



HAL
open science

Accumulation de granules de sélénure mercurique dans le foie d'Odontocètes (Mammifères, Cétacés): un mécanisme possible de détoxification du méthylmercure par le sélénium

Roger Martoja, Denise Viale

► To cite this version:

Roger Martoja, Denise Viale. Accumulation de granules de sélénure mercurique dans le foie d'Odontocètes (Mammifères, Cétacés): un mécanisme possible de détoxification du méthylmercure par le sélénium. *Comptes Rendus. Géoscience*, 1977, 285, pp.109-112. hal-04488534

HAL Id: hal-04488534

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04488534v1>

Submitted on 4 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

MOLYSMOLOGIE. — *Accumulation de granules de sélénure mercurique dans le foie d'Odontocètes (Mammifères, Cétacés) : un mécanisme possible de détoxication du méthylmercure par le sélénium.* Note (*) de **Roger Martoja** et **Denise Viale**, présentée par M. Pierre-Paul Grassé.

Dans le foie d'Odontocètes de Méditerranée, la présence de nombreuses concrétions de sélénure mercurique, situées dans le tissu conjonctif, permet d'interpréter, d'une part la coexistence de taux élevés de mercure et de sélénium, d'autre part, la faible teneur en méthyl-mercure. Le sélénure précipiterait par suite d'une déméthylation du mercure, conduisant à la fossilisation du mercure et d'une partie de sélénium sous forme d'un composé non biodégradable.

In Mediterranean Cetaceans, concretions of pure mercuric selenide are found in the connective tissue of the liver. Their presence explains that high levels of mercury and selenium coexist with low level of methylmercury. The selenide could be produced parallel with demethylation of mercury, a process leading to the fossilization of mercury and partially of selenium under the form of a non biodegradable component.

Des Oiseaux et Mammifères s'accommodent de la toxicité du méthyl-mercure et il est prouvé que le sélénium joue un rôle essentiel : l'ingestion d'aliments riches en sélénium comme le muscle de Thon, l'administration conjointe de méthyl-mercure et de sélénite de sodium conduisent à cette conclusion [(1), (2), (3)]. Par ailleurs, l'analyse chimique montre une corrélation entre le rapport mercure-sélénium et une faible teneur en méthyl-mercure chez des Poissons et des Mammifères marins (4). Toutefois, les diverses sources de sélénium n'ont ni la même efficacité, ni les mêmes effets physiologiques, et les animaux bénéficiant d'une protection par le sélénium sont inégalement riches en méthyl-mercure. Aucune des hypothèses proposées pour expliquer la détoxication ne reposant sur des bases convaincantes, Bryan (5) estime que le mécanisme en est, à l'heure actuelle, inconnu. Considérant qu'une étude histochimique des accumulations de mercure et de sélénium est une étape de la connaissance de ce mécanisme, nous avons soumis à l'analyse spectrographique des foies d'Odontocètes connus pour leur richesse en ces deux éléments. Parallèlement, nous avons fait procéder à des dosages.

MATÉRIEL ET TECHNIQUES. — Les organes ont été congelés ou fixés au formol ou au mélange de Carnoy. Les coupes à la paraffine ont été analysées à la microsonde de Castaing « Cameca MS 46 » équipée de spectrographes dispersifs en longueur d'onde (cristal K.A.P.); d'autres ont été observées au microscope à balayage. Des coupes ultrafines de foie formolé ont été examinées au microscope électronique à transmission. Des dosages ont été effectués sur des organes congelés ou éventuellement fixés au formol; le mercure total a été déterminé par absorption atomique sans flamme, le méthyl-mercure séparé sous forme de dithizonate et dosé par densitométrie, le sélénium dosé par colorimétrie du complexe acide sélénieux-chlorhydrate de 3.3-diamino benzidine (6).

RÉSULTATS. — Chez tous les animaux étudiés, le foie est l'organe le plus riche en mercure total, mais la fraction de méthyl-mercure y est faible. Dans les autres organes, la teneur en mercure total est moindre, mais la proportion de méthyl-mercure importante (pl. I). Le foie des adultes contient des concrétions noires polymorphes (pl. II) de quelques microns. Rares et isolées chez le Dauphin provenant de l'Atlantique, elles forment des amas chez les adultes de Méditerranée, particulièrement nombreux chez la femelle de 5,16 m de *Ziphius*. Elles sont situées dans le tissu conjonctif de l'arbre portal. Chacune est un agglom-

mérat de granules de 150 Å tous identiques. L'analyse spectrographique y décèle de fortes quantités de mercure et de sélénium; l'analyse de zones indemnes montre que les éléments soufre, calcium et fer, détectés eux aussi, sont imputables au tissu conjonctif interférant dans l'analyse. Ces concrétions résistent aux enzymes protéolytiques (pronase, pepsine et trypsine), aux acides minéraux, à l'acide acétique, à l'ammoniaque, au chlorure d'ammonium, qui ne modifient pas leur teneur en mercure et sélénium. Elles ne sont détruites que par l'eau régale.

Le rapport des intensités des réponses spectrales Hg (raie $M\alpha 1$)/Se (raie $L\alpha 1$) déterminé d'après l'analyse de vingt amas de concrétions de *Ziphius*, a une valeur moyenne de $2,66 \pm 0,44$; ce même rapport établi sur un échantillon de séléniure mercurique, Hg-Se, a une valeur de $2,57 \pm 0,34$. D'autre part, le rapport des masses mercure minéral/sélénium obtenu par dosage chimique est de 2,70 alors que le rapport théorique pour le séléniure mercurique est de 2,54. Or, pour un même organe, les deux éléments sont dosés sur des échantillons différents, si bien que le nombre des concrétions considérées n'est pas rigoureusement identique. Étant donnée cette cause d'erreur inévitable, on peut admettre que les rapports des masses sont très voisins dans les concrétions et dans le séléniure mercurique.

DISCUSSION. — Nos résultats montrent un parallélisme entre, d'une part le nombre des concrétions accumulées dans le foie des Odontocètes, d'autre part les teneurs en mercure et sélénium qui dépendent elles-mêmes de l'âge des animaux. Pour le mercure, nous confirmons la faible teneur en méthyl-mercure, ce qui tend à prouver que le mercure inorganique prédomine en présence de sélénium. Ce dernier, qui est à la fois un oligo-élément nécessaire à la fonction hépatique et un élément toxique, atteint ici des concentrations considérables [800 à 8 000 fois les teneurs d'un organe normal, 6 à 20 fois celles d'organes d'animaux présentant une intoxication aiguë (7)], sans que des lésions caractéristiques apparaissent (8).

Les caractères physicochimiques des concrétions, l'homogénéité des granules, les rapports des masses de leurs deux seuls constituants, celui des réponses spectrales, sont d'autant d'arguments qui conduisent à les considérer comme constituées de séléniure mercurique pur, alors que l'absence d'effet des enzymes protéolytiques sur les teneurs en mercure ou sélénium permet d'écarter l'hypothèse d'une liaison des métaux avec une protéine.

L'aspect ultrastructural des concrétions indique qu'elles proviennent d'une précipitation continue de granules de séléniure. Étant donné le régime alimentaire de ces animaux, il est peu probable que le mercure accumulé provienne d'une absorption de mercure minéral. Au contraire, la présence de séléniure mercurique peut être la conséquence plausible et l'étape finale d'un processus de détoxification par transméthylation. Si la présence de méthyl-transférases est bien connue dans le foie (9), les donneurs et les accepteurs des groupes CH_3 peuvent être variés; nous pensons qu'ici le donneur est le méthyl-mercure, l'accepteur le sélénium. On sait, en effet, que le foie de Souris effectue la synthèse de séléniure de méthyl après réduction de sélénite et aux dépens d'un donneur de méthyl hypothétique (10); cette

EXPLICATION DES PLANCHES

Planche I

Espèces étudiées, origine géographique, caractères biologiques, dates de capture et données chimiques sur les teneurs en mercure et sélénium de quelques organes. L'âge a été évalué d'après histologie des gonades.

Espèces	Origine	Specimens	organes non fixés							organes fixés au formol					
			teneurs moyennes en Hg total ou Se total, exprimées en ppm												Microsonde (chocs/ seconde)
			du poids frais						du poids sec						
			Lard		Muscle		Rein	Foie		Foie			Foie		
Hg total	% méthylé	Hg total	% méthylé	Hg total	Hg total	% méthylé	Hg total	% méthylé	Se	Hg	Se				
Tursiops truncatus	Méditerranée	mâle 1,60m 6à18mois 1973	0,31	100	2,20	32	2,00	14,60	7,5				0	0	
		mâle 3,30m >25ans 1975	4,40		24			293,00					60 à 600	30 à 290	
Ziphius cavirostris		femelle 5,16m >12ans 1974	2,00		18,90		30,50	440		1343	3,7	477	80 à 800	25 à 300	
		femelle 5,40m >12ans 1968											40 à 50	10 à 25	
Delphinus delphis		mâle 2,05m >12ans 1973	3,90		1,46			604					50 à 400	30 à 280	
Delphinus delphis	Atlanti- que tropical	mâle 2,20m >15ans 1975	2,78		2,18		2,60	66,70				2 à 25	5 à 60		
Echantillon Se-Hg pur												1800	700		

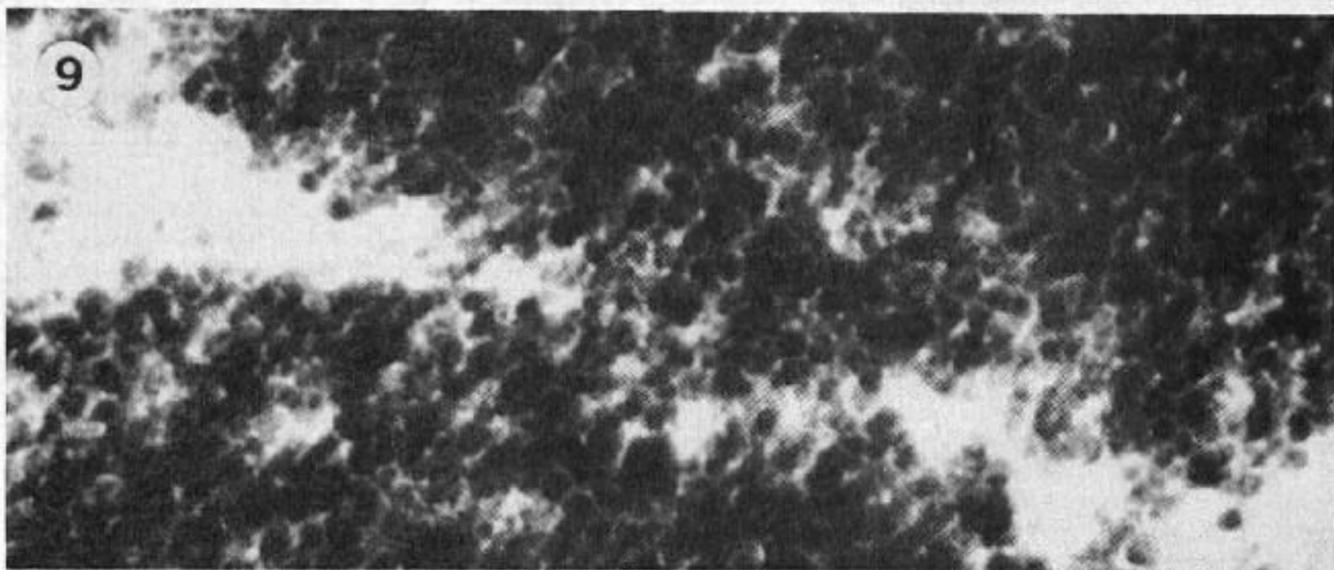
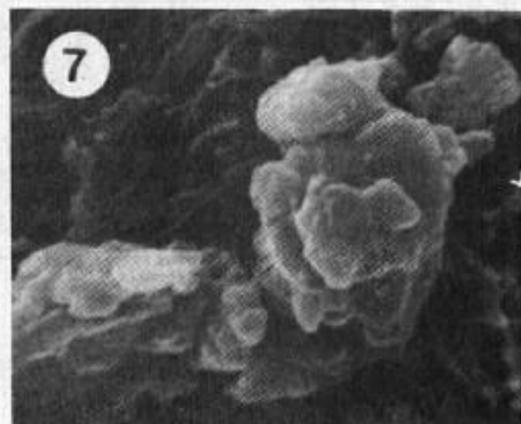
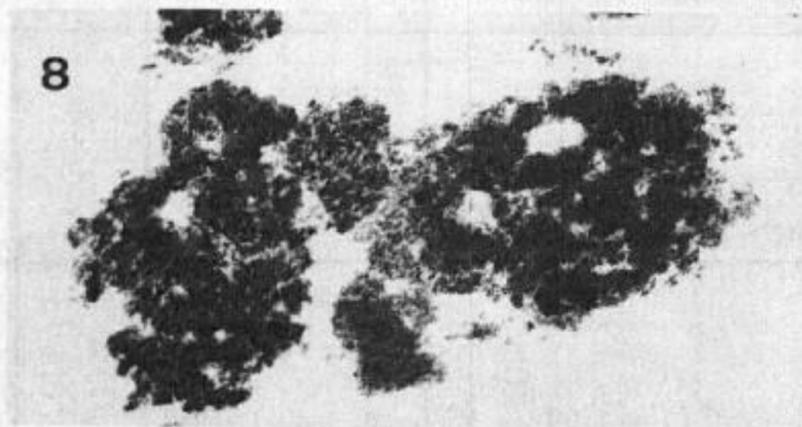
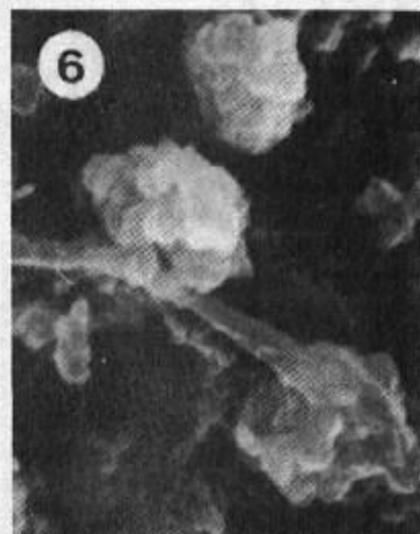
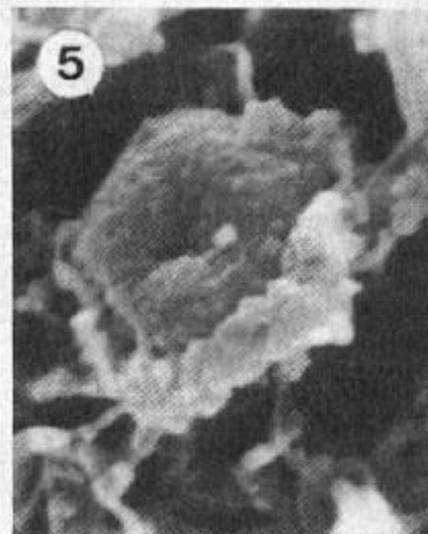
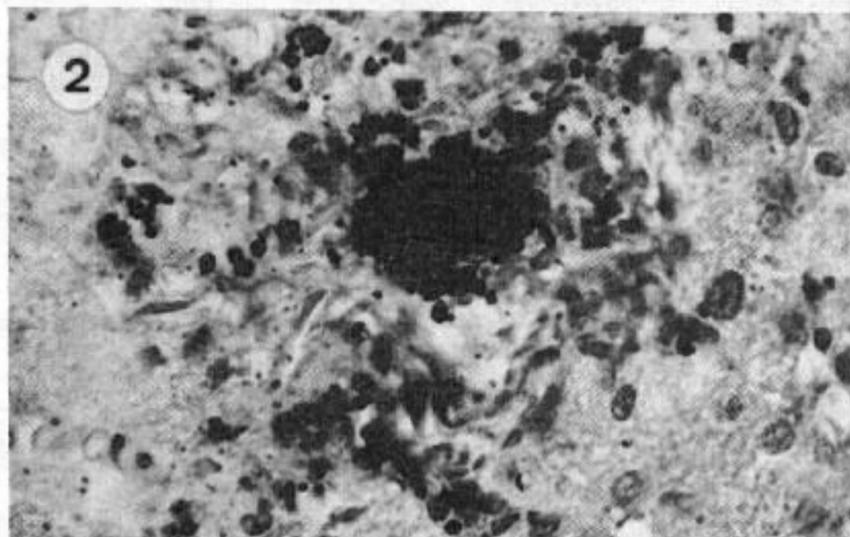
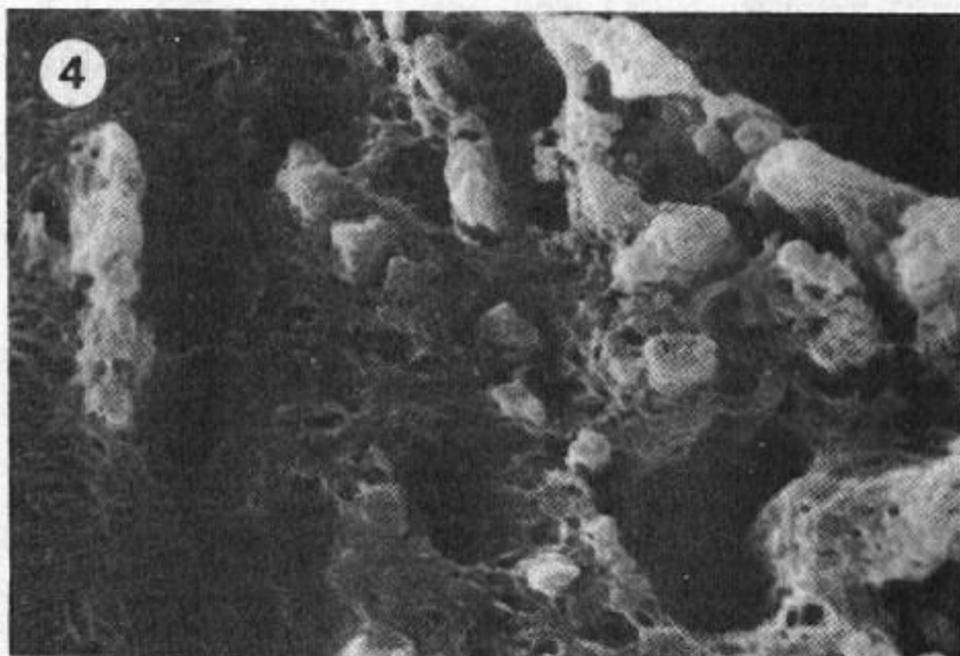
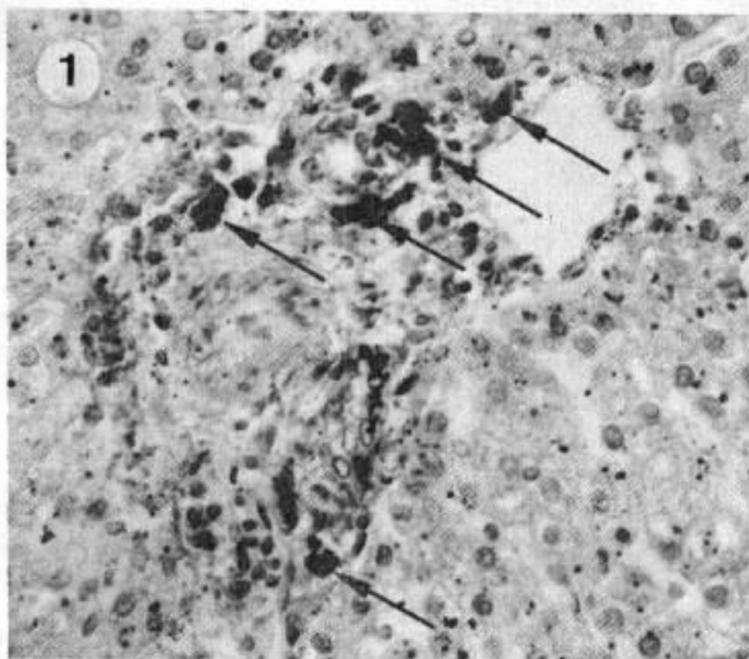


Planche II

Fig. 1 et 2. — Foie de *Tursiops* mâle de 3,30 m. Concrétions dispersées en 1 (flèches) (G × 280), agglomérées en 2 (G × 550).

Fig. 3. — Foie de *Ziphius* de 5,16 m : un des nombreux amas de concrétions (G × 300).

Fig. 4 à 9. — Foie de *Ziphius* de 5,16 m. Fig. 4 à 7, aspect morphologique des concrétions au microscope à balayage (G × 2 500, 8 000, 8 000 et 8 000) :

Fig. 8 et 9. — Aspect ultrastructural (formol, sans renforcement de contraste, G × 20 000 et 180 000).

réaction constitue un mécanisme de détoxification à l'égard des composés sélénés. Le transfert des groupes CH_3 du mercure au sélénium est donc possible. Le mercure diméthylé réagirait alors avec du sélénium, produisant les granules de sélénure de mercure. Cette réaction implique que le foie puisse réduire une partie du sélénium jusqu'à un degré d'oxydation 2^- . S'il en est ainsi, des atomes de sélénium captent les groupes méthyl pour former du sélénure de méthyl exhalé par voie pulmonaire, d'autres réagissent avec le mercure diméthylé. Ce dernier est ainsi entièrement fossilisé sous forme d'un composé non biodégradable, alors que le sélénium est en partie éliminé de l'organisme, en partie fossilisé. De ce fait, deux éléments réputés toxiques se trouvent conjointement et définitivement écartés des fonctions essentielles de l'organe.

A l'échelle de l'organisme, la diméthylation du mercure est loin d'être totale si l'on en juge par les taux élevés de méthyl-mercure qui persistent dans les organes autres que le foie. Sur le plan de la physiologie comparée, la précipitation de sélénure mercurique n'est peut-être pas le seul mécanisme possible de détoxification. En effet, chez les Vertébrés, le rein pourrait être impliqué dans ce processus et le métal serait retenu par une métallothionéine⁽¹⁾. En outre, il serait inexact de croire, à la suite de nos résultats, que la coexistence de sélénium et de mercure dans un organe, est une preuve de la présence de sélénure mercurique. Le cas du muscle de Thon est, à cet égard très significatif, puisque le rapport des masses de mercure et sélénium est très éloigné de la valeur théorique du sélénure mercurique⁽²⁾ et que l'effet protecteur du sélénium musculaire requiert sa réactivité chimique.

En conclusion, nos résultats conduisent à proposer une explication de « l'effet anti-mercure » du sélénium. Ils montrent qu'en matière de réglementation alimentaire, la notion de « concentration acceptable » devrait s'assortir de considérations sur la combinaison chimique dans laquelle est engagé l'élément incriminé.

(*) Séance du 16 mai 1977.

(1) J. PARIZEK et I. OSTADALOVA, *Experientia*, 23, 1967, p. 142.

(2) H. E. GANTHER et coll., *Science*, 75, 1972, p. 1122.

(3) GEN OHI et coll., *Environm. Res.*, 12, 1976, p. 49.

(4) J. B. RIVERS, J. E. PEARSON et C. D. SCHULTZ, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 8, 1972, p. 257; H. C. FREEMAN et D. A. HORNE, *id.*, 10, 1973, p. 172; J. H. KOEMAN et coll., *Nature*, 245, 1973, p. 385; Y. THIBAUT et R. DUGUY, *Cong. C.I.E.M.*, Lisbonne, 1973.

(5) G. W. BRYAN, in R. JOHNSTON, *Marine Pollution*, Acad. Press, Londres, 1976, p. 185.

(6) Dosages effectués pour le mercure par le Laboratoire de Surveillance des Nuisances, C.E.A., Pierrelatte et par l'I.S.T.P.M. (Y. Thibault), Nantes; pour le mercure et le sélénium par le Service central de Micro-analyse du C.N.R.S. (M. BIGOIS), Thiais.

(7) B. A. GAMBOA LEWIS, in J. O. NRIAGU, *Environmental Biochemistry*, Ann Arbor Science, 2, 1976, p. 389.

- (⁸) C. ROUILLER, *The Liver*, Acad. Press, Londres, 2, p. 335.
(⁹) H. F. MANDEL, in LA DU et coll., *Fundamentals of Drug Metabolism and Drug Deposition*, Williams and Wolkins, Baltimore, 1971, p. 149.
(¹⁰) H. E. GANTHER, *Biochem.*, 5, 1966, p. 1089.
(¹¹) G. CUMONT et B. FESTY, in *La Pollution par le mercure et ses dérivés*, Docum. Fr., Paris, 1974, p. 15.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire d'Histophysiologie des Insectes,
E.R.A. n° 570 (C.N.R.S.),
12, rue Cuvier,
75005 Paris,
et
Station Zoologique,
06230 Villefranche-sur-Mer.