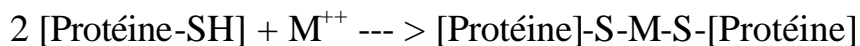


Le trio mercure, plomb, cadmium

LES METAUX LOURDS : DE GRANDS TOXIQUES

Toujours toxiques, prompts à se combiner avec les composés organiques soufrés de notre corps via l'air, l'eau ou l'alimentation, les métaux lourds peuvent engendrer de graves troubles, y compris au niveau cérébral. Une lumineuse leçon de chimie du Professeur André Picot, expert européen en toxicologie.

La notion de métaux lourds est apparue lorsque les premiers biologistes ont cherché à caractériser les protéines qui contenaient du soufre. Les sels solubles dans l'eau du plomb, du mercure et du cadmium, ajoutés à une solution aqueuse d'une protéine, conduisent à la formation de précipités volumineux et très denses dus à une combinaison solide entre les fonctions soufrées de ces protéines et ces ions métalliques.



SH : fonction soufrée de la protéine (S = soufre, H = hydrogène)

M⁺⁺ : forme ionisée divalente du métal lourd (Hg⁺⁺ pour le mercure, Pb⁺⁺ pour le plomb et Cd⁺⁺ pour le cadmium).

Ces trois métaux lourds présentent deux autres caractéristiques très importantes vis à vis des organismes vivants.

Tout d'abord, ces éléments chimiques sont considérés comme **uniquement toxiques**, et ce pour tous les organismes (microorganismes, plantes, animaux, Homme). Ils n'ont aucune activité biologique bénéfique, au contraire d'autres métaux comme le chrome (Cr) ou le nickel (Ni) qui, à faible dose, sont indispensables à divers organismes vivants et qui, dans d'autres conditions, deviennent toxiques.

Deuxième propriété très néfaste de ces trois métaux lourds : **leur capacité à s'accumuler dans la chaîne alimentaire.**

Ainsi, le mercure (sous sa forme ionisée Hg⁺⁺), en faible concentration dans une eau peu active (lacs, baies fermées...) va facilement être stocké par les bactéries présentes dans les sédiments (vase) qui vont le transformer en une molécule soluble dans les graisses : le cation méthylmercurique (CH₃-Hg⁺). Les bactéries servant de nourriture au plancton, qui lui-même est consommé par les poissons herbivores, proies à leur tour de poissons carnivores (thons, requins...) forment une chaîne alimentaire de bioconcentration très importante. **Le facteur de concentration du mercure de l'eau jusqu'aux poissons gras carnivores, qui servent de nourriture à l'Homme (le chaînon final), est de l'ordre du million**, ce qui est considérable.

Ceci explique que dans les eaux particulièrement contaminées, la concentration du mercure (sous forme de cation méthylmercurique) dans les poissons peut atteindre un milligramme par kilo de poisson frais, parfois même beaucoup plus. L'alimentation à base de produits marins (poissons gras, crustacés, moules, huîtres...) constitue dans beaucoup de pays à façade maritime importante une source non négligeable de contamination par les métaux lourds... Ce qui a conduit plusieurs pays (Suède, Canada...) à conseiller de limiter la consommation de ces aliments marins.

Les chimistes classent les éléments minéraux (métaux et non-métaux) dans un tableau dit périodique qui va de l'élément le plus léger (hydrogène) aux plus lourds (famille

de l'uranium). En règle générale, chaque élément est entouré d'autres éléments aux propriétés proches.

Ainsi le mercure est entouré par **l'or (Au) et le thallium (Tl)**, deux métaux qui ont, comme le mercure, une grande affinité pour le soufre, une forte tendance à la bioconcentration dans la chaîne alimentaire et sont très toxiques (surtout le thallium qui est dix fois plus puissant en toxicité mortelle que le mercure !).

Près du cadmium (Cd), on trouve **l'argent (Ag)**, près du plomb (Pb), on localise **le bismuth (Bi)**.

Tous ces éléments, qui ont de l'affinité avec le soufre, sont bio-accumulables et toxiques, pourraient tout aussi bien être classés dans la famille des métaux lourds. Néanmoins, si on se limite à la définition historique, on ne doit retenir, comme métaux lourds, que le mercure, le plomb et le cadmium.

Cette notion de « métaux lourds » est maintenant uniquement médiatique et sans valeur scientifique. Pour les scientifiques, ces métaux lourds doivent être regroupés dans ce que l'on appelle les « métaux en traces » car, normalement, on les retrouve dans les milieux naturels, en très faibles concentrations. Le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd), considérés ici comme les seuls métaux lourds, sont en fait des éléments traces toxiques et il faut les regrouper ainsi si l'on veut concilier le langage populaire et l'exactitude scientifique.

Les « espèces chimiques »

Comme tous les éléments chimiques, les métaux lourds peuvent se présenter sous trois formes distinctes, dénommées « espèces chimiques ».

Il est bien connu que la plus petite espèce chimique individualisée est **l'atome**.

Si le plomb et le cadmium existent sous forme de métaux solides, le mercure, quant à lui, est un liquide dense qui peut se disperser dans l'atmosphère à l'état de vapeur (forme gazeuse).

Le deuxième type d'espèce chimique correspond aux formes chargées électriquement : **les ions**. A partir d'un atome qui, par définition, est une entité neutre, il est possible, au niveau de sa couche d'électrons la plus éloignée de son noyau, dite couche périphérique, d'ajouter ou de retirer un ou plusieurs électrons (entités négatives). On obtient ainsi des entités chargées positivement : les cations.

Au contraire, l'entité chargée négativement, ou anion, provient de l'atome neutre auquel on ajoute un ou plusieurs électrons.

L'association d'anions et de cations forme **des molécules** : c'est le troisième type d'espèce chimique comme l'indique le schéma ci-dessous :

<<< Ici tableau 2 à repiquer sur Biocontact >>>>

Passage d'un atome aux ions et aux molécules

En résumé, un élément minéral peut exister sous différentes formes chimiques dénommées « espèces chimiques ».

L'étude des différentes espèces chimiques est regroupée dans la spéciation, une sous-discipline bien comprise par les chimistes, surtout les analystes (spécialisés dans l'analyse des produits chimiques). Cette approche scientifique commence à être prise en compte par

les spécialistes de l'environnement (surtout les Canadiens et les Européens du Nord) et plus récemment par les toxicologues (principalement anglo-saxons).

Tant au niveau de leur impact sur l'environnement que dans l'étude de tous leurs effets toxiques sur les êtres vivants, il devient absolument nécessaire maintenant de prendre en compte l'étude des différentes espèces chimiques intervenant dans les processus indésirables dont sont responsables le mercure, le plomb et le cadmium.

Le cadmium :

surtout apporté dans l'alimentation par les végétaux

La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle du mercure ou du plomb car il ne possède qu'une seule forme ionique : le cation divalent : Cd^{++} , formé par la perte de deux électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre (Cd^0).

Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais le devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement), le cation divalent Cd^{++} .

Ceci est aussi vrai pour le mercure métallique (Hg^0) et pour le plomb métallique (Pb^0) qui ne deviennent toxiques que sous leur forme ionisée (Hg^{++} et Pb^{++}).

On considère donc ces métaux sous leur forme élémentaire (donc métallique) comme des protoxiques capables, par transformation chimique (une oxydation), de conduire à leur forme ionisée qui est le véritable toxique (dénommé aussi « toxique ultime »).

Le cadmium, à l'état de métal, sous forme divisée (poussières), peut pénétrer dans l'organisme par les voies respiratoires, déjà au niveau de la cavité nasale mais surtout dans le tractus pulmonaire (bronches, alvéoles pulmonaires).

Dans l'appareil respiratoire, les particules de cadmium sont capturées par des cellules phagocytaires (macrophages) et oxydées à l'état de cation divalent (Cd^{++}) qui peut ainsi passer dans le sang, se répartir dans l'organisme et entraîner des effets toxiques au niveau de différentes cibles (poumons, reins, os, prostate...).

De ce fait, le cadmium métallique et ses composés divalents présentent des propriétés toxiques très similaires, en particulier ces deux espèces sont classées cancérogènes chez l'Homme (groupe 1) par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC de Lyon).

La majorité du cadmium accumulé par l'Homme provient des activités agricoles (apport d'engrais phosphatés riches en cadmium, épandage de boues résiduelles dans les zones maraîchères) mais aussi des activités industrielles (métallurgie du zinc, du plomb...) dans certaines régions (Nord...).

Le transfert du cadmium présent dans le sol vers les plantes peut être rapide. Ultérieurement, le cadmium (sous sa forme ionisée Cd^{++}) passe facilement dans les animaux herbivores (bovins, chevaux...). C'est surtout l'apport d'origine alimentaire qui va contribuer majoritairement à l'augmentation du cadmium dans l'organisme. **Cette charge pondérale en cadmium peut être augmentée par les habitudes tabagiques.** Chez l'Homme, le cadmium s'accumule préférentiellement dans les reins (30 % de la charge corporelle) et secondairement dans le système osseux. **L'essentiel de ce cadmium ingéré provient des végétaux à feuillage vert** (salades, choux, épinards...) et, dans une moindre mesure, des céréales (riz...), des champignons de Paris, ainsi que des abats animaux (rognons, foie...). L'apport du cadmium par le pain doit être très surveillé.

L'exposition à long terme à de faibles doses de cadmium (provenant de l'alimentation ou en milieu professionnel) peut entraîner une atteinte rénale (néphrite) pouvant évoluer vers une insuffisance rénale grave.

Secondairement, on peut observer des troubles cardio-vasculaires liés certainement à l'action hypertensive du cadmium.

Les cancers observés, surtout en milieu professionnel, touchent le tractus respiratoire (poumons, naso-pharynx) et éventuellement la prostate. Etant un cancérogène reconnu chez l'Homme, le cadmium doit être considéré comme le plus préoccupant pour la santé parmi les trois métaux lourds.

Le mercure :

il s'accumule surtout dans les poissons

La spéciation du mercure est un peu plus complexe car il peut exister sous trois formes différentes : le mercure élémentaire (Hg^0), le cation mercurieux (Hg^+) et le cation mercurique (Hg^{++}).

Le mercure élémentaire, **le seul métal liquide à température ambiante**, peut facilement passer à l'état gazeux. Ainsi, **à l'état de vapeur**, le mercure va pénétrer préférentiellement (80 %) dans l'organisme **par les voies respiratoires**.

La légère liposolubilité du mercure va lui permettre de traverser facilement les alvéoles pulmonaires et de passer dans le sang, grâce auquel il va se répartir dans tout l'organisme. Sa lipophilie va aussi lui permettre de **traverser la barrière hémato-encéphalique, protectrice du système nerveux central, ainsi que le placenta** qui, chez la femme gestante, assure l'alimentation sanguine dans un premier temps de l'embryon puis du fœtus.

Lorsque le mercure élémentaire (Hg^0) perd un électron sur sa couche périphérique, on aboutit au cation monovalent (Hg^+) dénommé cation mercurieux. La perte d'un second électron forme un cation divalent (Hg^{++}), le cation mercurique.

A titre d'exemple, l'anion chlorure (Cl^-) peut se lier au cation mercurieux (Hg^+) et former du chlorure mercurieux (HgCl_2) dénommé calomel, utilisé autrefois comme médicament contre la syphilis.

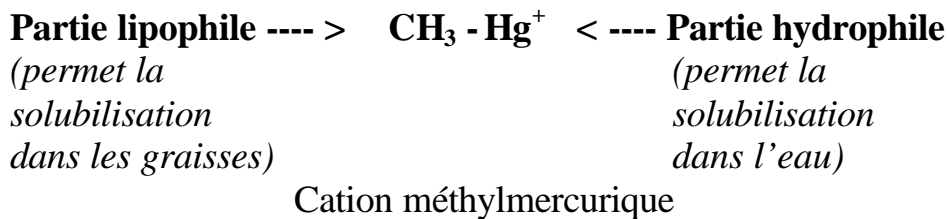
L'anion chlorure peut aussi se lier au cation mercurique et former du chlorure mercurique, autrefois connu sous le nom de sublimé corrosif, un puissant désinfectant !

La perte d'un électron entre le mercure élémentaire et le cation mercurieux, puis entre ce dernier et le cation mercurique, est un processus réversible. Ces réactions équilibrées entre une forme réduite (Hg^+) et une forme oxydée (Hg^{++}) constituent un couple oxydoréducteur. De tels couples oxydoréducteurs peuvent jouer un rôle important dans les processus inflammatoires et toxiques.

Par ailleurs, comme les autres métaux lourds, le mercure peut facilement former des composés organométalliques, surtout à partir du cation mercurique (Hg^{++}).

Dans une première étape, le cation mercurique (Hg^{++}), entité électropositive déficiente en électrons, peut **se lier à un groupement organique**, par exemple un groupement méthyle (formé à partir du méthane, un hydrocarbure saturé à un atome de carbone et qui, par perte d'un atome d'hydrogène, conduit à un groupement méthyle). Il se forme ainsi un cation méthylmercurique $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$.

De par sa structure renfermant une partie ionisée et une partie lipophile, la solubilité du cation méthylmercurique sera partagée entre l'eau et les graisses, comme l'indique le schéma ci-dessous.



Dans une seconde étape, le cation méthylmercurique pourra **se lier avec un nouveau groupement méthyle**, formant ainsi le diméthylmercure, **molécule organométallique neutre, totalement soluble dans les graisses et d'une toxicité redoutable**.

Dans la nature, le mercure peut se rencontrer à l'état élémentaire métallique, par exemple dans les dépôts miniers d'Almaden (exploités depuis l'Antiquité par les Romains, dans le nord de l'Espagne). Dans l'organisme, le mercure pénétrera surtout sous forme de vapeurs, par la voie respiratoire.

Le mercure peut aussi se rencontrer sous forme ionisée, principalement à l'état de cation divalent mercurique (Hg⁺⁺), par exemple dans les oxydes (HgO), les sulfures (HgS) ou les sels hydrosolubles comme le nitrate (Hg(NO₃)₂).

Tous ces composés peuvent se retrouver dans les minerais présents dans le sol, ou dans les process de la métallurgie du mercure.

La pénétration dans l'organisme des composés mercureux ou mercuriques passera par la voie digestive, principalement au niveau intestinal, mais restera peu importante (moins de 5 % sera absorbé, le reste étant éliminé dans les selles).

La cation méthylmercurique (CH₃-Hg⁺) correspond à **la forme organométallique**, espèce dans laquelle se retrouve principalement le mercure **dans les animaux marins contaminés comme les poissons gras** (thons, espadons, requins...), **les crustacés, les huîtres et les moules**.

Chez l'Homme, l'apport de mercure par l'alimentation est majoritairement (au moins 90 %) sous forme de cation méthylmercurique (CH₃-Hg⁺), fourni pour l'essentiel par la consommation de produits marins. En France, la dose moyenne d'ingestion du mercure est de 267 µg par semaine et par personne, pour une dose hebdomadaire tolérable fixée par l'OMS à 200 µg !

Dans ces conditions, il paraît raisonnable de limiter notre consommation de poissons de mer à un repas par semaine (un poisson de 185 g apporte en moyenne 1,3 mg de mercure organique).

De par sa liposolubilité, le cation méthylmercurique va pénétrer très facilement dans l'organisme par la voie intestinale (95 à 100 %) puis se répartira dans le sang et ira rapidement se localiser dans le système nerveux tant central que périphérique.

Si pratiquement toutes les formes du mercure sont dangereuses pour la santé, leur toxicité varie considérablement selon l'espèce en cause et la spéciation prend ici toute son importance.

Grâce à sa solubilité dans les lipides, le mercure métallique (Hg⁰) va se concentrer dans le système nerveux, surtout au niveau du cerveau, entraînant un processus inflammatoire de type encéphalite.

Sous forme de sel mercurique (Hg^{++}) hydrosoluble, la cible principale sera les reins, dont l'inflammation va conduire à une néphrite souvent mortelle.

La cation méthylmercurique ($\text{CH}_3\text{-Hg}^+$), grâce à sa partie lipophile, va rapidement se concentrer dans le système nerveux tant central que périphérique et sa neurotoxicité engendrera souvent encéphalite et polynévrite. L'atteinte rénale sera par contre plus faible.

Grâce à leur lipophilie, le mercure élémentaire, mais surtout le cation méthylmercurique, vont traverser la barrière placentaire et, chez une femme gestante, perturber le développement de l'embryon, entraînant soit une fausse couche, soit l'apparition, chez le futur bébé, de malformations (absence de membres...).

Le plomb

Le plomb peut se présenter sous de nombreuses espèces chimiques, soit minérales comme le plomb élémentaire (Pb^0) soit sous forme ionisée cationique, l'espèce la plus courante étant le cation divalent (Pb^{++}).

D'autres états d'oxydation moins fréquents peuvent se rencontrer dans divers composés, en particulier le cation trivalent (Pb^{+++}) et le cation tétravalent (Pb^{++++}). Beaucoup de composés organométalliques du plomb dérivent du cation tétravalent comme le plombtétraméthyle et le plombtétraéthyle, utilisés autrefois comme antidétonants dans l'essence automobile.

Ces composés liquides sont extrêmement volatils et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont très liposolubles, ils passent immédiatement dans le sang et, par leur capacité de bioaccumulation, ils vont, dans un premier temps, se stocker dans le foie.

Pour s'en débarrasser, le foie va leur retirer, grâce à des enzymes d'oxydation, un de leur quatre groupements alkyles. Ainsi, le plomb tétraéthyle va conduire au plomb triméthyle qui, grâce au sang, va se répartir dans tout l'organisme et se stocker préférentiellement dans le cerveau où il va entraîner des processus inflammatoires très graves qui vont aboutir à une encéphalite parfois mortelle.

Pour se débarrasser du plomb triéthyle, l'organisme doit éliminer un nouveau groupement éthyle pour former du diéthylplomb qui va se retrouver au final dans les urines où il peut être dosé et servir ainsi d'indicateur biologique à l'exposition initiale au plomb tétraéthyle.

La spéciation peut dans ce cas donner des informations très utiles sur la nature des indicateurs biologiques pour suivre une intoxication.

Pour le plomb, les données sont beaucoup moins précises concernant ses espèces chimiques absorbées avec la nourriture. Néanmoins, il semble que l'apport majoritaire du plomb s'effectue sous forme de cations divalents (Pb^{++}), une petite quantité en provenance des aliments riches en lipides (poissons gras...) serait sous forme de composés organoplombiques.

En France, l'apport alimentaire en plomb se répartit entre les boissons (plus de 30 %), les légumes et les fruits (22 %), les céréales (14 %) et les autres aliments comme les viandes, les poissons et les produits laitiers (15 %).

Parmi les aliments qui peuvent être riches en plomb, citons les champignons de Paris (500 $\mu\text{g}/\text{kg}$) et les abats comme le foie et surtout les rognons (jusqu'à 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Un point important est le rôle majeur de la **contamination d'origine atmosphérique (liée à l'émission de plomb tétraéthyle provenant des essences plombées)**, la réduction progressive de cet apport diminuant d'autant la charge totale de l'organisme en plomb.

L'eau du robinet peut aussi, dans certaines régions, constituer un apport important en plomb, surtout pour les bébés pour lesquels on confectionne le biberon avec l'eau du robinet. Il faut savoir que **les nourrissons absorbent huit fois plus de plomb que les adultes**, en consommant une eau contaminée identique.

L'apport alimentaire en plomb de la population française se situe autour de 60 mg par an. La dose hebdomadaire est actuellement de 25 µg/kg, soit 1,5 mg pour un adulte de 60 kg.

Le plomb est un toxique cumulatif dont l'intoxication à long terme est le saturnisme, dont une manifestation aiguë est la colique de plomb, engendrant une crise abdominale très douloureuse. Le plomb agit préférentiellement sur le système nerveux (central et périphérique), le rein et la moelle osseuse.

Son action neurotoxique se traduit par une encéphalopathie convulsivante (maux de tête violents, hallucinations, crises convulsives...) pouvant aboutir à un coma mortel. En cas d'intoxication sévère, on peut observer des troubles neurocomportementaux et une détérioration intellectuelle.

Le système nerveux des enfants (surtout entre l'âge de un et trois ans) est particulièrement exposé à l'action du plomb (consommation de peinture à base de céruse dans les bâtiments anciens).

La toxicité rénale, souvent tardive, correspond à une atteinte des tubules et se manifeste par la présence de sang et de protéines dans les urines. On peut donc aussi observer une atteinte vasculaire caractérisée par une hypertension artérielle.

L'atteinte de la moelle osseuse et du sang entraîne une diminution du nombre de globules rouges, d'où une anémie chez l'homme. Le plomb est toxique pour le testicule, ce qui conduit à une diminution du taux de spermatozoïdes.

Chez la femme gestante, le plomb traverse facilement la barrière placentaire et va s'accumuler dans les os du fœtus, mais ne semble pas tératogène.

Des études récentes, chez les rats, ont mis en évidence une activité cancérogène du plomb, en particulier au niveau des reins. Les données chez l'Homme sont actuellement en cours d'évaluation.

Tous les métaux ne sont pas toxiques

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans le monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc...) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse...) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte concentration.

Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants. Historiquement, ces trois éléments toxiques ont été rassemblés sous le nom de métaux lourds car ils possèdent des propriétés communes : grande affinité pour le soufre, forte bioaccumulation dans les chaînes alimentaires et importante toxicité pour de nombreux êtres vivants (microbes, plantes, animaux, Homme).

Ces propriétés néfastes se retrouvent aussi chez certains autres éléments comme le thallium, l'argent ou l'or... tous reconnus toxiques... mais qui ne doivent pas être classés parmi les « métaux lourds », terme uniquement réservé au mercure, au plomb et au cadmium.

Pr André Picot.

Ingénieur chimiste (toxicologie), Docteur es sciences, expert auprès de l'Union européenne pour les produits chimiques en milieu de travail, président de l'Association Toxicologie – CNAM (Paris). Tél. : 01.40.27.24.49, site : <http://atctoxicologie.ifrance.com>.

Ressources

- « Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque », Conseil supérieur d'hygiène publique en France, ministère du Travail et des Affaires sociales, Direction générale de la santé, Tec Doc, Lavoisier, 1996.
- « La pollution invisible », M.-L. Bouguerra, PUF, 1997.
- « Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion », rapport n° 42, août 1998, Académie des Sciences, Tec Doc, Lavoisier, 1998.
- « Le mercure et ses composés », A. Picot et N. Proust, L'Actualité chimique, avril 1998, p. 16-24.
- « La France toxique. Santé – environnement, les risques cachés », A. Aschieri, La Découverte, 1999.
- « Plomb dans l'environnement, quels risques pour la santé ? », expertise collective Inserm, 1999.
- « Toxiques : de l'affaire de la dioxine à la vache folle », p. 177-180 : les métaux lourds, N. Mamère et J.-F. Narbonne, Ed. Ramsay, 2001.
- « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », rapport n° 2979, Assemblée nationale, rapport n° 261 du Sénat.