

---

## **Le mercure en Mer Baltique: niveaux et transfert trophique des invertébrés aux mammifères marins**

**Auteur :** Mulleneers, Tessa

**Promoteur(s) :** Das, Krishna

**Faculté :** Faculté des Sciences

**Diplôme :** Master en biologie des organismes et écologie, à finalité approfondie

**Année académique :** 2016-2017

**URI/URL :** <http://hdl.handle.net/2268.2/2452>

---

*Avertissement à l'attention des usagers :*

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

**Faculté des Sciences**  
Département de Biologie, Ecologie et Evolution  
Laboratoire d'Océanologie

## **Concentrations en mercure et en sélénium chez plusieurs espèces d'intérêt des côtes allemandes de la mer Baltique**



**Tessa MULLENEERS**

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du titre de  
Master en Biologie des Organismes et Ecologie, à finalité approfondie

**Promoteur : Docteur Krishna Das**  
**Chercheur FRIA : Marianna Pinzone**

Université de Liège  
Juin 2017

Illustrations de couverture :

Cabillaud: <http://www.chtipecheur.com/post/112-morue-cabillaud>

Flet: <http://www.associations-dunkerque.org/minisites/turbotclub/225384.php>

Phoque : <http://www.europe1.fr/france/pecheurs-et-phoques-la-guerre-est-declaree-en-baie-de-somme-1599611>

© MAXPPP

---

## Résumé

---

**Titre du mémoire :** « Concentrations en mercure et en sélénium chez plusieurs espèces d'intérêt des côtes allemandes de la mer Baltique »

**Nom du mémorant :** Tessa MULLENEERS

**Année académique :** 2016-2017

**Laboratoire :** Laboratoire d'Océanologie (ULg)

**Promoteur et encadrant :** Docteur Krishna DAS

Marianna Pinzone

La mer Baltique est une des mers les plus polluées au monde, principalement à cause des grandes quantités de produits chimiques qui y sont rejetées par l'Homme. Il s'agit également d'un des endroits où la pêche industrielle est la plus pratiquée. Cependant, les poissons de cette région contiennent des concentrations élevées en mercure et représentent donc un risque potentiel pour les consommateurs (EFSA 2005). Le mercure est capable de se bioaccumuler le long de la chaîne trophique (Morel *et al.*, 1998). A forte concentration, il engendre une diminution des défenses immunitaires des individus ainsi que des troubles neurologiques et hormonaux (Desforges *et al.*, 2016). La toxicité du mercure peut toutefois être modulée par l'action du sélénium (Polak-Juszczak, 2015).

L'objectif global de ce mémoire était d'évaluer la concentration en mercure total (T-Hg) et en sélénium (Se) chez plusieurs espèces d'organismes très présents près des côtes allemandes de la mer Baltique : la moule commune, *Mytilus edulis*, le cabillaud, *Gadus morhua*, le flet *Platichthys flesus*, le hareng, *Clupea harengus*, le marsouin commun, *Phocoena phocoena*, le phoque commun, *Phoca vitulina* et le phoque gris, *Halichoerus grypus*. Les analyses en mercure ont été réalisées avec un DMA-80 tandis que les analyses en sélénium ont été réalisées grâce à un ICP-MS.

Les concentrations en T-Hg montrent des variations interspécifiques et intraspécifiques importantes. Au contraire des concentrations en Se, elles ne dépendent pas uniquement de la contamination environnementale mais de plusieurs autres facteurs biotiques tels que la position trophique des organismes, leur mode de vie (benthique/côtier/pélagique) ou leur taille (Polak-Juszczak, 2015). Les poissons vivant à proximité des côtes allemandes de la mer Baltique présentent des concentrations moyennes en mercure en deçà des normes fixées par les autorités pour la consommation humaine. Toutefois, un échantillonnage d'individus plus âgés permettrait une meilleure évaluation du niveau de contamination des poissons de la mer Baltique et une meilleure connaissance des risques liés à leur consommation.

---

## Glossaire

---

Hg : mercure

T-Hg : mercure total

MeHg : méthylmercure

Se : sélénium

HgSe : sélénide de mercure

EFSA : european food safety authority

LB : baie de Lübeck

MB : baie du Mecklembourg

DA : Darß-Sill

AK : baie d'Arkona

Gm : cabillaud, *Gadus morhua*

Pf : flet, *Platichthys flesus*

Ch : hareng, *Clupea harengus*

Me : moule commune, *Mytilus edulis*

Pp : marsouin commun, *Phocoena phocoena*

Pv : phoque commun, *Phoca vitulina*

Hgrypus : phoque gris, *Halichoerus grypus*

J15 : juin 2015

S15 : septembre 2015

M16 : mars 2016

PCB : polychlorobiphényles

DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane

IUCN : International Union for Conservation of Nature

POPs : polluants organiques persistants

DMA-80 : Direct Mercury Analyzer

PF : poids frais

PS : poids sec

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (spectromètre de masse couplé à un plasma inductif)

ULg : Université de Liège

DHT : dose hebdomadaire tolérable

JECFA (FAO/OMS) : comité d'experts sur les additifs alimentaires administré conjointement par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et l'Organisation mondiale de la santé

---

## Table des matières

---

<b>CONTEXTE ET OBJECTIFS DU TRAVAIL.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>2</b>
1) <b>La mer Baltique.....</b>	<b>2</b>
2) <b>Les espèces d'intérêt en mer Baltique.....</b>	<b>4</b>
2.1. Espèces bioindicatrices.....	5
2.2. Espèces sentinelles.....	6
2.3. Espèces commerciales importantes.....	10
3) <b>La pollution en mer Baltique.....</b>	<b>12</b>
3.1. Les éléments traces.....	13
3.1.1. <i>Cycles biogéochimiques du mercure et du sélénium.....</i>	<i>13</i>
3.1.2. <i>Voies d'entrée du mercure et du sélénium dans l'organisme.....</i>	<i>14</i>
3.1.3. <i>Processus de détoxification du mercure.....</i>	<i>16</i>
3.2. Les isotopes stables du carbone et de l'azote.....	16
<b>MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>18</b>
1) <b>Echantillonnage.....</b>	<b>18</b>
2) <b>Dissection des organismes.....</b>	<b>19</b>
3) <b>Préparation des échantillons.....</b>	<b>20</b>
4) <b>Méthodes d'analyse.....</b>	<b>20</b>
4.1. Mercure.....	20
4.2. Sélénium.....	21
5) <b>Analyse des isotopes stables.....</b>	<b>23</b>
6) <b>Analyses statistiques.....</b>	<b>23</b>
<b>RESULTATS.....</b>	<b>25</b>
1) <b>Variation saisonnière de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons.....</b>	<b>25</b>
2) <b>Variation spatiale de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons.....</b>	<b>27</b>
3) <b>Variation de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons selon la taille....</b>	<b>28</b>

4) Variations interspécifiques de la concentration en T-Hg.....	29
5) Variations interspécifiques de la concentration en Se.....	30
6) Relation entre T-Hg et Se.....	30
<b>DISCUSSION.....</b>	<b>32</b>
1) Variations géographiques des concentrations en T-Hg.....	32
2) Influence du niveau trophique et du mode de vie sur les concentrations en T-Hg et en Se .....	37
3) Influence de la taille sur les concentrations en T-Hg et Se .....	42
4) Relation entre T-Hg et Se au sein des organismes.....	43
5) Consommation humaine.....	45
6) Conclusion.....	46



---

## Contexte et objectifs du mémoire

---

La mer Baltique est sujette à de nombreuses pressions anthropiques, notamment dues à la pollution chimique et l'exploitation industrielle des ressources halieutiques (HELCOM, 2017a). Plusieurs études ont décrit des concentrations élevées en polluants organiques persistants (POPs) chez certaines espèces de vertébrés marins de cet environnement (Beldowska and Falkowska, 2016; Boalt *et al.*, 2014; Booth *et al.*, 1950; Chahid *et al.*, 2014; Michel, 2011). Cependant, peu d'études se sont intéressées à l'exposition au mercure de ces organismes en dépit de son importante toxicité (Booth and Zeller, 2005) et du risque associé à la consommation par l'Homme de plusieurs espèces de moules et de poissons (EFSA, 2005). Le mercure est bioaccumulé le long de la chaîne trophique, principalement sous sa forme méthylée (MeHg) (Morel *et al.*, 1998). A forte concentration, il peut impacter les défenses immunitaires des organismes exposés et provoquer des troubles neurologiques et hormonaux (Desforges *et al.*, 2016). La toxicité du mercure peut toutefois être modulée par l'action du sélénium (Polak-Juszczak, 2015).

L'objectif global de ce mémoire était d'évaluer la concentration en mercure total (T-Hg) et en sélénium (Se) chez plusieurs espèces d'intérêt échantillonnées le long des côtes allemandes de la mer Baltique. Les sources potentielles de variation des concentrations en T-Hg et Se (espèce, lieu et saison d'échantillonnage, taille des individus, mode de vie et position dans la chaîne trophique) ont été étudiées chez la moule, *Mytilus edulis*, le cabillaud, *Gadus morhua*, le flet *Platichthys flesus*, le hareng, *Clupea harengus*, le marsouin, *Phocoena phocoena*, le phoque commun, *Phoca vitulina* et le phoque gris, *Halichoerus grypus*. Ces concentrations en T-Hg et en Se ont également été comparées aux différentes normes européennes en vigueur pour les produits de la pêche (JECFA (FAO/OMS), 2010).

---

## Introduction

---

### 1. La mer Baltique

La mer Baltique est une mer intracontinentale de 392 978 km<sup>2</sup>, reliée à la mer du Nord en son sud-ouest via les détroits de Skagerrak et de Kattegat. La mer du Nord assure ensuite le lien entre cette mer et l'océan Atlantique (Wmo, 1973).

La mer Baltique est la plus jeune mer de la planète ; elle est apparue il y a environ 10 000 ans, lors de la dernière glaciation (Dahlberg *et al.*, 1999). Elle borde 9 pays européens industrialisés : la Norvège, la Suède, la Finlande, la Russie, l'Estonie, la Lettonie, la Lituanie, la Pologne et l'Allemagne (*Fig.1*, (ARTE, 2003)). Cette mer présente de nombreuses caractéristiques physico-chimiques qui font d'elle un écosystème unique et très diversifié à l'échelle de la planète (Antoinette, 2011). Tout d'abord, elle possède une faible salinité due à l'important apport d'eau douce en provenance des fleuves des différents pays limitrophes (Ravarini, 2017). Son degré de salinité est variable d'une région à l'autre et au cours de l'année. Il est d'environ 10‰ dans le Golfe de Botnie et de 20‰ au niveau des côtes danoises (Davoust, 2015). Elle a un bilan hydrique positif, c'est-à-dire un volume de précipitations équivalent à celui d'évaporation mais avec un apport d'eau d'environ 500 km<sup>3</sup> provenant des fleuves (Pinot, 2016). De plus, ses marées sont très faibles, avec un marnage de l'ordre de 30 cm alors qu'il est d'environ 4 m sur les côtes belges de la mer du Nord (SPF, 2008). Son amplitude de température est vaste, avec une quinzaine de degrés en été dans sa partie sud alors qu'une banquise apparaît en hiver dans les Golfes (Pinot 2016). Enfin, sa profondeur est très faible, de l'ordre de 57 mètres en moyenne (Antoinette 2011).

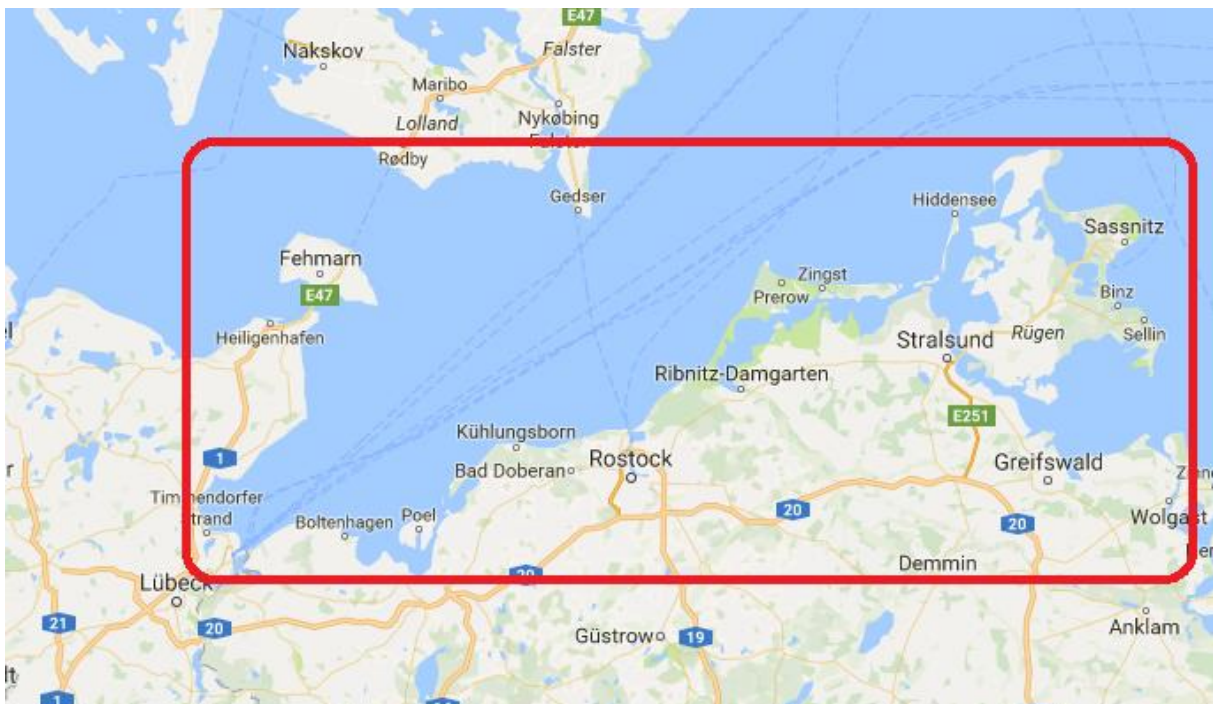
Par ailleurs, l'eau douce acheminée par les fleuves contient de nombreuses substances polluantes. Les sources de pollution sont multiples et peuvent provenir de l'agriculture, de la construction et des industries côtières (Wmo, 1973). La mer Baltique présente un important trafic fluvial, ce qui accroît les rejets d'hydrocarbures et le risque d'accidents (Antoinette, 2011). Enfin, cette mer a joué un rôle très important lors de la seconde guerre mondiale ; elle renferme encore aujourd'hui beaucoup d'armes chimiques (Antoinette, 2011). En raison de ses caractéristiques physico-chimiques et géographiques, le renouvellement de l'eau y est très

lent, contribuant à en faire une des mers les plus polluées au monde. Or, cette région présente un intérêt économique essentiel de par la pêche pour les pays voisins (HELCOM, 2017b).



**Fig.1 : Représentation géographique de la région de la mer Baltique.** La zone encadrée correspond à la région étudiée dans le cadre de ce mémoire (Fig.2).

Source : <https://tinyurl.com/y9ttwo5y>



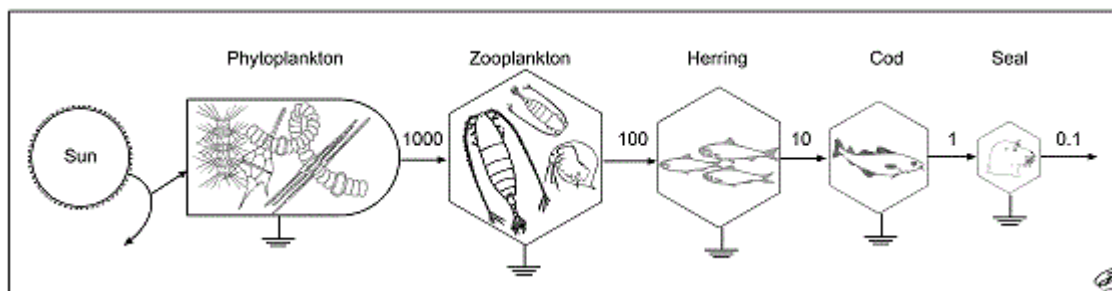
**Fig.2 : Zoom sur la région sud-ouest de la mer Baltique**

Source : <https://tinyurl.com/krh5ea2>

Au cours de ce mémoire, une attention particulière sera portée sur la partie sud-ouest de la mer Baltique, c'est-à-dire sur les eaux à proximité directe des côtes allemandes (*Fig.2*). Les principaux fleuves alimentant cette région sont l'Uecker, le Peene, le Recknitz, le Warnow, la Trave et le Schwentine (Ravarini, 2017). Il existe très peu de données dans la littérature concernant les caractéristiques physico-chimiques propres à cette région ainsi que sur sa diversité biologique. Or, ce territoire est très particulier car il représente une zone de brassage naturelle entre l'eau salée, provenant de la mer du Nord via les détroits de Skagerrak et de Kattegat, et l'eau saumâtre constituant la mer Baltique à proprement parler. Dès lors, une halocline prononcée est établie, avec une salinité et un contenu en oxygène dans les couches profondes variant annuellement et de manière saisonnière (Ojaveer and Schiedek, 2002). Ce changement de salinité a une conséquence sur la biodiversité locale, la distribution des espèces végétales et animales étant fortement influencée par la concentration ambiante en sel (Dahlberg *et al.*, 1999). Ainsi, les communautés de poissons peuvent être divisées en différents groupes en fonctions de leur localisation et de leur origine, avec des groupes d'espèces marines (ex : cabillaud, sprat, flet) , d'espèces d'eau douce (ex : perche, brochet), d'espèces migratoires (ex : saumon atlantique, truite de mer) ou encore de vestiges de la dernière glaciation (ex : lompe et chabot) (Ojaveer *et al.*, 2010). Chacun de ces groupes a des préférences, les espèces marines privilégiant les zones les plus salines, les espèces d'eau douce les moins salines et les vestiges glaciaires les couches d'eau froide plus profondes (HELCOM, 2017a).

## **2. Les espèces d'intérêt en mer Baltique**

Comme dans tous les écosystèmes marins, le premier maillon de la chaîne alimentaire en mer Baltique est le plancton végétal. Pour se développer, celui-ci a notamment besoin de lumière, de CO<sub>2</sub> et d'éléments minéraux (Mollo *et al.*, 2011). Ce phytoplancton est ensuite consommé par du zooplancton, lui-même servant de nourriture à diverses espèces de poissons. Enfin, au sein de cet écosystème, ce sont les phoques (et autres mammifères marins) qui se retrouvent au sommet de la chaîne alimentaire (*Fig.3*).



**Fig.3 : Exemple de chaîne alimentaire en mer Baltique**, d’après Kautsky and Svensson (2009)

La mer Baltique comporte un grand nombre d’espèces végétales et animales présentant des intérêts divers pour l’être humain. Ainsi, les espèces bioindicatrices et sentinelles permettent de quantifier et qualifier le degré de pollution de l’eau tandis que les espèces commerciales jouent un rôle majeur dans l’économie de la région (HELCOM, 2017b).

**Tableau 1 : Classification des organismes échantillonnés**

Embranchement	Classe	Nom vernaculaire	Nom latin
Mollusques	Bivalves	Moule commune	<i>Mytilus edulis</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Actinoptérygiens	Hareng	<i>Clupea harengus</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Actinoptérygiens	Flet	<i>Platichthys flesus</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Actinoptérygiens	Cabillaud	<i>Gadus morhua</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Mammifères	Marsouin commun	<i>Phocoena phocoena</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Mammifères	Phoque gris	<i>Halichoerus grypus</i> (Linnaeus, 1758)
Chordés	Mammifères	Phoque commun	<i>Phoca vitulina</i> (Linnaeus, 1758)

### 2.1. Espèces bioindicatrices

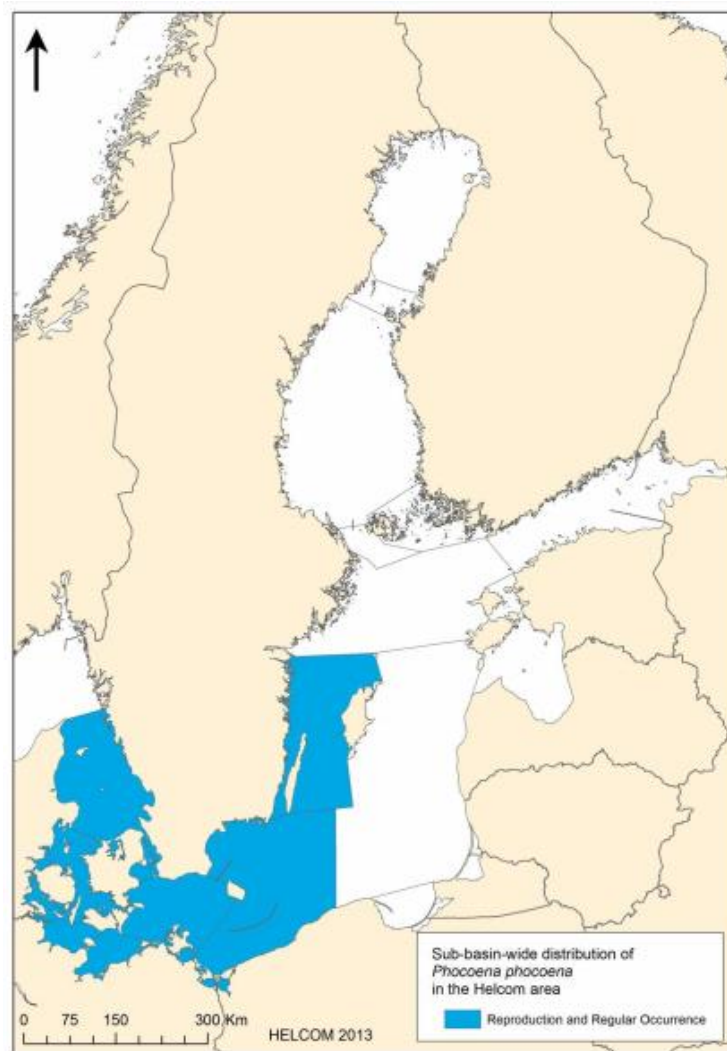
La moule commune (*Tableau 1*) est un macro-invertébré benthique qui se retrouve dans la région boréale tempérée où elle vit fixée sur des rochers de la zone intertidale. Elle est comestible et subit un élevage commercial intensif en mer Baltique (Fortier, 2013). Ce bivalve appartient au plus bas niveau de la chaîne trophique locale car il se nourrit

directement de producteurs primaires. Il filtre l'eau à travers ses branchies et retient les particules alimentaires contenues dans le phytoplancton et le zooplancton. (D'Août and Paré, 2015). Son rôle est primordial dans les estuaires, où il élimine une grande partie des bactéries et des toxines (Fortier, 2013). De ce fait, la moule commune constitue une espèce bioindicatrice, c'est-à-dire une espèce vivante qui, par sa présence ou son absence, son abondance ou sa rareté, permet d'apprécier le degré de pollution de l'eau (Ramade, 2000).

## 2.2. Espèces sentinelles

Une espèce sentinelle est un indicateur biologique particulièrement sensible à un ou plusieurs polluants susceptibles de provoquer des perturbations ou des changements dans un milieu donné (Côtier Par and Bélanger, 2009). Ce sont les marsouins communs et les phoques qui remplissent ce rôle en mer Baltique (*Tableau 1*). En effet, les mammifères marins ont une longue espérance de vie et évoluent généralement dans un environnement côtier. De plus, ils sont situés au sommet de la chaîne alimentaire et possèdent des réserves de graisse qui peuvent stocker les polluants d'origine anthropique (Bossart, 2011). Leur état de santé reflète donc l'état de santé de l'environnement (Violet, 2011).

Le marsouin commun fait partie de la famille des *Phocoenidae*. Il s'agit de la seule espèce de cétacés qui se reproduit en mer Baltique. Il forme deux populations distinctes génétiquement de celle de la mer du Nord : l'une en mer Baltique centrale et l'autre dans le Kattegat, Skagerrak et les côtes allemandes de la mer Baltique (Sylvestre, 2014) (*Fig.4*). De nos jours, la sous-population de la mer Baltique (599 individus dont la moitié seulement correspondrait à des animaux matures) est considérée comme en danger critique d'extinction tandis que celle de la Baltique de l'ouest est vulnérable (36 000 individus) (Hammond *et al.*, 2008). Le marsouin était largement distribué jusqu'au début du 20<sup>e</sup> siècle. Cependant, la population a diminué de 90% lors du siècle dernier, probablement à cause de la chasse et de la pêche (HELCOM, 2013a). De plus, de hautes concentrations en PCBs (polychlorobiphényles) et en DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) accumulées dans leurs tissus auraient diminué leur fertilité (HELCOM 2013c).



**Fig.4 : Distribution du marsouin commun en mer Baltique.** La zone bleue correspond à sa zone de présence régulière et à son aire de reproduction (HELCOM, 2013c).

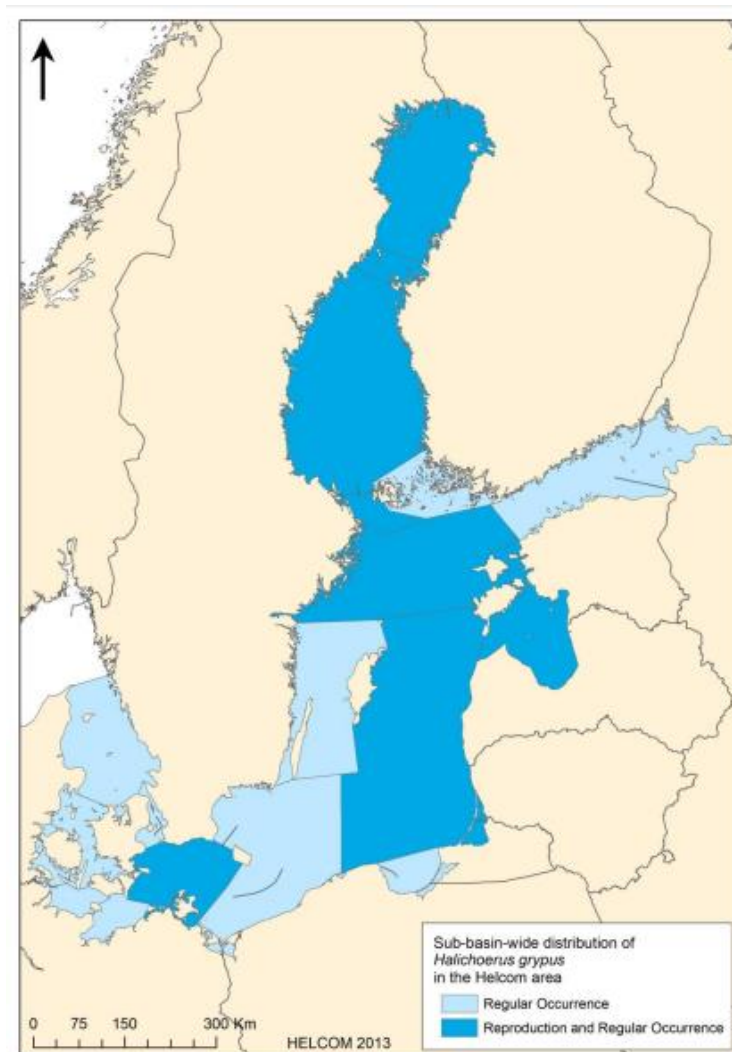
Le marsouin commun vit principalement dans les eaux des plateaux continentaux, dans des baies de faibles profondeurs, des estuaires et des chenaux (IUCN, 2000). Les adultes mesurent en moyenne 1,5 mètre et deviennent matures vers 3-4 ans. Par la suite, la femelle peut mettre un jeune au monde chaque année (HELCOM, 2013c).

Le marsouin se nourrit principalement de poissons (sprats, harengs, gobies) et de céphalopodes (Walker *et al.*, 1997).

Plusieurs espèces de phoques se situent également au sommet de la chaîne alimentaire de l'écosystème de la mer Baltique. Les phoques se nourrissent de céphalopodes, de crustacés, de mollusques et de harengs (Kautsky and Svensson, 2009).

Le phoque gris est présent dans divers groupes dispersés au sein de la mer Baltique (Fig.5). Au début du siècle dernier, une population de 90 000 individus y était recensée. Cependant, le

nombre d'individus a chuté à 3000 lors des années 1970, à cause de la chasse et de la pollution, avant de connaître une forte croissance. De nos jours, le nombre de phoques gris en mer Baltique atteint 22 000 individus (Ojaveer *et al.* 2010) et le statut de l'espèce est de préoccupation mineure (Bowen, 2016). Les individus étudiés dans ce travail font partie d'un groupe qui accomplit sa mue et sa reproduction dans les eaux situées près des côtes danoises et allemandes. Ils mesurent entre 1,65 et 2,1 mètres. Ils deviennent sexuellement matures entre 3 et 5 ans (HELCOM 2013d).

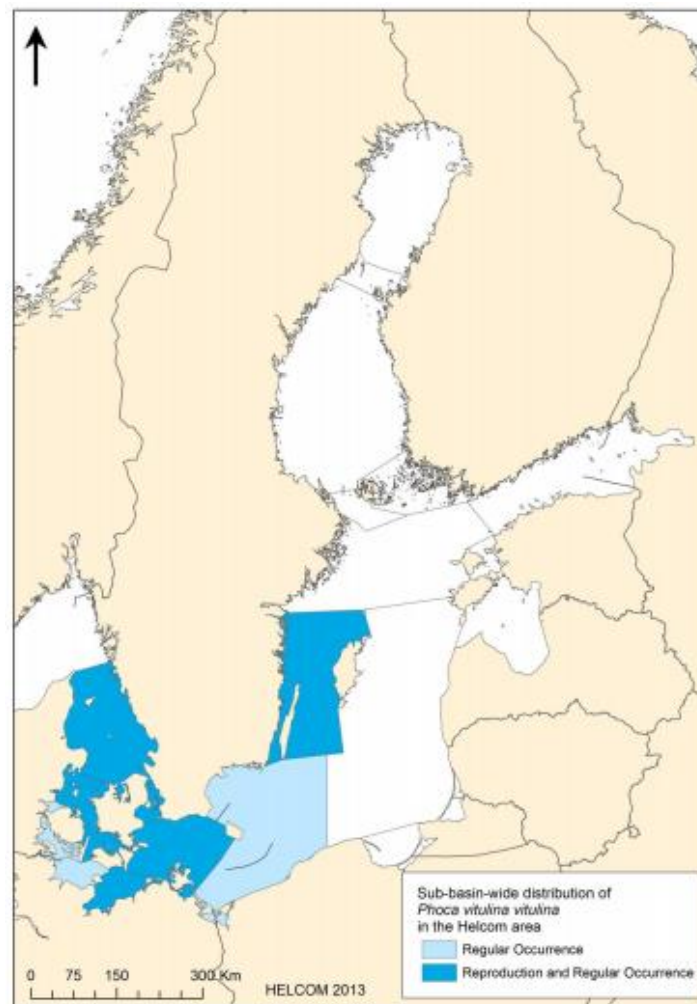


**Fig.5 : Distribution du phoque gris en mer Baltique.** La zone bleu clair correspond à sa zone de présence régulière et à la zone bleu foncé à son aire de reproduction (HELCOM, 2013d).

Le phoque commun est présent uniquement dans le sud de la Baltique. Il y forme deux sous-populations distinctes génétiquement : une au sein du canal de Kalmar, classée comme vulnérable, et l'autre dans le Kattegat/Skagerrak et le sud de la mer Baltique, de statut de préoccupation mineure (Lowry, 2016) (Fig.6). Ces deux populations ont subi une forte



diminution de leur densité durant la première moitié du 20<sup>e</sup> siècle, passant de 17 000 individus à 2500 en raison de la chasse (HELCOM, 2013e). De plus, trois grands pics de mortalité ont empêché la population de Kattegat/Skagerrak de récupérer de ce déclin (Ojaveer *et al.* 2010). Les deux premiers, en 1988 et 2002, ont été causés par un paramyxovirus et ont fait disparaître la moitié de la population dans les deux cas. La troisième épidémie, en 2007, a tué 3000 phoques et a été engendrée par un pathogène inconnu (HELCOM, 2013e). En 2007, la population de la mer Baltique comptait quelques 15 000 individus (HELCOM, 2013e).



**Fig.6 : Distribution du phoque commun en mer Baltique.** La zone bleu clair correspond à sa zone de présence régulière et à la zone bleu foncé à son aire de reproduction (HELCOM, 2013e).

Le phoque commun vit principalement dans les eaux côtières, au niveau des baies, des estuaires et des zones intertidales et n'est pas considéré comme une espèce migratoire. Il mesure de 1,5 à 1,9 mètre et devient sexuellement mature entre 3 et 6 ans. La femelle donne naissance à un seul petit entre les mois de mars et septembre. Il a une longue espérance de vie estimée à 35 ans (Lowry, 2016).

### 2.3. Espèces commerciales importantes

Le début de la pêche en mer Baltique remonte à l'Age de la pierre (2.5 millions d'années). Depuis 1500, la pêche est une activité sociale et économique prédominante dans la région. Cette mer constitue aujourd'hui encore une zone de pêche importante en Europe (HELCOM, 2017b). Les principales espèces commercialisées sont le cabillaud, le hareng et le sprat (*Fig.7*) mais d'autres espèces de poissons plats, tels que le flet et la plie, sont aussi très recherchées essentiellement dans le sud de cette mer (Mohm, 2014). Les quatre premières espèces citées représentent à elles seules 90% des captures actuelles (HELCOM, 2017b).

Les données relatives au tonnage de poissons pêchés en mer Baltique sont disponibles depuis 1920. Ainsi, il apparaît que les captures annuelles avoisinaient 850 000 à 990 000 tonnes durant la période 1974-1984, avec une prédilection pour le hareng et le flet jusqu'au début des années 1990. Ce tonnage a ensuite augmenté jusqu'à atteindre un pic de 1 1000 000 tonnes durant les années 1996-1998. Actuellement, les captures annuelles ont diminué pour atteindre une masse de 700 000 tonnes (HELCOM, 2017b).

	Sprat	Herring	Cod	Flounder	Other	Total
Sweden	97,584	53,166	12,25	169	2,767	165,94
Finland	19,02	79,955	673	99	10,04	109,78
Poland	55,89	20,544	15,08	9,428	3,686	104,63
Latvia	54,638	21,762	4,567	1,163	631	82,761
Denmark	42,323	6,989	21,43	2,839	4,573	78,149
Estonia	46,689	23,192	703	352	2,104	73,04
Germany	30,779	26,206	9,558	1,017	4,4	71,96
Russia	28,324	9,78	3,747	1,237	4,271	47,359
Lithuania	10,814	1,172	3,301	376	158	15,821
Total	386,06	242,77	71,31	16,68	32,63	749,44

**Fig.7 : Capture exprimée en tonnes des principales espèces de poissons par pays périphérique de la mer Baltique en 2006 (modifié HELCOM 2017b).**

De nombreuses espèces de poissons sont présentes en mer Baltique. Ceux-ci se nourrissent essentiellement de plancton, d'invertébrés benthiques ainsi que d'autres poissons et sont à leur tour consommés par des top-prédateurs (HELCOM, 2017b). Les espèces de poissons

vivant en mer Baltique présentent un mélange de caractéristiques des espèces marines et d'eau douce. Une centaine d'espèces de poissons est présente dans cette mer, dont environ 70 espèces marines pour 30 espèces d'eau douce (HELCOM, 2017a). La combinaison de la salinité, de l'oxygène dissous et de la matière organique dans le sédiment permet d'expliquer les patterns de distribution de la communauté (Laine, 2003). Ainsi, le hareng, le flet et le cabillaud (*Tableau 1*) préfèrent les zones à salinité plus élevée et sont donc plus abondants dans le sud de la Baltique. Dans cette étude, ces espèces seront plus particulièrement prises en compte car elles font partie des organismes les plus pêchés actuellement en mer Baltique.

Le hareng est un actinoptérygien faisant partie de la famille des *Clupeidae*. Il atteint sa maturité sexuelle entre 2 et 5 ans. En mer Baltique, il fraie habituellement sur lits d'algues dans des zones côtières de faible profondeur. Chaque population fraie une seule fois par année, mais chacune suivant une période et un endroit différents. Les œufs éclosent après environ 3 semaines, selon la température. Par la suite, les larves pélagiques dérivent avec le courant. Les adultes vivent au large dans la colonne d'eau et sont pélagiques ; ils passent la journée dans les eaux profondes mais remontent en surface durant la nuit. Ce sont des zooplanctivores (Binohlan, 2017).

Le flet est un actinoptérygien appartenant à la famille des *Pleuronectidae*. Il s'agit d'un poisson migrateur benthique, passant la majeure partie de l'année dans les estuaires. En été, les adultes vivent et se nourrissent sur les fonds sableux de faible profondeur, aussi bien en eau salée qu'en eau douce. Durant l'hiver, ils se retirent vers les eaux profondes plus chaudes où ils se reproduiront durant le printemps. Ensuite, les larves et les juvéniles utilisent les marées pour remonter les cours d'eau des côtes (Luna, 2017a). Les juvéniles se nourrissent essentiellement de plancton et de larves d'insectes tandis que les adultes sont des prédateurs carnivores de la macrofaune benthique (Don *et al.*, 2016).

Le cabillaud est également un actinoptérygien et fait partie de la famille des *Gadidae*. Il a un mode de vie démersal. Les jeunes préfèrent habituellement les roches et les lits d'algues des eaux sublittorales peu profondes tandis que les adultes se concentrent dans des eaux plus profondes et plus froides. La ponte a lieu durant l'hiver et le début du printemps, au large des côtes et à proximité du fond marin. Enfin, le cabillaud est un poisson carnivore se nourrissant d'autres poissons, de mollusques, de vers et d'échinodermes (Luna, 2017b).

Cependant, en raison de ses caractéristiques physico-chimiques et géographiques, la mer Baltique constitue un des environnements les plus pollués au monde. Ces polluants peuvent

entrer dans la chaîne trophique et s'accumuler au sein des organismes. Ainsi, les concentrations en éléments traces, tels que le mercure, le fer et le zinc, mesurées dans les muscles et le foie des poissons et des mammifères marins provenant de cette mer sont très élevées (Erick Nfon *et al.*, 2009). La dose hebdomadaire tolérable (DHT) de méthylmercure est établie à  $1,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de poids corporel par l'EFSA (European Food Safety Authority) (EFSA, 2005; WWF, 2005) et à  $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de poids corporel pour le mercure total (JECFA (FAO/OMS), 2010). Il est dès lors nécessaire de maintenir à jour les données relatives aux concentrations moyennes en éléments traces des différentes espèces de poissons pêchées et destinées à l'alimentation humaine. Les analyses toxicologiques de ce mémoire s'effectueront plus particulièrement sur les poissons vivant à proximité des côtes allemandes de la mer Baltique. Ces côtes constituent des frayères importantes pour toutes les espèces mentionnées ci-dessus ainsi que pour de nombreuses autres sous-populations (Pedersen *et al.*, 2008). Dès lors, les différentes pratiques de pêche se concentrent principalement dans cette zone.

### **3. La pollution en mer Baltique**

La mer Baltique constitue un environnement historiquement très pollué. En effet, dès la fin de la seconde guerre mondiale, de grandes quantités de munitions et d'armes chimiques y ont été déversées afin de réduire au maximum les coûts liés à leur destruction. De même, entre 1989 et 1992, les opérations secrètes russes ont déversé des déchets radioactifs au large de l'île de Gotland (Bayou, 2014).

En plus de sa pollution historique, la mer Baltique subit les activités des 85 millions d'individus vivant au sein de son bassin versant. Elle reçoit les déchets industriels et agricoles, les plastiques et les eaux usées des pays limitrophes. De plus, en raison du trafic maritime croissant, elle est sujette aux rejets d'hydrocarbures et aux accidents maritimes (Bayou, 2014).

Dès lors, de nombreuses études ont été réalisées sur les teneurs en polluants organiques persistants (POPs), mettant en évidence des niveaux de PCBs, DDT et de dioxines supérieurs à celles de la mer du Nord et de l'océan Atlantique (Organisation for Economic Co-operation and Development, 2008). Cependant, bien qu'ils puissent être tout aussi toxiques et capables de se bioaccumuler au sein des organismes vivants, moins d'analyses ont été effectuées sur les concentrations en éléments traces dans le sud-ouest de cette mer.

A travers ce mémoire, une attention plus particulière sera portée sur le mercure et le sélénium ainsi que sur la relation qui existe entre eux.

### 3.1. Les éléments traces

Les éléments traces tels que le mercure, le cuivre, le zinc, le fer ou encore le sélénium, sont des éléments présents dans l'environnement via des processus naturels tels que le volcanisme et l'altération des roches primaires (Cottard and Voisin, 2011). Cependant, la production de ces substances par des activités humaines (extraction minière, combustibles fossiles, engrais...) peut exacerber leur introduction dans l'environnement, et principalement dans le milieu marin (Ramazani, 2009). Ces éléments traces peuvent se bioaccumuler dans la chaîne alimentaire. Certains de ces éléments sont dits « essentiels », car ils interviennent dans les processus biologiques de l'organisme. Ainsi, par exemple, le sélénium intervient notamment lors de la synthèse/réparation de l'ADN et dans la synthèse de prostaglandines anti-inflammatoires (Darrigol and Blankoff, 2017) tandis que le fer est un composant de l'hémoglobine. D'autre part, certains éléments traces non essentiels n'ont pas de rôle biologique utile au sein de l'organisme. Parmi ceux-ci, le mercure, le plomb et le cadmium peuvent être rejetés dans l'environnement et être responsables de troubles physiologiques et morphologiques au sein des organismes contaminés (Newman, 2014).

#### 3.1.1. Cycle biogéochimique du mercure et du sélénium

Le mercure (Hg) est un élément naturel présent dans l'environnement à travers le monde (Driscoll *et al.*, 2013). Il entre dans l'atmosphère via des émissions naturelles et anthropiques. La quantité moyenne annuelle de mercure émis vers l'atmosphère est de l'ordre de 5500 à 8900 tonnes. Les sources naturelles de mercure, telles que le volcanisme et les activités géothermales représentent environ 10% de la quantité totale de mercure émise chaque année. Les sources anthropiques constituent quant à elles 30% de la quantité totale de mercure émise vers l'atmosphère par an, soit environ 2000 tonnes (UNEP, 2013). Ces dernières ont considérablement augmenté depuis la révolution industrielle du 19<sup>e</sup> siècle via les activités liées à la mine, à l'extraction d'or et à la combustion de charbon (Driscoll *et al.*, 2013). Les 60% restant proviennent de la remobilisation du mercure, c'est-à-dire du processus naturel qui convertit le mercure organique/inorganique en mercure élémentaire volatil. Ce processus est fortement corrélé à la température et est donc fortement influencé par le changement climatique (Haynes *et al.*, 2017).

Le mercure est le seul métal qui soit liquide à température et pression ambiantes. Sa toxicité vient de sa grande volatilité, de sa bonne solubilité dans l'eau ainsi que dans les graisses et de sa capacité de liaison avec d'autres molécules (Sénat, 2017). Les différentes formes que peut prendre le mercure, en fonction de la température et du milieu, se divisent en deux familles : le mercure métallique/inorganique et le mercure organique. On retrouve dans la première catégorie le mercure élémentaire sous sa forme liquide et sa forme gazeuse (notées  $Hg^0$ ) ainsi que le mercure sous forme ionique ( $Hg^{2+}$ ). La forme organique décrit la liaison du mercure avec une molécule contenant du carbone. Ce métal change facilement de forme ; le passage de  $Hg^0$  à  $Hg^{2+}$  se fait via un processus d'oxydation tandis que la transformation de  $Hg^{2+}$  en Hg organique a lieu via la méthylation (Sénat, 2017).

L'atmosphère constitue la principale voie de transport à longue distance du mercure élémentaire et participe ainsi à sa déposition dans les autres compartiments terrestres. Celui-ci est en effet lentement oxydé en  $Hg^{2+}$  dans l'atmosphère puis déposé et accumulé dans divers réservoirs : le sol (60% du Hg déposé), l'eau et les sédiments marins (40% du Hg déposé) (Morel *et al.*, 1998). Dans les eaux océaniques, 70% du  $Hg^{2+}$  est réduit en  $Hg^0$  via des bactéries réductrices et la photoréduction et retourne dans l'atmosphère (UNEP, 2013). Le processus de photoréduction est uniquement présent pour les eaux de surface tandis que, pour les eaux profondes, les bactéries sont les principaux agents réducteurs de Hg. Ainsi, seule une petite partie du  $Hg^{2+}$  est piégée dans les sédiments et transformée en méthylmercure via l'activité catalytique de microorganismes. Une réaction de déméthylation peut avoir lieu en présence de certaines bactéries: le mercure est alors remobilisé et retourne dans l'atmosphère sous sa forme élémentaire (Morel *et al.*, 1998).

Le sélénium (Se) est un élément chimique existant sous une forme élémentaire insoluble  $Se(0)$  ainsi que sous 3 formes oxydées (séléniure, sélénite et séléniate) présentes dans les eaux de surface. Il est naturellement présent dans les roches et les eaux souterraines mais peut également être introduit dans l'environnement via des activités anthropiques telles que la combustion du charbon et la manufacture de verre, peinture et textiles (Wright and Welbourn, 2002).

### 3.1.2. Voies d'entrée du mercure et du sélénium dans l'organisme

Au sein des organismes marins, la forme la plus commune du mercure est sa forme monométhylée (MeHg). Une des propriétés majeures du MeHg est sa capacité de bioaccumulation

à chaque niveau de la chaîne trophique, ce qui explique ses concentrations élevées chez les mammifères marins et l'Homme. A haute dose, il peut provoquer de sérieux troubles toxicologiques chez les individus (Booth and Zeller, 2005). Son transfert le long de la chaîne alimentaire résulte de sa faible excrétion, ce qui lui permet d'être retenu dans les tissus des animaux (Morel *et al.*, 1998).

Il existe deux voies d'entrée du mercure chez les poissons : la voie trophique et la voie respiratoire (branchies). La voie trophique constitue la principale voie d'entrée du mercure dans l'organisme chez les poissons prédateurs (Bełdowska and Falkowska, 2016). Pour les groupes trophiques élevés, le régime alimentaire est responsable de 90% de l'accumulation du mercure dans l'organisme car le MeHg est directement absorbé par l'intestin (Booth and Zeller, 2005). De nombreuses populations mondiales, telles que la population côtière de la mer Baltique, présentent un régime alimentaire fortement lié aux produits de la pêche. La contamination de ceux-ci par le MeHg constitue donc une menace pour la santé humaine à large échelle (Bełdowska and Falkowska, 2016). En effet, étant donné la propriété du mercure à diffuser à travers le placenta, la consommation de poissons contaminés par une femme enceinte peut avoir des effets sur le développement du fœtus en s'accumulant dans le cerveau. A plus long terme, les enfants concernés peuvent présenter une atteinte au niveau des lobes frontaux, avec apparition de troubles moteurs et verbaux (Bełdowska and Falkowska, 2016). D'autre part, chez les mammifères marins, une exposition au mercure à long terme peut également avoir un effet délétère sur le système immunitaire, avec une diminution du nombre de leucocytes *in vitro* (Desforges *et al.*, 2016).

La principale voie d'entrée du sélénium dans les organismes se fait via l'alimentation (Hill, 1997). Le sélénium possède une zone de concentration optimale très étroite : c'est un élément essentiel pour l'organisme à faibles doses mais il devient rapidement toxique à de plus fortes concentrations (Ramade, 2000). Ainsi, l'Union européenne a fixé l'apport maximal pour le sélénium à 300 µg/jour chez les adultes (CODA-CERVA, 2017). Cet élément-trace remplit un rôle antioxydant en participant à la formation de la glutathion peroxydase et intervient également dans la synthèse de l'hémoglobine et de la myosine. Une déficience en sélénium chez les mammifères peut résulter en des atteintes au niveau du foie et du pancréas (Wright and Welbourn, 2002). A forte concentration, il est mutagène et responsable de troubles nerveux. Il est éliminé principalement via l'urine (Ramade, 2000).

### 3.1.3. Processus de détoxification du mercure

Outre le mercure, les poissons de la mer Baltique contiennent d'autres éléments traces tels que le sélénium. Celui-ci a un rôle antioxydant et favorise la détoxification des polluants ; il apporte donc aux organismes une certaine protection vis-à-vis du MeHg. Le sélénium se lie au mercure pour former des complexes, tels que les sélénoprotéines et le sélénide de mercure (HgSe), qui diminuent sa toxicité. L'espèce, le type de tissu ainsi que la forme chimique du sélénium et du mercure ont un effet sur le processus de détoxification (Polak-Juszczak 2015).

Les mammifères marins sont capables de déméthyliser le mercure et de stocker la majeure partie de celui-ci sous forme inorganique dans leur foie (Nigro and Leonzio, 1996). Le sélénium participe à ce processus de déméthylation. De plus, les complexes qu'il forme avec le mercure inorganique tendent à immobiliser ce dernier et donc à diminuer sa toxicité (Kehrig *et al.*, 2016). Un ratio entre Hg:Se de 1 : 1 est observé dans le foie des mammifères marins adultes (Fant *et al.*, 2001).

L'écologie d'une espèce, sa position dans la chaîne trophique et ses sources de nourriture peuvent influencer à la fois la concentration et la vitesse de contamination par des polluants. Très peu d'études ont tenté d'expliquer les voies d'entrée et les concentrations en éléments traces à chaque niveau de la chaîne trophique. Dans ce but, l'analyse des rapports isotopiques du carbone et de l'azote au sein des tissus serait appropriée afin de déterminer les relations entre les différents organismes de cet écosystème.

### 3.2. Les isotopes stables du carbone et de l'azote

Chaque élément chimique se décline sous différentes formes appelées « isotopes ». Ces derniers possèdent le même nombre de protons mais diffèrent par leur masse ainsi que par leur nombre de neutrons. Ainsi, l'isotope possédant un plus grand nombre de neutron est qualifié de « lourd » par rapport à celui en contenant moins et qualifié de « léger » (Bruce and Fry, 1987). Les isotopes d'un même élément présentent généralement des propriétés physico-chimiques semblables. Cependant, en raison de leur différence de masse, de légères différences nommées « effets isotopiques » peuvent survenir au niveau de la thermodynamique et de la cinétique (Baudin and Pontuer, 2005). Il existe deux types d'isotopes : les isotopes stables et les isotopes radioactifs. Contrairement aux isotopes radioactifs, les isotopes stables possèdent un noyau léger énergétiquement stable et n'engendrent donc aucune radioactivité (Godon, 1998).



Depuis une dizaine d'années, l'analyse des isotopes stables est devenue un outil presque indispensable en écologie et plus particulièrement en ce qui concerne la détermination des niches trophiques des différentes communautés au sein d'un écosystème donné (Layman and Allgeier, 2012). De plus, en écotoxicologie, les isotopes constituent des outils indispensables pour étudier l'exposition alimentaire et la bioaccumulation de contaminants chez les animaux sauvages tout en tenant compte de leur habitat (Jardine *et al.*, 2006). Actuellement, l'étude des rapports isotopiques d'éléments légers, tels que ceux du carbone ou de l'azote, permettent d'évaluer quantitativement et qualitativement les relations trophiques qui lient les organismes au sein d'un même écosystème (Bearhop and Adams, 2004). Les ratios isotopiques au sein d'un organisme sont exprimés via la notation delta selon la formule suivante :

$$\delta X = \left( \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \times 1000$$

où X est l'isotope le plus lourd,  $R_{\text{échantillon}}$  le ratio entre l'isotope lourd et l'isotope léger au sein de l'échantillon et  $R_{\text{standard}}$  le ratio entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un standard reconnu internationalement (John, 2006). Cette valeur isotopique, notée  $\delta$ , qui résulte de ces rapports s'exprime en « pour mille (‰) » (Coplen, 2011).

Dans le contexte d'analyses isotopiques appliquées à l'écologie marine, les valeurs du  $\delta^{15}\text{N}$  et du  $\delta^{13}\text{C}$  sont particulièrement importantes (Layman *et al.*, 2012). Les variations de la valeur du  $\delta^{15}\text{N}$  déterminent des niveaux trophiques différents au sein de la chaîne alimentaire tandis que des valeurs variables de  $\delta^{13}\text{C}$  permettent de déterminer l'origine du carbone alimentaire, c'est-à-dire les différentes sources primaires de nourritures (ex : plantes C3 vs. C4, matière organique d'origine terrestre vs. aquatique, habitat planctonique vs. benthique) (Layman *et al.*, 2012). Ces principes constituent l'un des fondements des études isotopiques : « *You are what you eat ... plus a few per mil...* » (DeNiro and Epstein, 1978).

Ainsi, les prédateurs marins situés au sommet de la chaîne alimentaire montrent un enrichissement moyen en isotope lourd de l'azote par rapport à leurs proies. Les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  dans le tissu des organismes augmentent à chaque niveau trophique. Des différences en  $\delta^{15}\text{N}$  de 3 à 5‰ sont généralement observées d'un niveau trophique au suivant (Nfon *et al.*, 2008).

---

## Matériel et méthodes

---

Dans la suite de ce mémoire, *Mytilus edulis* sera identifié sous le terme « moule » ou « Me ». *Gadus morhua* sera représenté par les termes « cabillaud » ou « Gm », *Platichthys flesus* par « flet » ou « Pf » et *Clupea harengus* par « hareng » ou « Ch ». Pour les mammifères, *Phocoena phocoena* sera repris sous le terme de « marsouin », *Phoca vitulina* et *Halichoerus grypus* sous les termes respectifs de « phoque commun » et « phoque gris ».

### 1. Echantillonnage

Les invertébrés et les poissons utilisés dans cette étude ont été pêchés dans quatre zones distinctes et proches des côtes allemandes de la mer Baltique : Lübeck Bay (LB), Mecklenburg Bay (MB), Darß-Sill (DA) et Arkona Bay (AK) (Fig.8). Les campagnes d'échantillonnage ont eu lieu en juin 2015 (J15), septembre 2015 (S15) et mars 2016 (M16).

Les mammifères marins ont été récupérés post-mortem, après s'être échoués entre 2010 et 2015 sur les plages des 4 aires d'échantillonnage. Seuls les individus dont l'état de fraîcheur était jugé bon à l'autopsie (catégories I et II de l'échelle de décomposition, d'après Kuiken and García-Hartmann (1991)) ont été utilisés dans le cadre de ce mémoire, en raison de l'impact de la décomposition sur les concentrations en contaminants ainsi que sur l'analyse des isotopes stables (Yurkowski *et al.*, 2017).



La dissection des moules et des poissons a été réalisée par Marianna Pinzone (Chercheur FRIA, ULg).

Concernant les mammifères marins, 9 marsouins communs ainsi que 4 phoques ont été intégrés au présent mémoire. Pour ces individus, la collecte des données morphologiques ainsi que le prélèvement des échantillons à analyser ont été réalisés par Marianna Pinzone et par le Docteur vétérinaire Vivica von Vietinghoff du Musée Océanographique Allemand de Stralsund.

Les poissons et les mammifères marins ont été disséqués afin de récupérer le foie et les muscles. Ces organes ont ensuite été triés selon la date et le lieu d'échantillonnage. Ils ont été placés dans des sachets individuels et conservés au congélateur à une température de  $-28^{\circ}\text{C}$ .

### **3. Préparation des échantillons**

Les échantillons ont ensuite été décongelés au fur et à mesure. Ils ont été découpés à l'aide d'une pince et d'un couteau en céramique ainsi que de gants en nitrile pour éviter toute contamination en vue de l'analyse de la concentration des différents éléments traces. Une masse de 6 grammes (poids frais) de chaque organe a été introduite dans des pots en plastique individuels.

Les échantillons ont été congelés à  $-80^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures et ont ensuite été placés dans le lyophilisateur pendant 48 heures. Le lyophilisateur (Martin Christ freeze dryer, Alpha 2-4 LDplus, Hosterode am Harz, Allemagne) est un appareil permettant de déshydrater à froid ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) et dans le vide (0.040 mbar) des échantillons, c'est-à-dire qu'il effectue un séchage par cristallisation. Chaque échantillon a ensuite été pesé à nouveau afin de déterminer sa masse sèche et un coefficient correspondant au rapport masse humide/masse sèche a ainsi pu être établi. Dans la suite de ce mémoire, les résultats seront exprimés selon la fraction massique relative au poids sec des échantillons. Le rapport masse humide/masse sèche sera assimilé à un rapport poids frais/poids sec (PF/PS).

### **4. Méthodes d'analyse**

#### **4.1. Mercure**

La concentration en mercure total de chaque échantillon a été déterminée grâce au DMA-80 (Direct Mercury Analyser DMA-80, Milestone Inc., Shelton, USA) (*Fig.9*).

Le DMA-80 permet de déterminer rapidement et directement la concentration T-Hg dans des échantillons sous forme liquide ou solide via la spectroscopie d'absorption atomique (Srl, 2013). Il brûle et incinère la matière organique à 400°C. Le mercure est donc volatilisé. La fumée part dans un tube en quartz, jouant le rôle de catalyseur, où le mercure est réduit à l'état élémentaire. Le mercure se fixe ensuite au niveau d'une éponge en or située sous la résistance du DMA-80 alors que les autres composés sont éliminés via la hotte. La résistance est ensuite chauffée et libère ainsi le mercure. La suite du dispositif est chauffée à 120°C et comporte une lampe à mercure, c'est-à-dire que sa longueur d'onde correspond à celle du mercure, et une cellule photoélectrique. C'est l'absorbance de la lumière qui est utilisée pour mesurer le mercure : moins il y a de lumière, plus l'absorbance est importante et plus il y a de mercure dans l'échantillon de départ (loi de Beer-Lambert :  $A = \log(I_0/I)$  où  $A$  = absorbance,  $I_0$  = intensité lumineuse initiale,  $I$  = intensité lumineuse reçue à la fin du dispositif).

Afin d'éliminer toute impureté au mercure, les bateaux, c'est-à-dire les réceptacles des échantillons, sont préalablement chauffés à 400°C pendant 10 minutes. Chaque échantillon est ensuite placé sur un bateau et pesé à l'aide d'une balance analytique (AB135-S/FACT – Mettler Toledo). L'échantillon certifié utilisé est le BCR 414 (plancton).



**Fig.9 : Le DMA-80 (Direct Mercury Analyzer) permet de déterminer la concentration au mercure de chaque échantillon (Laboratoire d'Océanologie, Université de Liège)**

#### 4.2. Sélénium

- Minéralisation

La première étape a consisté à minéraliser les différents échantillons, c'est-à-dire à transformer la matière organique en substances minérales dissoutes.

Pour les muscles, 0.2 g de chaque échantillon additionnés à 5 ml d'eau distillée (milliQ 0.2 mΩ), 1 ml d'eau oxygénée et 2 ml d'acide nitrique 65% ont été introduits dans une bombe.

Ces bombes ont ensuite été placées durant 30 minutes dans un micro-ondes (Ethos D, Milestone Inc., Shelton, USA). A la fin de l'étape de chauffage, elles ont été mises à refroidir en chambre froide pendant 30 minutes. Le contenu de chacune d'entre elles a ensuite été versé dans des flacons Falcon de 50 ml et dilué avec de l'eau distillée de manière à atteindre un volume final de 50 ml.

Les échantillons certifiés utilisés sont DORM-4 (protéine de poisson) et NIST 1566b (tissu d'huître).

Pour le foie, 0.1 g d'échantillon a été ajouté à 3 ml d'eau distillée, 1 ml d'eau oxygénée et 4 ml d'acide nitrique 65%. Les étapes suivantes étaient les mêmes que pour le muscle. Les échantillons certifiés utilisés sont NIST 1577c (foie de bovin), DOLT-3 (foie de roussette), DOLT-5 (foie de roussette).

Dix échantillons blancs, c'est-à-dire ne contenant pas de matière organique, ont été réalisés afin de calibrer l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Chacun d'entre eux contenait au départ 5 ml d'eau distillée, 1 ml d'eau oxygénée et 2 ml d'acide nitrique 65%. Après passage dans le micro-ondes et la chambre froide, ils ont également été dilués pour obtenir un volume unitaire final de 50 ml.

- Spectrométrie de masse

La concentration en sélénium a ensuite été déterminée pour chaque échantillon à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) (*Fig.10*). Un volume de 1 ml a été prélevé dans chaque échantillon et a été ajouté à 9 ml d'un échantillon standard unique, composé de rhodium, rhénium et gallium. Cet échantillon unique permet de corriger les éventuelles erreurs lors du fonctionnement de l'ICP-MS (ELAN DRC II, Perkin Elmer SCIEX™, Waltham, USA); il contient en effet des éléments chimiques qui ne sont pas présents dans les échantillons biologiques. L'analyse des échantillons ainsi élaborés a été réalisée par Renzo Biondo, chef technicien au sein du laboratoire d'océanologie.



**Fig.10 : Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) (Laboratoire d'Océanologie, Université de Liège)**

## **5. Analyse des isotopes stables**

Les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et en  $\delta^{13}\text{C}$  ont été déterminées via un couplage entre un analyseur élémentaire et un spectromètre de masse (IsoPrime100, Isoprime, Stockport - SK8 6PT, Cheadle, UK) couplé en flux continu à un analyseur complémentaire (vario MICRO cube, Elementar, Langenselbold, 63505, Hesse, Germany). Pour les moules, les données d'isotopes stables ont été établies sur d'autres individus échantillonnés dans la même région par Pinzone *et al.* (in prep.). En effet, la totalité des organismes de départ avait dû être utilisée pour déterminer les concentrations en T-Hg et Se au sein des tissus. Dès lors, les données relatives à ces nouveaux individus sont uniquement utilisées afin d'illustrer la base de la chaîne alimentaire dans les graphiques.

## **6. Analyses statistiques**

La normalité des données a été vérifiée par le test de Mardia et l'homoscédasticité des variances par le boxM test. Dans un souci de cohérence entre données paramétriques et non paramétriques, il a été décidé de réaliser les analyses statistiques via des tests paramétriques mais en établissant le seuil significatif à  $p=0.01$ . Les comparaisons de concentrations entre saison et localisation ont été réalisées via le test de ANOVA. Les corrélations entre la concentration en mercure/sélénium des organismes et leur taille ainsi que les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et en  $\delta^{13}\text{C}$  ont été testées via la corrélation  $r$  de Pearson. Les corrélations entre les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et en  $\delta^{13}\text{C}$  et les concentrations en mercure ont été établies à partir d'une relation logarithmique.

Pour les harengs et les moules, le nombre d'échantillons était très faible et les tests de normalité et d'homoscédasticité n'ont pu être réalisés.



## Résultats

Les valeurs obtenues pour le matériel certifié sont en accord avec les valeurs de référence correspondantes (*Tableau 2*).

**Tableau 2 : Valeurs certifiées et mesurées en mercure total (T-Hg) ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS) et en sélénium (Se) ( $\text{mg.kg}^{-1}$  PS) dans les matériaux de référence**

Echantillon certificatif	n	Valeur de référence	Valeur obtenue
BCR 414	11	[T-Hg] = $276 \pm 18 \mu\text{g.kg}^{-1}$	[T-Hg] = $231 \pm 30.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$
DORM-4	2	[Se] = $3.4 \pm 0.40 \text{mg.kg}^{-1}$	[Se] = $3.2 \text{mg.kg}^{-1}$ $3.5 \text{mg.kg}^{-1}$
NIST 1566b	2	[Se] = $2.1 \pm 0.15 \text{mg.kg}^{-1}$	[Se] = $1.9 \text{mg.kg}^{-1}$ $1.9 \text{mg.kg}^{-1}$
NIST 1577c	2	[Se] = $2.0 \pm 0.04 \text{mg.kg}^{-1}$	[Se] = $2.2 \text{mg.kg}^{-1}$ $1.9 \text{mg.kg}^{-1}$
DOLT-3	2	[Se] = $7.1 \pm 0.48 \text{mg.kg}^{-1}$	[Se] = $6.5 \text{mg.kg}^{-1}$ $6.6 \text{mg.kg}^{-1}$
DOLT-5	2	[Se] = $8.3 \pm 1.8 \text{mg.kg}^{-1}$	[Se] = $7.3 \text{mg.kg}^{-1}$ $7.2 \text{mg.kg}^{-1}$

Les concentrations en poids sec (PS) sont présentées dans le *Tableau 3*. Les concentrations en T-Hg variaient de  $39.5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PS (moule) à  $181942 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PS (phoque gris) dans le muscle et le foie des organismes. Les concentrations en Se variaient de  $0.9 \text{mg.kg}^{-1}$  PS (marsouin, phoques commun et gris) à  $71.6 \text{mg.kg}^{-1}$  PS (phoque commun).

### **1. Variation saisonnière de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons**

Les concentrations en T-Hg dans le foie et le muscle des cabillauds (ANOVA,  $F=0.312$ ,  $p=0.735$  ; ANOVA,  $F=0.806$ ,  $p=0.457$ , respectivement) et des flets (ANOVA,  $F=4.156$ ,  $p=0.025$  ; ANOVA,  $F=2.284$ ,  $p=0.119$ , respectivement) ne différaient pas significativement entre les périodes d'échantillonnage (J15, S15 et M16). Ces données ont donc été regroupées pour la suite des analyses statistiques.

De même, les concentrations en sélénium (Se) dans le foie et le muscle des cabillauds (ANOVA,  $F=0.397$ ,  $p=0.677$  ; ANOVA,  $F=0.204$ ,  $p=0.817$ , respectivement) et des flets (ANOVA,  $F=5.261$ ,  $p=0.059$  ; ANOVA,  $F=0.18$ ,  $p=0.836$ , respectivement) ne différaient pas significativement entre les périodes d'échantillonnage (J15, S15 et M16). Ces données ont donc été regroupées pour la suite des analyses statistiques.

**Tableau 3: Concentrations en mercure total ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS) et en sélénium ( $\text{mg.kg}^{-1}$  PS) dans le muscle et le foie, taille (cm) et valeurs isotopiques (‰) chez les organismes échantillonnés en mer Baltique. Les résultats sont exprimés sous forme de moyenne (médiane)  $\pm$  écart-type (minimum-maximum).**

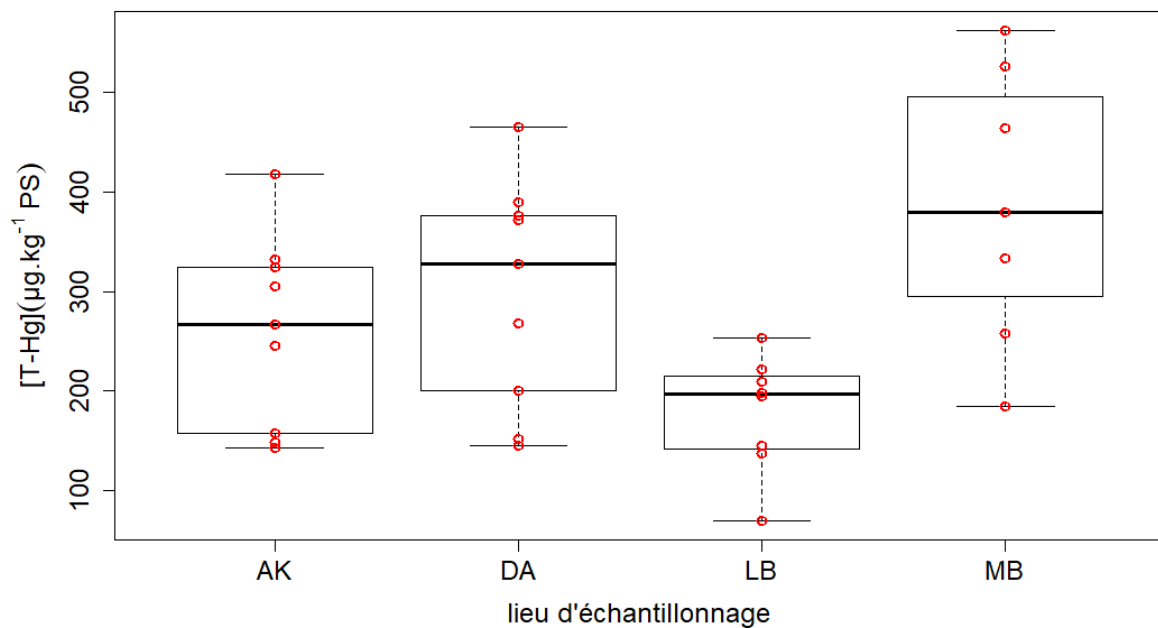
Espèce	n	[T-Hg] muscle ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS)	T-Hg] foie ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS)	[Se] muscle ( $\text{mg.kg}^{-1}$ PS)	[Se] foie ( $\text{mg.kg}^{-1}$ PS)	Longueur standard (cm)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰) Pinzone et al ( <i>in prep.</i> )	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) Pinzone et al ( <i>in prep.</i> )
Moules (muscles), <i>Mytilus edulis</i>	8 ( <sup>a</sup> )	39.5 (40.5) $\pm$ 12.2 (22.3 – 62.0)	-	1.6 (1.9) $\pm$ 1.0 (0.4 – 2.4)	-	5.5 (5.9) $\pm$ 1.3 (3.4 – 7.2)	9.9 (9.7) $\pm$ 0.9 (9.0 – 11.7)	-21.5 (-21.5) $\pm$ 0.5 (-22.2 – -20.8)
Moules (tissus mous), <i>Mytilus edulis</i>	6	132 (123) $\pm$ 55.2 (70.6 – 227)		2.4 (2.4) $\pm$ 0.281 (1.9 – 2.7)		6.6 (6.6) $\pm$ 0.5 (6.0 – 7.2)	-	-
Harengs, <i>Clupea harengus</i>	7	115 (95.3) $\pm$ 61.7 (44.2 – 232)	179 (158) $\pm$ 81.4 (86.7 – 331)	1.2 (1.2) $\pm$ 0.2 (1.0 – 1.5)	7.3 (7.2) $\pm$ 1.9 (4.7 – 11)	18.2 (18.9) $\pm$ 2.5 (15 – 21.3)	11.8 (12) $\pm$ 0.7 (50.5 – 12.7)	-22.7 (-22.6) $\pm$ 1.1 (-24.4 – -21)
Flets, <i>Platichthys flesus</i>	33	277 (257) $\pm$ 123 (69.5 – 562)	123 (119) $\pm$ 43.5 (53.7 – 216)	1.3 (1.2) $\pm$ 0.3 (0.9 – 2.2)	4.3 (4.0) $\pm$ 1.5 (1.1 – 10.1)	23.9 (23.2) $\pm$ 4.5 (12.5 – 34.2)	11.5 (11.7) $\pm$ 1.7 (4.2 – 14.7)	-21.7 (-22) $\pm$ 1.4 (-25 – -18.4)
Cabillauds, <i>Gadus morhua</i>	29	270 (249) $\pm$ 111 (87.8 – 475)	103 (98.2) $\pm$ 43.6 (41.5 – 219)	1.6 (1.6) $\pm$ 0.2 (1.2 – 1.9)	3.3 (2.6) $\pm$ 2.3 (1.4 – 10.9)	37.1 (38.6) $\pm$ 8.2 (20.4 – 52)	13.5 (13.7) $\pm$ 0.6 (11.7 – 14.1)	-21.3 (-21.2) $\pm$ 1.3 (-23.6 – -19)
Marsouins, <i>Phocoena phocoena</i>	9	1352 (1033) $\pm$ 882 (216 – 2477)	3049 (2684) $\pm$ 1758 (694 – 5121)	0.9 (0.9) $\pm$ 0.3 (0.6 – 1.5)	4.2 (3.8) $\pm$ 3.7 (1.1 – 14)	103 (104) $\pm$ 12.4 (75.5 – 121)	15.7 (15.9) $\pm$ 1.4 (13.8 – 18.3)	-20.5 (-20.5) $\pm$ 1.0 (-21.9 – -18.8)
Phoques communs, <i>Phoca vitulina</i>	2	5050 - 7877	12460 - 181942	0.9 - 1.1	3.1 – 71.6	90 - 172	16.9 - 17.7	-15.7 - -17.4
Phoques gris, <i>Halichoerus grypus</i>	2	2153 – 2936	37450 - 94719	0.9 - 1.1	11.6 - 37.6	201 - 214	15.1 - 15.8	-20.5 - -20.6

(<sup>a</sup>) : échantillons poolés

## 2. Variation spatiale de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons

Les concentrations en T-Hg dans le foie (ANOVA,  $F=4.231$ ,  $p=0.013$ ) et le muscle (ANOVA,  $F=0.65$ ,  $p=0.590$ ) des cabillauds ne différaient pas significativement entre les sites de prélèvement (AK, MB, LB et DA). Ces données ont donc été regroupées pour la suite des analyses statistiques.

Chez le flet, les individus prélevés dans la baie du Mecklembourg (MB) présentaient des concentrations en T-Hg dans le muscle significativement plus élevées que les individus prélevés dans les baies de Lübeck (LB) et d'Arkona (AK) et à Darß-Sill (DA) (ANOVA,  $F=5.139$ ,  $p=0.006$ ) (Fig.11). Cette différence de concentrations n'était pas significative dans le foie (ANOVA,  $F=2.751$ ,  $p=0.060$ ).



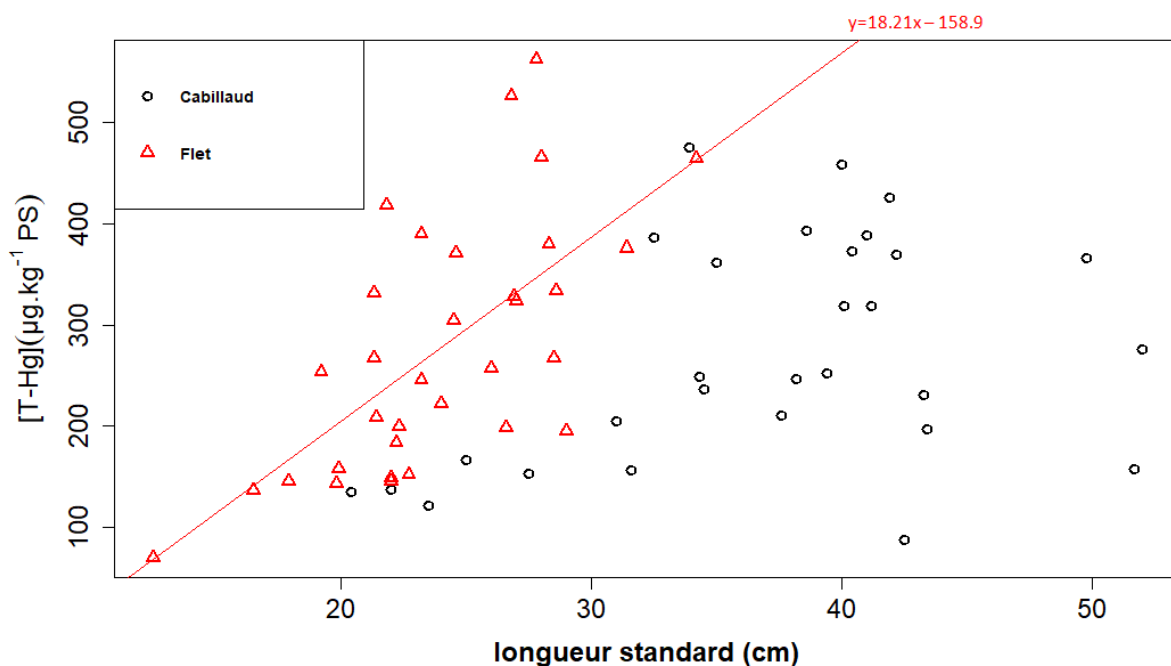
**Fig.11 : Concentration en mercure total (T-Hg,  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS) (minimum, 1<sup>er</sup> quartile, médiane, 3<sup>e</sup> quartile, maximum) dans le muscle des flets échantillonnés (n= 33) en fonction des différents lieux d'échantillonnage (AK= Kap Arkona, DA= Darss-Sill, LB= Lübeck Bight, MB= Mecklenbourg Bay).**

Les concentrations en Se dans le foie et le muscle des cabillauds (ANOVA,  $F=4.39$ ,  $p=0.013$  ; ANOVA,  $F=2.99$ ,  $p=0.050$ , respectivement) et des flets (ANOVA,  $F=1.178$ ,  $p=0.335$  ; ANOVA,  $F=2.377$ ,  $p=0.090$ , respectivement) ne différaient pas significativement entre les sites d'échantillonnage (AK, MB, LB et DA). Ces données ont donc été regroupées pour la suite des analyses statistiques.

### 3. Variation de la concentration en T-Hg et en Se chez les poissons selon la taille

La concentration totale en mercure dans le muscle était significativement corrélée à la longueur standard pour le flet (Pearson,  $r=0.649$ ,  $p<0.001$ ) mais pas pour le cabillaud (Pearson,  $r=0.371$ ,  $p=0.047$ ) (Fig.12).

Il n'y avait pas de corrélation significative entre la concentration en mercure dans le foie et la longueur standard chez le flet (Pearson,  $r=0.310$ ,  $p=0.077$ ) et le cabillaud (Pearson,  $r=0.441$ ,  $p=0.017$ ).



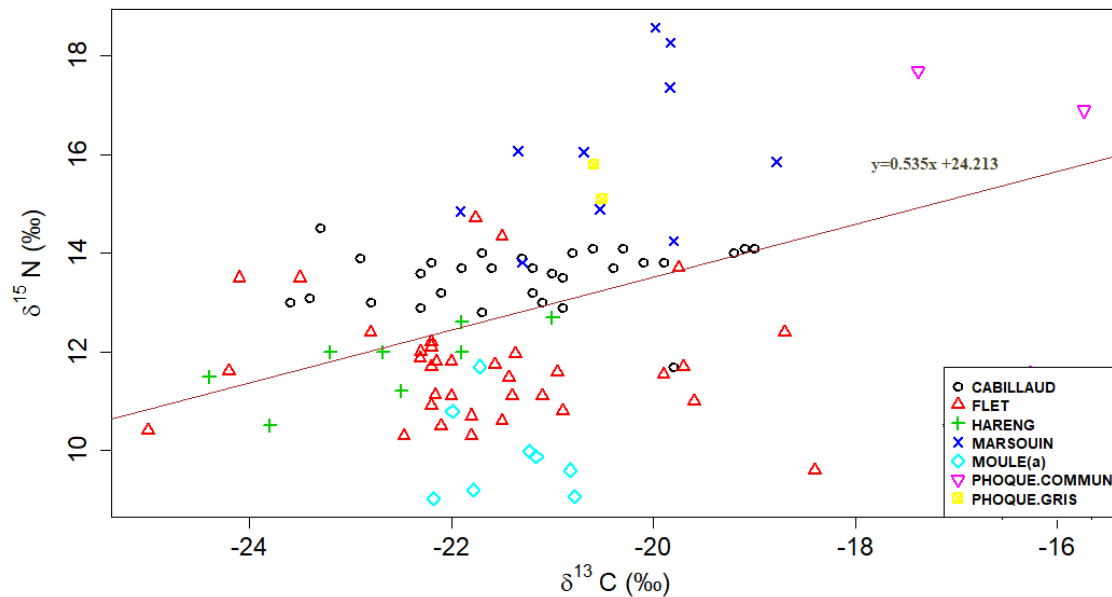
**Fig.12 : Relation entre la longueur standard (cm) et les concentrations en mercure total ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  PS) dans le muscle du flet ( $\blacktriangle$ ) et du cabillaud ( $\circ$ ).**

La concentration totale en sélénium dans le muscle était significativement corrélée à la longueur standard pour le flet (Pearson,  $r=0.310$ ,  $p<0.001$ ) mais pas pour le cabillaud (Pearson,  $r= -0.242$ ,  $p=0.206$ ).

Il n'y avait pas de corrélation significative entre la concentration en sélénium dans le foie et la longueur standard chez le flet (Pearson,  $r=0.310$ ,  $p=0.077$ ) et le cabillaud (Pearson,  $r=0.213$ ,  $p=0.277$ ).

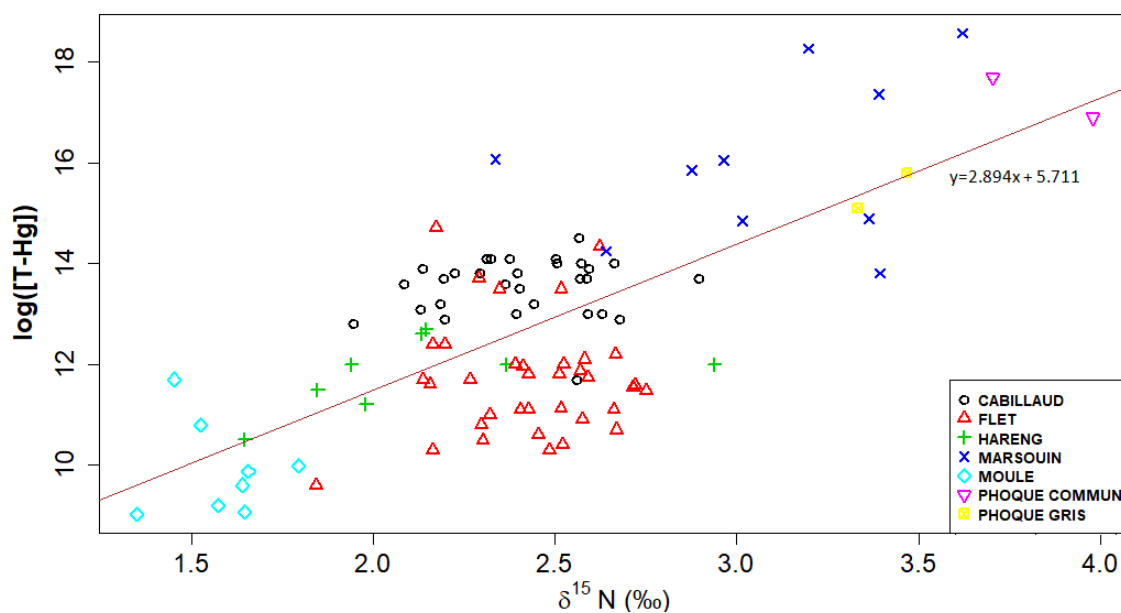
#### 4. Variations interspécifiques de la concentration en T-Hg

Il y avait une corrélation positive entre les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  (Pearson,  $r=0.396$ ,  $p<0.0001$ ) (Fig.13).

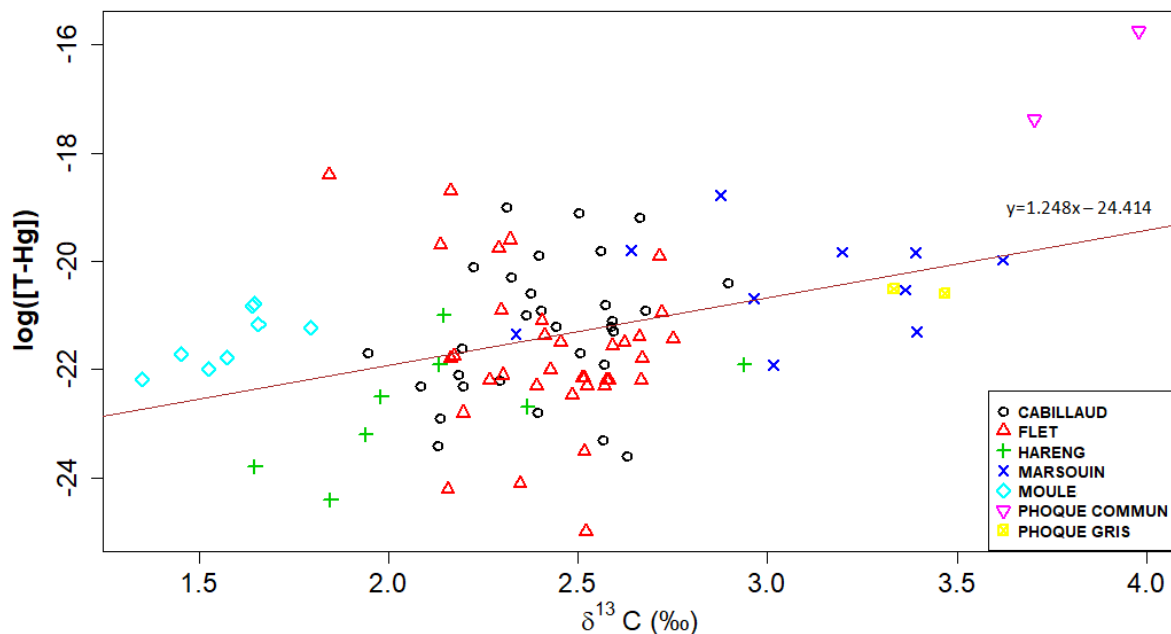


**Fig.13 :** Valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et en  $\delta^{13}\text{C}$  dans le muscle des organismes échantillonnés (n= 33). Chaque espèce est représentée par un symbole et une couleur.

Les concentrations en T-Hg dans le muscle étaient significativement corrélées aux valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  (Pearson,  $r=0.562$ ,  $p<0.0001$ ) (Fig.14) et en  $\delta^{13}\text{C}$  (Pearson,  $r=0.525$ ,  $p<0.0001$ ) (Fig.15) lorsque tous les individus étaient pris en compte.



**Fig.14 :** Relation entre les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) et les concentrations en T-Hg ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS) exprimées sous forme logarithmique. Chaque espèce est représentée par un symbole et une couleur.



**Fig.15 :** Relation entre les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) et les concentrations en T-Hg ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS) exprimées sous forme logarithmique. Chaque espèce est représentée par un symbole et une couleur.

### 5. Variations interspécifiques de la concentration en Se

Les concentrations en Se dans le muscle n'étaient pas significativement corrélées aux valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  (Pearson,  $r = -0.059$ ,  $p = 0.578$ ) et en  $\delta^{13}\text{C}$  (Pearson,  $r = -0.161$ ,  $p = 0.124$ ).

### 6. Relation entre T-Hg et Se

La concentration en mercure et la concentration en sélénium dans le muscle étaient significativement corrélées chez le marsouin (*Tableau 4*, *Tableau 5*) (*Fig.16*).

**Tableau 4 :** Corrélation  $r$  de Pearson entre la concentration totale en mercure (T-Hg) et la concentration en sélénium (Se) au sein des tissus musculaire et hépatique des différentes espèces.

Espèce	n	Muscle		Foie	
		r	p-value	r	p-value
Harengs	8	0.573	0.138	0.248	0.554
Flets	33	0.351	0.045	0.077	0.668
Cabillauds	29	- 0.263	0.1686	0.174	0.366
Marsouins	9	<b>0.859</b>	<b>0.003</b>	0.724	0.027

Tableau 5 : Rapports des concentrations molaires du mercure et du sélénium (Hg:Se) au sein du muscle et du foie des différents organismes étudiés.

Organisme	Hg:Se (muscle)	Hg:Se (foie)
Moule	15.8 : 1	/
Hareng	2.3 : 1	11.8 : 1
Flet	1.8 : 1	13.6 : 1
Cabillaud	2.3 : 1	12.7 : 1
Marsouin	3 : 10	1: 2
Phoque (commun + gris)	1 : 10	1: 5

Les moules présentent des concentrations en mercure 15 fois plus élevées que les concentrations en sélénium. Chez les poissons, les concentrations en mercure sont environ 2 fois plus élevées que celles en sélénium dans le muscle et 12 fois plus élevées dans le foie. Chez les mammifères marins, les concentrations en sélénium sont environ 5 fois plus élevées que les concentrations en mercure dans le muscle et 2 fois plus élevées dans le foie.

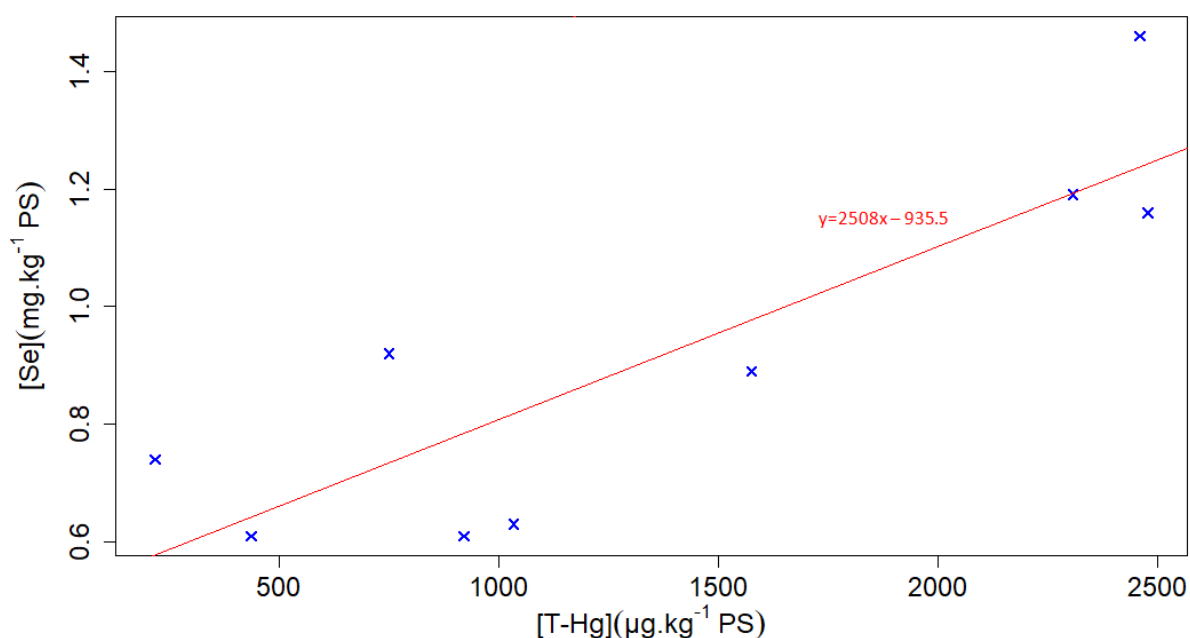


Fig.16 : Relation entre la concentration en sélénium (mg.kg<sup>-1</sup> de PS) et la concentration totale en mercure (µg.kg<sup>-1</sup> de PS) dans le muscle pour le marsouin.

---

## Discussion

---

### **1. Variations géographiques des concentrations en T-Hg**

A ce jour, malgré une activité de pêche importante près des côtes allemandes de la mer Baltique, très peu d'études se sont intéressées de manière conjointe à la contamination en T-Hg et aux concentrations en Se chez les espèces de poissons les plus commercialisées (*Tableau 6*).

Les concentrations en mercure observées dans le cadre du présent travail sont comparables à celles observées lors d'études précédentes, que ce soit en mer Baltique ou dans les autres mers, avec toutefois des différences géographiques notables (*Tableau 6*). Ces différences de concentrations reflètent les différences d'exposition des différents sites aux pressions anthropiques (Driscoll *et al.*, 2013).

Ainsi, les moules analysées dans cette étude présentent des concentrations en T-Hg supérieures à celles des individus provenant de la mer du Nord et de l'océan Atlantique (*Tableau 6*). Ces organismes occupent un bas niveau de la chaîne trophique : ils filtrent l'eau au niveau de leurs branchies et retiennent ainsi la matière en suspension (D'Août and Paré, 2015). De par leur stratégie alimentaire, ils sont en contact direct avec les polluants absorbés sur la matière organique en suspension (Szefer *et al.*, 2002). Par ailleurs, les concentrations en T-Hg chez le cabillaud montrent les mêmes tendances que chez les moules : les individus vivant à proximité des côtes allemandes de la mer Baltique ont des concentrations en mercure trois fois plus élevées que les cabillauds de la mer du Nord (Julshamn *et al.*, 2013). Le cabillaud se situe appartient au niveau trophique le plus élevé parmi les poissons : il a un régime alimentaire carnivore et se nourrit d'autres poissons à l'âge adulte (Kautsky and Svensson, 2009). Il accumule ainsi le mercure via la consommation d'organismes de niveaux trophiques inférieurs.

Il peut être déduit des différences de concentrations en T-Hg chez ces organismes que la mer Baltique est un environnement plus pollué que la mer du Nord et l'océan Atlantique. Ces concentrations élevées en T-Hg sont le résultat de pollutions historique et actuelle (Antoinette, 2011). En effet, en raison de ses caractéristiques géographiques (industries côtières, nombreux pays voisins industrialisés, etc.) et de son trafic maritime intense, cette



**Tableau 6: Lieu et période d'échantillonnage, taille (cm), concentrations en mercure total ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PF) et en sélénium ( $\text{mg.kg}^{-1}$  PF) dans le muscle** chez les moules, poissons et mammifères marins échantillonnés en mer Baltique et dans les mers voisines pour ce mémoire et des études précédentes. Les résultats sont exprimés sous forme de moyenne  $\pm$  écart-type.

Le poids frais a été déterminé selon le rapport PF/PS=1.7, d'après les données de ce travail.

Auteurs/Organismes	Nombre d'échantillons	Lieu (période)	Taille (cm)	[T-Hg] muscle ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PF)	[Se] muscle ( $\text{mg.kg}^{-1}$ PF)
<b>Moules (individus entiers)</b>					
Cette étude	6	Mer Baltique allemande	5.5 $\pm$ 1.3	220 $\pm$ 92	2.7 $\pm$ 1.7
Rüdel <i>et al.</i> (2010)	ND	Mer Baltique (~1990 – 2010)	-	4 $\pm$ 0.8	-
Rüdel <i>et al.</i> (2010)	ND	Mer du Nord (allemande) (~1990 – 2010)	-	23 $\pm$ 2	-
Baeyens <i>et al.</i> (2003)	ND	Mer du Nord Océan Atlantique	-	2 - 170	-
<b>Harengs</b>					
Cette étude	7	Mer Baltique allemande (2015-2016)	18.2 $\pm$ 2.5	192 $\pm$ 103	2 $\pm$ 0.3
E. Nfon <i>et al.</i> (2009)	12	Mer Baltique (1991 – 1993)	-	20 $\pm$ 10	-
Polak-Juszczak (2009)	54	Mer Baltique allemande (2003)	-	22 $\pm$ 13	-
Bekdowska and Falkowska (2016)	75	Mer Baltique	18 – 27	134	-
Frantzen <i>et al.</i> (2015)	800	Mer de Norvège (2006 – 2007)	31.4 $\pm$ 2.6	39 $\pm$ 28	-

Auteurs/Organismes	Nombre d'échantillons	Lieu (période)	Taille (cm)	[T-Hg] muscle ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PF)	[Se] muscle ( $\text{mg.kg}^{-1}$ PF)
<b>Cabillauds</b>					
Cette étude	33	Mer Baltique allemande (2015-	23.9 $\pm$ 4.5	379 $\pm$ 205	2.2 $\pm$ 0.5
Polak-Juszczak (2012)	74	Mer Baltique (2009 – 2010)	-	96 $\pm$ 41	-
Polak-Juszczak (2013)	25	Mer Baltique (Gdansk) (2011)	30	521	-
Bekdowska and Falkowska (2016)	47	Mer Baltique (2001 – 2011)	24 – 47	284	-
Julshamm <i>et al.</i> (2013)	516	Mer du Nord	65 $\pm$ 17	110 $\pm$ 70	-
<b>Flets</b>					
Cette étude	29	Mer Baltique allemande (2015-2016)	37.1 $\pm$ 8.17	450 $\pm$ 185	2.7 $\pm$ 0.3
Bekdowska and Falkowska (2016)	75	Mer Baltique (2001 – 2011)	28 – 109	183.7	-
Baeyens <i>et al.</i> (2003)	5	Mer du Nord	-	53 $\pm$ 18	-
Polak-Juszczak (2013)	38	Océan Atlantique (côte portugaise) (2011)	38	469	-
<b>Marsouins</b>					
Cette étude	9	Mer Baltique allemande (2015-2016)	103 $\pm$ 12.4	2258 $\pm$ 1473	1.5 $\pm$ 0.5
<b>Phoques communs</b>					
Cette étude	2	Mer Baltique allemande (2015-2016)	90 - 172	13155 et 8439	1.5 – 1.8
<b>Phoques gris</b>					
Cette étude	2	Mer Baltique allemande (2015-	201 - 214	3596 et 4903	1.5 – 1.8
Bekdowska and Falkowska (2016)	5	Mer Baltique (2001 – 2011)	-	3022.7	-

mer est très polluée par les activités humaines (OCDE, 2008). De même, la faible amplitude des marées ainsi que la surface d'échange réduite avec la mer du Nord permettent très peu de mouvements d'eau. Dès lors, les sédiments des fonds marins sont peu remis en mouvement et faiblement mélangés : le mercure s'y accumule en grande quantité (Pinot, 2016). De plus, la mer Baltique a subi une pollution beaucoup plus importante que les mers et océans voisins au cours du 20<sup>e</sup> siècle. Suite à la seconde guerre mondiale, de nombreuses armes chimiques, munitions et déchets radioactifs y ont été déversés afin de réduire les coûts inhérents à leur destruction (Bayou, 2014). Ces produits contenaient des proportions importantes de mercure : leur rejet en mer a contribué à une contamination exacerbée en T-Hg de tout l'écosystème de la mer Baltique.

Toutefois, au sein de la mer Baltique, les cabillauds échantillonnés le long des côtes allemandes présentent des concentrations en T-Hg supérieures à celles des individus de même taille vivant au large. Ainsi, les cabillauds vivant à proximité des côtes allemandes ont des concentrations en T-Hg quatre fois plus élevées que ceux analysés au large de la Pologne par Polak-Juszczak (2012) et deux fois plus élevées que celles déterminées par Bełdowska and Falkowska (2016). Ces différences de concentrations en T-Hg peuvent être liées à l'éloignement par rapport à la côte. Pour ce travail, les poissons ont été capturés à proximité directe des côtes allemandes. Ces derniers vivaient donc à une plus faible distance des zones de rejets des déchets anthropiques. De même, pour des individus de même taille, les harengs des côtes allemandes présentent des concentrations en mercure 10 fois plus élevées que celles des harengs prélevés dans le Golfe de Botnie (Nfon *et al.*, 2009). Cependant, ces concentrations sont dans le même ordre de grandeur que celles reprises dans l'étude de Bełdowska and Falkowska (2016), menée de 2001 à 2011 le long des côtes polonaises. Une telle différence de concentrations entre le Golfe de Botnie et les côtes allemandes et polonaises peut en partie être expliquée par une densité de population plus importante dans le sud de la mer Baltique que dans le nord (Polak-Juszczak, 2013). Cette population engendre une pollution anthropique supérieure à proximité des côtes bordant le sud de cette mer, principalement en raison de la quantité de déchets industriels qui y sont déversés (Bayou, 2014).

Les flets des côtes allemandes de la mer Baltique suivent la même tendance que les harengs et les cabillauds : ils ont des concentrations en T-Hg huit fois plus élevées que les flets vivant en mer du Nord (Baeyens *et al.*, 2003). Cependant, les flets de la mer Baltique présentent des concentrations en T-Hg équivalentes aux individus de même taille pêchés près des côtes

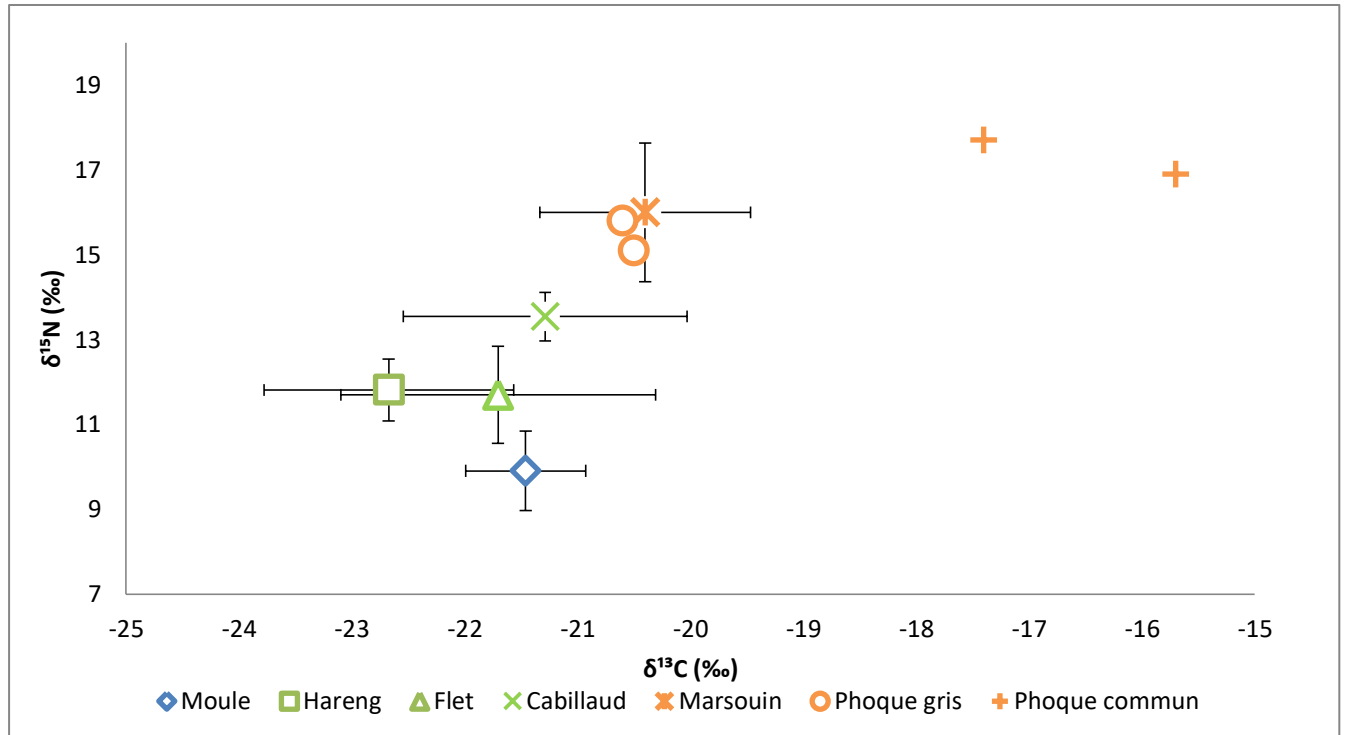
portugaises de l'océan Atlantique en 2011 (Polak-Juszczak, 2013). Les flets de l'océan Atlantique ont été échantillonnés au niveau de l'estuaire du fleuve Douro. Selon la littérature, l'embouchure de ce fleuve est considérée comme une région très contaminée de la côte atlantique portugaise. En effet, il reçoit les eaux usées et les déchets industriels de plus d'un million de personnes avant de se déverser dans l'océan Atlantique (Lucyna Polak-Juszczak, 2013). Les concentrations en T-Hg élevées chez les flets de cette région et des côtes allemandes de la mer Baltique soutiennent l'hypothèse que les apports fluviaux jouent un rôle important dans la pollution maritime.

Dans le cadre de notre étude des côtes allemandes de la mer Baltique, le lieu d'échantillonnage des poissons n'a eu aucun impact sur leur concentration en mercure ou en sélénium, à l'exception du mercure dans le muscle des flets. De ce fait, les cabillauds et les harengs vivent exclusivement dans le milieu marin, contrairement aux flets. Ces derniers possèdent un cycle de vie dépendant à la fois de l'eau douce et l'eau de mer : ils remontent dans les rivières pour se nourrir avant de retourner à la mer pour se reproduire entre les mois de février et mai. Cette espèce est dès lors abondante dans les estuaires (Hillewaert, 2016). Or, comme mentionné précédemment, il semble que les cours d'eau soient en grande partie responsables de l'acheminement des polluants jusqu'à la mer. Il est dès lors envisageable que les flets vivant à proximité directes des fleuves présentent des concentrations en mercure plus importantes que ceux vivant plus loin des embouchures. De ce fait, les individus provenant de la baie de Mecklenburg (MB), recevant le fleuve Warnow, et de Darss-III (DA), recevant le Recknitz, présentent des concentrations en mercure total supérieures à ceux de la baie d'Arkona (AK) et de la baie de Lübeck (LB).

Toutefois les concentrations en T-Hg ne dépendent pas uniquement de la contamination environnementale mais de plusieurs autres facteurs biotiques tels que la position trophique des organismes, leur mode de vie (benthique/côtier/pélagique ou leur taille (Polak-Juszczak, 2015). En effet les concentrations en mercure dans les tissus des organismes peuvent augmenter avec le niveau trophique (Teffer *et al.*, 2014) ou bien peuvent être plus élevées chez les poissons benthiques (Boalt *et al.* 2014) ou encore dépendre de l'âge des individus (Frantzen *et al.* 2015).

## 2. Influence du niveau trophique et du mode de vie sur les concentrations en T-Hg et en Se

Les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  mesurées dans les tissus des moules, des poissons et des mammifères marins reflètent les sources de carbone et en conséquence la distribution des organismes considérés (Layman *et al.*, 2012).



**Fig.17 :** Valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) et en  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) dans le muscle chez les différentes espèces échantillonnées.

De manière générale, la gamme des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  présentées par la totalité des organismes échantillonnés dans cette étude est relativement étendue (de -22.7 à -15.7‰). En mer du Nord, cette gamme comparable (-20.5 à -15.1‰) (Eike Jansen, 2013). Ce résultat reflète le brassage entre eaux douces et eaux saumâtres qui a lieu à proximité des côtes allemandes et de la baie sud de la mer du Nord (Ojaveer and Schiedek, 2002). En effet, un apport d'eau douce entraîne une grande hétérogénéité des conditions physiques et biologiques d'un écosystème (clarté de l'eau, productivité, dynamique de la matière organique, etc.). Cette hétérogénéité influence la diversité des ressources primaires et peut modifier le régime alimentaire de base des organismes (Naman *et al.*, 2016). Par conséquent, le mélange entre eaux douces et eaux de mer entraîne une diversification des organismes et des sources de carbone à la base de la chaîne trophique, ce qui peut expliquer la gamme étendue des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  observées dans ce mémoire. Outre les caractéristiques environnementales, le mode de

vie des espèces, et donc leur distribution dans la colonne d'eau, leur stratégie alimentaire et les migrations saisonnières peuvent induire des différences dans les valeurs isotopiques du carbone (Layman *et al.*, 2012).

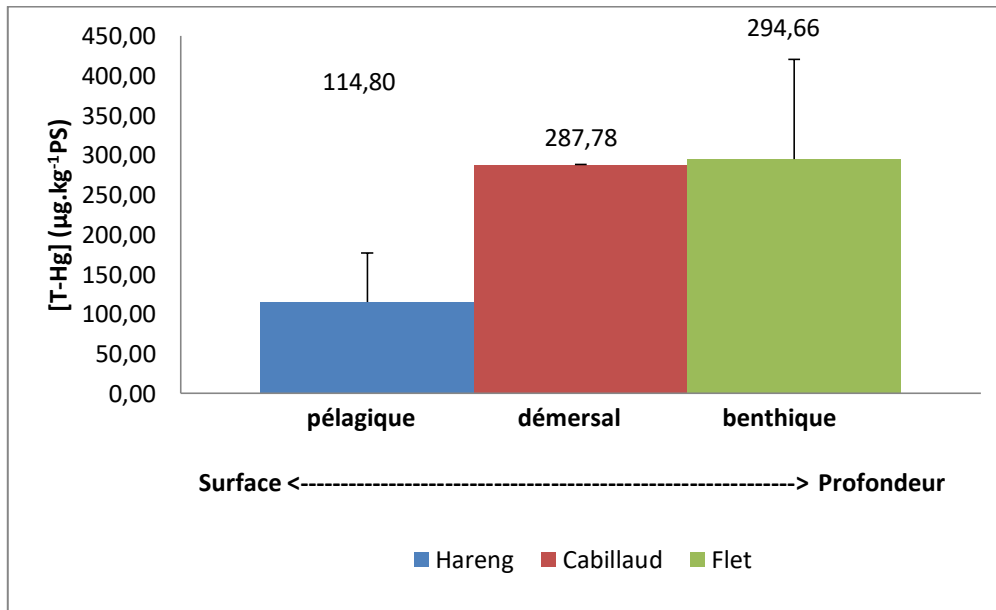
Dans la littérature, il a été observé que les poissons évoluant dans la zone pélagique présentent des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  plus négatives que des espèces ayant un mode de vie benthique ou démersal (Choy *et al.*, 2009). Cette constatation est bien corroborée par les espèces de ce mémoire, avec les harengs présentant les valeurs les plus négatives en  $\delta^{13}\text{C}$  (*Fig.17*) tandis que les flets et les cabillauds ont des valeurs enrichies en carbone 13. En effet, les harengs ont un mode de vie pélagique (Lacy, 2004). De même, si les flets ont un mode vie benthique et se nourrissent sur le fond marin, les cabillauds ont un mode vie démersal et chassent dans la colonne d'eau à proximité du fond algal (SeaWeb Europe, 2016 ; Hillewaert, 2016). Par ailleurs, les marsouins et les phoques gris ont des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  comparables à celles des cabillauds et des flets, en relation avec leur mode de vie démersal. Par ailleurs, les phoques communs de cette étude sont isolés par rapport aux autres individus et présentent des valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  beaucoup plus élevées que celles des autres mammifères marins. Cette différence reflète le fait que le phoque commun vit principalement dans les eaux côtières, au niveau des baies, des estuaires et des zones intertidales (Lowry, 2016). Contrairement aux phoques communs qui sont associés à la côte, les marsouins et les phoques gris se déplacent continuellement. Selon la littérature, les marsouins se déplacent sur des distances modérées mais les phoques gris peuvent nager sur des distances de plus de 200km (McConnell *et al.*, 1992 ; Carretta *et al.*, 2001). Cependant, seuls 2 phoques gris et 2 phoques communs ont été échantillonnés le long des côtes allemandes pour cette étude. Ils apportent une valeur indicative mais il faudrait reproduire ces analyses sur une plus large gamme d'échantillons pour pouvoir corroborer cette théorie liée à leur lieu de vie.

Comme le montre la *fig.17*, la moule a les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  les plus basses, suivies des 3 espèces de poissons et ensuite des mammifères marins. Cette distribution des espèces le long de l'axe  $\delta^{15}\text{N}$  peut être en lien avec leur position dans le réseau trophique et leur régime alimentaire. En effet, on observe un enrichissement en isotope lourd depuis la base de la chaîne trophique vers les niveaux les plus élevés (Layman *et al.*, 2012). Cette relation est bien observée dans ce mémoire. Les moules (moyenne = 9.9‰, en bleu sur la *fig.17*) appartiennent au niveau trophique le plus bas, en relation avec leur mode de vie filtreur (D'Août and Paré, 2015). Elles sont d'ailleurs souvent utilisées comme indicateurs du niveau trophique de base à la place du plancton (CASAS 2005).

Au-dessus des moules, on retrouve les poissons (en vert sur la *Fig.17*), qui ont des valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  intermédiaires entre celles des moules et celles des mammifères marins (moyenne = 11.5 – 13.5‰). Les valeurs des harengs et des flets sont comparables. Or, ces deux espèces ne partagent pas le même régime alimentaire : le hareng se nourrit d'organismes planctoniques (Ethic Ocean, 2016) tandis que le flet capture des invertébrés et des crustacés (Don *et al.*, 2016). Une des raisons possibles est que les harengs échantillonnés ne proviennent pas de la mer Baltique mais de la mer du Nord. En effet, contrairement aux flets et aux cabillauds, les harengs migrent beaucoup entre la mer Baltique et la mer du Nord selon des cycles saisonniers (Lacy, 2004). De plus, les individus de la mer du Nord présentent des valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  plus élevées que les individus de la mer Baltique (Jansen *et al.*, 2013). Le cabillaud présente des valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  supérieures à celles du hareng et du flet, en relation avec son régime alimentaire carnivore. Ainsi, il se nourrit d'invertébrés uniquement au début de sa vie. En devenant adulte, il capture des poissons de grande taille (ex : gobies) et peut même faire preuve de cannibalisme (Mohm, 2014).

Les isotopes ont permis de comprendre les relations entre les espèces ainsi que leur mode de vie. Selon la littérature, le mercure se bioaccumule dans les organismes, avec des concentrations plus élevées chez les organismes au sommet de la chaîne trophique (Layman *et al.*, 2012). Dans ce mémoire, le cabillaud, qui se situe à un niveau trophique plus élevé que le flet, présente des concentrations musculaires en mercure similaires à ce dernier (*Tableau 3*). Il semble donc que la position trophique ne soit pas un facteur déterminant pour la contamination en mercure des espèces. Selon une étude menée sur un grand nombre d'espèces dans le Golfe de Gascogne (nord-est de l'océan Atlantique), les organismes pélagiques montrent des concentrations totales en mercure plus faibles que les espèces benthiques (Chouvelon *et al.*, 2012). Cette constatation soutient l'hypothèse selon laquelle la concentration en mercure chez les poissons augmente avec leur profondeur médiane d'occurrence dans la colonne d'eau (Choy *et al.*, 2009) (*Fig.18*). En effet, le mercure s'accumule préférentiellement dans les sédiments marins (Morel *et al.*, 1998). Les poissons vivant à proximité du fond marin, comme les flets, présentent donc une exposition au mercure plus importante que les individus nageant dans les eaux plus superficielles, comme les cabillauds (Choy *et al.*, 2009). Cependant, l'influence du mode de vie des espèces sur leur concentration en mercure n'est applicable qu'à une partie des résultats de ce mémoire. En effet, les harengs présentent bien les concentrations en T-Hg les plus faibles, en relation avec leur mode de vie pélagique. Cependant, le cabillaud et le flet présentent des concentrations en

T-Hg similaires alors qu'ils occupent des positions différentes dans la colonne d'eau (démersal pour le cabillaud, benthique pour le flet). L'influence de la taille sur la contamination au mercure serait une autre explication possible aux concentrations en T-Hg chez ces deux espèces. Ce point sera abordé lors du chapitre suivant.



**Fig.18 : Concentration moyenne en mercure chez les différentes espèces de poissons échantillonnées en fonction de leur occurrence dans la colonne d'eau.**

Enfin, les mammifères marins (en orange sur la *Fig.17*) présentent les valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  les plus élevées (moyenne = 15.1 – 16.9‰). Ces valeurs sont comparables avec celles d'autres études en mer Baltique (Angerbjörn *et al.*, 2006), dans le sud de la mer du Nord (Das *et al.* 2003b) et dans l'océan Atlantique (Das *et al.* 2003a). Les hautes valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées dans le muscle des mammifères marins reflètent leur régime alimentaire au sommet de la chaîne trophique (Bełdowska and Falkowska, 2016). Leur position trophique est due au fait que les marsouins, phoques communs et phoques gris sont des espèces principalement ichthyophages, avec comme préférences alimentaires des cabillauds, des gobies, des bars et des maquereaux (Méheust *et al.*, 2015). De même, ils ont les concentrations en mercure les plus élevées. Parmi les mammifères marins, les phoques sont plus contaminés en mercure que les marsouins (*Tableau 3*). Etant donné qu'ils partagent un régime alimentaire semblable, cette différence peut être liée à la quantité de nourriture ingérée quotidiennement (LPO, 2017). Ainsi, les marsouins se contentent de 3-5 kg de nourriture par jour tandis que les phoques en consomment de 5 à 10 kg, soit environ 4% de leur masse corporelle (LPO, 2017). De plus, les



stratégies d'alimentation peuvent également influencer les types de proies ingérées par les prédateurs et par conséquent leur contamination (Polak-Juszczak, 2015). En effet, selon leur capacité à attraper les proies, les prédateurs peuvent cibler des poissons de plus ou moins grande taille, et donc des individus plus ou moins âgés. Par exemple, de récentes publications ont montré que les marsouins créent un courant d'aspiration pour attraper leurs proies, qu'ils ingèrent ainsi entièrement. De ce fait, ils se nourrissent principalement de poissons de petite taille, tels que des harengs ou des juvéniles d'autres espèces (Wisniewska *et al.*, 2016). Au contraire, les phoques sont capables de déchiqueter leurs proies en morceaux et peuvent donc consommer des poissons de plus grande taille (Cale, 2012). Toutefois, peu d'échantillons de mammifères marins étaient disponibles pour cette étude. Il serait intéressant de reproduire ces analyses pour un nombre d'échantillons de mammifères marins plus élevé pour vérifier ces hypothèses.

Contrairement au mercure, il n'y a pas d'influence du niveau trophique des organismes sur leur concentration musculaire en sélénium. Les concentrations en Se sont comparables quel que soit le mode de vie de l'organisme. Ceci est dû au fait que le mercure est un élément non essentiel tandis que le sélénium est défini comme essentiel (Darrigol and Blankoff, 2017). En effet, le mercure est un élément trace qui ne remplit aucune fonction biologique dans l'organisme. Il n'est pas utilisé dans les processus métaboliques et est donc très vite accumulé (Morel *et al.*, 1998). Au contraire, le sélénium est un élément essentiel qui intervient notamment dans la synthèse de l'ADN et dans le système inflammatoire (Darrigol and Blankoff, 2017). Pour cette raison, la concentration en sélénium est régulée en continu par l'organisme. Cette différence entre les deux éléments traces explique le fait que la position trophique, le régime alimentaire et la distribution des organismes ne modifient pas le profil de contamination en sélénium.

### **3. Influence de la taille sur les concentrations en T-Hg et Se**

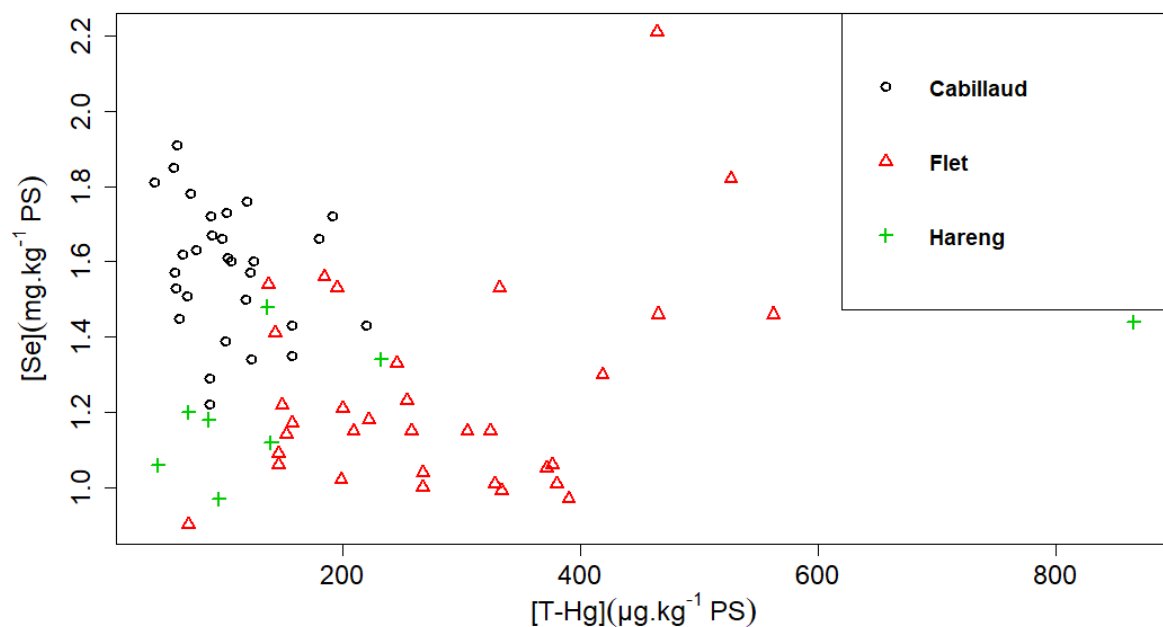
Comme dit précédemment, la taille, représentée par la longueur standard, peut avoir une influence sur la contamination en mercure étant donné qu'elle peut être utilisée comme proxy de l'âge des poissons (*Baeyens et al.*, 2003). La gamme de taille des cabillauds et des flets peut expliquer les contaminations en mercure observées. En effet, les cabillauds sont tous des individus juvéniles tandis que les flets comprennent quelques individus matures. La longueur standard des cabillauds n'a pas d'impact sur leur concentration en mercure. Seul le muscle des flets présente une corrélation entre la concentration en mercure et la taille des individus (*Fig.12*). Selon de nombreuses études, il y a une corrélation forte entre le contenu en mercure et la taille, donc l'âge, des poissons (*Boalt et al.*, 2014; *Frantzen et al.*, 2015; *Polak-Juszczak*, 2013; *Polak-Juszczak*, 2009). Cependant, comme l'indique *Baeyens et al.* (2003), la gamme d'échantillonnage de la taille des poissons doit être suffisamment large, et la plus large possible, pour pouvoir montrer une corrélation entre le contenu en mercure et cette dernière. Or, les organismes de notre étude sont rassemblés dans des gammes de taille plutôt étroites : de 12.5 à 34.2 cm pour le flet et de 20.4 à 52 cm pour le cabillaud (*Tableau 3*). Ces gammes peuvent expliquer l'absence de relation claire entre la taille de l'individu et son contenu en T-Hg dans les analyses. Par ailleurs, les cabillauds échantillonnés avaient tous une taille inférieure à la taille adulte moyenne estimée à 60 cm (*SeaWeb Europe*, 2016). De même, la majorité des flets avaient une taille inférieure à la taille adulte moyenne estimée à 30 cm (*Hillewaert*, 2016). Cependant, malgré leur jeune âge, ces derniers montrent déjà une corrélation positive entre leur concentration en T-Hg et leur taille. L'âge a donc une grande importance sur la concentration en mercure dans les muscles pour cette espèce (*Polak-Juszczak*, 2013). Cette relation est due à une grande différence entre le mode de vie des juvéniles et des adultes (*Hillewaert*, 2016). D'une part, les individus matures vivent et se nourrissent principalement dans les estuaires et rejoignent des eaux plus profondes pour se reproduire. Ensuite, les larves et les juvéniles remontent les cours d'eau des côtes (*Luna*, 2017a) et sont donc moins soumis à la pollution. D'autre part, les juvéniles se nourrissent essentiellement de plancton et de larves d'insectes tandis que les adultes sont des prédateurs carnivores de la macrofaune marine benthique (*Don et al.*, 2016). Ainsi, les quelques individus plus âgés parmi les flets influencent fortement les concentrations en mercure de cette espèce, au détriment de leur niveau trophique.

Contrairement au mercure, les concentrations en sélénium ne sont pas corrélées à la taille des organismes, y compris pour les flets. La taille, comme l'écologie des animaux,

n'influence pas les concentrations en sélénium pour les mêmes raisons que celles citées au paragraphe précédent.

#### **4. Relation entre T-Hg et Se au sein des organismes**

Le rôle protecteur du sélénium lors d'une exposition au mercure dépend des ratios molaires entre ces deux éléments. Ces ratios doivent dès lors être pris en compte lors de l'évaluation de la contamination des organismes (Burger and Gochfeld, 2012).



**Fig.19 : Relation entre la concentration en sélénium (mg.kg<sup>-1</sup> de PS) et la concentration totale en mercure (µg/kg de PS) dans le muscle des poissons.**

Dans ce présent mémoire, les ratios molaires entre T-Hg et Se sont très variables d'une espèce à l'autre: les moules présentent le ratio le plus élevé (muscle : 15.8), suivies par les poissons (muscle : 1.8 à 2.3 ; foie : 11.8 à 13.6) et par les mammifères marins (toujours inférieurs à 1) (Tableau 5, Fig.19). Ces résultats sont en adéquation avec une étude de Burger and Gochfeld (2012) menée sur plusieurs espèces de poissons près des côtes du New Jersey (nord-ouest de l'océan Atlantique). Selon cette dernière, le ratio Hg:Se présente des variations interspécifiques et intraspécifiques importantes. En effet, chaque organisme métabolise le mercure et le sélénium de manière différente, ce qui génère des ratios molaires différents (Burger and Gochfeld, 2012). Ces différences de ratios molaires sont en partie dues à la plus grande variabilité des concentrations en mercure entre les espèces par rapport à celles du

sélénium. Dans cette étude, les ratios molaires Hg:Se sont supérieurs à 1 tant dans le muscle que dans le foie des poissons. Ces résultats ne concordent pas avec ce qui a été observé dans d'autres études menées en mer Baltique (Polak-Juszczak 2015; Enhus *et al.* 2011), où le ratio Hg:Se était toujours inférieur à 1 pour tous les tissus considérés. Cette différence est en partie due aux sites d'échantillonnage. Les poissons échantillonnés par Polak-Juszczak (2015) provenaient de plusieurs régions différentes de la mer Baltique et de zones situées au large des côtes. Dans notre étude, les poissons ont été pêchés à proximité immédiate de la côte allemande, là où la pollution au mercure est plus importante (Rüdel *et al.*, 2010).

Dans le tissu hépatique des poissons, le ratio Hg:Se est six fois plus élevé que dans le tissu musculaire. Cette différence entre les deux organes est principalement due au fait que le foie constitue le centre d'accumulation du mercure au sein de l'organisme (Boalt *et al.*, 2014). Il est dès lors plus intéressant d'utiliser le ratio molaire hépatique pour comparer les contaminations en mercure des organismes dans différentes régions.

Par ailleurs, s'il n'existe pas de lien clair entre le mercure et le sélénium chez les poissons, ces deux éléments traces ont un rôle de protection important vis-à-vis de la toxicité du mercure chez les mammifères marins (Drescher *et al.*, 1977). Cette protection peut être mise en évidence par un ratio Hg:Se au sein des tissus toujours inférieur à 1 chez les marsouins et les phoques. Il existe deux mécanismes de détoxification. D'une part, les mammifères marins sont capables de déméthyle le mercure et de stocker celui-ci sous forme inorganique dans leur foie (Nigro and Leonzio, 1996). Le sélénium participe à ce processus de déméthylation. D'autre part, les complexes qu'il forme avec le mercure inorganique (sélénide et sélénoprotéines) tendent à immobiliser ce dernier et donc à diminuer sa toxicité (Kehrig *et al.*, 2016). Un ratio entre Hg:Se  $\leq 1$  est établi dans le foie des mammifères marins adultes (Fant *et al.*, 2001). Un tel ratio est garant d'un bon état de santé de l'animal tandis qu'un ratio Hg:Se  $> 1$  est le signe d'une intoxication au mercure. Ainsi, la mort des individus analysés dans cette étude ne semble pas être liée à une contamination excessive au mercure.

Ces ratios constituent des indicateurs importants pour évaluer la contamination au mercure des espèces marines. Ils doivent dès lors être pris en compte lors de l'évaluation des risques liés à la consommation de poisson (Burger and Gochfeld, 2012).

## 5. Consommation humaine

Très peu d'études écotoxicologiques ont été réalisées sur les espèces de poissons les plus commercialisées de la mer Baltique ainsi que sur leur potentielle dangerosité pour l'être humain.

Pour la majeure partie de la population, la dose hebdomadaire tolérable (DHT) de méthylmercure est établie à  $1,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de poids corporel par l'EFSA (European Food Safety Authority) (EFSA, 2005; WWF, 2005) et à  $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$  de poids corporel pour le mercure total (JECFA (FAO/OMS), 2010). Cependant, en raison de l'action toxique du MeHg sur le système nerveux pendant le développement du fœtus, l'AFSSA (agence française de sécurité sanitaire des aliments) conseille une consommation hebdomadaire de poissons prédateurs sauvages maximale de 60 grammes pour les enfants en bas âge et de 150 grammes pour les femmes enceintes et allaitantes (JECFA (FAO/OMS), 2010). Par ailleurs, l'Union européenne a fixé l'apport maximal tolérable pour le sélénium à 300  $\mu\text{g/jour}$  chez les adultes (CODA-CERVA, 2017).

D'après l'EFSA et le comité d'experts sur les additifs alimentaires (JECFA), administré conjointement par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et de l'Organisation mondiale de la santé (OMS), les teneurs maximales en mercure autorisées dans le muscle des poissons échantillonnés pour cette étude sont de  $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PF (JECFA (FAO/OMS), 2010).

Dans ce présent mémoire, les moules ( $220 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PF), les harengs ( $192 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PF), les cabillauds ( $379 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PF) et les flets ( $450 \mu\text{g.kg}^{-1}$  PF) présentent des concentrations musculaires moyennes en T-Hg inférieures à la limite maximale acceptable pour leur consommation (*Tableau 6*). Cependant, la plupart des poissons n'atteignaient pas la taille marchande minimale fixée en Europe. Ainsi, en mer Baltique, les harengs doivent mesurer 18 cm pour pouvoir être commercialisés (Ethic Ocean, 2016). La taille limite des flets est établie à 25 cm (Don *et al.*, 2016) tandis que celle des cabillauds est fixée à 30 cm dans le Skagerrak/Kattegat et à 38 cm en mer Baltique (SeaWeb Europe, 2016). De plus, tous les cabillauds échantillonnés étaient immatures et la majorité des flets étaient encore des individus juvéniles. Comme expliqué précédemment, la concentration en mercure au sein des organismes est fortement corrélée à l'âge. Dès lors, lorsque ces poissons auront atteint la taille nécessaire pour pouvoir être commercialisés, ils présenteront des contaminations plus au mercure plus importantes que celles déterminées dans ce travail. Ainsi, les poissons de ce

mémoire ne présentaient pas de risque pour la santé humaine mais ne pouvaient pas tous être commercialisés. Dès lors, il serait intéressant de reproduire ces analyses pour des individus plus âgés afin de confirmer que la consommation des poissons de la mer Baltique ne représente aucun danger pour l'Homme.

## **6. Conclusion**

Cette étude avait pour objectifs principaux d'évaluer la concentration T-Hg et en Se chez plusieurs espèces d'organismes très présents près des côtes allemandes de la mer Baltique et de déterminer leurs sources potentielles de variation.

Ce travail a permis de mettre en évidence des variations importantes des concentrations en T-Hg et Se entre la moule commune, le hareng, le flet, le cabillaud, le marsouin, le phoque commun et le phoque gris. Les concentrations musculaires en T-Hg sont beaucoup plus variables que les concentrations en Se. D'une part, elles dépendent de la position de l'espèce dans la chaîne trophique et de son lieu de vie. Ainsi, elles varient selon la zone d'occurrence des organismes dans la colonne d'eau, avec des concentrations plus élevées chez les espèces benthiques que chez les espèces pélagiques. D'autre part, les concentrations en mercure sont corrélées à la taille des individus et augmentent donc avec l'âge. Au contraire, les concentrations en Se ne sont influencées ni par le niveau trophique de l'organisme, ni par son lieu de vie, ni par sa taille.

Par ailleurs, cette étude a mis en évidence des concentrations en T-Hg chez les organismes vivant près des côtes allemandes de la mer Baltique plus élevées que celles des écosystèmes marins voisins. Chez les poissons, ces concentrations moyennes restent néanmoins en deçà des normes fixées par les autorités européennes et mondiales pour la consommation humaine. Toutefois, la plupart des individus échantillonnés n'atteignaient pas la taille marchande minimale. Dès lors, un échantillonnage d'individus plus âgés permettrait une meilleure évaluation du niveau de contamination des poissons de la mer Baltique et une meilleure connaissance des risques liés à leur consommation.

---

## Bibliographie

---

- Angerbjörn, A., Börjesson, P., Brandberg, K., 2006. Stable isotope analysis of harbour porpoises and their prey from the Baltic and Kattegat/Skagerrak Seas. *Mar. Biol. Res.* 2, 411–419. doi:10.1080/17451000601023896
- Antoinette, 2011. L'inquiétude environnementale en mer Baltique : quelle réponse politique ? | Nouvelle Europe. URL <http://www.nouvelle-europe.eu/l-inquietude-environnementale-en-mer-baltique-quelle-reponse-politique>
- ARTE, 2003. Le dessous des cartes - MER BALTIQUE, LA MÉDITERRANÉE DU NORD | ARTE. URL <http://ddc.arte.tv/nos-cartes/mer-baltique-la-mediterranee-du-nord> (accessed 6.12.17).
- Baeyens, W., Leermakers, M., Papina, T., Saprykin, A., Brion, N., Noyen, J., De Gieter, M., Elskens, M., Goeyens, L., 2003. Bioconcentration and Biomagnification of Mercury and Methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary Fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 45, 498–508. doi:10.1007/s00244-003-2136-4
- Baudin, J.-B., Pontuer, Ma., 2005. L'effet isotopique cinétique | CultureSciences-Chimie. URL <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/leffet-isotopique-cinetique-766> (accessed 5.5.17).
- Bayou, C., 2014. Baltique, une mer en péril. URL <http://www.ladocumentationfrancaise.pages-europe/d000732-baltique> (accessed 4.5.17).
- Bearhop, S., Adams, C., 2004. Determining trophic niche width: a novel approach using stable isotope analysis. *J. Anim. Ecol.* 73, 1007–1012. doi:10.1111/j.0021-8790.2004.00861.x
- Bełdowska, M., Falkowska, L., 2016. Mercury in marine fish, mammals, seabirds, and human hair in the coastal zone of the southern Baltic. *Water. Air. Soil Pollut.* 227. doi:10.1007/s11270-015-2735-5

- Binohlan, C.B., 2017. *Clupea harengus*, Atlantic herring : fisheries, gamefish. URL <http://www.fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=24&AT=hareng> (accessed 4.11.17).
- Boalt, E., Miller, A., Dahlgren, H., 2014. Distribution of cadmium, mercury, and lead in different body parts of Baltic herring (*Clupea harengus*) and perch (*Perca fluviatilis*): Implications for environmental status assessments. Mar. Pollut. Bull. 78. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.10.051
- Booth, S., Zeller, D., 2005. Mercury, food webs, and marine mammals: Implications of diet and climate change for human health. Environ. Health Perspect. 113, 521–526. doi:10.1289/ehp.7603
- Booth, S., Zeller, D., Zeller, D., 1950. Mercury , food webs and marine mammals : Implications of diet and climate change for human health Supplemental Data Corresponding Author : 113, 1–6.
- Bossart, G.D., 2011. Marine Mammals as Sentinel Species for Oceans and Human Health. doi:10.1177/0300985810388525
- Bowen, D. 2016. *Halichoerus grypus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T9660A45226042. URL: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T9660A45226042.en>. (accessed 5.6.17).
- Bruce, S., Fry, B., 1987. STABLE ISOTOPES IN ECOSYSTEM. Ann. Rev. Ecol. Syst 18, 293–320.
- Burger, J., Gochfeld, M., 2012. Selenium and mercury molar ratios in saltwater fish from New Jersey: Individual and species variability complicate use in human health fish consumption advisories. Environ. Res. 114, 12–23. doi:10.1016/j.envres.2012.02.004
- Cale, K., 2012. *Phoca vitulina*. Anim. Divers. Web. URL [http://animaldiversity.org/accounts/Phoca\\_vitulina/](http://animaldiversity.org/accounts/Phoca_vitulina/) (accessed 6.13.17).
- Carretta, J.V., Taylor, B.L., Chivers, S.J., 2001. Abundance and depth distribution of harbor porpoise (*Phocoena phocoena*) in northern California determined from a 1995 ship survey.



- Chahid, A., Hilali, M., Benlhachimi, A., Bouzid, T., 2014. Contents of cadmium, mercury and lead in fish from the Atlantic sea (Morocco) determined by atomic absorption spectrometry. *Food Chem.* 147, 357–360. doi:10.1016/j.foodchem.2013.10.008
- Chouvelon, T., Spitz, J., Caurant, F., Mèndez-Fernandez, P., Chappuis, A., Laugier, F., Le Goff, E., Bustamante, P., 2012. Revisiting the use of  $\delta^{15}\text{N}$  in meso-scale studies of marine food webs by considering spatio-temporal variations in stable isotopic signatures – The case of an open ecosystem: The Bay of Biscay (North-East Atlantic). *Prog. Oceanogr.* 101, 92–105. doi:10.1016/j.pocean.2012.01.004
- Choy, C.A., Popp, B.N., Kaneko, J.J., Drazen, J.C., 2009. The influence of depth on mercury levels in pelagic fishes and their prey. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 106, 13865–9. doi:10.1073/pnas.0900711106
- CODA-CERVA, 2017. Sélénium. URL [http://www.coda-cerva.be/index.php?option=com\\_content&view=article&id=217&Itemid=305&lang=fr](http://www.coda-cerva.be/index.php?option=com_content&view=article&id=217&Itemid=305&lang=fr) (accessed 6.9.17).
- Coplen, T.B., 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 2538–2560. doi:10.1002/rcm.5129
- Côtier Par, M., Bélanger, D., 2009. Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement.
- Cottard, C., Voisin, V., 2011. Les éléments-traces dans les sols français.
- D'Août S., Paré S., 2015. Moule bleue, *Mytilus edulis*; Réseau de Suivi de la Biodiversité Aquatique (RSBA). URL [http://www.rsba.ca/recherche\\_espece/fiche\\_espece.php?recordID=44&lan=fr](http://www.rsba.ca/recherche_espece/fiche_espece.php?recordID=44&lan=fr) (accessed 3.6.17).
- Dahlberg, K., Jansson, B.-O., Stockholms universitet. Institutionen för systemekologi., Acro Media), 1999. The environmental status of the Baltic sea in the 40s, now and in the future. Institutionen för systemekologi, Stockholms universitet.

- Darrigol, J.-L., Blankoff, R., 2017. Le sélénium, cet oligo-élément. URL <http://www.passeportsante.net/fr/Actualites/Dossiers/DossierComplexe.aspx?doc=selenium> (accessed 3.6.17).
- Das, K., Beans, C., Holsbeek, L., Mauger, G., Berrow, S.D., Rogan, E., Bouquegneau, J.M., 2003a. Marine mammals from northeast atlantic: Relationship between their trophic status as determined by  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  measurements and their trace metal concentrations. *Mar. Environ. Res.* 56, 349–365. doi:10.1016/S0141-1136(02)00308-2
- Das, K., Lepoint, G., Leroy, Y., Bouquegneau, J.M., 2003b. Marine mammals from the southern North Sea: feeding ecology data from  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  measurements. *Mar. Ecol. Prog. Ser. Mar Ecol Prog Ser* 263, 287–298.
- DeNiro, M.L., Epstein, S., 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 495–506.
- Desforges, J.-P.W., Sonne, C., Levin, M., Siebert, U., De Guise, S., Dietz, R., 2016. Immunotoxic effects of environmental pollutants in marine mammals. doi:10.1016/j.envint.2015.10.007
- Don, J., Tourenne, M., Barrabes, M., Chanet, B., 2016. *Platichthys flesus* | DORIS. URL <http://doris.ffessm.fr/Especies/Platichthys-flesus-Flet-801> (accessed 3.10.17).
- Drescher, H.E., Harms, U., Huschenbeth, E., 1977. Organochlorines and heavy metals in the harbour seal *Phoca vitulina* from the German North Sea Coast. *Mar. Biol.* 41, 99–106. doi:10.1007/BF00390586
- Driscoll, C.T., Mason, R.P., Chan, H.M., Jacob, D.J., Pirrone, N., 2013. Mercury as a global pollutant—sources, pathways, and effects. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4967–4983. doi:10.1021/es305071v
- EFSA, 2005. L’EFSA émet un avis sur la sécurité et l’apport nutritionnel du poisson sauvage et du poisson d’élevage | Autorité européenne de sécurité des aliments. URL <https://www.efsa.europa.eu/fr/press/news/contam050704> (accessed 4.11.17).
- Eike Jansen, O., 2013. Okka Eike Jansen Feeding ecology of harbour porpoises *Phocoena phocoena* and white-beaked dolphins *Lagenorhynchus albirostris* in Dutch waters.

Enhus, C., Boalt, E., Bignert, A., 2011. The relationship between mercury and selenium in Baltic herring -a retrospective study The relationship between mercury and selenium in Baltic Herring - a retrospective study.

Ethic Ocean, 2016. Hareng | Guide des espèces. URL <http://www.guidedesespeces.org/fr/hareng> (accessed 6.10.17).

Fant, M.L., Nyman, M., Helle, E., Rudback, E., 2001. Mercury, cadmium, lead and selenium in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Baltic Sea and from Svalbard. Environ. Pollut. 111, 493–501. doi:10.1016/S0269-7491(00)00078-6

Fortier, J., 2013. *Mytilus edulis* (Moule bleue, Moule de bouchot) : élevage. URL <https://www.aquaportail.com/fiche-invertebre-3217-mytilus-edulis.html> (accessed 3.6.17).

Frantzen, S., Maage, A., Duinker, A., Julshamn, K., Iversen, S.A., 2015. A baseline study of metals in herring (*Clupea harengus*) from the Norwegian Sea, with focus on mercury, cadmium, arsenic and lead. Chemosphere 127, 164–170. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.01.037

Godon, A., 1998. II - Les isotopes stables. URL <http://arnaud.godon.free.fr/mod2.htm> (accessed 5.5.17).

Hammond, P.S., Bearzi, G., Bjørge, A., Forney, K., Karczmarski, L., Kasuya, T., Perrin, W.F., Scott, M.D., Wang, J.Y., Wells, R.S. & Wilson, B. 2008. *Phocoena phocoena*. The IUCN Red List of Threatened Species 2008: e.T17027A6734992. URL: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2008.RLTS.T17027A6734992.en>. (accessed 6.13.17).

Haynes, K.M., Kane, E.S., Potvin, L., Lilleskov, E.A., Kolka, R.K., Mitchell, C.P.J., Mitchell, C.P.J., 2017. Gaseous mercury fluxes in peatlands and the potential influence of climate change. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.01.049

HELCOM, 2017a. Baltic Marine Environment Protection Commission. URL <http://www.helcom.fi/>

HELCOM, 2017b. Fisheries - HELCOM. URL <http://www.helcom.fi/action-areas/fisheries> (accessed 6.12.17).

HELCOM, 2013c. *Phocoena phocoena* Distribution and status in the Baltic Sea region. HELCOM Red List Mar. Mammal Expert Gr.

HELCOM, 2013d. *Halichoerus grypus* Distribution and status in the Baltic Sea region. HELCOM Red List Mar. Mammal Expert Gr.

HELCOM, 2013e. *Phoca vitulina vitulina* Distribution and status in the Baltic Sea region. HELCOM Red List Mar. Mammal Expert Gr.

Hill, M.K., 1997. Understanding environmental pollution. Cambridge University Press.

Hillewaert, H., 2016. Flet commun | Guide des espèces. URL <http://www.zeevruchtengids.org/fr/bot> (accessed 4.5.17).

International Union for Conservation of Nature and Natural Resources., 2000. The IUCN red list of threatened species. IUCN Global Species Programme Red List Unit.

Jansen, O.E., Michel, L., Lepoint, G., Das, K., Couperus, A.S., Reijnders, P.J.H., 2013. Diet of harbor porpoises along the Dutch coast: A combined stable isotope and stomach contents approach. Mar. Mammal Sci. 29, E295–E311. doi:10.1111/j.1748-7692.2012.00621.x

Jardine, T.D., Kidd, K.A., Fisk, A.T., 2006. Critical Review Applications, Considerations, and Sources of Uncertainty When Using Stable Isotope Analysis in Ecotoxicology. doi:10.1021/es061263h

JECFA (FAO/OMS), 2010. Édition scientifique Décembre 2010.

John, S., 2006. Critical Review Applications , Considerations , and Sources of Uncertainty When Using Stable Isotope Analysis in Ecotoxicology 40, 7501–7511.

Kautsky, L., Svensson, S., 2009. Environmental Science. URL <http://www.balticuniv.uu.se/environmentalscience/ch6/index.htm> (accessed 4.11.17).

Kehrig, H.A., Hauser-Davis, R.A., Seixas, T.G., Pinheiro, A.B., Paula, A., Di Benedetto, M., 2016. Mercury species, selenium, metallothioneins and glutathione in two dolphins from the southeastern Brazilian coast: Mercury detoxification and physiological differences in diving capacity. doi:10.1016/j.envpol.2016.03.041

Lacy, S., 2004. ADW: *Clupea harengus*: INFORMATION. URL [http://animaldiversity.org/accounts/Clupea\\_harengus/](http://animaldiversity.org/accounts/Clupea_harengus/) (accessed 4.6.17).

Laine, A.O., 2003. Distribution of soft-bottom macrofauna in the deep open Baltic Sea in relation to environmental variability. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 57, 87–97. doi:10.1016/S0272-7714(02)00333-5

Layman, C.A., Allgeier, J.E., 2012. Characterizing trophic ecology of generalist consumers: A case study of the invasive lionfish in the Bahamas. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 448, 131–141. doi:10.3354/meps09511

Layman, C.A., Araujo, M.S., Boucek, R., Hammerschlag-Peyer, C.M., Harrison, E., Jud, Z.R., Matich, P., Rosenblatt, A.E., Vaudo, J.J., Yeager, L.A., Post, D.M., Bearhop, S., 2012. Applying stable isotopes to examine food-web structure: An overview of analytical tools. *Biol. Rev.* 87, 545–562. doi:10.1111/j.1469-185X.2011.00208.x

Lowry, L. 2016. *Phoca vitulina*. The IUCN Red List of Threatened Species 2016: e.T17013A45229114. URL: <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2016-1.RLTS.T17013A45229114.en>. (accessed 6.13.17).

LPO, 2017. Le phoque gris - Réserve naturelle des Sept-Iles. URL <https://sept-iles.lpo.fr/reserve-naturelle/un-patrimoine-naturel-unique/le-phoque-gris> (accessed 4.7.17).

Luna, S.M., 2017a. *Platichthys flesus*, European flounder : fisheries, aquaculture, gamefish. URL <http://www.fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=1341&AT=flet> (accessed 4.11.17).

Luna, S.M., 2017b. *Gadus morhua*, Atlantic cod : fisheries, aquaculture, gamefish. URL <http://www.fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=69&AT=cabillaud> (accessed 4.11.17).

- McConnell, B.J., Chambers, C., Nicholas, K.S., Fedak, M.A., 1992. Satellite tracking of gray seals (*Halichoerus grypus*). *J. Zool.* 226, 271–282.
- Méheust, E., Alfonsi, E., Le Méneç, P., Hassani, S., Jung, J.-L., 2015. DNA barcoding for the identification of soft remains of prey in the stomach contents of grey seals (*Halichoerus grypus*) and harbour porpoises (*Phocoena phocoena*). *Mar. Biol. Res.* 11, 385–395.
- Michel, L., 2011. Multidisciplinary study of trophic diversity and functional role of amphipod crustaceans associated to *Posidonia oceanica* meadows. 2011 298.
- Mohm, C.K., 2014. Feeding ecology of Baltic cod assessed by stable isotope analysis.
- Mollo, P., Noury, A., Nedelec, M., 2011. Accueil [WWW Document]. URL <http://www.plancton-du-monde.org/module-formation/index.html> (accessed 6.12.17).
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. the Chemical Cycle and Bioaccumulation of Mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543–566.  
doi:10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543
- Naman, S.M., Greene, C.M., Rice, C.A., Chamberlin, J., Conway-Cranos, L., Cordell, J.R., Hall, J.E., Rhodes, L.D., 2016. Stable isotope-based trophic structure of pelagic fish and jellyfish across natural and anthropogenic landscape gradients in a fjord estuary. *Ecol. Evol.* 6, 8159–8173. doi:10.1002/ece3.2450
- Newman, M.C., 2014. *Fundamentals of ecotoxicology*, 4th editio. ed. CRC Press.
- Nfon, E., Cousins, I.T., Broman, D., 2008. Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 397, 190–204.  
doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.029
- Nfon, E., Cousins, I.T., Järvinen, O., Mukherjee, A.B., Verta, M., Broman, D., 2009. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 407, 6267–6274. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.032
- Nfon, E., Cousins, I.T., Järvinen, O., Mukherjee, A.B., Verta, M., Broman, D., 2009. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.* 407. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.032

- Nigro, M., Leonzio, C., 1996. MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES Mar Ecol Prog Ser Intracellular storage of mercury and selenium in different marine vertebrates 135, 137–143.
- Ojaveer, H., Jaanus, A., Mackenzie, B.R., Martin, G., Olenin, S., Radziejewska, T., Telesh, I., Zettler, M.L., Zaiko, A., 2010. Status of biodiversity in the Baltic sea. PLoS One 5, 1–19. doi:10.1371/journal.pone.0012467
- Ojaveer, H., Schiedek, D., 2002. Temperature and salinity: two essential structuring factors of biodiversity in the Baltic Sea. BIOMARE Newsl. 2002.
- Organisation for Economic Co-operation and Development, 2008. Denmark. OECD Publishing.
- Pedersen, S.A., Fock, H., Krause, J., Pusch, C., Sell, A.L., Bottcher, U., Rogers, S.I., Skold, M., Skov, H., Podolska, M., Piet, G.J., Rice, J.C., 2008. Natura 2000 sites and fisheries in German offshore waters. ICES J. Mar. Sci. 66, 155–169. doi:10.1093/icesjms/fsn193
- Pinot, 2016. MER BALTIQUE, Hydrologie et biologie - Encyclopædia Universalis URL <http://www.universalis.fr/encyclopedie/mer-baltique/3-hydrologie-et-biologie/> (accessed 4.11.17).
- Polak-Juszczak, L., 2015. Selenium and mercury molar ratios in commercial fish from the Baltic Sea: Additional risk assessment criterion for mercury exposure. Food Control 50. doi:10.1016/j.foodcont.2014.10.046
- Polak-Juszczak, L., 2015. Selenium and mercury molar ratios in commercial fish from the Baltic Sea: Additional risk assessment criterion for mercury exposure. Food Control 50, 881–888. doi:10.1016/j.foodcont.2014.10.046
- Polak-Juszczak, L., 2013. Trace elements in the livers of cod (*Gadus morhua* L.) from the Baltic Sea: Levels and temporal trends. Environ. Monit. Assess. 185, 687–694. doi:10.1007/s10661-012-2584-2
- Polak-Juszczak, L., 2013. Trace metals in flounder, *Platichthys flesus* (Linnaeus, 1758), and sediments from the Baltic Sea and the Portuguese Atlantic coast. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 7424–7432. doi:10.1007/s11356-013-1762-2

- Polak-Juszczak, L., 2009. Temporal trends in the bioaccumulation of trace metals in herring, sprat, and cod from the southern Baltic Sea in the 1994-2003 period. *Chemosphere* 76, 1334–1339. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.06.030
- Ramade, F., 2000. Dictionnaire encyclopédique des pollutions. EDISCIENCE international.
- Ramazani, Y., 2009. Memoire Online - Transfert des éléments traces métalliques ( ETMs ) dans le système sol- plante et évaluation des risques de contamination de la chaîne alimentaire. Etude des cas dans la ville de Lubumbashi en RDC - Yannick Useni Sikuzani Ramazani. URL [http://www.memoireonline.com/01/14/8540/m\\_Transfert-des-elements-traces-metalliques--ETMs--dans-le-systeme-sol-plante-et-evaluation-de7.html](http://www.memoireonline.com/01/14/8540/m_Transfert-des-elements-traces-metalliques--ETMs--dans-le-systeme-sol-plante-et-evaluation-de7.html) (accessed 4.12.17).
- Ravarini, P., 2017. mer-Baltique. URL <http://pravarini.free.fr/mer-Baltique.htm> (accessed 3.3.17)
- Rüdel, H., Fliedner, A., Kösters, J., Schröter-Kermani, C., 2010. Twenty years of elemental analysis of marine biota within the German Environmental Specimen Bank-a thorough look at the data. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 1025–1034. doi:10.1007/s11356-009-0280-8
- SeaWeb Europe, 2016. Cabillaud | Guide des espèces. URL <http://www.guidedesespeces.org/fr/cabillaud> (accessed 4.5.17).
- Sénat, 2017. Les effets des métaux lourds sur l’environnement et la santé. URL <https://www.senat.fr/rap/100-261/100-26153.html> (accessed 1.16.17).
- Service Public Fédéral, 2008. Projet de plan de gestion de district hydrographique des eaux côtières belges pour la mise en oeuvre de la Directive-Cadre Européenne sur l’Eau (2000/60/CE).
- Srl, M., 2013. DMA-80 Direct Mercury Analyzer.
- Sylvestre, J.-P., 2014. Cétacés du monde : systématique, éthologie, biologie, écologie, statut.



Teffer, A.K., Staudinger, M.D., Taylor, D.L., Juanes, F., 2014. Trophic influences on mercury accumulation in top pelagic predators from offshore New England waters of the northwest atlantic ocean. *Mar. Environ. Res.* 101, 124–134.  
doi:10.1016/j.marenvres.2014.09.008

UNEP, 2013. The Global Mercury Assessment.

Violet, C., 2011. Reflexions - Polluants organiques: la mer boit la tasse. URL [http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c\\_39926/fr/polluants-organiques-la-mer-boit-la-tasse?part=2](http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_39926/fr/polluants-organiques-la-mer-boit-la-tasse?part=2) (accessed 5.7.17).

Walker, W.A., Hanson, B.M., Baird, R.W., Guenther, T.J., 1997. Food habits of the harbor porpoise, *Phocoena phocoena*, and Dall's porpoise, *Phocoenoides dalli*, in the inland waters of British Columbia and Washington.

Wisniewska, D.M., Johnson, M., Teilmann, J., Miller, L.A., Siebert, U., Teglberg, P., Correspondence, M., Rojano-Doñ, L., Shearer, J., Sveegaard, S., Madsen, P.T., 2016. Ultra-High Foraging Rates of Harbor Porpoises Make Them Vulnerable to Anthropogenic Disturbance Highlights d Harbor porpoises forage nearly continuously day and night to meet energy needs Ultra-High Foraging Rates of Harbor Porpoises Make Them Vulnerable to Anthropogenic Disturbance. *Curr. Biol.* 26, 1441–1446.  
doi:10.1016/j.cub.2016.03.069

Wmo, 1973. Meeting on Hydrological Problems in Europe; Bilan hydrique de la mer Baltique: rapport général; 1973.

Wright, D.A., Welbourn, P., 2002. Environmental toxicology. Cambridge University Press.

WWF, 2005. Clean Baltic within Reach? How can a new chemical policy contribute to the protection of the Baltic Sea?

Yurkowski, D.J., Hussey Anna J. Hussey and Aaron T. Fisk, 2017. Effects of decomposition on carbon and nitrogen stable isotope values of muscle tissue of varying lipid content from three aquatic vertebrate species. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 31, 389–395.

## Annexes

*Tableau I* : Valeurs exprimées sous la forme du nom de l'individu, de son espèce, du mois et du lieu d'échantillonnage, de sa longueur standard (cm), de ses concentrations totales en mercure dans le muscle et le foie ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$  PS), de ses concentrations en sélénium dans le muscle et le foie ( $\text{mg.kg}^{-1}$  PS) et de ses valeurs en  $\delta^{15}\text{N}$  et en  $\delta^{13}\text{C}$  (‰).

Individu	Espèce	Mois	Lieu	Longueur stand.	[T-Hg] muscle	[T-Hg] foie	SeM	SeF	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
				(cm)	( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS)	( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ PS)	( $\text{mg.kg}^{-1}$ PS)	( $\text{mg.kg}^{-1}$ PS)	(‰)	(‰)
Me172	Moule	S15	DA	4,36	44,1	/	Pool	/	9,9	-21,2
Me166	Moule	S15	DA	5,61	22,31	/	Pool	/	9,2	-21,8
Me177	Moule	M16	MB	6,4	43,55	/	Pool	/	10,0	-21,2
Me178	Moule	M16	MB	6,4	28,29	/	Pool	/	9,6	-20,8
Me176	Moule	M16	MB	6,1	33,29	/	Pool	/	11,7	-21,7
Me179	Moule	M16	MB	7,2	45,19	/	Pool	/	10,8	-22,0
Ch4	Hareng	J15	AK	20,2	231,76	330,62	1,34	11,00	12,0	-22,7
Ch12	Hareng	S15	DA	17,1	44,24	116,33	1,06	6,79	10,5	-23,8
Ch13	Hareng	S15	DA	15	70,1	138,9	1,20	7,83	11,5	-24,4
Ch15	Hareng	S15	DA	19,9	95,31	157,85	0,97	4,67	11,2	-22,5
Ch18	Hareng	S15	DA	15	86,77	86,67	1,18	8,13	12,0	-23,2
Ch19	Hareng	M16	MB	18,9	139,41	218,77	1,12	6,26	12,7	-21,0
Ch20	Hareng	M16	MB	21,3	136	204,66	1,48	6,17	12,6	-21,9
Pf2	Flet	J15	MB	27,8	562,17	186,96	562,17	186,96	9,1	-20,8
Pf3	Flet	J15	MB	26	257,44	101,06	257,44	101,06	9,0	-22,2
Pf4	Flet	J15	MB	26,8	526,34	216,63	526,34	216,63	11,6	-21,0
Pf57	Flet	S15	MB	22,2	184,07	112,99	184,07	112,99	11,7	-22,2

Pf59	Flet	S15	MB	34,2	464,01	123,32	464,01	123,32	12,2	-22,2
Pf60	Flet	S15	MB	28,6	333,47	183,33	333,47	183,33	12,0	-22,3
Pf62	Flet	S15	MB	28,3	379,99	150,19	379,99	150,19	12,1	-22,2
Pf35	Flet	J15	AK	22	148,78	164,08	148,78	164,08	14,7	-21,8
Pf36	Flet	J15	AK	24,5	304,57	135,13	304,57	135,13	10,3	-22,5
Pf37	Flet	J15	AK	21,8	418,23	191,09	418,23	191,09	14,4	-21,5
Pf48	Flet	J15	AK	27	323,94	145,20	323,94	145,20	11,8	-22,2
Pf91	Flet	S15	AK	21,3	331,81	186,54	331,81	186,54	10,4	-25,0
Pf93	Flet	S15	AK	19,8	142,92	77,19	142,92	77,19	11,6	-24,2
Pf94	Flet	S15	AK	19,9	157,31	73,91	157,31	73,91	12,4	-22,8
Pf95	Flet	S15	AK	23,2	245,37	119,25	245,37	119,25	12,0	-22,3
Pf96	Flet	S15	AK	21,3	266,87	80,52	266,87	80,52	11,8	-22,0
Pf11	Flet	J15	DA	26,9	327,81	139,70	327,81	139,70	11,1	-22,2
Pf12	Flet	J15	DA	23,2	389,90	131,50	389,90	131,50	11,7	-21,6
Pf14	Flet	J15	DA	24,6	371,19	107,83	371,19	107,83	11,9	-22,3
Pf15	Flet	J15	DA	22,7	152,22	184,46	152,22	184,46	4,2	-21,7
Pf105	Flet	S15	DA	22	145,50	65,16	145,50	65,16	10,3	-21,8
Pf106	Flet	S15	DA	28	465,24	164,58	465,24	164,58	10,7	-21,8
Pf107	Flet	S15	DA	31,4	375,93	111,47	375,93	111,47	10,9	-22,2
Pf108	Flet	S15	DA	28,5	267,40	60,21	267,40	60,21	11,1	-22,0
Pf109	Flet	S15	DA	22,3	199,94	112,78	199,94	112,78	10,5	-22,1
Pf19	Flet	J15	LB	29	195,08	86,84	195,08	86,84	13,7	-19,8
Pf82	Flet	S15	LB	26,6	198,25	78,19	198,25	78,19	10,8	-20,9
Pf83	Flet	S15	LB	21,4	208,74	122,08	208,74	122,08	11,0	-19,6
Pf84	Flet	S15	LB	19,2	253,42	131,80	253,42	131,80	11,1	-21,1
Pf86	Flet	S15	LB	17,9	145,54	108,25	145,54	108,25	12,4	-18,7
Pf88	Flet	S15	LB	12,5	69,47	53,75	69,47	53,75	9,6	-18,4
Pf123	Flet	M16	LB	24	221,86	112,86	221,86	112,86	13,5	-24,1
Pf126	Flet	M16	LB	16,5	136,85	64,46	136,85	64,46	11,7	-19,7

Gm11	Cabillaud	J15	MB	37,6	210,37	124,45	1,60	2,37	14,1	-20,3
Gm20	Cabillaud	J15	MB	31	204,34	64,90	1,62	1,75	14,1	-19,0
Gm22	Cabillaud	J15	MB	34,5	236,59	76,21	1,63	2,89	14,1	-20,6
Gm85	Cabillaud	S15	MB	38,6	392,57	121,55	1,57	3,30	13,9	-21,3
Gm86	Cabillaud	S15	MB	42,2	369,42	106,00	1,60	3,76	13,7	-21,9
Gm87	Cabillaud	S15	MB	41,2	318,77	102,13	1,73	2,36	14,0	-21,7
Gm88	Cabillaud	S15	MB	35	361,66	61,93	1,45	1,59	11,7	-19,8
Gm90	Cabillaud	S15	MB	32,5	385,75	87,96	1,22	2,65	13,7	-21,2
Gm94	Cabillaud	S15	MB	23,5	121,14	41,54	1,81	1,49	13,6	-22,3
Gm95	Cabillaud	S15	MB	22	136,77	88,65	1,72	3,61	13,9	-22,9
Gm96	Cabillaud	S15	MB	20,4	134,94	57,63	1,85	2,56	13,1	-23,4
Gm108	Cabillaud	M16	MB	43,3	230,36	89,88	1,67	3,67	13,6	-21,0
Gm109	Cabillaud	M16	MB	31,6	156,38	60,46	1,91	2,48	13,7	-21,6
Gm110	Cabillaud	M16	MB	43,4	196,55	59,07	1,53	1,66	13,8	-22,2
Gm111	Cabillaud	M16	MB	40,4	372,43	119,00	1,76	3,38	14,0	-20,8
Gm55	Cabillaud	S15	AK	51,7	157,31	69,07	1,51	1,54	12,9	-22,3
Gm56	Cabillaud	S15	AK	49,8	366,45	103,18	1,61	3,67	14,5	-23,3
Gm63	Cabillaud	S15	AK	38,2	246,59	71,26	1,78	1,40	13,0	-22,8
Gm64	Cabillaud	S15	AK	41,9	425,94	118,52	1,50	3,52	13,0	-23,6
Gm136	Cabillaud	M16	AK	33,9	475,73	157,23	1,43	2,23	12,9	-20,9
Gm72	Cabillaud	S15	DA	39,4	251,74	179,74	1,66	10,90	13,5	-20,9
Gm75	Cabillaud	S15	DA	41	388,40	157,20	1,35	7,03	13,0	-21,1
Gm79	Cabillaud	S15	DA	52	275,42	190,99	1,72	3,93	13,2	-21,2
Gm71	Cabillaud	S15	DA	27,5	153,18	98,16	1,66	2,18	13,2	-22,1
Gm103	Cabillaud	S15	LB	25	166,99	58,50	1,57	2,32	13,8	-20,1
Gm107	Cabillaud	S15	LB	42,5	87,77	123,22	1,34	2,93	12,8	-21,7
Gm122	Cabillaud	M16	LB	34,3	248,99	87,77	1,29	1,47	13,8	-19,9
Gm123	Cabillaud	M16	LB	40,1	318,12	219,67	1,43	6,57	14,1	-19,1
Gm125	Cabillaud	M16	LB	40	458,34	100,61	1,39	1,81	14,0	-19,2

Pp5936	Marsouin	/	/	104	216,51	2110,09	0,74	1,42	16,1	-21,3
Pp6869	Marsouin	/	/	101	435,63	694,24	0,61	1,11	14,3	-19,8
Pp20951	Marsouin	/	/	108	2458,99	4918,04	1,46	4,27	17,4	-19,8
Pp20944	Marsouin	/	/	121,5	2306,18	3081,51	1,19	4,35	14,9	-20,5
Pp6442	Marsouin	/	/	111	2477,27	4807,81	1,16	5,00	13,8	-21,3
Pp20384	Marsouin	/	/	101,5	1033,36	1607,91	0,63	1,64	14,9	-21,9
Pp21289	Marsouin	/	/	108,2	1574,44	5120,51	0,89	3,49	18,3	-19,8
Pp21240	Marsouin	/	/	75,5	749,88	2412,06	0,92	4,70	15,9	-18,8
B32/15	Marsouin	/	/	99	919,51	2684,47	0,61	2,28	16,1	-20,7
B44/15	Phoque gris	/	/	201	2936,02	96319,63	1,13	37,60	15,8	-20,6
B50/15	Phoque gris	/	/	214	2152,71	36565,00	0,89	11,60	15,1	-20,5
PV2783	Phoque commun	/	/	172	9530,99	181942,30	0,86	71,60	16,9	-15,7
PV2593	Phoque commun	/	/	90	5053,32	13076,97	1,12	3,08	17,7	-17,4

