1979b) a montré que la croissance de certaines diatomées en est affectée ; pour *Skeletonema costatum*,  $As^3$  et  $As^5$  inhibent la productivité primaire à des doses supérieures à  $5 \mu g.l^{-1}$ . Plus récemment, Sanders et Vermersch, (1982) ont observé les effets de l'arsenic sur des souches isolées ; ils constatent que, pour des quantités de 0,2 pg/cellule, la croissance de *Thalassiora pseudonana*, de *Tetraselmis contracta* et de *Skeletonema costatum* était affectée d'une réduction de respectivement 27, 19 et 60%. *Amphidinium carterae*, *Isochrysis galbana*, et *Chaetoceros pseudocrinitum* voyaient leur croissance totalement stoppée dans les mêmes conditions. Sur des mélanges naturels de phytoplancton dans les conditions normales de température et de richesse en sels nutritifs une concentration d'arséniate de  $7,7 \mu g.l^{-1}$  ( $8,7 \mu g.l^{-1}$  d'As total) réduisait la productivité primaire de 57% ; simultanément, la composition spécifique du phytoplancton s'en trouve modifiée au profit des microflagellées. Sanders et Cibick (1985)

confirment qu'en milieu euryhalin des concentrations de 1 à 10 fois la concentration ambiante suffisent à inhiber la croissance de certaines espèces phytoplanctoniques au bénéfice d'espèces concurrentes ; ils notent que l'apparition de *Chroomonas sp* comme espèce dominante en été, est corrélée positivement avec l'apparition de formes d'arsenic inhabituelles, ce qui démontre l'aptitude de cette espèce à métaboliser l'arsenic.

Les effets directs sur le **zooplancton** sont considérés comme négligeables pour des concentrations en arséniate inférieures à  $100 \mu g.l^{-1}$  (Sanders, 1986). Toutefois, cet auteur montre que les effets indirects liés aux modifications spécifiques du phytoplancton ne peuvent être négligés. La capacité alimentaire, le taux de survie et la capacité de reproduction du zooplancton s'en trouvent affectées. En particulier, des petits crustacés zooplanctoniques, comme *Eurytemora affinis* et *Acartia tonsa*, supportent mal la dominance d'espèces phytoplanctoniques de petites taille comme *Thalassiora pseudonana* ; même lorsque la quantité de carbone disponible pour l'alimentation reste identique. Le transfert énergétique s'en trouve réduit, avec des conséquences importantes sur le stock et l'aptitude à la reproduction de *E.affinis* et *A.tonsa*. Cette dystrophie peut s'étendre aux échelons trophiques supérieurs.

Pour les **poissons**, la sensibilité à l'arsenic semble beaucoup moins critique. Des effets négatifs au niveau de  $300 \mu g.l^{-1}$  ont été notés chez les juvéniles de saumon (Nichols *et al.*, 1984). Une altération de la spermatogénèse chez la perche *Colisa fasciatus* est observée par Shukla et Pandey (1984). Les modifications physiologiques et l'importance de tissus nécrotiques chez le poisson *Lepomis cyanellus* dans un lac contaminé ont été corrélées avec la teneur en arsenic des individus (Sorensen *et al.*, 1985). Sur la **crevette** *Palaemon argentinus*, des mortalités sont constatées pour des concentrations supérieures à  $100 \mu g.l^{-1}$  (Rodrigues-Capitulo, 1984). Enfin, Thursby et Steele, (1984) montrent l'inhibition de la maturation sexuelle d'une **algue rouge** pour des concentrations en arsénite de  $95 \mu g.l^{-1}$ .



### Pour le consommateur de produits marins

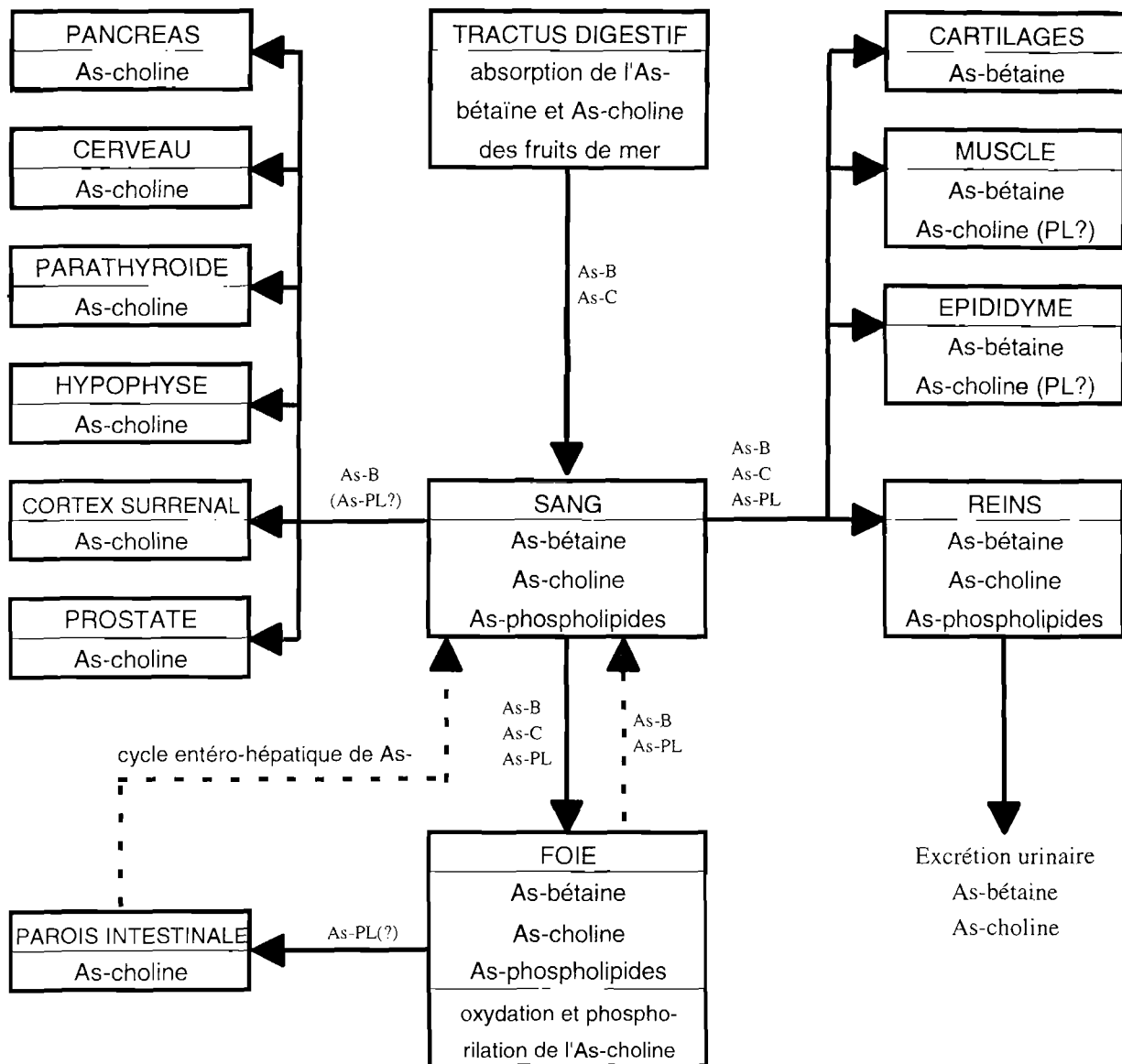
Les espèces marines accumulent l'arsenic jusqu'à des niveaux très importants, parfois supérieurs à  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Fort heureusement, les formes organiques de l'arsenic qui prédominent dans ces organismes, ne présentent pas de toxicité pour l'homme en fin de cycle alimentaire. Chez lui, l'apport d'arsenic total est généralement inférieur à 0,2 mg par jour. En principe, l'apport quotidien ne dépasse pas 50  $\mu\text{g}$ . La consommation de produits marins modifie très largement ces données moyennes.

Des expériences d'alimentation ont été réalisées sur des rats, nourris pendant 38 semaines avec des rations alimentaires comportant 20% d'algues à  $21 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'arsenic total, sans qu'aucune modification pathologique ou hématologique puisse être notée Watanabé *et al.* (1979). Coulson *et al.* (1935) ont aussi constaté que les rats, ne retiennent pas l'arsenic naturellement présent dans les crevettes tandis qu'ils accumulent 20% de l'arsenic ingéré sous forme d'anhydride arsénieux. Chez l'homme, Chapman (1926) constate qu'un volontaire qui a absorbé 33  $\mu\text{g}$  d'arsenic présent sous forme naturelle dans des homards, en excrète 74% dans les urines en 48 heures. Coulson *et al.* (1935), dans une expérience du même type, constatent l'élimination urinaire de l'arsenic ingéré, à 100% en une semaine.

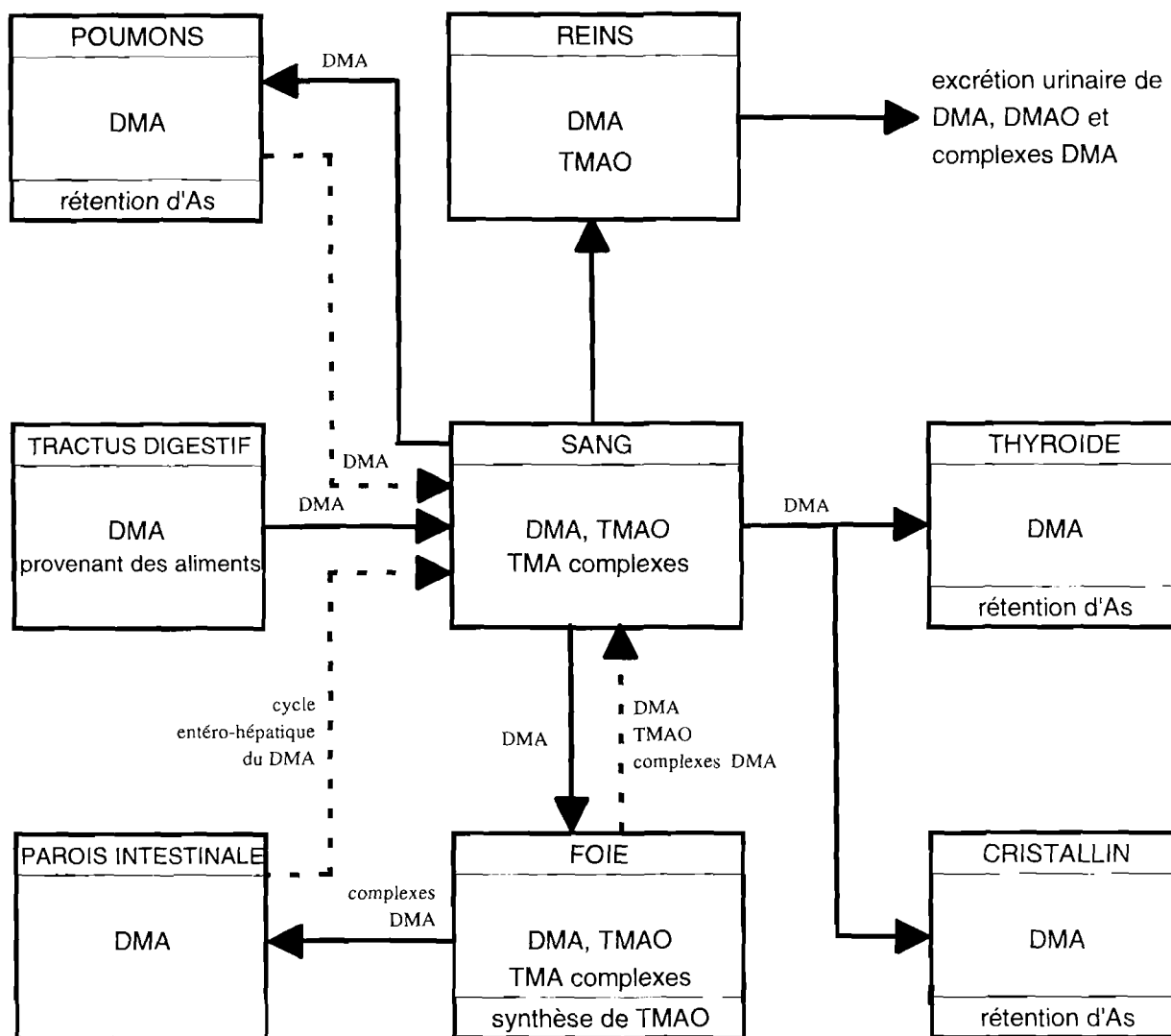
Crecelius (1977) étudie l'élimination de l'arsenic chez un homme alimenté avec du crabe ; il constate que l'arsenic ingéré l'est sous une forme organique qui donne 90% de DMA par hydrolyse alcaline ; ce même composé est retrouvé intact dans les urines. Egaas et Braekkan (1977) montrent que des rats alimentés avec des crevettes éliminent en 3 jours 99,6% de l'arsenic ingéré. Freeman *et al.*

(1979), après avoir alimenté six volontaires avec chacun 385 g de flétan, constatent après neuf jours une excrétion totale variable de 64 à 90% de l'arsenic ingéré.

Depuis lors, l'identification des formes chimiques présentes dans les organismes marins (arsénobétaïne, arsénocholine, arsénosucres ou arsénolipides) n'a fait que conforter ces tests toxicologiques. Brown *et al.* (1990) ont mesuré l'excrétion d'arsénobétaïne chez l'homme ; ils trouvent un résiduel inférieur à 1% après 24 heures ; une part de l'élimination, qui peut atteindre 10%, se fait par la peau. Marafante et Vather (1989) ont fait la synthèse des connaissances récentes sur la contamination des produits marins par l'arsenic et poursuivi en étudiant la biotransformation des composés organoarséniés chez les mammifères (figures 10 et 11). Ils concluent que l'arsénobétaïne est le composé arsénié le plus commun dans les principaux aliments marins - poissons et crustacés -, et que l'arsénocholine est son précurseur dans la chaîne alimentaire marine. L'acide diméthylarsinique (DMA), naturellement présent dans les algues ou provenant d'application de pesticides a également été étudié. La répartition de ces composés dans l'organisme, mesurée grâce à des molécules marquées par  $^{73}\text{As}$ , a montré que, chez l'homme, 70% de l'arsénobétaïne ingérée est excrétée en 3 jours, mais que 20% subsiste dans l'organisme après une semaine. As est alors retrouvé principalement dans les organes de la reproduction ; l'arsenic excrété n'est pas chimiquement transformé. L'arsénocholine est davantage assimilé par l'organisme, dans lequel il est incorporé sous forme de phospholipides ; 50% seulement sont excrétés par voie urinaire. Le DMA est aussi excrété principalement par cette voie, mais il est à noter que 5% de ce composé est excrété sous forme d'oxyde de triméthylarsine (TMAO).



**Figure 10 :** Biotransformation et rétention de l'arsénobétaine (As-B) et de l'arsénocholine (As-C), chez les mammifères. (Marafante et Vather, 1989)



**Figure 11 :** Biotransformation et rétention de l'acide diméthylarsinique (DMA) et de l'oxyde de triméthylarsine (TMAO), chez les mammifères. D'après Marafante et Vather, (1989).

Friberg (1988) attire l'attention sur le fait qu'une forte consommation de produits marins (150 g/jour) permettrait l'ingestion d'une quantité d'arsenic inorganique suffisante pour accroître le risque de cancer de la peau si une proportion notable était présente sous cette forme. Mais, en 1989, l'Organisation mondiale de la Santé (WHO 1989), confirme que l'ingestion hebdomadaire

tolérable (PTWI) pour l'arsenic inorganique peut atteindre 0,015 mg/kg de poids corporel. Après extrapolation d'une consommation de 150 g/jour de produits marins, 7 jours/sem., par un consommateur de 60 kg, et sur la base d'une contamination de  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'arsenic total avec 5% d'As inorganique, elle conclut que la dose toxique n'est pas atteinte (WHO 1991).

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- ANDREAE, M.O. 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep-sea Res.*, **25**:391-402
- ANDREAE, M.O. 1979. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol.Oceanogr.*, **24**:440-452
- ANDREAE, M.O. et KLUMP, D.K. 1979. Arsenic uptake and metabolism by marine phytoplankton. *Environ. Sci. Technol.*, **13**:738-741
- ANDREAE, M.O., BYRD, J.T. et FROELICH, P.N.J., 1983. Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo estuary Portugal : modelling of a polluted estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **17**:731-737
- ANDREAE, M.O., et FROELICH, P.N. 1984. Arsenic, antimony and germanium biogeochemistry in the Baltic sea. *Tellus*, **36**:101-117
- ANDREAE, M.O. 1986. Organoarsenic compounds in the environment. *In: Organometallic compounds in the environment*, P.J. Craig (ed.) Leicester U.K., 198-228
- ANDREAE, M.O. et ANDREAE, T.W., 1989. Dissolved arsenic species in the sheldt estuary and watershed, Belgium. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **29**:421-433
- ANGELIDIS, M. et GRIMANIS, A.P., 1987. Arsenic geochemistry in sediments near the Athens sewage outfall. *Mar. Pollut. Bull.*, **18**:297-298
- Anonyme 1976. Directive du conseil 76/464/CEE concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses. Journal Officiel des Communautés européennes, L129:23-29
-

- BALDWIN, W.J. 1983. The use of arsenic as a wood preservative. *In: Arsenic, Industrial, Biomedical, Environm. perspectives.* (LEDERER W.H. and FERNSTEIN R.J. Eds). Van Nostrand Reinhold Co.,N.Y., 99-111
- BAUER, R.J. 1983. Arsenic: glass industry requirements. *In: Arsenic, Industrial, Biomedical, Environm. perspectives.* (LEDERER W.H. and FERNSTEIN R.J. Eds). Van Nostrand Reinhold Co.,N.Y., 45-55
- BENSON, A.A. et SUMMONS, R.E. 1981. Arsenic accumulation in great barrier reef invertebrates. *Science*, **211**:482-483
- BOHN, A. 1975. Arsenic in marine organisms from West Greenland. *Mar. Pollut. Bull.*, **6**:87-89
- BOSTROM, K. et VALDES, S. 1969. Arsenic in ocean floors. *Lithos.* **2**:351-360
- BOUSCAREN, R. et HOULLIER, C. 1988. Réduction des émissions de métaux lourds et de poussières. *Technologies-efficacité-coût* Tome 2: Métallurgie. Commission des Communautés Européennes. EUR 11018 FR/2
- BRAMAN, R.S. et FOREBACK, C.C. 1973. Methylated forms of arsenic in the environment. *Science*, **182**:1247-1249
- BRAMAN, R.S., JOHNSON, D.L., FOREBACK, C.C., AMMONS, J.M. et BRICKER, J.L. 1977. Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. *Anal. Chem.*, **49**:621-625
- BRANNON, J.M., PLUMB, R.H. et SMITH, I. 1980. Long-term release of heavy metals from sediments. *In: Contaminants and sediments* vol 2 Anal. Chem. Biol. R.A.Baker Ed. Ann Arbor Sci. Publ., p.221-266
- BROWN, R.M., NEWTON, D., PICKFORD, C.J., et SHERLOCK, J.C. 1990 Human metabolism of arsénobétaïne ingested with fish. *Human & Experimental Toxicol.* **9**:41-46
- BRYAN, G.W., LANGSTON, W.J., HUMMERSTONE, L.G., BURT, G.R. et HO, Y.B. 1983. An assessment of the gastropod *Littorina littorea* as an indicator of heavy-metal contamination in United Kingdom estuaries. *J. mar. biol. Assoc., U.K.*, **63**:327-345
- BURTON, J.D., MAHER, W.A., MEASURES, C.I., et STATHAM, P.J. 1980. Aspects of the distribution and chemical form of selenium and arsenic in oceanic waters and marine organisms. *Thalassia Jugoslavica*, **16**:155-164
- BURTON, J.D., MAHER, W.A. et STATHAM, P.J. 1983. Some recent measurements of trace metals in Atlantic Ocean waters. *In: Trace metals in seawater*, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg Editors., Plenum Press, N.Y., 415-426
- BYRD, J.T. 1988. The seasonal cycle of arsenic in estuarine and nearshore waters of the south atlantic bight.. *Mar. Chem.*, **25**:383-394
- CANNON, J.R. EDMONDS, J.S., FRANCESCONI, K.A., RASTON, C.L., SAUNDERS B.W., SKELTON, J.B. et WHITE, A.H., 1981. *Austr.J. Chem.* **34**:787

- CHAPMAN, A.C. 1926 On the présence of compounds of arsenic in marine crustacean and shellfish. *Analyst London*. **51**:548-563
- CHILVERS, D.C. et PETERSON, P.J. 1987. Global cycling of arsenic. In: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment* T.C. Hutchinson and K.M. Meema Eds) Scope 31, J. Wiley & Sons, pp. 279-301
- CHRISTAKOPOULOS, A., HAMASUR, B., NORIN, H. et NORDGREN I. 1988 Quantitative determination of arsenocholine and acethylarsenocholine in aquatic organisms using pyrolysis and gas chromatography/mass spectrometry. *Biomed. Environm. Mass Spectrometry* **15**:67-74
- COULSON, E.J., REMINGTON, R.E., LYNCH, K.M. 1935 Metabolism in the rat of the naturally occurring arsenic of shrimps compared with arsenic trioxyde. *J. Nutri.* **10**:255-270
- CRECELIUS, E.A. 1977. Change in the chemical speciation of arsenic following ingestion by man. *Environm. Health perspect.* **19**:147-150
- CRONAN, D.S. 1972. The Mid-Atlantic Ridge near 45°N : Al, As, Hg and Mn in ferruginous sediments from the median valley. *Can J. Earth Sci.* **9**:319-323
- DE CLERCK, R., VINCKE, W., GUNS, M., VAN HOEYWEGHEN, P. 1990 Arsenic levels in cod, flounder and shrimp caught in belgian coastal waters. *Revue de l'Agriculture* **46**:289-296
- EDMONDS, J.S., FRANCESCONI, K.A., CANNON, J.R., RASTON, C.L., SKELTON, B.W. et WHITE, A.H. 1977. Isolation, crystal structure and synthesis of arsénobétaine, the arsenical constituent of the western rock lobster *Palinurus longipes cygnus*. *Tetrahedron lett.*, **18**:1543-1546
- EDMONDS, J.S. et FRANCESCONI, K.A. 1981a. The origin and chemical form of arsenic in the school whiting. *Mar. Pollut. Bull.*, **12**:92-96
- EDMONDS, J.S. et FRANCESCONI, K.A. 1981b. Isolation and identification of arsenobetaine from the american lobster *Homarus americanus*. *Chemosphere*, **10**:1041-1044
- EDMONDS, J.S. et FRANCESCONI, K.A. 1981c. Arseno-sugars from brown kelp *Ecklonia radiata* as intermediates in cycling of arsenic in a marine ecosystem. *Nature*, **289**:602-604
- EDMONDS, J.S., FRANCESCONI, K.A., HEALY, P.C. et WHITE, A.H. 1982. Isolation and cristal structure of arsenic containing sugar sulphate from the kidney of the giant clam *Tridacna maxima*. *J. Chem. Soc. Perkin*, 2989-2993
- EDMONDS, J.S. et FRANCESCONI, K.A. 1983. Arsenic-containing ribofuranosides: isolation from brown kelp *Ecklonia radiata* and nuclear magnetic resonance spectra. *J. Chem. Soc., Lond.*, **1**:2375-2382
- EDMONDS, J.S. et FRANCESCONI, K.A. 1987. Trimethylarsine oxide in estuary catfish and school whiting, after oral administration of sodium arsenate; and as a natural component of estuary catfish. *Sci. Total Environ.*, **64**:317-323

- EDMONDS, J.S., MORITA, M. et SHIBATA, Y. 1987. Isolation and identification of arsenic containing ribofuranosides and inorganic arsenic from Japanese edible seaweed *Hizikia fusiforme*. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**:577-580
- EGAAS, E., BRAEKKAN, O.R. 1977 The arsenic content in some Norwegian fish products *Fisk. Dir. Skr. Ser. Ernoering* **1**:93-98
- FALCONER, C.R., SHEPHERD, R.J., PIRIE, J.M. et TOPPING, G. 1983. Arsenic levels in fish and shellfish from the North Sea. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **71**:193-203
- FITZGERALD, L.D. 1983. Arsenic sources, production and applications in the 1980's. In: *Arsenic, Industrial, Biomedical, Environm. perspectives*. LEDERER W.H. and FERNSTEIN R.J. Eds). Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 3-8
- FRANCESCONI, K.A., STICK R.V. et EDMONDS, J.S. 1990. Glycerophosphoryl-arsenocholine and phosphatidyl-arsenocholine in yelloweye mullet *Aldrichetta fosteri* following oral administration of arsenocholine. *Experientia*, **46**:464-466
- FREEMAN, H.C., UTHE, J.F., FLEMING, R.B., ODENSE, P.H., ACKMAN, R.G., LANDRY, G. et MUSSIAL, C. 1979. Clearance of arsenic ingested by man from arsenic contaminated fish. *Bull. environ. Contam. Toxicol.*, **22**:224-229
- FRIBERG, L. 1988. The GESAMP evaluation of potentially harmful substances in fish and other sea-food with special reference to carcinogenic substances. *Aquatic Toxicol.*, **11**:379-393
- GESAMP 1986. Review of potentially harmful substances - Arsenic, Mercury and Selenium. *Reports and Studies*. GESAMP. FAO/WHO/UNEP, **28**:17-73
- GESAMP 1991. IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP group of Experts - Review of potentially harmful substances: Carcinogens. GESAMP - *Reports and Studies* WHO, No:56 - pp 56
- GIBBS, P.E., LANGSTON, W.J., BURT, G.R. et PASCOE, P.L. 1983. *Tharyx marioni* polychaeta : A remarkable accumulator of arsenic. *J. mar. biol. Assoc.*, U.K., **63**:313-325
- GROOT DE, A.J., et ALLERSMA, F. 1976. Field observations on the transport of heavy metals in sediments. In: *Heavy metals in the aquatic environment*, Krenkel P.A. (ed), Pergamon Press, London, pp. 85-95
- GROUSSET, F. et DONNARD, O. 1984. Enrichments in Hg, Cd and Sb, in recent sediments of Acores-Iceland ridge. *Geo-Marine letters*, **4**:117-127
- HANAOKA, K., et TAGAWA, S. 1985a. Identification of arsenobetaine in muscle of roundnose flounder *Eopsetta grigorjewi*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **51**:1203-1205
- HANAOKA, K. et TAGAWA, S. 1985b. Isolation and identification of arsenobetaine as a major arsenic compound from muscle of Blue pointer *Isurus oxyrinchus* and Whitetip shark *Carcharhinus logimanus*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **51**:681-685

- HANAOKA, K., MATSUDA, H., KAISE T. et TAGAWA, S. 1986. Identification of arsenobetaine as a major arsenic compound in the muscle of a pelagic shark, *Carcharodon carcharias*. *J. Shimonoseki University of Fisheries*, **35**:37-40
- HANAOKA, K., FUJITA, T., MATSUURA, M., TAGAWA, S. et KAISE, T. 1987a. Identification of arsenobetaine as a major arsenic compound in muscle of two demersal sharks *Squalus brevirostris* and *Mustelus manazo*. *Comp. Biochem. Physiol.*, **86B**:681-682
- HANAOKA, K., KOBAYASHI, H., TAGAWA, S., et KAISE, T. 1987b. Identification of arsenobetaine as a major water-soluble arsenic compound in the liver of two demersal sharks *Squalus brevirostris* and *Mustelus mazano*. *Comp. Biochem. Physiol.*, **88C**:189-191
- HANAOKA, K., MATSUMOTO, T., TAGAWA, S. et KAISE, T. 1987c. Microbial degradation of arsenobetaine, the major soluble organoarsenic compound occurring in marine animals. *Chemosphere*, **16**:10-12
- HANAOKA, K., YAMAMOTO, H., KAWASHIMA, K., TAGAWA, S. et KAISE, T. 1988. Ubiquity of arsenobetaine in marine animals and degradation of arsenobetaine by sedimentary micro-organisms. *Appl. Organomet. Chem.*, **2**:371-376
- HARPER, T.R. et KINGHAM, N.W. 1992. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation method. *Water Environment Research* **64**:200-203
- HOWARD, A.G., ARBARD-ZAVAR, M.H., et APTE, S.C. 1982. Seasonal variability of biological arsenic in the estuary of the river Beaulieu. *Mar. Chem.*, **11**:493-498
- HOWARD, A.G., APTE, S.C., COMBER, S.D.W. et MORRIS, R.J. 1988. Biogeochemical control of the summer distribution and speciation of arsenic in the Tamar estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **27**:427-443
- HOWARD A.G. COMBER S.D.W. 1989 The discovery of hidden species in coastal waters. *Appl. Organomet. Chem.* **3**:509-514
- HUANG, W.W., MARTIN, J.M., SEYLER, P., ZHANG, J et ZHONG, X.M. 1988. Distribution and behaviour of arsenic in the Huang He Yellow River estuary and Bohai sea.. *Mar. Chem.*, **25**:75-91
- JIN, K., HAYASHI, T., SHIBATA, Y. et MORITA, M. 1988a. Arsenic-containing ribofuranosides and dimethyl arsenic acid in green seaweed, *Codium fragile*. *Appl. Organomet. Chem.*, **2**:365-369
- JIN, K., SHIBATA, Y. et MORITA, M. 1988b. Isolation and identification of arsenic-containing ribofuranosides from the edible brown seaweed, *Sphaerotrichia divaricata* Ishimozuku. *Agric. Biol. Chem.*, **52**:1965-1971
- KAISE, T., HANAOKA, K. et TAGAWA, S. 1987a. The formation of trimethylarsine oxide from arsenobetaine by biodegradation with marine microorganisms. *Chemosphere*, **16**:2551-2558



- KAISE, T., WATANABE, S., ITO, K., HANAOKA, K., TAGAWA, S., HIRAYAMA, T. et FUKUI, S. 1987b. The study of organoarsenic compounds in fish and alga by exact mass measurement using F.A.B. Mass Spectrometry. *Chemosphere*, **16**:91-97
- KENNEDY, V.S. 1976. Arsenic concentrations in some coexisting marine organisms from Newfoundland and Labrador. *J. Fish. Res. Board Canada*, **33**:1388-1393
- LANGSTON, W.J. 1980. Arsenic in U.K. estuarine sediments and its availability to benthic organisms. *J. mar. biol. Assoc., U.K.*, **60**:869-881
- LANGSTON W.J. 1983. The behaviour of arsenic in selected U.K. estuaries. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40**:143-150
- LANGSTON W.J. 1984. Availability of arsenic to estuarine and marine organisms: A field and laboratory evaluation. *Mar. Biol.*, **80**:143-154
- LE BLANC, P.J., et JACKSON, A.L. 1973. Arsenic in marine fish and invertebrates. *Mar. Pollut. Bull.*, **4**:88-90
- LOWENTHAL, D.H., PILSON, M.E. et R.H. BYRNE, 1977. The determination of the apparent dissociation constants of arsenic acid in sea-water. *J. Mar. Res.*, **35**:653-669
- LUTEN, J.B., et RIEKWELL-BOOY, G. 1983. Identification of arsenobetaine in sole, lemon sole, flounder, dab, crab and shrimps by field desorption and F.A.B. mass spectrometry. *Chemosphere*, **12**:131-141
- MACKENZIE, F.T., LANTZY, R.J., et PATERSON, V. (1979) Global trace metal cycles and predictions. *Mathematical Geology* **11**:99-142
- MAHER, W.A. 1983. Inorganic arsenic in marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.*, **14**:308-310
- MANCE, G., MUSSELWHITE, C. et BROWN, V.M. 1984. Proposed environmental quality standards for list II substances in water : *Arsenic. Technical report TR 212* Water Research Centre, UK pp 51
- MARAFANTE, E. et VAHTER M. 1989. Biotransformation of organo-arsenic compounds in mammals. In: *Proceeding "Heavy metals in the Environment"* geneva 1989. J.P. Vernet (Ed.) Vol 1 pp144-148
- MARTIN, J.M. et MEYBECK, M. 1979. Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, **7**:173-206
- MATSUTO, S., STOCKTON, R.A. et IRGOLIC, K.J. 1986. Arsenobetaine in the red crab, *Chionoecetes opilio*. *Sci. Total Environ.*, **48**:133-140
- MICHEL, P. 1992. 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. *Hydroécol. Appl.* **4**: 43-53
- MICHEL, P., AVERTY, B. et COLANDINI, V. 1993a. Improvement in arsenic speciation using hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Mikrochim. Acta* **109**:35-38

- MICHEL, P., AVERTY, B. NOEL, J. et SANJUAN, J. 1993b. Evaluation of dissolved and particulate arsenic flux in the Strait of Dover ("FluxManche" program). *Oceanologica Acta (in press)*
- MILLERO, F.J. et SCHREIBER, D.R. 1982. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficient of the ionic components of natural waters. *Amer. J. of Science*, **282**:1508-1540
- MONACO, A., LAMBERT, C.E., CHESSELET, R. et BUAT-MENARD, P. 1980 Etude critique de la minéralogie et de la géochimie de l'interface eau/sédiment en Atlantique équatorial. *Oceanis* 5 hs :547-550
- MORITA, M. et SHIBATA, Y. 1988. Isolation and identification of arseno-lipid from a brown alga, *Undaria pinnatifida* wakame. *Chemosphere*, **17**:1147-1152
- NEAL, C., ELDERFIELD, H. et CHESTER, R. 1979. Arsenic in sediments of the north Atlantic ocean and the eastern mediterranean sea. *Mar. Chem.*, **7**:207-219
- NICHOLS, J.W., WEDEMEYER, G.A., MAYER, F.L., DICKHOFF, W.W., GREGORY, S.V. et YASUTAKE, W.T. 1984. Effects of freshwater exposure to arsenic trioxide on the parr-smolt transformation of coho salmon *Oncorhynchus kisutch*. *Environ. toxicol. Chem.*, **3**:143-149
- NORIN, H., RYHAGE, R., CHRISTAKOPOULOS, A. et SANDSTROM, M. 1983. New evidence for the presence of arsenocholine in shrimps *Pandalus borealis* by use of pyrolysis GC/AAS/MS. *Chemosphere*, **12**:299-315
- NORIN, H., VAHTER, M., CHRISTAKOPOULOS, A. et SANDSTROM, M. 1985. Concentration of inorganic arsenic and total arsenic in fish from industrially polluted water. *Chemosphere*, **14**:325-334
- NRIAGU, J.O. et PACYNA, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**:134-139
- PACYNA, J.M. et MÜNCH, 1989. European inventory of trace metal emissions to the atmosphere. In: *Proceeding "Heavy metals in the environment "* Geneva 1989. J.P. Vernet (Ed.) Vol 1 pp 144-148
- PENTREATH, R.J. 1977. The accumulation of arsenic by plaice and Thornback ray: Some preliminary observations. ICES, CM 1977/E:17
- PETERSON, M.L. et CARPENTER, R. 1986. Arsenic distribution in pore waters sediments of Puget Sound, lake Washington, the Washington coast and Saanich inlet. *Geochem. Cosmol. Acta*, **50**:353-369
- RODRIGUES-CAPITULO, A. 1984. Effects of arsenic upon biologic parameters of *Palaemonetes argentinus nobili* decapoda, natantia. *Limnobiol*, **2**:609-612
- SAHU, A.K. et JONES, N.V. 1991. Variations of arsenic and iron concentrations in the intertidal sediment, Hediste (*Nereis*) diversicolor and *Fucus vesiculosus* from the Humber estuary (UK) during a two-year period. In: *Estuaries and Coasts: Spatial and*

*temporal intercomparisons*: ECSA 19 Symposium (University of Caen, France)  
Olsen and Olsen Eds, International Symposium Series, pp 329-334

- SANDERS, J.G. 1979a. The concentration and speciation of arsenic in marine macro-algae. *Estuar. coast. mar. Sci.*, **9**:95-99
- SANDERS, J.G. 1979b. Effect of arsenic speciation and phosphate concentration on arsenic inhibition of *Skeletonema costatum* Bacillariophyceae. *J. Phycol.*, **15**:424-428
- SANDERS, J.G. 1980. Arsenic cycling in marine systems. *Mar. environ. Res.*, **3**:257-266
- SANDERS, J.G. et VERMERSCH, P.S. 1982. Response of marine phytoplankton to low level of arsenate. *J. Plankton Research*, **4**:881-894
- SANDERS, J.G. 1983. Role of marine phytoplankton in determining the chemical speciation and the biogeochemical cycling of arsenic. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40** s.2 :192-196
- SANDERS, J.G. 1985. Arsenic geochemistry in Chesapeake bay: dependance upon anthropogenic inputs and phytoplankton species composition. *Mar. Chem.*, **17**:329-340
- SANDERS, J.G. et CIBICK, S.J. 1985. Adaptive behavior of eurylyne phytoplankton communities to arsenic stress. *Mar. Ecol., Progr. Ser.*, **22**:199-205
- SANDERS, J.G. 1986. Direct and indirect effects of arsenic on the survival and fecundity of estuarine zooplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **43**:694-699
- SANDERS, J.G., OSMAN, R.W. et RIEDEL, G.F. 1989. Pathways of arsenic uptake and incorporation in estuarine phytoplankton and the filter feeding invertebrates *Eurytemora*, *Balanus* and *Crassostrea virginica*. *Mar. Biol.*, **103**:319-325
- SCHRAUFNAGEL, R.A. 1983. Arsenic in energy sources: A future supply or an environmental problem. *In: Arsenic, Industrial, Biomedical, Environm. perspectives.* (LEDERER W.H. and FERNSTEIN R.J. Eds). Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 17-40
- SEYLER, P. 1985. Formes chimiques et comportement de l'arsenic en milieu estuarien. Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, 195p
- SEYLER, P. et MARTIN, J.M. 1990. Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major french estuaries: dependance on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. *Mar. Chem.*, **29**:277-294
- SHEPERD, R.J. et TOPPING, G. 1977. Arsenic in fishes and Shellfish from Scottish waters. ICES, E:38
- SHIBATA, Y., MORITA, M. et EDMONDS, J.S. 1987. Purification and identification of arsenic containing ribofuranosides from the edible brown seaweed *Laminaria japonica* Macombu. *Agric. Biol. Chem.*, **51**:391-398
- SHIBATA, Y. et MORITA, M. 1988. A novel, trimethylated arseno-sugar isolated from the brown algae *Sargassum thumbergii*. *Agric. Biol. Chem.*, **52**:1087-1089

- SHINAGAWA, A., SHIOMI, K. et YAMANAKA, Y. 1983. Selective determination of inorganic arsenic 3, 5 and organic arsenic in marine organisms. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **49**:75-78
- SHIOMI, K., SHINAGAWA, A., YAMANAKA, H. et KIKUCHI, T. 1983. Purification of arsenobetaine from the muscle of an octopus *Paroctopus dofleini*. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **49**:79-83
- SHIOMI, K., SHINAGAWA, A., IGARASHI, T., HIROTA, H. et YAMANAKA, Y. 1984. Contents and chemical forms of arsenic in shellfishes in connection with their feeding habits. *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.*, **50**:293-297
- SHUKLA, J.P. et PANDEY, K. 1984. Impaired spermatogenesis in arsenic treated freshwater fish, *Colisa fasciatus* Bl. and Sch.. *Toxicol. Lett.*, **21**:191-195
- SORENSEN, E.M.B., RAMIREZ-MITCHELL, R., PRADZYNSKI, A., BAYER, T.L. et WENZ, L.L. 1985. Stereological analysis of hepatocyte changes parallel arsenic accumulation in the livers of green sunfish. *J. envir. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **6**:195-210
- STOEPLER, M., BURROW, M., BACKHAUS, F., SCHRAMM, W. et NURNBERG, H.W. 1986. Arsenic in seawater and brown algae of the Baltic and the North Sea. *Mar. Chem.*, **18**:321-334
- THURSBY, G.B. et STEELE, R.L. 1984. Toxicity of arsenite and arsenate to marine macroalgae *Champia parvula*. *Environ. toxicol. Chem.*, **3**:391-397
- UNLU, M.Y. et FOWLER, S.W. 1979. Factors affecting the flux of arsenic through the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Mar. Biol.*, **51**:209-219
- VAN DER SLOOT, H.A., HOEDE, D., WIJKSTRA, J., DUINKER, J.C. et NOLTING, R.F. 1985. Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Sheldt and Rhine estuaries and the Southern Bight North Sea. *Est. Coast. Shelf Science*, **21**:633-651
- WALSH, P.R., DUCE, R.A. et FASCHING, J.L. 1979a. Tropospheric arsenic over marine and continental regions. *J. Geophys. Res.*, **84**:1710-1718
- WALSH, P.R., DUCE, R.A. et FASCHING, J.L. 1979b. Considerations of the enrichment, sources and flux of arsenic in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **84**:1719-1726
- WASLENCHUK, D.G. 1978. The budget and geochemistry of arsenic in a continental shelf environment. *Mar. Chem.*, **7**:39-52
- WASLENCHUK, D.G. et WINDOM, H.L. 1978. Factors controlling the estuarine chemistry of arsenic. *Estuar. coast. mar. Sci.*, **7**:455-464
- WATANABE, T., HIRAYAMA, T., TAKAHASHI, T., KOKUBO, T. et IKEDA, M. 1979. Toxicological evaluation of arsenic in edible seaweed, *Hizikia sp.*. *Toxicology*, **14**:1-22
- WHO 1989 Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Rapport du 33ème meeting FAO/WHO Expert Committee on food additives. *Technical report Serie 776* WHO geneva

- WHO 1991. IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP group of Experts - Review of potentially harmful substances: Carcinogens. GESAMP - *Reports and Studies* WHO, No:56 - pp 56
- ZVONARIC, T. et STEGNAR, P. 1987 Total mercury, cadmium, copper zinc and arsenic contents in surface sediments from the coastal region of the central Adriatic. *Acta Adriat.*,**28**:65-71

## REGLEMENTATION

Il n'existe pas à proprement parler de réglementation fixant spécifiquement des objectifs de qualité ou de normes de rejets qui soient spécifiques à la protection des eaux marines.

### En France

Le Décret 92-1074 du 2 octobre 1992, relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances et préparations dangereuses, précise notamment:

- Art. 6. - Il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits antisalissures contenant des composés du mercure, de l'arsenic,.....
- Art. 13. - Il est interdit de mettre sur le marché, détenir en vue de la vente, céder à titre onéreux ou gratuit, acquérir ou utiliser des produits de protection des bois contenant des composés du mercure, et des composés de l'arsenic,
- Art. 14. - Par dérogation aux dispositions de l'article 13 ci-dessus, ne sont pas soumis à l'interdiction posée par cet article:
- les solutions de sels inorganiques du type CCA (cuivre, chrome, arsenic) lorsqu'elles sont destinées à être utilisées dans les installations déclarées ou autorisées au titre de la rubrique 81 *quater* de la nomenclature des installations classées qui mettent en oeuvre des procédés sous vide ou par imprégnation sous pression;
  - et sels à base de dinitrophénol-fluorure-arsenic, lorsque ces produits sont destinés à être utilisés pour le retraitement *in situ* des poteaux en bois supportant des lignes aériennes électriques ou téléphoniques.
- Art. 15 - Il est interdit d'utiliser des composés organostanniques, des composés du mercure et des composés de l'arsenic pour le traitement des eaux industrielles, indépendamment de leur usage.

### A l'étranger

Le Conseil des Communautés Européennes a adopté, le 5 mai 1989, une directive interdisant l'usage de l'arsenic et de ses composés comme produits antisalissures pour les coques de bateau, les équipements de pêche et de pisciculture et les équipements et structures immergées. L'usage des bois traités industriellement par les mixtures CCA reste autorisé.

Le Water Quality Centre (Mance *et al.*, 1984) recommande une limite de 25 µg.l<sup>-1</sup> pour la protection des espèces marines.

La RFA limite à 1 mg.m<sup>-3</sup> la teneur résiduelle en arsenic et composés arséniés, dans les rejets atmosphériques issus de la métallurgie des métaux non-ferreux. (Norme du 28/02/1986 d'après Bouscaren et Houllier - 1988).

Le Royaume-Uni limite à  $115 \text{ mg.m}^{-3}$  la teneur résiduelle en  $\text{As}_2\text{O}_3$  dans les rejets atmosphériques industriels . Cette limite est ramenée à  $46 \text{ mg.m}^{-3}$  pour des débits supérieurs à  $140 \text{ m}^3/\text{min}$ . (Norme du 1/1/1982 d'après Bouscaren et Houllier -1988).

Le Canada limite à  $20 \text{ mg.m}^{-3}$  la teneur résiduelle en arsenic et composés arséniés, dans les rejets atmosphériques issus de la métallurgie des métaux non-ferreux.(Norme du 13/10/1979 d'après Bouscaren et Houllier -1988).

Les Etats-Unis limitent à  $11,6 \text{ mg.m}^{-3}$  la teneur résiduelle en arsenic et composés arséniés, dans les rejets atmosphériques issus de la métallurgie des métaux non-ferreux.(Norme du 4/08/1986 d'après Bouscaren et Houllier -1988).

Imprimé par INSTAPRINT S.A.  
1-2-3. levée de la Loire – LA RICHE – B.P. 5927 – 37059 TOURS Cedex  
Tel. 47 38 16 04

Dépôt légal 4<sup>ème</sup> trimestre 1993



