

C.I.P.S.

Programme R-D sur

L'Environnement physique et biologique

La Pollution de l'eau

*This paper is not to be cited without
prior reference to the authors*

**ETUDE DE LA CONTAMINATION EN METAUX LOURDS, P.C.B.
ET PESTICIDES DES POISSONS ET CRUSTACES
ET AUTRES CLASSES MARINES**

MINISTERE DE L'AGRICULTURE - D.G.RECHERCHES

Institut de Recherches Chimiques

Tervuren

M 15

Station de Pêche Maritime

Ostende

M 16

Station de Phytopharmacie

Gembloux

M 17

RAPPORTS D'AVANCEMENT DES TRAVAUX 1974

I. METAUX LOURDS

P.Herman, R.Vanderstappen

II.P.C.B., PESTICIDES

H. Henriët

I. METAUX LOURDS

Institut de Recherches Chimiques - Tervuren

R. Vanderstappen

TRAVAUX EFFECTUES

Il s'agit ci après des résultats des travaux effectués en 1974, qui font suite à ceux présentés dans le rapport "Study of the pollution in sea fish and shell fish" (Rapport de synthèse 1973).

Dans l'ensemble les activités en 1974 comprennent, d'abord, la poursuite de celles de 1973 : programme de surveillance de la Côte belge et étude des produits de pêches belges, en ce qui concerne le contenu en métaux lourds et formes organiques du mercure dans les filets de diverses espèces de poissons et les crevettes.

Ensuite, de nouvelles activités ont été entreprises :

- 1°) la détermination systématique de la teneur en méthylmercure de différentes espèces de poisson (filets) et de crevettes;
- 2°) la détermination des teneurs en mercure et autres métaux lourds dans le foie et le contenu stomacal de diverses espèces de poissons;
Pour rappel, les poissons et crevettes étudiés à l'I.R.C. lui sont fournis par la STATION DE PECHE MARITIME D'OSTENDE qui en fait l'étude biométrique.
- 3°) la détermination des teneurs en métaux lourds d'organismes récoltés par l'équipe VAN DER BEN sur des brise-lames de la Côte belge.

Les résultats des travaux effectués en 1974 sont présentés successivement comme suit :

A. METAUX LOURDS DANS LES FILETS.

I. DETERMINATIONS EN VUE DE REUNIR UNE SERIE STATISTIQUE DE 50 INDIVIDUS POUR CHAQUE ESPECE.

- Côte belge : pêches 1972; 6 espèces

Tableau n° 1 : Moyennes Hg, Cu, Pb, Zn sur plies, merlans, cabillauds, sprats, harengs, crevettes pour n=50.

Travaux 1974 : poursuite des déterminations en métaux lourds sur pêches du 2° semestre 1972 -jusqu'à n= 50 individus par espèce), soit : 110 Hg - 110 Cu - 150 Pb - 150 Zn.
(déterminations pour 1° semestre voir rapp.1973).

- Hors Côte belge : pêches belges de juillet 1972 à fin 1973; plies - soles

Tableau 2 - 3 :

Moyennes Hg, Cu, Pb, Zn sur plies et soles de la Mer du Nord, canal de Bristol,
pr.n= 50

Travaux 1974 : idem que pour Côte belge, soit : 100 Hg - 150 Cu - 150 Pb - 150Zn
pour pêches du 7/72 au 6/73.

II. EVOLUTION TENEURS EN METAUX LOURDS DES POISSONS ET CRUSTACES DEPUIS FIN 1971 (début étude)

- Côte belge : périodes de pêches de fin 71 à fin 73.

Tableau 4 :

Moyennes Hg, Cu par périodes (4 poissons et crevettes).

Travaux 1974 :

Déterminations Hg (200) et Cu(150), pêches depuis IV trimestre 72 au IV 73.

- Hors Côte belge : pêches au cours de 1972 et 73 (plies-soles).

Tableaux 5-6 :

Moyennes Hg, Cu par périodes 72-73 sur plies et soles de : mer du Nord,
, Canal de Bristol, Manche.

Travaux 1974 : détermination 230 Hg - 400 Cu sur pêches IV 72 au IV 73.

B. METHYLMERCURE

A. Jennen

Première série sur espèces de différentes provenances (Côte belge et autres)

Tableau 7 :

Rapports individuels méthylmercure/mercure total

Tableau 8 :

Rapports moyens méthylmercure/mercure total

Travaux 1974 : mise au point de la séparation chromatographique du méthylmercure
- 110 déterminations de MÉHg.

C. METAUX LOURDS DANS :

FOIE - CONTENU STOMACAL et FILETS

Première série : Hg et Cu dans les merlans.

Tableau 9 :

Teneurs en Hg et Cu (individuelles et moyennes) dans : Filet, Foie, contenu stomacal de merlans (pêches avril 1974 Côte belge).

Travaux 1974 : détermination : 36 Hg, 36 Cu

D. METAUX LOURDS DANS ORGANISMES MARINS.

Tableau 10 :

Teneurs moyennes, Hg, Cu, Pb, Zn, dans organismes marins récoltés sur briselles de la côte belge, 1974

Travaux 1974 : déterminations : 48 Hg, 48 Cu, 48 Pb, 48 Zn.

TABLEAUX DE RESULTATS

| | <u>tableaux</u> |
|--------------------------------------|-----------------|
| Métaux lourds/filets | 1 à 6 |
| Méthylmercure/ " | 7 à 8 |
| Hg, Cu/foie, contenu stomacal | 9 |
| Métaux lourds/organismes brise-lames | 10 |

Tableau n° 1

COTE BELGE : Plies - Merlans - Cabillauds - Sprats - Harengs - Crevettes -
(pêches 1972, sauf harengs : 1973).

Teneurs : Hg, Cu, Pb, Zn en ppm sur filets; n=50

| ESPECES | Hg | | | Cu | | | Pb | | | Zn | | |
|----------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|
| | \bar{X} | σ | $\frac{\sigma}{\bar{X}} \%$ |
| pour n=50 | | | | | | | | | | | | |
| PLIES | 0,19 | 0,08 | 42 | 0,77 | 0,33 | 42 | 0,30 | 0,07 | 23 | 5,40 | 1,60 | 29 |
| MERLANS | 0,21 | 0,10 | 48 | 1,07 | 0,44 | 41 | 1,04 | 0,98 | 94 | 10,6 | 8,92 | 83 |
| CABILLAUDS | 0,19 | 0,17 | 89 | 0,74 | 0,39 | 53 | 0,33 | 0,14 | 42 | 5,11 | 1,36 | 27 |
| SPRATS | 0,15 | 0,06 | 40 | 1,32 | 0,49 | 37 | 1,67 | 1,4 | 84 | 24,3 | 5,7 | 23 |
| HARENGS (1973) | 0,05 | 0,02 | 40 | 0,88 | 0,26 | 30 | 0,28 | 0,07 | 25 | 8,7 | 2,6 | 30 |
| CREVETTES | 0,10 | 0,03 | 30 | 14,6 | 3,26 | 22 | 3,42 | 3,25 | 98 | 26,5 | 6,47 | 24 |

Tableau n° 2

HORS COTE BELGE : Plies (pêches '72)

Teneurs : Hg, Cu, Pb, Zn en ppm sur filets, n=50

| EMPLACEMENTS | Hg | | | Cu | | | Pb | | | Zn | | |
|---------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|
| | \bar{X} | σ | $\frac{\sigma}{\bar{X}} \%$ |
| pour n= 50 PLIES | | | | | | | | | | | | |
| MER D'IRLANDE | 0,35 | 0,23 | 66 | 0,79 | 0,35 | 44 | 0,38 | 0,47 | 124 | 5,98 | 1,67 | 28 |
| CANAL DE BRISTOL | 0,20 | 0,12 | 60 | 0,62 | 0,36 | 58 | 0,33 | 0,22 | 67 | 6,58 | 3,74 | 57 |
| MER DU NORD | 0,20 | 0,14 | 70 | 0,58 | 0,23 | 40 | 0,40 | 0,58 | 145 | 6,33 | 2,54 | 40 |

Tableau n° 3

HORS COTE BELGE : Soles (pêches juillet 72 à fin juin 73)

Teneurs : Hg, Cu, Pb, Zn, en ppm sur filets; n= 50

| EMPLACEMENTS | Hg | | | Cu | | | Pb | | | Zn | | |
|--------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------|
| | \bar{X} | σ | $\frac{\sigma}{\bar{X}} \%$ |
| pour n=50 PLIES | | | | | | | | | | | | |
| CANAL DE BRISTOL | 0,17 | 0,12 | 68 | 0,86 | 0,46 | 53 | 0,38 | 0,13 | 34 | 10,1 | 6,55 | 65 |
| MER DU NORD | 0,31 | 0,21 | 69 | 1,06 | 0,65 | 61 | 0,38 | 0,22 | 59 | 9,1 | 3,44 | 38 |

Tableau n° 4

COTE BELGE : Plies, Merlans - Sprats - Cabillauds - Crevettes (pêches:71-72-73)

Teneurs : Hg et Cu en ppm sur filets (poissons)

| DAMES PRE | PLIES | | | MERLANS | | | SPRATS | | | CABILLAUDS | | | CREVETTES | | |
|--------------|-------|------|------|---------|------|-------|--------|------|------|------------|------|------|-----------|------|------|
| | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu | (n) |
| 71 | 0,14 | - | (46) | 0,14 | - | (67) | 0,14 | - | (12) | 0,10 | - | (34) | 0,10 | - | (10) |
| 72 | 0,14 | 0,67 | (57) | 0,17 | 0,84 | (25) | 0,15 | 1,20 | (23) | 0,14 | 0,70 | (43) | 0,10 | 12,2 | (57) |
| 72 | 0,16 | 0,81 | (41) | 0,17 | 0,86 | (59) | 0,11 | 1,97 | (9) | 0,16 | 0,48 | (5) | 0,12 | 12,5 | (27) |
| 72 | 0,22 | 0,77 | (86) | 0,23 | 1,49 | (59) | 0,17 | 1,25 | (16) | - | - | - | 0,10 | 16 | (13) |
| 72 | 0,18 | 0,90 | (80) | 0,18 | 1,51 | (107) | 0,14 | 1,74 | (21) | 0,29 | 1,09 | (15) | 0,09 | 15 | (51) |
| 73 | 0,19 | - | (16) | 0,20 | - | (30) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 73 | 0,12 | - | (15) | 0,21 | - | (10) | - | - | - | - | - | - | - | - | -* |

* (-) : pas d'échantillon, ou non déterminé si quota numérique fixé est atteint.

Tableaux N° 5-6

HORS CÔTE BELGE : Plies - Soles (Pêches 1972-1973)

Teneurs : Hg et Cu en ppm sur filets

Tableau 5

| PLIES | SUD MER DU NORD | | | CANAL BRISTOL | | |
|----------|-----------------|------|------|---------------|------|------|
| | TRIMESTRE | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu |
| I 1972 | 0,17 | 0,60 | (8) | 0,16 | 0,73 | (12) |
| II 1972 | 0,25 | 0,62 | (10) | 0,20 | 0,76 | (5) |
| III 1972 | 0,27 | 0,48 | (10) | 0,25 | 0,70 | (15) |
| IV 1972 | 0,30 | 0,78 | (14) | 0,23 | 0,74 | (14) |

Tableau 6

| SOLES | SUD-MER DU NORD CENTRE- M.N. (C) | | | CANAL DE BRISTOL | | | MANCHE | | |
|----------|-------------------------------------|-----------|---------------------------|------------------|------|------|--------|------|------|
| | TRIMESTRE | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu | (n) | Hg | Cu |
| III 1972 | - | - | - | 0,15 | 0,64 | (10) | - | - | - |
| IV 1972 | - | - | - | 0,20 | 1,43 | (9) | - | - | - |
| I 1973 | - | - | - | 0,15 | 0,60 | (33) | 0,20 | 0,63 | (24) |
| II 1973 | - | - | - | 0,13 | 0,69 | (13) | 0,33 | 0,89 | (26) |
| III 1973 | 0,35 0,18 | 1,21 - | (22) (21) ^C | 0,20 | 1,15 | (40) | 0,40 | 1,03 | (14) |
| IV 1973 | 0,14 | - | (30) ^C | 0,16 | 1,39 | (13) | 0,24 | - | 14 |

Tableau n° 7

- Teneurs en mercure et rapports méthylmercure/mercure total
(Résultats individuels)

| ESPECES | Hg total ppm | <u>méthylmercure</u> mercure % |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| SOLES (Centre mer du Nord IV 73) | 0,04 | 75 |
| | 0,05 | 80 |
| | 0,09 | 66 |
| | 0,15 | 53 |
| | 0,16 | 50 |
| | 0,22 | 63 |
| | 0,30 | 66 |
| PLIES (Canal de Bristol IV 72) | 0,11 | 81 |
| | 0,14 | 100 |
| | 0,14 | 93 |
| | 0,15 | 93 |
| | 0,15 | 86 |
| | 0,16 | 68 |
| | 0,21 | 71 |
| | 0,39 | 56 |
| 0,46 | 32 | |
| MERLANS (Côte belge IV 72) | 0,11 | 91 |
| | 0,13 | 100 |
| | 0,16 | 100 |
| | 0,17 | 76 |
| | 0,34 | 65 |
| | 0,38 | 53 |
| | 0,49 | 37 |
| CREVETTES (Côte belge IV 72) | 0,10 | 60 |
| | 0,10 | 60 |
| | 0,10 | 40 |
| | 0,10 | 40 |
| | 0,10 | 40 |
| | 0,13 | 35 |
| | 0,15 | 27 |
| | 0,18 | 17 |

Tableau n° 8

Teneurs moyennes en mercure total et rapports méthylmercure/mercure total.

| EMPLACEMENTS | TRIMESTRE | \bar{X} : Hg (ppm) | \bar{X} : $\frac{\text{méthyl-Hg}}{\text{Hg}}$ | (n) |
|--------------------|-----------|----------------------|--|-----|
| <u>SOLES</u> | | | | |
| Centre mer du Nord | IV 73 | 0,15 (0,05-0,30) | 65 (80-50) | 7 |
| Canal de Bristol | IV 73 | 0,22 (0,12-0,30) | 44 (65-13) | 10 |
| <u>PLIES</u> | | | | |
| Canal de Bristol | IV 72 | 0,21 (0,16-0,46) | 77 (100-32) | 10 |
| Côte belge | IV 72 | 0,20 (0,12-0,39) | 36 (40-20) | 13 |
| <u>MERLANS</u> | | | | |
| Côte belge | IV 72 | 0,24 (0,13-0,49) | 74 (100-37) | 10 |
| <u>SPRATS</u> | | | | |
| Côte belge | IV 72 | 0,14 (0,09-0,20) | 45 (90-26) | 10 |
| <u>CREVETTES</u> | | | | |
| Côte belge | IV 72 | 0,12 (0,10-0,18) | 37 (60-17) | 10 |

Tableau 9 :

CÔTE BELGE : Filet - Foie - Contenu stomacal de Merlans
(Pêches Avril 1974)

MERLANS (n = 12)

| N° Spéc. | FILET ppm | | FOIE ppm | | CONTENU STOMACAL ppm | | |
|-----------------------------|--------------|------|-------------|------|-------------------------|------|--------------------------------|
| | Hg | Cu | Hg | Cu | Hg | Cu | Nature du contenu identifié |
| 49 | 0,13 | 1,0 | 0,16 | 15,6 | 0,24 | 4,2 | Sprat |
| 50 | 0,19 | 0,7 | 0,11 | 8 | 0,17 | 3,4 | ! |
| 51 | 0,10 | 1,7 | 0,13 | 4,2 | 0,12 | 2,5 | ! |
| 52 | 0,23 | 0,6 | 0,09 | 6,4 | 0,15 | 2,2 | crevettes |
| 53 | 0,23 | 2,0 | 0,12 | 7,1 | 0,22 | 4,9 | " |
| 54 | 0,62 | 1,2 | 0,27 | 4,4 | 0,11 | 2,2 | ! |
| 55 | 0,17 | 2,6 | 0,08 | 6,4 | 0,12 | 3,8 | ! |
| 56 | 0,23 | 1,6 | 0,10 | 6,9 | 0,12 | 10,2 | ! |
| 58 | 0,15 | 0,8 | 0,04 | 5,4 | 0,13 | 1,7 | ! |
| 59 | 0,19 | 1,5 | 0,05 | 9,6 | 0,08 | 3,3 | crevettes |
| 60 | 0,23 | 1,8 | 0,12 | 6,2 | 0,10 | 0,81 | ! |
| 61 | 0,20 | 0,9 | 0,13 | 10,1 | 0,14 | 3,4 | crevettes |
| \bar{X} | 0,22 | 1,4 | 0,12 | 7,5 | 0,14 | 3,6 | |
| σ | 0,13 | 0,61 | 0,06 | 3,14 | 0,05 | 2,4 | |
| $\frac{\sigma}{\bar{X}} \%$ | 68 | 44 | 50 | 42 | 36 | 67 | |

Tableau n° 10

CÔTE BELGE : Organismes Marins (récoltés sur brise-lames 1974)

Teneurs moyennes : Hg, Cu, Zn en ppm sur matière sèche

| | (n) | Hg | Cu | Pb | Zn |
|----------------------|-----|------|------|------|-----|
| Ulva lactuca | 12 | 0,13 | 8,1 | 6,3 | 44 |
| Fucus Spiralis | 7 | 0,11 | 5,5 | 5 | 200 |
| Porphyra umbilicalis | 2 | 0,03 | 22,3 | 2,4 | 85 |
| Navicula | 1 | 0,21 | 86 | 20,4 | 127 |
| Asterias rubens | 1 | 0,34 | 6,1 | 3,9 | 210 |
| Mytilus edulis | 12 | 0,44 | 10 | 6,8 | 185 |
| Littorina littorea | 13 | 0,24 | 73 | 2,9 | 80 |

Autres déterminations : voir rapport d'avancement du Groupe Inventaire.

C O N C L U S I O N S

A. METAUX LOURDS DANS LES POISSONS (FILETS) ET CREVETTES.

Facteurs d'influence

En résumé, les conclusions présentées dans de précédents rapports ont été confirmées : les teneurs moyennes en métaux lourds peuvent différer entre classes et espèces d'une même région et période (tableaux 1 à 3, 10).

Par espèce de poisson il existe une nette corrélation entre la teneur en Hg total et l'âge (poids) et les teneurs moyennes peuvent être très différentes suivant les régions (tableaux 2 à 4, 6).

Les nouveaux résultats renforcent l'hypothèse d'une variation des teneurs en fonction des saisons, avec de plus hautes moyennes en été (tableaux 4 à 6). Nous avons suggéré de relier ces fluctuations à celles de la productivité primaire; M.I. ABDULLAH et L.G. ROYLE (1) ont trouvé une semblable variation pour Cd dans le plancton.

Niveaux des teneurs

- Si les niveaux en Hg étaient déjà bien définis, ceux en Cu, Pb et Zn le sont aussi à présent. Il se confirme que les sprats et les crevettes sont plus riches en Zn (25 ppm) et Pb (3 ppm) et pour les crevettes seules : en Cu (15 ppm).
- Une fluctuation en fonction des saisons, dans le même sens que Hg, s'esquisse également.
- Comme pour Hg, les teneurs en Cu, Pb et Zn d'une même espèce sont distribuées de manière log. normale, avec un coefficient de variation d'environ 50 %. Toutefois dans certaines espèces : merlans, plies, sprats, crevettes (tableau 1), ce coefficient approche ou dépasse 100 % pour Pb.

En ce qui concerne cette distribution de Pb, on obtient des résultats assez curieux :

les plies provenant de 4 régions différentes ont des teneurs moyennes très voisines (0,3 à 0,4 ppm Pb) mais, suivant les régions, les coefficients de variation sont très écartés : de 23 % (côte belge) à 145 % (Mer du Nord); par contre, les soles provenant de 3 des mêmes régions ont des teneurs moyennes du même ordre (0,38 à 0,39 ppm Pb) mais les coefficients de

variation sont peu écartés, inférieurs et dans le même ordre, suivant régions, que dans le cas des plies (tableaux 1 à 3).

En bref : même teneur moyenne en Pb des plies et des soles, dans tous les cas corrélation du coefficient de variation avec la région, coefficients de variation de 2 à 3 fois plus élevés dans le cas des plies.

A noter qu'il s'agit chaque fois d'une série de 50 échantillons.

Il semble qu'il s'agisse d'une réaction physiologique différente.

Cas du cadmium

- D'assez nombreuses déterminations du cadmium ont été faites mais malgré de multiples mises au point, nous ne sommes pas encore satisfaits de la valeur absolue des résultats. Les niveaux trouvés sont de l'ordre de 0,2 à 0,4 ppm Cd pour les soles et 0,7 ppm pour les merlans; nous considérons qu'ils sont trop élevés et poursuivrons la recherche dans ^{de} meilleures conditions de travail sur matériaux biologiques avant de reprendre les déterminations en grande série.
- Cependant les résultats ont une valeur comparative.
- D'après les séries de 50 échantillons déjà analysées, il apparaît, tout comme pour les autres éléments :
 - a) pour une même espèce, les moyennes varient en fonction de la région (soles : Mer du Nord 0,2 ppm; Mer d'Irlande 0,4; Canal de Bristol 0,2);
 - b) les moyennes varient suivant les espèces (soles 0,2 à 0,4 ppm; merlans 0,7);
 - c) les coefficients de variation vont de 30 à 55 %.

B. METHYLMERCURE

- Commentaires des résultats en MéHg ^{obtenus} par Dr. JENNEN et coll.

(section de chimie organique I.R.C.)

Variations suivant espèces

Le rapport méthyl-mercure/mercure total diffère suivant les espèces comme montré au tableau 8.

En résumé, pour la côte belge, ce rapport fluctue de 36 % (plies) à 74 % (merlans) et par exemple pour le Canal de Bristol : de 44 % (soles) à 77 % (plies), alors que les teneurs en Hg total sont les mêmes.

Il serait intéressant de pouvoir comparer ces fluctuations à celles en teneurs en acides aminés soufrés des mêmes espèces qui peuvent être en corrélation avec la rétention de Hg.

Variations dans une même espèce

En général le rapport Mé-Hg/Hg total varie en sens inverse des teneurs en mercure total.

Les résultats sont fournis au tableau 7 ; exemples :

merlans, le rapport atteint 100 % pour des teneurs de l'ordre 0,1 ppm Hg total et 37 % pour $\pm 0,5$ ppm ;

plies, rapport de près de 100 % pour 0,1 ppm Hg total et 32 % pour $\pm 0,5$ ppm ;

crevettes, 60 % pour 0,1 ppm Hg total et environ 17 % pour $\pm 0,2$ ppm.

L. KOSTA et al (2) ont fait une observation semblable pour une rivière polluée par Hg. "La diminution du Hg total dans les truites va de pair avec une augmentation de la fraction sous forme de méthylmercure".

Sachant que la teneur en Hg total est corrélée avec l'âge, on peut dire que le degré d'accroissement en méthylmercure diminue avec l'âge.

Variations suivant régions

A teneur moyenne quasi égale en mercure total, une même espèce peut donner des rapports Mé-Hg/Hg total différents, suivant les régions. Exemples (tableau 8) :

pour des plies du Canal de Bristol et de la côte belge, les teneurs moyennes en mercure total sont respectivement de 0,21 et 0,20 ppm, tandis que les rapports correspondants Mé-Hg/Hg total sont de 77 % et 36 % ; pour des soles du Sud de la mer du Nord et de la mer d'Irlande les teneurs sont 0,40 et 0,37 ppm, les rapports 34 % et 47 %.

La valeur relative du degré de méthylation du mercure nous paraît être importante à considérer pour différencier l'état de pollution des régions.

Remarques :

- Il semble se dégager des considérations précédentes que les variations saisonnières relevées pour les teneurs en mercure total et dont question ci-avant, soient imputables essentiellement au mercure minéral. En effet d'une part, en général, une élévation de teneur va de pair avec une diminution de la proportion de méthylmercure ; d'autre part le phénomène

d'élimination subséquente du Hg minéral est sûrement plus aisé que celui du méthylmercure sous forme de $\text{CH}_3\text{-Hg-protéinate}$ dont la demie vie a été fixée à 780 jours dans les poissons du type plie par E. HASANEN (3).

- Connaissant la haute toxicité du Mé-Hg et le fait que le rapport Mé-Hg/Hg total est très variable, il apparaît - au point de vue de la consommation des poissons - qu'une teneur en mercure total plus faible qu'une autre pourrait présenter les mêmes risques.

C. DISTRIBUTION DES METAUX LOURDS DANS LES FILETS - FOIES -
CONTENUS STOMACaux DE MERLANS (Côte Belge).

Il s'agit de premiers résultats en Hg et Cu (tableau 9) du nouveau développement de nos études. En ce qui concerne la comparaison des teneurs entre organes :

- mercure total : en moyenne et en nombre de cas, il est plus abondant dans les filets;
- cuiivre : en moyenne et dans la plupart des cas, il est le plus abondant dans le foie, puis dans le contenu stomacal.

Ces premiers essais semblent confirmer certaines données de la littérature signalant une accumulation du Hg plus importante au niveau du muscle (et de la rate) qu'au niveau du foie (des reins, gonades et cerveau) pour un milieu relativement peu pollué (G.Gilles et al; 4) ce qui est le cas pour la Côte belge.

Une teneur plus élevée en Cuivre dans le foie n'a sans doute rien d'exceptionnel vu la fonction de cet organe.

Les recherches de corrélations entre teneurs dans le muscle et dans le foie ainsi que dans le contenu stomacal se sont avérées infructueuses, sauf entre muscle et foie pour le Hg où le coefficient de corrélation $r = 0,75$ implique une corrélation significative à plus de 99% pour le nombre de cas envisagés.

De nouvelles séries sont déjà à l'étude, de même que le dosage d'autres éléments dont MéHg. Nous essayerons aussi de mieux caractériser la nature du contenu stomacal.

D. ORGANISMES MARINS RECOLTES SUR BRISE-LAMES (Côte belge)

Cette étude, lancée en 1974, est basée sur quatre campagnes de récolte sur les brise-lames de la Côte belge d'organismes végétaux et animaux (algues, diatomées, moules, littorines ...). Nous ne nous occupons ici que des déterminations de métaux lourds.

Au tableau 10 figurent les teneurs moyennes calculées sur matière sèche (les teneurs en eau sont en général de l'ordre de 70%).

En ce qui concerne les trois espèces animales étudiées jusqu'à présent (moules, littorines, étoile de mer) nous pouvons admettre que par élément, les teneurs en Hg, Cu, Pb, Zn y sont du même ordre; sauf toutefois le cas des littorines où la teneur en cuivre est de 73 ppm, et ceux de moules et de l'étoile de mer où les teneurs en zinc sont de l'ordre de 200 ppm.

Comparées aux teneurs des poissons et crustacés calculées sur matière sèche (soit environ 3,5 fois plus que celles renseignées aux différents tableaux sur matière non séchée), elles sont du même ordre de grandeur pour le mercure et - à peu près - pour le plomb. Elles sont plus élevées pour le cuivre surtout dans les littorines (qui contiennent de l'hémocyanine) et plus fortes même que celles des crevettes (environ 73 ppm pour 50 ppm). De même la teneur en zinc environ 200 ppm des moules et de l'étoile de mer est environ trois fois plus importante encore que les hautes teneurs en zinc dans les sprats et crevettes.

Les résultats de la détermination d'autres contaminants et des commentaires plus approfondis figurent dans le rapport I Mer 5 de M. et Mme Van der Ben.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. I. ABDULLAH et L.G. ROYLE : Cadmium in British Coastal Waters Environments - C.E.C. Luxembourg European Colloquium, 1973.
- (2) L. KOSTA et al : Fate and significance of mercury residues in an agricultural ecosystem . Proceedings and Report of research coordination meetings ISPRA 1972 organized by FAO/I.A.E.A. - Vienna 1974.
- (3) E. HASANEN : Mercury pollution in Finland - C.E.C. Luxembourg European Colloquium 1973.
- (4) G. GILLES et al : Etat de la contamination par le mercure des poissons de mer et d'eau douce - C.E.C. Luxembourg European Colloquium, 1973.

II. PESTICIDES - P.C.B.

Station de Phytopharmacie - Gembloux

H. Henriet

Des déterminations de pesticides et P.C.B. ont été exécutées en vue de compléter les déterminations déjà effectuées et atteindre le même quota, pour les différentes espèces et origines.

Au tableau n° 11 ci-après figurent les résultats détaillés.

Il se confirme que les teneurs sont relativement faibles et qu'elles ne se différencient pas suivant les régions.

Les teneurs moyennes sont de l'ordre suivant :

pp'DDT : 0,004 ppm; DDD : 0,002 ppm; DDE : 0,002 ppm; Lindane : 0,003 ppm;
Dieldrine : 0,002 ppm; PCB : 0,04 ppm.

Selon l'espèce, comme signalé précédemment, les sprats se singularisent par des teneurs nettement plus élevées pour l'ensemble des composés déterminés.

DETERMINATION DES PESTICIDES ET PCB DANS LES POISSONS

Etude de la minque 72 / 73.

Conditions.

- Purification - sur colonne d'alumine désactivée à 4 % d'eau.
- par partition à la diméthylformamide.
- Séparation PCB - pesticides sur colonne acide silicique - célite.
- GLC sur colonne OV.1 - QF.1.
- Identification par tests chimiques.
- Résultats : concentration en pesticides exprimée en mg/kg (ppm) ;
estimation de la concentration en PCB exprimée en mg/kg (ppm).

| REFERENCES | pp' DDT | DDD | DDE | γ-HCH | Dieldrine | PCB |
|--------------------------------|---------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| SOLES - 1er envoi 73. ***** | | | | | | |
| <u>Noordzee</u> | | | | | | |
| 109 24/4/73 | <0.003 | <0.002 | -- | - | 0.001 | 0.020 |
| 214 15/5/73 | <0.003 | - | -- | - | 0.001 | 0.022 |
| 218 15/5/73 | 0.005 | - | -- | - | 0.006 | 0.034 |
| <u>Ierse Zee</u> | | | | | | |
| 66 12/3/73 | 0.007 | - | - | - | 0.003 | 0.026 |
| 69 12/3/73 | 0.011 | <0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.013 | 0.036 |
| 70 12/3/73 | - | 0.002 | - | - | 0.001 | 0.043 |
| 71 12/3/73 | 0.007 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.011 | 0.037 |
| 72 12/3/73 | 0.013 | - | - | - | 0.006 | 0.026 |
| 92 16/4/73 | - | 0.004 | - | - | 0.001 | 0.075 |
| 95 16/4/73 | - | - | - | - | <0.001 | 0.025 |
| 96 16/4/73 | - | - | - | - | 0.001 | 0.034 |
| 198 7/5/73 | <0.003 | 0.003 | - | - | 0.001 | 0.053 |
| 206 7/5/73 | - | <0.002 | - | - | 0.001 | 0.018 |

.../...

| REFERENCES | | pp' DDT | DDD | DDE | γ-HCH | Dieldrine | PCB |
|---------------------------------|--------------------|---------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| SOLES - 1er envoi 73. ***** | | | | | | | |
| <u>Bristol Kanaal</u> | | | | | | | |
| 21 | 5/2/73 | 0.005 | - | 0.002 | - | 0.001 | 0.056 |
| 24 | 5/2/73 | - | - | - | - | <0.001 | 0.036 |
| 26 | 5/2/73 | - | - | - | - | - | 0.017 |
| 45 | 26/2/73 | - | - | - | - | 0.001 | 0.019 |
| 48 | 26/2/73 | - | - | - | - | <0.001 | 0.025 |
| 84 | 26/3/73 | - | - | - | - | 0.001 | 0.052 |
| 228 | 28/5/73 | - | - | - | - | <0.001 | 0.021 |
| 229 | 28/5/73 | - | - | - | - | 0.001 | 0.027 |
| 230 | 28/5/73 | - | - | - | - | <0.001 | 0.036 |
| 231 | 28/5/73 | 0.014 | - | - | - | - | 0.014 |
| PLIES - 7ème envoi 72. ***** | | | | | | | |
| <u>Bristol Kanaal</u> | | | | | | | |
| 775 | 25/9/72 | - | - | - | - | 0.001 | 0.015 |
| 776 | 25/9/72 | 0.003 | - | - | - | 0.001 | 0.023 |
| 78 | 5/6/72 | - | - | - | - | <0.001 | 0.024 |
| 79 | 5/6/72 | - | - | - | - | <0.001 | 0.015 |
| <u>Ierse Zee</u> | | | | | | | |
| 691 | 18/9/72 | - | 0.004 | - | - | 0.001 | 0.030 |
| 692 | 18/9/72 | <0.003 | 0.005 | - | - | 0.002 | 0.031 |
| 975 | 18/12/72 | 0.004 | <0.002 | - | - | 0.001 | 0.010 |
| 977 | 18/12/72 | - | 0.001 | - | - | 0.001 | 0.013 |
| 63 | 8/5/ Liverpool Bay | - | <0.002 | - | - | <0.001 | 0.025 |
| 64 | 8/5/ Liverpool Bay | - | <0.002 | - | - | 0.001 | 0.015 |
| 65 | 2/5/ Liverpool Bay | - | <0.002 | - | - | 0.001 | 0.016 |

L'heptachlore, l'aldrine, l'heptachlore époxide et l'endrine n'ont pas été décelés.

TABLEAU 12 - 25 harengs, pêche 1973, Sud Mer du Nord
(résultats communiqués à l'O.C.D.E.)

P .../....

Form II b

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | | | | |

Country BELGIUM

Laboratory Fisheries Res. Station (Ostend)

Species Clupea harengus

Description of Marine Samples

(complete one sheet for each sample of 25 fish)

6. Sample from locality I II III IV

8. Analysed for 1 OCS+Met 2 OCS 3 Met

} Circle appropriate answer

9-10 11 12-13 14-15 16-19 20 21-22 23-26 27-31

| No. | Date of sampling | | Weight (grams) | Sex (M or F) | Age (years) | Length (cm) | Fat Fraction | |
|------|------------------|------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------|
| | month | year | | | | | | |
| 1 | 1 | 10 | 73 | 212 | M | 3 | 27 | 0.110 |
| 2 | 1 | " | 73 | 141 | " | 2 | 26 | 0.093 |
| 3 | 1 | " | 73 | 139 | " | 3 | 26 | 0.082 |
| 4 | 1 | " | 73 | 140 | " | 2 | 25 | 0.110 |
| 5 | 1 | " | 73 | 128 | " | 2 | 25 | 0.054 |
| (5) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 6 | 1 | " | 73 | 158 | " | 2 | 26 | 0.066 |
| 7 | 1 | " | 73 | 203 | " | 3 | 28 | 0.093 |
| 8 | 1 | " | 73 | 126 | " | 3 | 25 | 0.073 |
| 9 | 1 | " | 73 | 169 | " | 2 | 27 | 0.092 |
| 10 | 1 | " | 73 | 172 | " | 2 | 27 | 0.078 |
| (10) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 11 | 1 | " | 73 | 138 | " | 2 | 25 | 0.045 |
| 12 | 1 | " | 73 | 141 | " | 3 | 25 | 0.055 |
| 13 | 1 | " | 73 | 178 | " | 3 | 26 | 0.047 |
| 14 | 1 | " | 73 | 162 | " | 2 | 26 | 0.085 |
| 15 | 1 | " | 73 | 148 | " | 3 | 25 | 0.067 |
| (15) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 16 | 1 | " | 73 | 179 | " | 2 | 27 | 0.064 |
| 17 | 1 | " | 73 | 159 | " | 3 | 26 | 0.091 |
| 18 | 1 | " | 73 | 153 | " | 2 | 26 | 0.056 |
| 19 | 1 | " | 73 | 130 | " | 3 | 25 | 0.076 |
| 20 | 1 | " | 73 | 145 | " | 2 | 25 | 0.103 |
| (20) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 21 | 1 | " | 73 | 151 | " | 2 | 26 | 0.080 |
| 22 | 1 | " | 73 | 148 | " | 3 | 26 | 0.052 |
| 23 | 1 | " | 73 | 123 | " | 2 | 27 | 0.081 |
| 24 | 1 | " | 73 | 99999 | 99999 | 99999 | 99999 | Ø. 99999 |
| 25 | 1 | " | 73 | 123 | " | 2 | 24 | 0.093 |
| (25) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |

() = duplicate analysis

E. 65451

Form II c (i)

Date/.....

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 2 | | | | |

Country BELGIUM

Laboratory Stat. Phytob. (Gembloux)

Species Clupea harengus

Analytical Results: Organochlorines (ppm, fresh weight)

6. Sample from Marine Locality I II III IV

Circle appropriate answer

8. Analysed for 1 OCs+metals 2 OCs 3 Metals

9-10 11 12-13 14-15 16-20 21-25 26-30 31-35 36 37-41 42 43-47

| No. | Analysis date | | PCB ppm | pp'DDT ppm | DDE ppm | TDE ppm | Other: Lindane | Other: Dieldrin | |
|------|---------------|------|---------|------------|---------|---------|----------------|-----------------|---------|
| | month | year | | | | | | | |
| 1 | 1 | 4 | 74 | 0,238 | 0,044 | 0,014 | 0,009 | 0,006 | 0,014 |
| 2 | 1 | 4 | 74 | 0,397 | 0,028 | 0,021 | 0,009 | " 0,007 | " 0,012 |
| 3 | 1 | 4 | 74 | 0,122 | 0,014 | 0,007 | 0,008 | " 0,008 | " 0,008 |
| 4 | 1 | 4 | 74 | 0,650 | 0,032 | 0,019 | 0,010 | " 0,006 | " 0,011 |
| 5 | 1 | 4 | 74 | 0,146 | 0,027 | 0,020 | 0,009 | " 0,006 | " 0,011 |
| (5) | 2 | 4 | 74 | 0,140 | 0,023 | 0,015 | 0,007 | " 0,005 | " 0,009 |
| 6 | 1 | 4 | 74 | 0,141 | 0,017 | 0,009 | 0,008 | " 0,005 | " 0,011 |
| 7 | 1 | 4 | 74 | 0,153 | 0,013 | 0,011 | 0,011 | " 0,006 | " 0,012 |
| 8 | 1 | 4 | 74 | 0,122 | 0,031 | 0,017 | 0,010 | " 0,003 | " 0,010 |
| 9 | 1 | 4 | 74 | 0,192 | 0,030 | 0,011 | 0,011 | " 0,004 | " 0,016 |
| 10 | 1 | 4 | 74 | 0,175 | 0,025 | 0,014 | 0,009 | " 0,008 | " 0,014 |
| (10) | 2 | 4 | 74 | 0,191 | 0,023 | 0,012 | 0,011 | " 0,009 | " 0,015 |
| 11 | 1 | 4 | 74 | 0,161 | 0,026 | 0,016 | 0,010 | " 0,004 | " 0,011 |
| 12 | 1 | 4 | 74 | 0,133 | 0,018 | 0,013 | 0,010 | " 0,003 | " 0,011 |
| 13 | 1 | 4 | 74 | 0,197 | 0,023 | 0,014 | 0,010 | " 0,006 | " 0,012 |
| 14 | 1 | 4 | 74 | 0,147 | 0,025 | 0,016 | 0,008 | " 0,005 | " 0,014 |
| 15 | 1 | 4 | 74 | 0,109 | 0,025 | 0,012 | 0,012 | " 0,005 | " 0,017 |
| (15) | 2 | 4 | 74 | 0,098 | 0,021 | 0,007 | 0,008 | " 0,004 | " 0,013 |
| 16 | 1 | 4 | 74 | 0,080 | 0,026 | 0,015 | 0,004 | " 0,007 | " 0,007 |
| 17 | 1 | 4 | 74 | 0,248 | 0,021 | 0,013 | 0,009 | " 0,008 | " 0,011 |
| 18 | 1 | 4 | 74 | 0,121 | 0,013 | 0,024 | 0,008 | " 0,005 | " 0,008 |
| 19 | 1 | 4 | 74 | 0,111 | 0,022 | 0,012 | 0,006 | " 0,004 | " 0,006 |
| 20 | 1 | 4 | 74 | 0,092 | 0,015 | 0,007 | 0,005 | " 0,003 | " 0,006 |
| (20) | 2 | 4 | 74 | 0,144 | 0,018 | 0,006 | 0,006 | " 0,004 | " 0,007 |
| 21 | 1 | 4 | 74 | 0,156 | 0,016 | 0,007 | 0,008 | " 0,004 | " 0,007 |
| 22 | 1 | 4 | 74 | 0,125 | 0,019 | 0,008 | 0,008 | " 0,009 | " 0,006 |
| 23 | 1 | 4 | 74 | 0,155 | 0,015 | 0,009 | 0,010 | " 0,004 | " 0,010 |
| 24 | 1 | 4 | 74 | 99999 | 99999 | 99999 | 99999 | " 99999 | " 99999 |
| 25 | 1 | 4 | 74 | 0,073 | 0,010 | 0,007 | 0,006 | " 0,005 | " 0,005 |
| (25) | 2 | 4 | 74 | 0,080 | 0,011 | 0,006 | 0,007 | " 0,004 | " 0,005 |

() = duplicate analysis

TABLEAU 13 : 25 harengs, pêche 1973, Manche Côte Est
(résultats communiqués à O.C.D.F.)

P. /

Form II b

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | | | | |

Country BELGIUM

Laboratory Fisheries Res. Station (Ostend)

Species Clupea harengus

Description of Marine Samples

(complete one sheet for each sample of 25 fish)

6. Sample from locality

| | |
|---|---|
| 1 | I |
|---|---|

| | |
|---|----|
| 2 | II |
|---|----|

| | |
|---|-----|
| 3 | III |
|---|-----|

| | |
|---|----|
| 4 | IV |
|---|----|

 } Circle appropriate answer

8. Analysed for

| | |
|---|----------|
| 1 | OCs+Met. |
|---|----------|

| | |
|---|-----|
| 2 | OCs |
|---|-----|

| | |
|---|------|
| 3 | Met. |
|---|------|

 }

9-10 11 12-13 14-15 16-19 20 21-22 23-26 27-31

| No. | Date of sampling | | Weight (grams) | Sex (M or F) | Age (years) | Length (cm) | Fat Fraction | |
|------|------------------|------|----------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------|
| | month | year | | | | | | |
| 1 | 1 | 12 | 73 | 134 | M | 3 | 26 | 0.042 |
| 2 | 1 | " | 73 | 146 | " | 2 | 26 | 0.100 |
| 3 | 1 | " | 73 | 178 | " | 3 | 27 | 0.020 |
| 4 | 1 | " | 73 | 178 | " | 3 | 28 | 0.015 |
| 5 | 1 | " | 73 | 209 | " | 3 | 28 | 0.070 |
| (5) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 6 | 1 | " | 73 | 147 | " | 2 | 26 | 0.077 |
| 7 | 1 | " | 73 | 106 | " | 2 | 24 | 0.017 |
| 8 | 1 | " | 73 | 154 | " | 3 | 26 | 0.036 |
| 9 | 1 | " | 73 | 149 | " | 3 | 26 | 0.069 |
| 10 | 1 | " | 73 | 143 | " | 3 | 27 | 0.037 |
| (10) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 11 | 1 | " | 73 | 123 | " | 2 | 26 | 0.020 |
| 12 | 1 | " | 73 | 153 | " | 3 | 26 | 0.030 |
| 13 | 1 | " | 73 | 199 | " | 3 | 28 | 0.030 |
| 14 | 1 | " | 73 | 120 | " | 2 | 25 | 0.072 |
| 15 | 1 | " | 73 | 155 | " | 3 | 26 | 0.050 |
| (15) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 16 | 1 | " | 73 | 150 | " | 2 | 26 | 0.057 |
| 17 | 1 | " | 73 | 117 | " | 2 | 24 | 0.054 |
| 18 | 1 | " | 73 | 112 | " | 2 | 25 | 0.010 |
| 19 | 1 | " | 73 | 119 | " | 2 | 25 | 0.055 |
| 20 | 1 | " | 73 | 105 | " | 2 | 24 | 0.063 |
| (20) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |
| 21 | 1 | " | 73 | 142 | " | 3 | 24 | 0.040 |
| 22 | 1 | " | 73 | 156 | " | 3 | 26 | 0.010 |
| 23 | 1 | " | 73 | 165 | " | 3 | 27 | 0.050 |
| 24 | 1 | " | 73 | 195 | " | 3 | 28 | 0.032 |
| 25 | 1 | " | 73 | 125 | " | 3 | 25 | 0.027 |
| (25) | 2 | " | " | " | " | " | " | 0. " |

() = duplicate analysis

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 2 | | | | |

Country: FRANCE

Laboratory: Etat, Dpt. (Gerbouze)

Station: Green Harbour

Analytical Results: Organochlorines (ppm, fresh weight)

6. Sample from Marine Locality: I II III IV

Circle appropriate answer

8. Analysed for: 1 OCS-metals 2 OCS 3 Metals

9-10 11 12-13 14-15 16-20 21-25 26-30 31-35 36 37-41 42 43-47

| No. | Analysis date | | PCB ppm | DDT ppm | DDE ppm | DDE ppm | TDE ppm | Other: Lindane | Other: Dieldrin |
|------|---------------|------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------|-----------------|
| | month | year | | | | | | | |
| 1 | 1 | 4 | 74 | 0,095 | 0,010 | 0,009 | 0,005 | 0,003 | 0,005 |
| 2 | 1 | " | 74 | 0,164 | 0,029 | 0,012 | 0,012 | " 0,006 | " 0,013 |
| 3 | 1 | 4 | 74 | 0,142 | 0,022 | 0,009 | 0,006 | " 0,006 | " 0,009 |
| 4 | 1 | 4 | 74 | 0,157 | 0,017 | 0,010 | 0,006 | " 0,003 | " 0,008 |
| 5 | 1 | 4 | 74 | 0,110 | 0,028 | 0,009 | 0,007 | " 0,006 | " 0,019 |
| (5) | 2 | 4 | 74 | 0,075 | 0,029 | 0,012 | 0,012 | " 0,005 | " 0,012 |
| 6 | 1 | 4 | 74 | 0,054 | <0,005 | 0,006 | 0,003 | " 0,002 | " 0,004 |
| 7 | 1 | 4 | 74 | 0,079 | <0,005 | 0,005 | 0,003 | " 0,003 | " 0,004 |
| 8 | 1 | 4 | 74 | 0,107 | 0,009 | 0,008 | 0,006 | " 0,003 | " 0,008 |
| 9 | 1 | 4 | 74 | 0,105 | 0,012 | 0,009 | 0,006 | " 0,004 | " 0,008 |
| 10 | 1 | 4 | 74 | 0,183 | 0,030 | 0,014 | 0,011 | " 0,007 | " 0,011 |
| (10) | 2 | 4 | 74 | 0,135 | 0,014 | 0,010 | 0,010 | " 0,003 | " 0,008 |
| 11 | 1 | 4 | 74 | 0,146 | 0,011 | 0,007 | 0,007 | " 0,003 | " 0,007 |
| 12 | 1 | 4 | 74 | 0,074 | 0,006 | 0,005 | <0,003 | " 0,003 | " 0,003 |
| 13 | 1 | 4 | 74 | 0,054 | <0,005 | 0,003 | <0,003 | " 0,003 | " 0,002 |
| 14 | 1 | 4 | 74 | 0,078 | 0,012 | 0,005 | 0,005 | " 0,005 | " 0,010 |
| 15 | 1 | 4 | 74 | 0,168 | 0,022 | 0,009 | 0,011 | " 0,012 | " 0,010 |
| (15) | 2 | 4 | 74 | 0,161 | 0,020 | 0,009 | 0,012 | " 0,004 | " 0,010 |
| 16 | 1 | 4 | 74 | 0,163 | 0,007 | 0,007 | 0,009 | " 0,005 | " 0,009 |
| 17 | 1 | 4 | 74 | 0,062 | 0,008 | 0,006 | 0,004 | " 0,006 | " 0,007 |
| 18 | 1 | 4 | 74 | 0,062 | 0,005 | 0,003 | 0,003 | " 0,003 | " 0,003 |
| 19 | 1 | 4 | 74 | 0,105 | 0,023 | 0,011 | 0,007 | " 0,004 | " 0,011 |
| 20 | 1 | 4 | 74 | 0,122 | 0,025 | 0,010 | 0,008 | " 0,004 | " 0,011 |
| (20) | 2 | 4 | 74 | 0,133 | 0,028 | 0,010 | 0,011 | " 0,007 | " 0,022 |
| 21 | 1 | 4 | 74 | 0,048 | 0,018 | 0,003 | <0,003 | " <0,001 | " 0,005 |
| 22 | 1 | 4 | 74 | 0,089 | 0,011 | 0,006 | 0,005 | " 0,002 | " 0,004 |
| 23 | 1 | 4 | 74 | 0,102 | 0,012 | 0,006 | 0,005 | " 0,003 | " 0,006 |
| 24 | 1 | 4 | 74 | 0,096 | 0,028 | 0,008 | 0,005 | " 0,003 | " 0,012 |
| 25 | 1 | 4 | 74 | 0,094 | 0,014 | 0,009 | 0,005 | " 0,003 | " 0,006 |
| (25) | 2 | 4 | 74 | 0,094 | 0,014 | 0,006 | 0,005 | " 0,002 | " 0,006 |

() = duplicate analysis