



HAL
open science

Champignons et métaux lourds

Philippe Mestrallet

► **To cite this version:**

Philippe Mestrallet. Champignons et métaux lourds. Sciences pharmaceutiques. 1996. dumas-01768453

HAL Id: dumas-01768453

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01768453>

Submitted on 17 Apr 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il n'a pas été réévalué depuis la date de soutenance.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact au SID de Grenoble :
bump-theses@univ-grenoble-alpes.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

<http://www.cfcopies.com/juridique/droit-auteur>

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



D 115 018525 7

1^{er} exemplaire

Université Joseph Fourier - Grenoble I

UFR de Pharmacie

Année 1996

N° d'ordre

7034

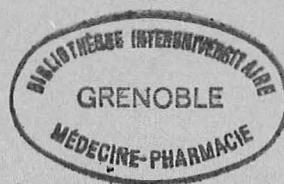
Champignons et métaux lourds

Thèse

Présentée à l'Université Joseph Fourier - GRENOBLE I
pour obtenir le Diplôme d'État de
Docteur en Pharmacie

par

Philippe MESTRALLET



Cette thèse sera soutenue publiquement le 30 Septembre 1996

Devant : Mme F. SEIGLE-MURANDI, Professeur
M. J.L. BENOIT-GUYOD, Professeur
M. D. ROCHU

Université Joseph Fourier - Grenoble I

UFR de Pharmacie

Année 1996

N° d'ordre

Champignons et métaux lourds

Thèse
Présentée à l'Université Joseph Fourier - GRENOBLE I
pour obtenir le Diplôme d'État de
Docteur en Pharmacie

par

Philippe MESTRALLET



Cette thèse sera soutenue publiquement le 30 Septembre 1996

Devant : Mme F. SEIGLE-MURANDI, Professeur
M. J.L. BENOIT-GUYOD, Professeur
M. D. ROCHU

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1	3
LES MÉTAUX LOURDS CONCERNÉS	3
1. FICHES SIGNALÉTIQUES (Haguenoer, 1981).....	4
1. 1. Le mercure.....	4
1. 2. Le cadmium (Haguenoer, 1981)	6
1. 3. Le plomb (Haguenoer, 1982).....	7
1. 4. Les dérivés organomercuriels (Lauwerys, 1982).....	8
1. 4. 1. Les dérivés arylés	8
1. 4. 2. Les dérivés alkylés.....	8
1. 4. 3. Les dérivés alkoxyalkylés.....	9
2. LES SOURCES DE CONTAMINATION.....	9
2. 1. Le mercure (Lauwerys, 1982).....	9
2. 1. 1. Le métal	9
2. 1. 2. Les dérivés du mercure.....	10
2. 2. Le cadmium.....	11
2. 2. 1. Le métal	11
2. 2. 2. L'oxyde et l'hydroxyde (Haguenoer, 1981).....	12
2. 2. 3. Les sels de cadmium (Haguenoer, 1981)	12
2. 2. 4. Le cadmium dans l'environnement (Lauwerys, 1982)	12
2. 3. Le plomb	13
2. 3. 1. Le métal	13
2. 3. 2. Les oxydes (Haguenoer, 1982)	14
2. 3. 3. Les sels (Haguenoer, 1982)	14
2. 3. 4. Le plomb dans l'environnement (expositions non professionnelles)	14
3. TOXICITÉS ET NORMES OMS	15
3. 1. Le mercure.....	15

3. 1. 1. Intoxication aiguë	15
3. 1. 2. Intoxication chronique.....	16
3. 1. 3. Les dérivés organomercurels.....	16
3. 1. 4. Normes OMS (Mornand, 1990).....	16
3. 2. Le cadmium.....	17
3. 2. 1. Intoxication aiguë	17
3. 2. 2. Intoxication chronique.....	17
3. 2. 3. Normes OMS (Mornand, 1990).....	18
3. 3. Le plomb	18
3. 3. 1. Intoxication aiguë	18
3. 3. 2. Intoxication chronique.....	18
3. 3. 3. Normes OMS (Mornand, 1990).....	19
CHAPITRE 2	20
CHAMPIGNONS ET MERCURE.....	20
INTRODUCTION	21
1. LE CYCLE DU MERCURE: BIOACCUMULATION ET FACTEUR DE CONCENTRATION DU MERCURE ET MÉTHYL-MERCURE.....	21
1. 1. Méthode d'étude.....	21
1. 1. 1. Définition du facteur de concentration (Stijve et Roschnik, 1974).....	21
1. 1. 2. Remarques préliminaires	21
1. 1. 3. Histogramme de FC	21
1. 2. Accumulation et transformation du mercure	25
2. FACTEURS INTERVENANT SUR LA QUANTITÉ DE MERCURE DANS LES CHAMPIGNONS.....	26
2. 1. Facteurs génétiques.....	26
2. 1. 1. Démarche adoptée.....	26
2. 1. 2. Étude de plusieurs familles.....	27
2. 2. Facteurs écologiques.....	31

2. 2. 1. Comparaison zone urbaine - zone rurale	32
2. 2. 2. Comparaison proximité d'une source polluante - zone contrôle.....	33
CONCLUSION.....	35
CHAPITRE 3	36
CHAMPIGNONS ET CADMIUM.....	36
1. INFLUENCE DU TYPE DE SOL SUR LE CONTENU EN CADMIUM	
DES CHAMPIGNONS.....	37
1. 1. Définition	37
1. 2. Les sols étudiés.....	37
1. 3. Résultats.....	38
2. RÔLE DE DÉTOXIFICATION DES CADYSTINES.....	39
2. 1. Détermination de la présence de cadystines.....	40
2. 2. Structure et biosynthèse	41
2. 2. 1. Structure.....	41
2. 2. 2. Biosynthèse.....	42
2. 3. Fonctions dans la cellule	44
3. LA POLLUTION "CADMIQUE" DE DIVERSES ESPÈCES DE	
CHAMPIGNONS.....	44
3. 1. Exemple du genre Agaricus (Famille des Agaricacées).....	44
3. 1. 1. Démarche adoptée.....	44
3. 1. 2. Tableau de valeurs	45
3. 2. Teneurs cadmiques d'autres genres et espèces (chapeau et/ou pied).....	48
3. 2. 1. Elaboration d'un graphe.....	48
3. 2. 2. Discussion	49
CONCLUSION.....	50

CHAPITRE 4	51
CHAMPIGNONS ET PLOMB	51
1. CAPACITÉ DE FIXATION DES MÉTAUX PAR LES BIOMASSES MICROBIENNES DES SOLS, EAUX ET SÉDIMENTS	52
1. 1. Les groupements fonctionnels intervenant	52
1. 2. Utilisation dans la dépollution.....	57
2. MYCORHIZES ET PLOMB	58
2. 1. Méthode d'étude	58
2. 2. Résultats : avantages et inconvénients de la symbiose.....	59
3. POLLUTION URBAINE DU PLOMB	61
CONCLUSION	64
CONCLUSION GÉNÉRALE	65
BIBLIOGRAPHIE	66
LISTE DES CHAMPIGNONS	73

INTRODUCTION

La civilisation moderne, son industrie, rejetant ses résidus dans la biosphère polluent l'air, l'eau et les sols. Les métaux lourds rejetés sont absorbés par les plantes, les champignons, les poissons et autres animaux. Ils finissent par arriver dans notre alimentation par la chaîne alimentaire.

La question des métaux dans les champignons est toujours d'actualité car les sources de pollution sont loin d'être éliminées, même si pour le cas du plomb provenant des véhicules, sa diminution est en bonne voie.

Les métaux lourds désignent un ensemble d'éléments métalliques de masse atomique relativement élevée pouvant se révéler toxiques, même à faible concentration, parce qu'ils ont un effet cumulatif. Ceux qui représentent le plus grand danger sont le mercure, le plomb et le cadmium.

Ces trois métaux qui, d'après de nombreuses analyses ont été retrouvés dans diverses espèces de champignons font l'objet d'étude de cette thèse.

Dans un premier chapitre, nous présenterons ces trois métaux : leur identité, leur provenance et leur toxicité.

Dans les chapitres suivants, nous étudierons la relation qu'établit chaque métal avec les champignons sachant que ces derniers présentent deux propriétés importantes :

— ils accumulent, par leur mycélium, les métaux lourds introduits dans les sols et ils les concentrent dans leurs carpophores ;

— ils sont capables à partir de ces métaux de synthétiser des dérivés extrêmement toxiques, le plus connu étant le méthyl-mercure, responsable de quelques uns des empoisonnements collectifs des temps modernes.

CHAPITRE 1

LES MÉTAUX LOURDS CONCERNÉS

1. FICHES SIGNALITIQUES (Haguenoer, 1981 ; Venugopal et Luckey, 1978)

1. 1. Le mercure

— Symbole :	Hg
— Numéro atomique :	80
— Poids atomique :	200,59
— Valences :	1 - 2
— Point de fusion :	- 38,87°C
— Point d'ébullition :	356,72°C
— Densité (25°C) :	13,534

C'est un métal liquide, blanc argenté. Il est caractérisé par sa tension de vapeur élevée qui conduit à une élévation des concentrations atmosphériques comme l'indique le tableau suivant (Weil, 1975).

Tableau 1 : Tension de vapeur du mercure en fonction de la température (Weil, 1975)

T°	Tension en mm de mercure	Concentrations en mg/l d'air	ppm
0	0,000185	0,005	0,6
10	0,000490	0,007	0,8
20	0,001201	0,0152	1,84
40	0,006079	0,07	8,5

Il possède une bonne conductivité électrique.

Sa courbe de dilatation est proportionnelle à la température.

Il donne des amalgames avec la plupart des métaux sauf le fer.

L'acide sulfurique concentré et chaud et l'acide nitrique attaquent le mercure, tandis que les acides non oxydants et les alcalis sont sans action.

La plupart des sels mercuriques Hg^{+} sont peu solubles dans l'eau.

Parmi les sels mercuriels Hg^{2+} , le sulfate et le nitrate sont solubles en milieu acide, mais par dilution ils s'hydrolysent en sels basiques. L'iodure HgI_2 et le sulfure HgS sont insolubles. Les sels Hg^{++} ont une tendance à la complexation.

Le principal minerai du mercure est le cinabre, HgS . Le métal est obtenu par grillage de ce minerai.

Le mercure peut aussi former des dérivés organiques liposolubles. Parmi ces dérivés, citons :

— les sels organo-mercuriels : par exemple le chlorure de méthyl-mercure sous forme ionisée : $CH_3-Hg^{+}Cl^{-}$

— les dérivés diorganiques, comme le diméthylmercure $CH_3-Hg-CH_3$ non ionisés moins réactifs et beaucoup plus volatils.

Le mercure établit un cycle naturel résumé par la figure suivante :

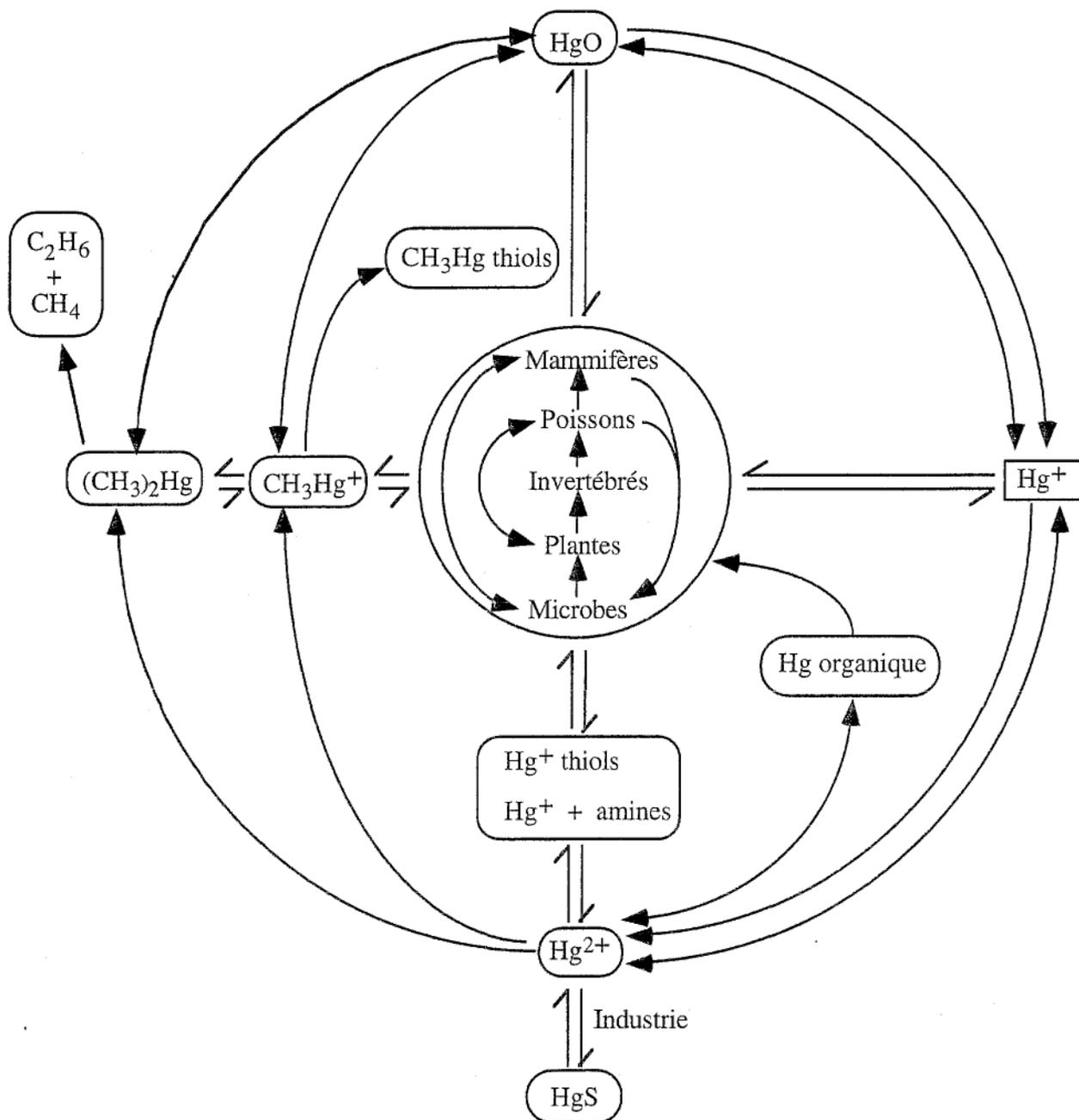


Figure 1 : Cycle écologique du mercure
(Venugopal et Luckey - 1978)

Le mercure se retrouve dans les bactéries, et dans d'autres organismes (mammifères, poissons, invertébrés, plantes, microbes).

1. 2. Le cadmium (Haguenoer, 1981 ; Peltier et al., 1979)

— Symbole :	Cd
— Numéro atomique :	48
— Poids atomique :	112,41
— Valence :	2
— Point de fusion :	+321°C
— Point d'ébullition :	767°C ± 2°
— Densité :	8,65
— Densité de vapeur :	3,9
— Isotopes naturels :	106, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 116

Le cadmium est un métal relativement rare (0,1 à 0,2 ppm). Son minerai naturel est la greenockite dans lequel le cadmium est à l'état de sulfure. Quand il est pur, il contient 77,6 % du métal. Il est essentiellement un sous-produit de la métallurgie du zinc et du plomb.

Le cadmium est récupéré dans la phase de grillage des concentrés et mis en oeuvre par voie humide. Le cadmium se concentre dans les boues de purification lors de l'électrometallurgie du zinc. Les concentrés de cadmium provenant du grillage ou des boues de l'électrolyse sont mis en solution dans l'acide sulfurique. Le cadmium est précipité par addition de poussières de zinc sous forme "d'éponge de cadmium".

Après mise en solution de l'éponge et purification de la liqueur obtenue, le cadmium peut être extrait :

- soit par voie électrolytique,
- soit par fusion et distillation de "l'éponge de cadmium".

On obtient ainsi un métal d'une très grande pureté.

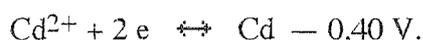
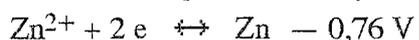
Le cadmium est un métal blanc-bleuâtre, rappelant tout à fait l'aspect de l'étain. Il est mou, très ductile et malléable, plus faible et volatil que le zinc. Ses tensions de vapeurs sont les suivantes :

Tableau 2 : Tensions de vapeur du cadmium en fonction de la température.

T°	Tension en mm de mercure	Concentrations en g/m ³ d'air
394	1	2,7
484	10	23,8
578	60	127,0
611	100	203,8
711	400	732,4
767	760	1316,6

Le cadmium est donc volatilisable, émettant des vapeurs bien en-dessous de son point d'ébullition.

Il est déplacé par le zinc car il a un potentiel d'oxydation plus proche de l'hydrogène :



Le cadmium s'oxyde lentement en présence d'humidité et s'altère moins que le zinc.

Il est facilement attaqué par les acides faibles (acides organiques alimentaires notamment) avec formation de sels toxiques.

Dans un certain nombre de réactions biologiques, les dérivés de cadmium ont une activité catalytique et agissent comme des peroxydases (ou des catalases).

1. 3. Le plomb (Haguenoer, 1982)

- Symbole : Pb
- Numéro atomique : 82
- Poids atomique : 207,2
- Valences : +2, +4 et -4
- Point de fusion : +327,4°C
- Point d'ébullition : 1740°C
- Densité : 11,34
- Isotopes naturels : 204, 206, 207, 208
- Isotopes radioactifs : 195 à 203, 205, 209 à 214.

Le plomb représente 0,002 % de la croûte terrestre. Son principal minerai est la galène (PbS), mais on le rencontre également sous forme d'anglésite (PbSO₄), de cérusite (PbCO₃), de crocoïse (PbCrO₄), de pyromorphite [PbCl₂, 3 Pb₃(PO₄)₂] et de mimétite [PbCl₂, 3 Pb₃(AsO₄)₂].

C'est un métal brillant qui se ternit à l'air. Il est malléable et laisse une trace noire sur le papier. Il est très ductile.

L'état d'oxydation le plus important correspond à la valence +2.

Au contact de l'air et à la température de fusion, le plomb s'oxyde en PbO, appelé encore massicot.

L'eau déminéralisée, ou légèrement acide, attaque, en présence d'air, les canalisations en plomb et peut ainsi provoquer des intoxications.

De même, les acides organiques (acide acétique, tartrique...) peuvent dissoudre le plomb, ce qui interdit son emploi dans les ustensiles culinaires.

Le plomb est attaqué par les alcalis avec formation de plombites : $\text{NaH}(\text{PbO}_2)$. Il donne des alliages en particulier avec l'étain, le bismuth, le cadmium et l'antimoine. Les principaux sels de plomb insolubles dans l'eau sont le sulfure PbS, le sulfate PbSO_4 , le chromate PbCrO_4 , les halogénures PbF_2 , PbCl_2 et PbI_2 , le carbonate PbCO_3 , le carbonate basique ou céruse PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, l'arséniate PbAsO_4 .

L'hydroxyde, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ est soluble dans les acides et dans les bases fortes.

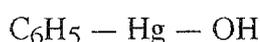
1. 4. Les dérivés organomercuriels (Lauwerys, 1982)

Les composés organomercuriels présentent la formule générale RHgX dans laquelle R est un radical organique, alkyl, aryl ou alkoxyalkyl et X un anion dissociable, organique ou inorganique.

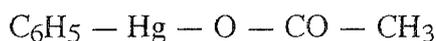
Les propriétés de ces composés mercuriels dépendent principalement du radical organique R.

1. 4. 1. Les dérivés arylés

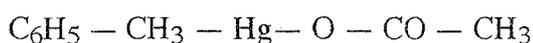
— Hydroxyde de phénylmercure :



— Acétate de phénylmercure

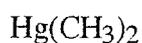


— Acétate de tolylmercure

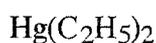


1. 4. 2. Les dérivés alkylés

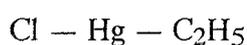
— Diméthylmercure



— Diéthylmercure



— Chlorure d'éthylmercure

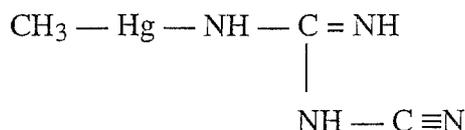


— Ethylmercure paratoluène sulfonanilide (Cérésan M)

- Iodure de méthylmercure
- Nitrate de méthylmercure
- Phosphate d'éthylmercure

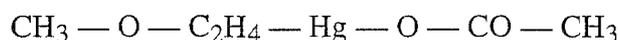


- Méthylmercure dicyandiamide

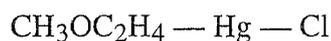


1. 4. 3. Les dérivés alkoxyalkylés

- Acétate de méthoxyéthylmercure



- Chlorure de méthoxyéthylmercure



2. LES SOURCES DE CONTAMINATION

2. 1. Le mercure (Lauwerys, 1982 ; Haguenoer, 1981)

2. 1. 1. Le métal

Les utilisations sont nombreuses. Il entre dans la fabrication de :

- thermomètres, baromètres, pyromètres,
- piles électriques, interrupteurs (Haguenoer, 1981),
- lampes à vapeur de mercure, redresseurs de courant, instruments de contrôle industriel, tubes fluorescents,
- manomètres,
- les usines de production de soude caustique et de chlore utilisant une cellule de mercure, représentent une source importante d'exposition professionnelle et parfois de pollution des cours d'eau par le mercure,
- préparation d'amalgames :
 - en dentisterie
 - dans la fabrication des accumulateurs fer-nickel
 - séparation de l'or et de l'argent de leurs minerais au moyen d'un amalgame avec le mercure,
- distillation du mercure,
- fabrication de verrerie graduée : ballons jaugés, pipettes... (Lauwerys, 1982).



2. 1. 2. Les dérivés du mercure

— Le chlorure mercurique Hg_2Cl_2 , ou calomel, qui se sublime vers 400°C , est insoluble dans l'eau. Il est utilisé dans les feux de Bengale vert foncé, dans la fabrication de porcelaine amalgamée à l'or, d'électrodes et de papier au calomel (Haguenoer, 1981).

— Le chlorure HgCl_2 utilisé comme catalyseur pour la fabrication de certaines matières plastiques. Il est aussi présent dans divers fixateurs pour examen anatomopathologique des tissus (Lauwerys, 1982).

— Le nitrate de mercure ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) est employé dans la dorure à chaud et pour noircir les cuivres.

— Le sulfate, Hg_2SO_4 , sert, entre autre, à fabriquer des batteries.

— L'iodure, HgI_2 , est le produit de base pour préparer le réactif de Nessler (iodomercurate de potassium en milieu alcalin fort).

Son point d'ébullition est de 350° . Il se sublime.

— Le sulfate, HgSO_4 , sert d'électrolyte pour batteries. On l'utilise avec le chlorure de sodium, pour extraire l'or et l'argent à partir des pyrites grillées.

C'est aussi un réactif de laboratoire.

— Le sulfure noir, HgS , est un pigment du caoutchouc.

— Le sulfure rouge, HgS , est aussi un pigment utilisé pour la coloration des plastiques, pour le marquage du linge, la fabrication de papiers colorés, de la cire à cacheter.

— L'oxyde rouge de mercure, HgO , se décompose à la lumière en mercure et oxygène. Il a été employé dans les peintures marines.

Il sert encore pour diluer les pigments pour peintures sur porcelaine, avec le graphite comme dépolariseur pour batteries sèches.

C'est aussi un réactif de laboratoire et un catalyseur en chimie organique.

— L'oxyde jaune de mercure, HgO , se distingue du précédent par des cristaux beaucoup plus fins qui le rendent d'ailleurs plus réactif. Il a des propriétés chimiques identiques à celles de l'oxyde rouge et les mêmes usages.

Il sert surtout à fabriquer d'autres dérivés mercuriels et est utilisé comme réactif de laboratoire (Haguenoer, 1981).

— Le mercure d'ammonium est utilisé dans les crèmes cutanées pour blanchir (2 à 3 %) et l'utilisation de telles crèmes a donné lieu à des intoxications.

— Le fulminate de mercure ($\text{Hg}(\text{NCO})_2$) intervient dans la fabrication des poudres détonantes (amorces utilisées par les artificiers pour la mise à feu des explosifs).

— Les dérivés organiques du mercure ont été utilisés comme antifongique^S dans l'industrie du papier et des peintures, dans certains produits cosmétiques, en médecine comme diurétiques et comme désinfectants (collutoire, savon...) (Lauwerys, 1982).

Ils sont maintenant abandonnés.

2. 2. Le cadmium

2. 2. 1. Le métal

Les principales utilisations sont :

- La métallisation au cadmium, ou cadmiage soit par trempage, galvanoplastie ou au pistolet.
- La fabrication d'alliages facilement fusibles, surtout les alliages d'Abel, de Wood, de Lichtenberg, de Lipowitz et de Newton, pour les bouchons de sécurité de chaudières, coupe-circuits, extincteurs automatiques.
- Les plaques négatives d'accumulateurs au cadmium-nickel.
- Electrodes pour lampes à vapeurs de cadmium.
- Cellules photoélectriques.
- La fabrication de barres de cadmium utilisées comme capteurs de neutrons dans les réacteurs nucléaires.
- Les bâtons de soudure au manganèse-cadmium.
- Alliages antifrictions dans l'industrie automobile, les roulements à billes.
- Alliages pour soudures et brasures en bijouterie et en orfèvrerie.
- Alliages au zinc et au cuivre pour la fabrication de cables électriques, de caténaires.
- Alliages dentaires avec l'or et amalgames avec le mercure.
- Désoxydant dans le nickelage des métaux (Haguenoer, 1981).

Estimation des entreprises concernées (Peltier et al., 1979)

A cette date, il existe en France, un peu plus de 200 entreprises utilisant du cadmium, qui se spécialisent ainsi :

— Cadmiage en bain ou en tonneau	170
— Cadmiage des matières plastiques	15
— Fabrication, traitement (poudre) revente du métal brut	10
— Anodes pour accumulateurs basiques (fabrication)	4
— Sels (sauf pigments)	4
— Pigments (y compris sulfoséléniure de cadmium)	5
— Fongicides (diméthylthiocarbamate de cadmium)	4

Il s'agit en majorité de petites entreprises, employant moins de 100 ouvriers.

2. 2. 2. L'oxyde et l'hydroxyde (Haguenoer, 1981)

L'oxyde est utilisé dans la fabrication de :

- semi-conducteurs
- alliages à base d'argent, en miroiterie
- électrodes d'accumulateurs
- catalyseurs en synthèse organique
- céramiques
- dans le cadmiage des métaux.

L'hydroxyde est surtout employé dans les accumulateurs.

2. 2. 3. Les sels de cadmium (Haguenoer, 1981)

Ils sont nombreux :

- l'acétate : $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ (utilisé sur les porcelaines et poteries)
- le bromure : Br_2Cd (photographie, gravure, lithographie)
- le chlorure : Cl_2Cd (utilisations diverses)
- le cyanure : $(\text{CN})_2\text{Cd}$ (constituant des bains d'électroplatinage du cuivre)
- le fluorure : F_2Cd (verrerie)
- l'iodure : I_2Cd
- le nitrate : $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ (émulsions photographiques)
- le sélénure : SeCd (photo, semi-conducteurs, cellules photoélectriques)
- le sulfate : SO_4Cd
- le sulfure : SCd (pigment)
- le tellure : TeCd (dérivé semi-conducteur)
- le tungstate : KO_4Cd (compteurs à scintillations)
- les savons de Cd - ex : le laurate (Stabilisants des matières plastiques)

2. 2. 4. Le cadmium dans l'environnement (Lauwerys, 1982)

Le cadmium, comme le plomb, est présent dans l'alimentation, dans la fumée de cigarettes, dans l'air atmosphérique des agglomérations urbaines (la concentration atmosphérique moyenne dans les villes américaines oscille entre 0,001 et 0,083 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, en Belgique, elle est de l'ordre de 0,001 à 0,050 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) mais autour des usines produisant du cadmium, on peut trouver des taux de 0,1 à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Le lichen et la mousse sont des végétaux qui accumulent les métaux lourds dont le cadmium. Leur concentration

en cette substance permet d'apprécier l'importance de la pollution atmosphérique locale. Leur taux est en général inférieur à 1 ppm mais, autour des usines produisant du cadmium, cette concentration peut atteindre 100 ppm (Rühimäki, 1972).

Avec l'alimentation, l'adulte ingère entre 10 et 90 µg de Cd par jour, selon l'origine des aliments. Dans l'industrie, les principales causes d'intoxication sont l'exposition excessive aux poussières et aux fumées au cours de la production du cadmium et de ses sels, la soudure ou le découpage d'acier cadmié ou d'alliages au cadmium, la fabrication d'accumulateurs au cadmium. Pour les soudeurs, le cadmium représente un des principaux risques professionnels.

2. 3. Le plomb

2. 3. 1. Le métal

- Métallurgie : fusion du plomb
nettoyage des fours et cuves
raffinage
 - Gainage de cables électriques
 - Tuyaux en plomb
 - Plombs de chasse
 - Soudure (barres, baguettes, fils, pâtes, poudres)
 - Caractères d'imprimerie
 - Alliages antifrictions dans l'industrie automobile
 - Fabrication de compresseurs
 - Capsules de surbouchage pour bouteilles
 - Protections contre les radiations (tabliers, écrans, containers...)
 - Containers pour liquides et gaz corrosifs
 - Matériel électronique
 - Soldats de plomb (Haguenoer, 1982)
 - Mines de plomb et de zinc : minerais de plomb et de zinc sont étroitement liés
 - Fabrique d'accumulateurs (batterie au plomb) : le plomb entre pour environ 70 % dans le poids d'une batterie. Le plomb est d'abord coulé dans un moule pour fabriquer les grilles de l'accumulateur. Les alvéoles des plaques sont ensuite remplies d'une pâte à base d'oxyde de plomb (minium ou litharge).
- Ces manipulations entraînent la libération d'une grande quantité de poussière (Lauwerys, 1982).

2. 3. 2. Les oxydes (Haguenoer, 1982)

- Le monoxyde, PbO , est utilisé dans la préparation du sous-acétate de plomb, dans la fabrication de poteries, de peintures sur verre et sur porcelaine, les verres au plomb (cristalleries), certains vernis. Il est nommé litharge ou massicot (Lauwerys, 1982).
- Le dioxyde de plomb, PbO_2 est le produit employé dans la fabrication des plaques de batteries. C'est un agent oxydant dans la fabrication de colorants. Avec le phosphore amorphe, il sert de surface d'ignition pour les allumettes. Il entre dans la composition de pigments.
- Le tétraoxyde, Pb_3O_4 , ou "minium", est un pigment rouge employé en peintures pour protéger le fer contre la corrosion.

2. 3. 3. Les sels (Haguenoer, 1982)

Les sels de plomb sont encore plus nombreux que les sels de cadmium.

Beaucoup d'entre eux sont utilisés comme pigments dans les peintures, essentiellement :

- l'antimoniote : $Pb_3(SbO_4)_2$
- le carbonate basique ou céruse : $(PbCO_3)_2, Pb(OH)_2$
- le chlorure : $PbCl_2$
- le chromate : $PbCrO_4$
- le molybdate : $PbMoO_4$
- le sulfate : $PbSO_4$ (aussi utilisé dans la fabrication du minium)
- le vanadate : $Pb(VO_3)_2$
- l'azide : $Pb(N_3)_2$ est utilisé dans les explosifs
- le borate : $Pb(BO_2)_2$ est un sécheur pour vernis et peintures
- l'hexafluorosilicate : $PbSiF_6$ est un intermédiaire dans le raffinage du plomb
- l'iodure : PbI_2 est utilisé en photographie
- l'oléate et le stéarate sont employés dans les lubrifiants.

D'autres sels ont des utilisations diverses (le nitrate, le phosphate, le thiosulfate, le sulfure, le tellure, le tétracétate, le tétrafluorure, le thiocyanate de plomb).

2. 3. 4. Le plomb dans l'environnement (expositions non professionnelles)

- Le saturnisme d'origine hydrique : il peut se rencontrer dans certaines régions dont l'eau douce est peu riche en calcaire, n'entraînant pas la production d'une couche de carbonate de plomb à l'intérieur des tuyaux en plomb. Le plomb va donc se dissoudre dans l'eau. La concentration maximale admissible dans l'eau de boisson recommandée par l'OMS est de $50 \mu g/l$ (Lauwerys, 1982).

Dans certaines régions, des concentrations beaucoup plus élevées ont été trouvées : dans la région de Libramont, des concentrations de 1200 $\mu\text{g/l}$ de plomb ont été relevées (Lauwery et al., 1977).

— Intoxication saturnine chez l'enfant à la suite de l'ingestion d'écaïlles de couleur à base de plomb provenant du décrépissage des peintures plombifères de bâtiments (Guinée, 1972).

— Le plomb est également polluant de l'atmosphère autour des entreprises produisant ou utilisant du plomb (Roels et al., 1976, 1978) et aussi de centres urbains suite à sa présence dans les gaz d'échappement des automobiles. Secondairement, ce plomb atmosphérique polluera le sol (par ex. le long des autoroutes, poussières dans les rues) et les végétaux feuillus.

3. TOXICITÉS ET NORMES OMS

3. 1. Le mercure

3. 1. 1. Intoxication aiguë

Elle est exceptionnelle dans l'industrie : elle survient par inhalation de vapeurs de mercure (Milne et al., 1970). Elle est un peu plus fréquente par ingestion de larges quantités de composés mercuriels (accident, suicide).

• Symptômes généraux :

L'ingestion aiguë d'un sel de mercure inorganique provoque :

- Gastro-entérite aiguë, stomatite et colite ulcéro-hémorragique, vomissements, salivation
- Anurie avec urémie suite à la nécrose des tubes contournés distaux
- État de choc (Lauwerys, 1982).

• Symptômes locaux : Dermite :

Le fulminate de mercure produit une dermite avec érythème, prurit intense, œdème, papules, pustules et ulcères profonds à l'extrémité des doigts.

Les propriétés irritantes du HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ et HgI_2 sont bien connues (Lauwerys, 1982).

Le mercure est responsable d'allergie cutanée.

3. 1. 2. Intoxication chronique

Le tableau clinique comprend essentiellement :

- Gingivite, stomatite (salivation excessive, douleur gingivale - gencives enflammées, goût métallique, perte de dents)
- Tremblement : il débute dans les doigts, les paupières, la langue et les lèvres (Miller et al., 1975). Il entraîne une modification caractéristique de l'écriture. Il s'étend ensuite aux membres et la marche peut alors être difficile.
- Trouble du caractère et de la personnalité.
- Altération de l'état général (diminution de l'appétit, diarrhées fréquentes) (Lauwerys, 1982).

3. 1. 3. Les dérivés organomercurels

Les symptômes dus aux dérivés méthylés sont :

- Au début : fatigue, apathie, manque d'intérêt, paresthésie dans les doigts et autour de la bouche
- Ataxie cérébelleuse et dysarthrie ; l'écriture devient illisible
- Cécité d'origine corticale
- Diminution de l'acuité auditive
- Irritabilité émotionnelle : euphorie, dépression
- Dans les cas graves, confusion mentale suivie de coma et de mort
- Légère atteinte rénale (ex : protéinurie)
- En cas de contact cutané, dermite (Lauwerys, 1982).

Les signes neurologiques engendrés par le méthylmercure surviennent généralement lorsque sa concentration dans le cerveau atteint 8 ppm ou plus (équivalent à 12 mg pour l'ensemble du cerveau).

3. 1. 4. Normes OMS (Mornand, 1990)

L'organisation mondiale de la santé (OMS) a fixé la dose maximale hebdomadaire à ne pas dépasser à 0,3 mg de mercure.

Normes OMS en ppm : 0,05 ppm.

3. 2. Le cadmium

3. 2. 1. Intoxication aiguë

Elle est soit :

⇒ *Per os* : Elle peut avoir une origine alimentaire (aliments ou boissons ayant été en contact avec des métaux cadmiés) mais elle a été signalée également dans l'industrie (Lauwerys, 1982).

Tableau 3 : Échelle de gravité de l'intoxication aiguë par le cadmium (*Per os*) (Lauwerys, 1982) d'après Hise et Fulkerson.

Doses uniques	Effets
3 à 90 mg	— Seuil émétisant — Désordres gastro-intestinaux décrits mais sans issue fatale
15 mg	— Vomissements produits expérimentalement
10 à 326 mg	— Symptomatologie sévère observée
350 à 500 mg	— Dose létale estimée
1580 à 8900 mg	— Cas avec issues fatales rapportés

⇒ *Par inhalation* : Elle est surtout professionnelle. Elle se traduit par :

- des signes nerveux (céphalées, frissons, asthénie intense)
- des signes digestifs (douleurs abdominales, vomissements, diarrhée)
- des signes respiratoires (toux, hémoptysies, foyers broncho-pneumoconiques)
- des signes d'hépatonéphrite (dégénérescence graisseuse des reins et du foie) (Peltier et al., 1979).

3. 2. 2. Intoxication chronique

En général, les intoxications chroniques résultant d'une exposition professionnelle au cadmium se caractérisent par :

- Dent jaune cadmique : une coloration jaune apparaît progressivement au niveau du collet dentaire (liseré de dépôt)
- Irritation des voies respiratoires supérieures
- Lésions rénales : peu évolutives, elles sont longtemps bien tolérées (atteinte élective du tube proximal avec syndrome de FANCONI, c'est-à-dire diabète rénal)
- Ostéomalacie : une déminéralisation généralisée du squelette n'est pas rare (Peltier et al., 1979).

3. 2. 3. Normes OMS (Mornand, 1990)

L'OMS préconise de ne pas dépasser une absorption hebdomadaire de 0,5 mg de cadmium.

Normes OMS en ppm : 0,05 ppm.

3. 3. Le plomb

3. 3. 1. Intoxication aiguë

Elle résulte de l'ingestion accidentelle d'acétate de plomb.

- Troubles digestifs : douleurs épigastriques et abdominales, vomissements.
- Atteinte rénale : albuminurie, cylindrurie, oligurie.
- Parfois atteinte hépatique
- Convulsion et coma conduisant à la mort en 2 à 3 jours (Lauwerys, 1982).

3. 3. 2. Intoxication chronique

Elle fait apparaître les symptômes suivants :

- Trouble de l'état général : céphalée, perte de l'appétit et amaigrissement, pâleur, lassitude, myalgies fréquentes (Nakao et al., 1968).
- Anémie : l'anémie de l'intoxication saturnine est peu sévère. Le taux d'hémoglobine tombe rarement en deçà de 60 % et les globules rouges en deçà de 3,5 millions par mm³. L'anémie est soit normochrome, soit hypochrome (Lauwerys, 1982).
- Colique saturnine : c'est la manifestation la plus fréquente du saturnisme. Plusieurs jours de constipation précédant souvent l'attaque de colique. Elle se caractérise par des douleurs périombilicales très vives forçant le patient à se courber en deux. Le patient transpire abondamment, est pâle et vomit souvent au début de la crise. Le ventre reste souple. Elle peut être associée à un état diarrhéique.
- Polynévrite motrice : elle atteint les muscles les plus actifs. La forme la plus fréquente est la paralysie radiale avec chute du poignet, débutant généralement à droite chez les droitiers, puis devenant bilatérale (Buge et al., 1974).
- Hypertension paroxystique : on l'attribue à un spasme des artères rénales ; elle est souvent associée à la colique de plomb (Lauwerys, 1982).
- Encéphalopathie saturnine : c'est la manifestation la plus grave du saturnisme. Les manifestations aiguës peuvent varier : coma, délire, convulsion, psychose toxique. Les crises convulsives semblent dues à l'action toxique du plomb sur les cellules nerveuses et à des crises d'hypertension paroxystique avec hypertension intracrânienne et papille de stase (Ambrosi et Secchi, 1968). Les manifestations

chroniques consistent en perte de capacités intellectuelles, troubles de la mémoire, céphalées, surdité, aphasie transitoire.

— Atteinte thyroïdienne : la dépression de la captation d'iode par la thyroïde observée d'abord chez l'animal a également été mise en évidence chez des travailleurs intoxiqués par le plomb (Sandstead et al., 1969).

— Atteinte testiculaire.

3. 3. 3. Normes OMS (Mornand, 1990)

L'organisation mondiale pour la santé (OMS) a fixé le maximum hebdomadaire à 3 mg pour le plomb.

Norme OMS en ppm : 1 ppm.

CHAPITRE 2

CHAMPIGNONS ET MERCURE

INTRODUCTION

Nous avons vu que l'une des propriétés des champignons était d'accumuler par leur mycélium, les métaux lourds du sol et de les concentrer dans leur carpophore.

Dans un premier temps, nous comparerons les concentrations en mercure et méthyl-mercure trouvées dans les champignons avec celles trouvées dans le substrat.

Dans un deuxième temps, nous regarderons si le taux de mercure diffère suivant l'espèce de champignon considérée et suivant que l'on se trouve dans une zone polluée ou non.

1. LE CYCLE DU MERCURE : BIOACCUMULATION ET FACTEUR DE CONCENTRATION DU MERCURE ET MÉTHYL-MERCURE

1. 1. Méthode d'étude

1. 1. 1. Définition du facteur de concentration (Stijve et Roschnik, 1974)

Nous définirons FC, le facteur de concentration d'un métal par rapport au substrat comme étant le rapport de la concentration du métal dans le carpophore à la concentration du métal dans le substrat.

$$FC = \frac{[M] \text{ dans le carpophore en mg / Kg de poids sec}}{[M] \text{ dans le substrat en mg / Kg de poids sec}}$$

1. 1. 2. Remarques préliminaires

Plusieurs auteurs, ces dernières années, se sont penchés sur les phénomènes de bioaccumulation et de transformation du mercure inorganique à l'intérieur du champignon. Le but de notre étude est de faire l'énumération des facteurs de concentration de différentes espèces et de constater que ce phénomène se rencontre aussi bien chez des levures (Yannai et al., 1991) ou des champignons de culture (Costa, 1988), que des champignons provenant de zones polluées (Rapsomanikis et al., 1995).

1. 1. 3. Histogramme de FC

En ce qui concerne les levures (Yannai et al., 1991), l'étude est réalisée sur un milieu de culture contenant des concentrations croissantes de mercure sous forme de $HgCl_2$ à 28°C et pendant 12 jours d'incubation.

Nous avons extrait des différents articles (Yannai et al., 1991, Costa et al., 1988, Rapsomanikis et al., 1995), les taux de mercure contenus dans le substrat et dans les champignons étudiés, et nous avons fait de même en ce qui concerne le méthyl-mercure, si celui-ci avait été dosé.

Nous avons ensuite tracé un graphe représentant les facteurs de concentration en mercure et méthyl-mercure des différents champignons concernés.

Tableau 4 : Facteurs de concentration en mercure de différentes espèces de champignons (Yannai et al., 1991 ; Costa et al., 1988 ; Rapsomanikis et al., 1995)

Espèces	Facteurs de concentration en mercure	Concentration dans le substrat (mg/kg PS)
<i>Amanita muscaria</i> I	0,49	145
<i>Amanita muscaria</i> III	1,1	65
<i>Candida albicans</i>	1 0,13	75
	2 0,12	50
	3 0,10	25
<i>Coprinus comatus</i>	1,9	85
<i>Hygrophoropsis aurantiaca</i>	0,39	28
<i>Leccinum scabrum</i>	0,19	35
<i>Pleurotus ostreatus</i>	1 65	0,05
	2 139,2	0,1
	3 116	0,2
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1 0,11	75
	2 0,19	50
	3 0,26	25
<i>Xerocomus badius</i> I	0,22	65
<i>Xerocomus badius</i> II	1,9	15
<i>Xerocomus badius</i> III	0,4	85

Tableau 5 : Facteurs de concentration en méthyl-mercure de différentes espèces de champignons
(Yannai et al., 1991 ; Costa et al., 1988 ; Rapsomanikis et al., 1995)

Espèces	Facteurs de concentration en méthyl-mercure	Concentration dans le substrat (mg/kg PS)
<i>Amanita muscaria</i> I	10	145
<i>Amanita muscaria</i> III	3	65
<i>Candida albicans</i>	1 2	75
	2 1,5	50
	3 2,5	25
<i>Coprinus comatus</i>	199	85
<i>Hygrophorus aurantiaca</i>	18	28
<i>Leccinum scabrum</i>	10	35
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1 1,5	75
	2 1,2	50
	3 1,8	25
<i>Xerocomus badius</i> I	11	65
<i>Xerocomus badius</i> II	10	15
<i>Xerocomus badius</i> III	9,8	85

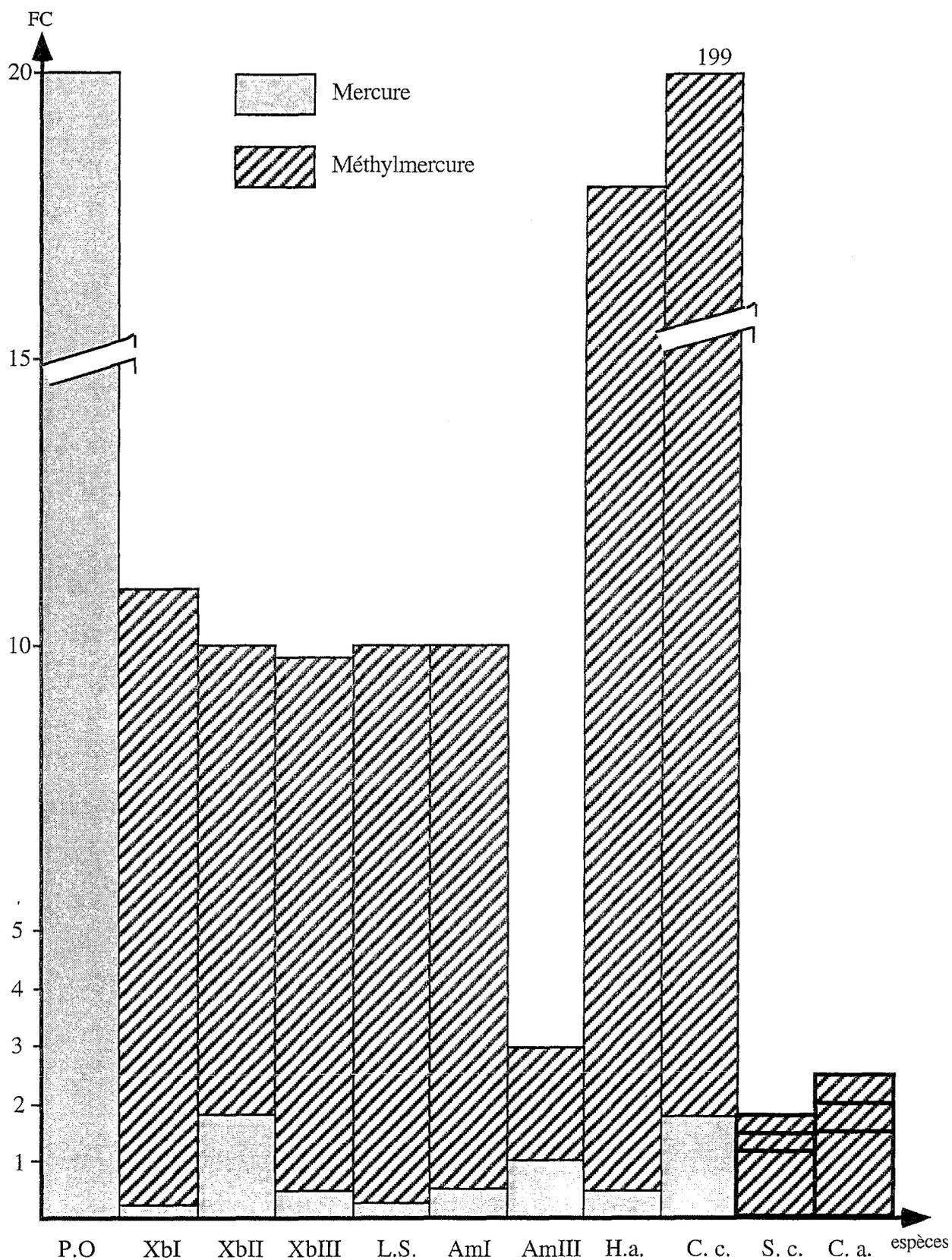


Figure 2 : Histogramme des facteurs de concentration en mercure et méthylmercure de différentes espèces de champignons.
(Yannai et al., 1991 ; Costa et al., 1988 ; Rapsomanikis et al. 1995)

Abréviations :

– P. O. :	<i>Pleurotus ostreatus</i>	L. S. :	<i>Leccinium scabrum</i>
– X. b. I :	<i>Xerocomus badius I</i>	A. mI :	<i>Amanita muscaria I</i>
– X. b. II :	<i>Xerocomus badius II</i>	A. mIII :	<i>Amanita muscaria III</i>
– X. b. III :	<i>Xerocomus badius III</i>	H. a. :	<i>Hygrophoropsis aurantiaca</i>
– C. c. :	<i>Coprinus comatus</i>	S. c. :	<i>Saccharomyce cerevisiae</i>
– C.a. :	<i>Candida albicans</i>		

1. 2. Accumulation et transformation du mercure

Nous pouvons d'ores et déjà classer les champignons en deux catégories en fonction de leur facteur de concentration :

– Ceux dont le facteur de concentration est inférieur à 1, ce qui signifie que le taux de mercure est moins élevé dans le champignon que dans le substrat. Le champignon n'accumule pas spécialement le métal.

– Ceux dont le facteur de concentration est supérieur à 1, le taux de mercure est plus élevé dans le champignon que dans le substrat. Le champignon accumule plus ou moins le métal suivant l'importance du FC.

Sur les 9 espèces provenant de la zone polluée (Rapsomanikis et al., 1995), nous nous apercevons que 3 seulement ont un facteur de concentration en mercure supérieur à 1 (*Xerocomus badius II*, *Amanita muscaria III*, *Coprinus comatus*), le maximum ne dépassant pas 1,70. Par contre, les facteurs de concentration du mercure en ce qui concerne le champignon de culture *Pleurotus ostreatus* (Costa et al., 1988) sont beaucoup plus élevés (ils varient de 65 à 140), ce qui signifie qu'il a une forte capacité à accumuler le mercure, ce dernier provenant du compost, constitué de résidus d'agriculture, sur lequel se développe le champignon.

Ce qui est important à observer est la présence de méthyl-mercure dans ces champignons : nous voyons que les levures *Saccharomyces cerevisiae* et *Candida albicans* (Yannai et al., 1991) contiennent ce dérivé organique du mercure et ceci à partir du mercure provenant du milieu de culture où elles se sont développées. Nous pouvons dire que le mercure est transformé en méthyl-mercure. Nous voyons d'ailleurs que dans la zone polluée, (Rapsomanikis et al., 1995), les champignons présentent des facteurs de concentration en méthyl-mercure élevés : la majeure partie tourne autour de 10 excepté pour *Coprinus comatus* où il atteint 199. Ces champignons accumulent donc plus facilement le méthyl-mercure en tenant également compte du fait que le mercure est transformé en méthyl-mercure à l'intérieur même du champignon.

Coprinus comatus est un bon exemple d'espèce accumulant et transformant le mercure.

2. FACTEURS INTERVENANT SUR LA QUANTITÉ DE MERCURE DANS LES CHAMPIGNONS

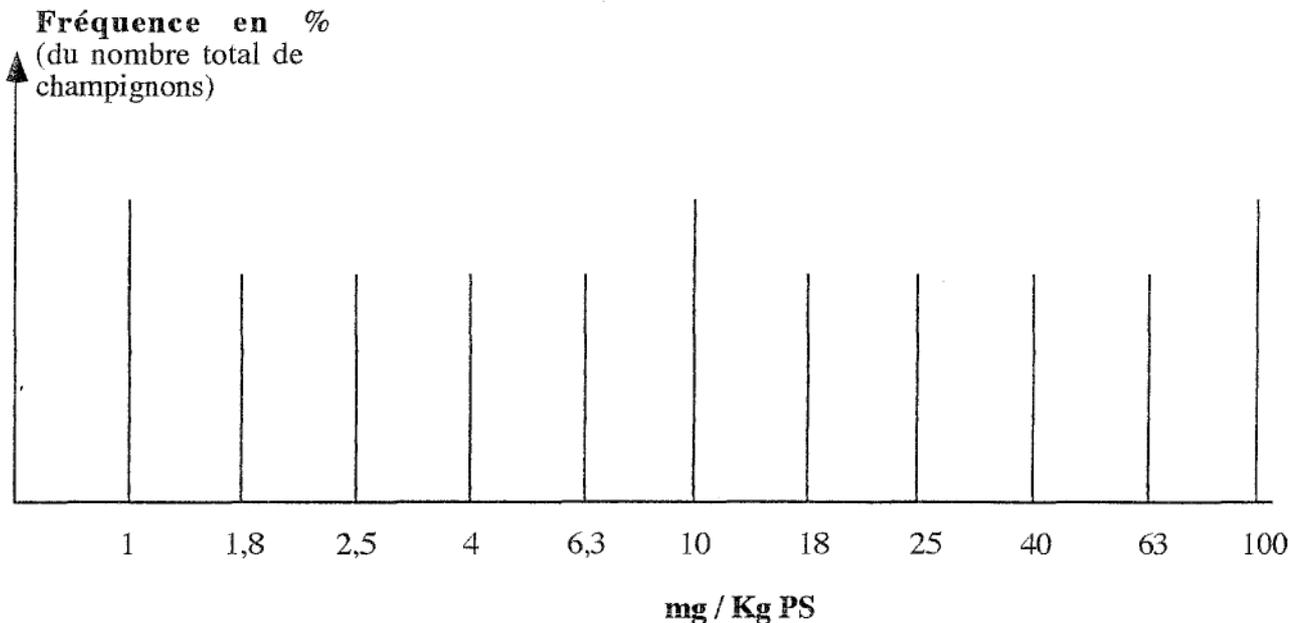
2. 1. Facteurs génétiques

2. 1. 1. Démarche adoptée

Nous nous limiterons à l'étude de la relation espèce-concentration en mercure.

Nous avons recensé, dans un premier temps, dans tous les articles en notre possession, les résultats d'analyse du mercure étudié dans les champignons (Seeger, 1976 ; Stijve and Besson, 1976 ; Aichberger, 1977 ; Lodenius, 1981 ; Stijve and Roschnik, 1974 ; Lodenius et al., 1981 ; Quinche, 1976; Pelieriaux et Prouveur, 1994). Puis, pour chaque famille, nous avons réparti les valeurs dans des classes de concentrations. Ces classes ont été arbitrairement définies selon une échelle logarithmique de telle sorte que leurs bornes soient régulièrement espacées.

Chaque décade a été divisée en 5 classes.



Puis pour chaque famille, nous avons élaboré l'histogramme des concentrations rapportées au nombre total d'échantillons du genre considéré. Voici un exemple :

	1	1,8	2,5	4	6,3	10
Classe de concentration en mg/kg PS						
Nb de champignons par classe	5	2	1	8	4	
Pourcentage $\left(\frac{\text{nb de champignons}}{\text{nb total d'échantillons } N = 20} \right)$	25 %	10 %	5 %	40 %	20 %	

Nombre total d'échantillons : N = 20

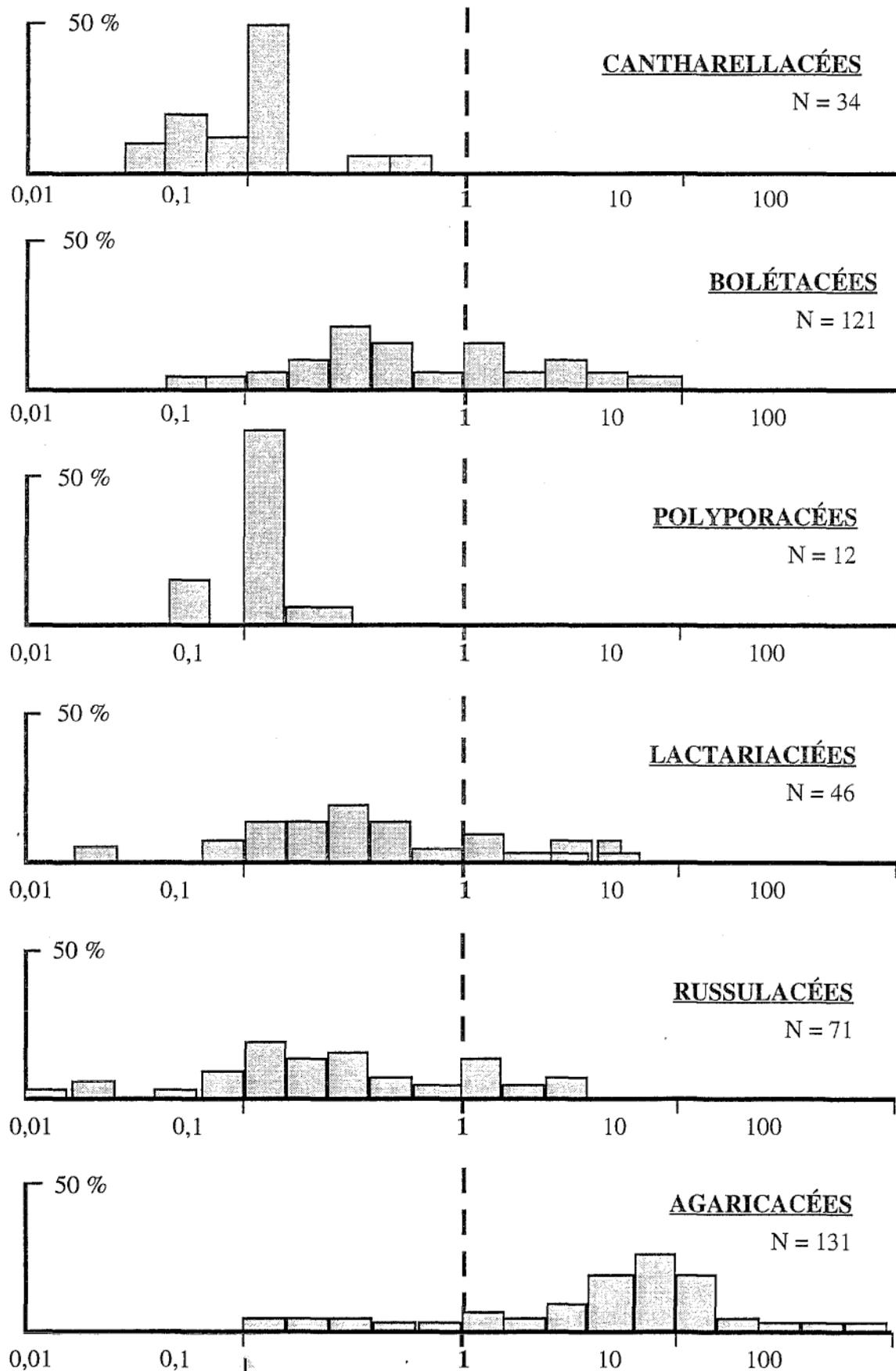
Dans un deuxième temps, nous avons relevé les maximas et minimas des teneurs en mercure de différentes espèces de champignons, récoltés en Suisse et RFA, valeurs relevées dans différents articles parus depuis 15 ans (Mornand, 1990) et qui seront comparées aux limites à ne pas dépasser (Norme OMS).

2. 1. 2. Étude de plusieurs familles

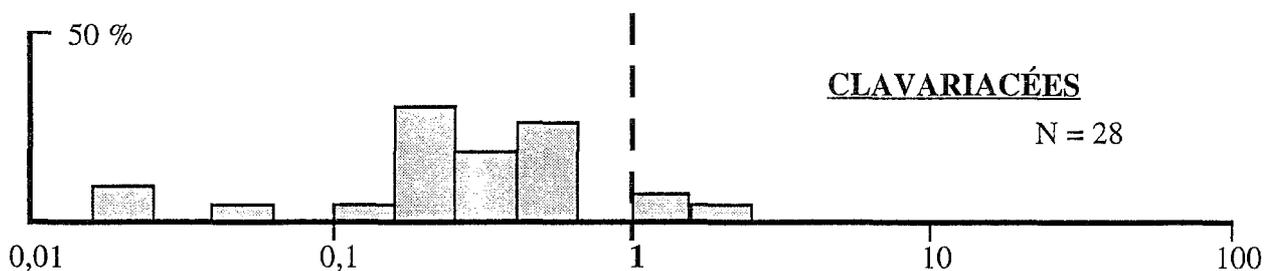
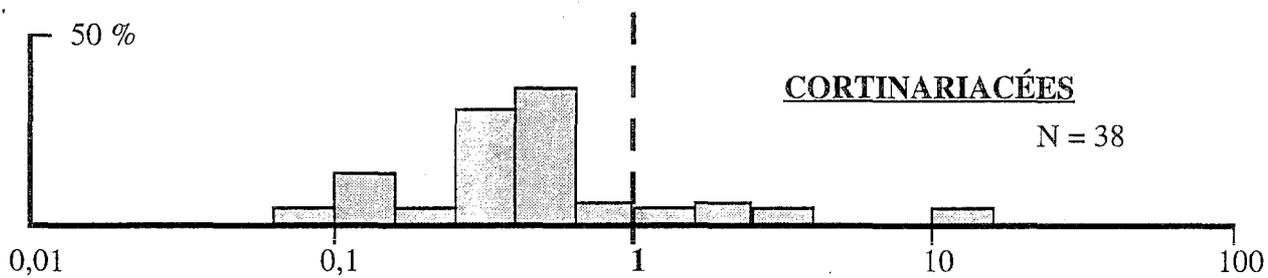
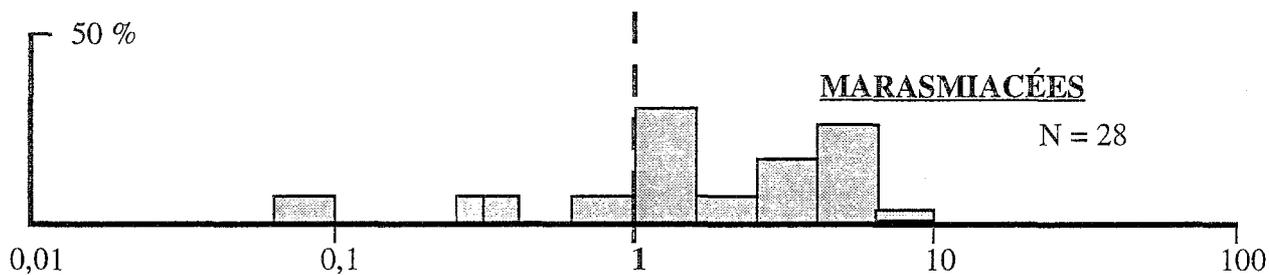
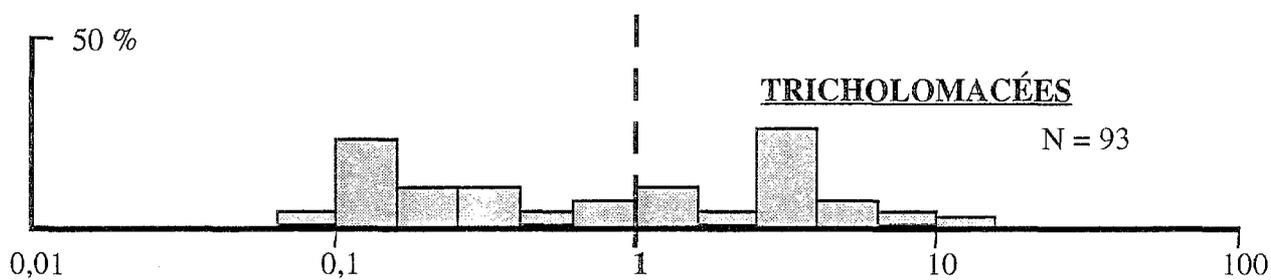
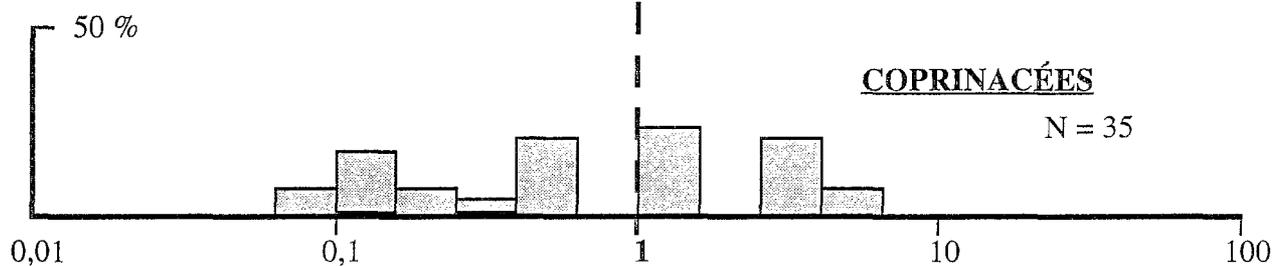
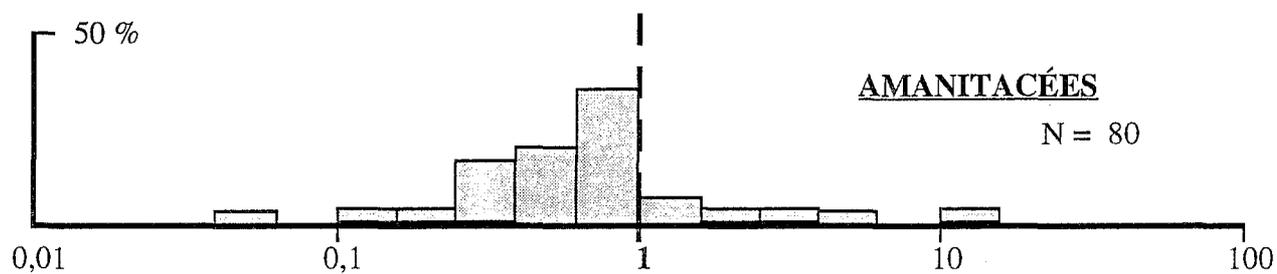
Pour chaque famille étudiée, le nombre d'échantillons est variable. Par exemple 131 champignons ont servi à établir l'histogramme des Agaricacées, alors que 12 champignons ont servi pour établir l'histogramme des Polyporacées, ces derniers étant moins étudiés.

HISTOGRAMME DES DIFFÉRENTES FAMILLES ÉTUDIÉES

(Seeger - 1976, Stijve and Besson - 1976; Aichberger - 1977, Lodenius - 1987, Stijve and Roschnik - 1974, Lodenius et al - 1981, Quinche - 1976, Peleriaux et Prouveur - 1994).



N : Nombre d'échantillons relevés par famille.
Classe de concentrations en mg / Kg PS.



L'observation des histogrammes fait apparaître trois types de familles :

— Les familles dont la concentration moyenne est inférieure à 1 mg/kg PS

Cantharellacées
Polyporacées
Lactariacées
Russulacées
Amanitacées
Cortinariacées
Clavariacées

— Les familles dont les concentrations sont réparties de façon homogène de part et d'autre de 1 mg/kg PS

Boletacées
Coprinacées
Tricholomacées

— Les familles dont la concentration moyenne est supérieure à 1 mg/kg PS

Agaricacées.
Marasmiacées.

Remarque : Les autres familles ne sont pas représentées car le nombre d'échantillons était trop faible. (Graphe page suivante).

Ces valeurs montrent que certaines espèces, même si ce sont des cas très isolés puisque faisant référence à des maximas, ont des teneurs en mercure très élevées. C'est le cas de :

<i>Agaricus campestris</i> =	33, 6 mg/kg (Allemagne)
	25, 6 mg/kg (Suisse)
<i>Calocybe gambosa</i> =	76, 2 mg/kg
<i>Lepista nuda</i> =	67 mg/kg
<i>Boletus edulis</i> =	23 mg/kg.

Il s'agit de taux records mais qui montrent que certaines espèces ont une plus grande capacité que d'autres à accumuler les métaux.

Sachant que la limite maximale à ne pas dépasser établie par l'OMS est de 6 mg/kg PS (pour une ingestion de 500 g de champignons par semaine), nous dirons que plusieurs champignons présentent des risques pour la santé de mycophages régulièrement consommateurs (Mornand, 1990).

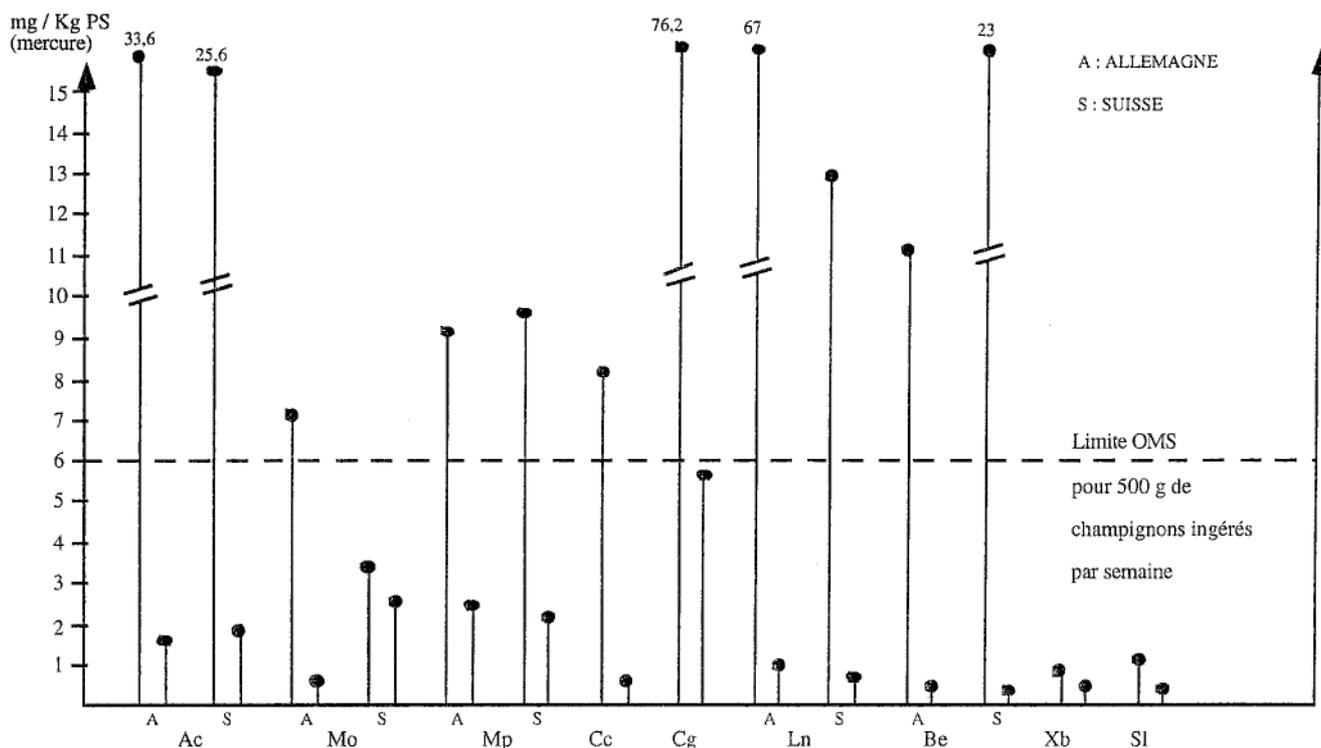


Figure 3 : Maximales et minimales de teneurs en mercure de plusieurs espèces de champignons (Mornand 1990. Valeurs relevées dans différents articles parus depuis 15 ans) :

Ac. : *Agaricus campestris* Ln. : *Lepista nuda*
 Mo. : *Marasmius oreades* Be. : *Boletus edulis*
 Mp. : *Macrolepiota procera* Xb. : *Xerocomus bodius*
 Cc. : *Coprinus comatus* Sl. : *Suillus luteus*
 Cg. : *Calocybe gambosa*

Ainsi le taux de mercure est clairement dépendant de l'espèce. Certaines familles renferment des genres constitués de beaucoup d'espèces à fortes concentrations en mercure (Agaricacées, Tricholomacées, Marasmiacées) alors que d'autres renferment des genres dont les espèces "riches" sont rares (Seeger, 1976).

2. 2. Facteurs écologiques

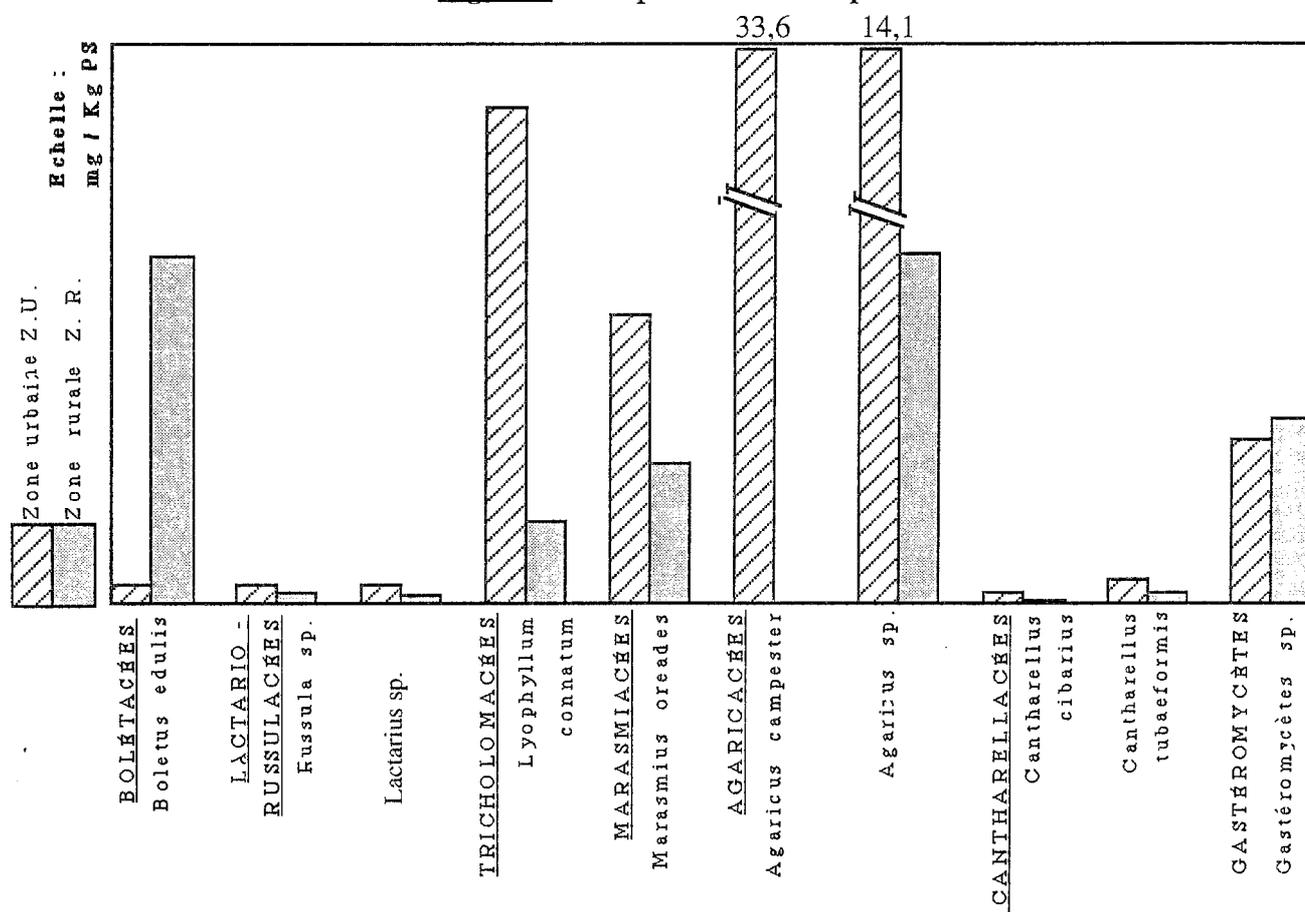
Nous savons que les sources de mercure sont très nombreuses : elles se rencontrent à la fois dans l'industrie et dans l'agriculture. Si les taux de mercure varient suivant l'espèce considérée, il faut cependant tenir compte du lieu d'habitat du champignon et des facteurs extérieurs auxquels il est soumis. Ces facteurs sont essentiellement de deux types : la nature du sol sur lequel se développe le champignon et l'action de la pollution. C'est ce deuxième facteur que nous allons développer en sachant que les auteurs procèdent à deux types de comparaisons :

- comparaison zone urbaine - zone rurale
- comparaison proximité d'une source polluante - zone contrôlée.

2. 2. 1. Comparaison zone urbaine - zone rurale

Depuis plusieurs années, des études comparatives, d'échantillons provenant de mêmes espèces, entre zone rurale et zone urbaine, ont été menées par différents auteurs (Kuusi, 1981 ; Stijve, 1974 ; Seeger, 1976 ; Quinche, 1976). Les espèces concernées sont : *Boletus edulis*, *Russula sp.*, *Amanita rubescens*, *Lyophyllum connatum*, *Marasmius oreades*, *Agaricus campester*, *Cantharellus tubaeformis*, *Gasteromycetes sp.*

Figure 4: Comparaison des espèces



Globalement, les taux de mercure sont plus élevés dans les champignons des zones urbaines que dans les champignons des zones rurales excepté pour *Boletus edulis* où la concentration en mercure est beaucoup plus élevée dans la zone rurale. Il est probable qu'il s'agisse d'une zone polluée.

Nous pouvons également voir que le taux de mercure dépend de l'espèce (*Lyophyllum connatum*, *Agaricus sp.* présentent des taux élevés).

2. 2. 2. Comparaison proximité d'une source polluante - zone contrôle

Méthode d'étude

Nous nous référerons à trois études.

— L'une réalisée en Finlande (Kuusi et al., 1981) où 326 échantillons ont été analysés, 242 provenant d'une zone urbaine polluée d'Helsinki et 84 provenant de zones rurales non polluées, les taux de mercure pour chaque espèce étant des taux moyens.

— La deuxième étude est réalisée en Maine et Loire (Mornand, 1990).

— La troisième étude donne les concentrations en mercure de l'espèce *Lycoperdon perlatum* récoltés sur trois stations proches d'un incinérateur à Lausanne comparées avec la moyenne de 14 échantillons témoins (Quinche, 1990).

Tableau 6 : Teneurs en mercure des espèces étudiées (Kuusi et al., 1981 ; Mornand, 1990 ; Quinche 1990)

Espèces	Teneurs en mercure (mg/kg PS) zone polluée	Teneurs en mercure (mg/kg PS) zone non polluée
<i>Agaricus campestris</i>	13,10	0,75
<i>Agaricus sp.</i>	14,10	4,20
<i>Calocybe gombosa</i>	2,95	5,22
<i>Coprinus atramentarius</i>	0,43	0,12
<i>Coprinus comatus</i>	2,18	3,41
	4,70	2,70
<i>Lyophyllum connatum</i>	6,10	1,90
<i>Macrolepiota procera</i>	3,84	0,08
<i>Marasmius oreades</i>	3,03	7,18
	3,50	1,70
Champignons mychoriziens		
<i>Autres Boletacées</i>	0,34	0,18
<i>Boletus edulis</i>	4,14	0,72
<i>Cantharellus tubaeformis</i>	4,14	0,09
<i>Hydnum repandum</i>	0,55	0,46
<i>Lactarius necator</i>	0,20	0,07
<i>Lactarius sp.</i>	0,24	0,09
<i>Russula sp.</i>	0,19	0,03
<i>Lycoperdon perlatum</i>	Incinérateur 1 : 29,50	
	Incinérateur 2 : 12,30	
	Incinérateur 3 : 3,27	
Moyenne	5,44	1,70

Les teneurs en mercure inférieures à 2 mg/kg PS pour la plupart des champignons récoltés en zone non contaminée n'ont pas de signification particulière (Mornand, 1990).

Sans tenir compte des teneurs relevées près des incinérateurs, seuls quatre champignons dépassent la valeur limite à ne pas dépasser instaurée par l'OMS (c'est-à-dire 6 mg/kg PS). Il s'agit de :

- *Agaricus campestris* (Mornand, 1990)
- *Agaricus sp.* (Kuusi et al., 1981)
- *Lyophyllum connatum.* (Kuusi et al., 1981).

Tous les trois proviennent de zones polluées.

- *Marasmius oreades* (Mornand, 1990),

celui-ci provient d'une zone non polluée. Cette teneur élevée provient sûrement du fait qu'il s'agit d'une récolte faite en bordure Sud du Massif Armoricaïn dans une région fortement minéralisée contenant du mercure d'origine naturelle.

Fiedler et Rösler (1993) ont analysé les métaux dans la croûte terrestre et dans différents types de roche. Pour le mercure, les concentrations moyennes sont :

Tableau 7 : Concentrations moyennes du mercure dans différents types de roches (Fiedler et Rösler, 1993)

	Clarke	Granit	Argile	Grès	Calcaire
Concentration en mercure (mg/kg)	0,05	0,04	0,27	0,03	0,04

Des valeurs beaucoup plus élevées ont été constatées en Suisse et en Allemagne pour *A. campestris* et *Calocybe gambosa* (Mornand, 1990).

Les travaux menés en Finlande montrent que la différence entre les zones polluées et non polluées est significative pour les champignons non mycorrhiziens alors qu'elle ne l'est pas pour les champignons mycorrhiziens (Kuusi et al., 1981).

Les recherches menées aux alentours de l'incinérateur (Quinche, 1990) nous montrent que les champignons de ces sites ne doivent pas être consommés, leur taux en mercure dépassant largement la norme OMS.

Les valeurs sont également très variables d'une station à l'autre, ceci est sûrement dû à l'importance (taille ou activité) de chaque station. Les teneurs sont plus importantes que la moyenne des 14 échantillons provenant des sites non pollués.

La proximité d'une source polluante est un facteur d'augmentation de la pollution des champignons par le mercure et plus généralement par les métaux lourds. La distance sur laquelle un incinérateur est susceptible de contaminer l'environnement est difficile à évaluer sans une étude systématique à grande échelle.

L'influence des métaux ne s'exerce sans doute pas selon les mêmes paramètres : il est notoire que le plomb diminue déjà fortement à quelques dizaines de mètres d'une route à forte circulation alors que le cadmium et le mercure peuvent voyager très loin (Haluwyn et al., 1994).

Conclusion sur le mercure

Nous avons vu dans ce chapitre que le mercure s'accumule dans les champignons et que sa transformation en méthyl-mercure est une source d'intoxication.

Les quantités de mercure varient en fonction de plusieurs facteurs :

- La famille à laquelle appartient le champignon

- Son espèce (*Agaricus campestris*, *Lepista nuda* ...)

- Son lieu d'habitat : un taux plus important s'il provient d'une zone urbaine ou s'il provient d'une zone polluée en mercure.

CHAPITRE 3

CHAMPIGNONS ET CADMIUM

1. INFLUENCE DU TYPE DE SOL SUR LE CONTENU EN CADMIUM DES CHAMPIGNONS

1. 1. Définition

La nature du sol a-t-elle une action sur la toxicité des métaux lourds vis-à-vis des microorganismes du sol ? Nous allons essayer de voir dans ce paragraphe, si la teneur en cadmium diffère d'un type de sol à l'autre dans une même région et l'influence que cela entraîne dans la tolérance des champignons au métal.

1. 2. Les sols étudiés

Dermelj (1976) a recensé la teneur en cadmium des sols dans différentes parties de la Slovénie et également dans les champignons qui s'y trouvaient.

Hiroki (1994) fait de même au Japon. Ici les différents sols sont :

- une rizière
- une rizière en friche
- une terre de haute montagne.

Il a analysé également l'action sur les champignons et se sert d'une équation pour estimer la tolérance au cadmium des microorganismes du sol. Cette équation est la suivante :

$$DC = \log \left[\frac{VC_c}{VC_o} \right] \text{ où}$$

VC_c = nombre de microorganismes vivants sur le sol contenant C mg/kg Cd

VC_o = nombre de microorganismes vivant sur le sol ne contenant pas de cadmium

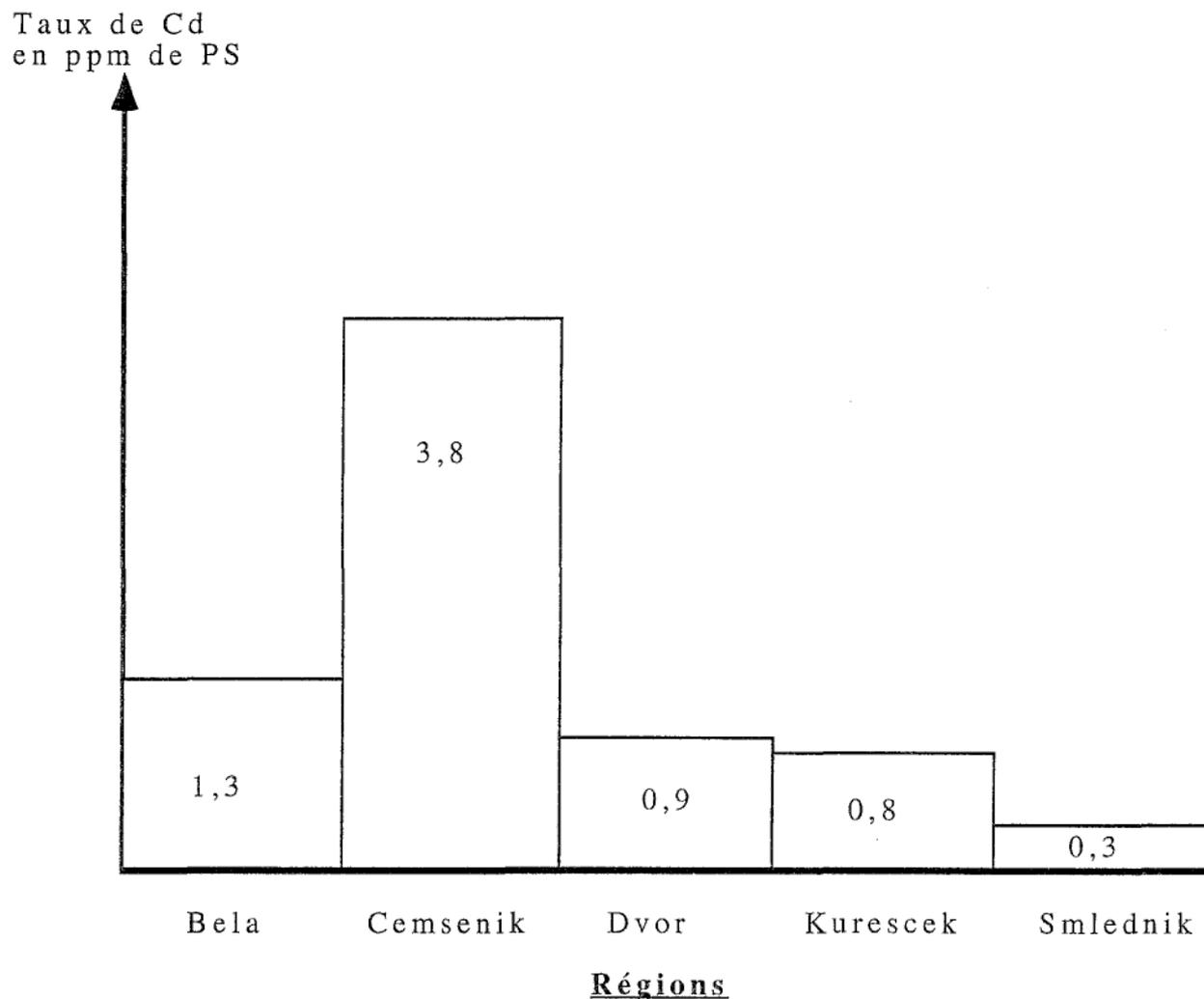
exemple :

$$DC = \log \left[\frac{VC_{10}}{VC_o} \right]$$

Ex : La valeur D10 des champignons correspond au log du rapport du nombre de champignons vivant sur un sol contenant 10 mg/kg de Cd sur le nombre de champignons vivant sur ce sol ne contenant pas de cadmium.

1. 3. Résultats

Le graphe suivant permet de comparer les taux de cadmium dans les différentes régions de la Slovénie (Dermelj et al., 1976) de plusieurs champignons comestibles ou non.



Les valeurs sont très variables d'une région à l'autre. Elles passent de 0,3 ppm dans la région de Smlednik à 1,3 ppm dans la région de Bela pour atteindre 3,8 ppm dans la région de Cemsnik.

Les résultats obtenus par Hiroki (1994) rendent compte de l'évolution des valeurs D10, D100 et D500 des champignons en fonction du taux de cadmium et dans trois régions différentes.

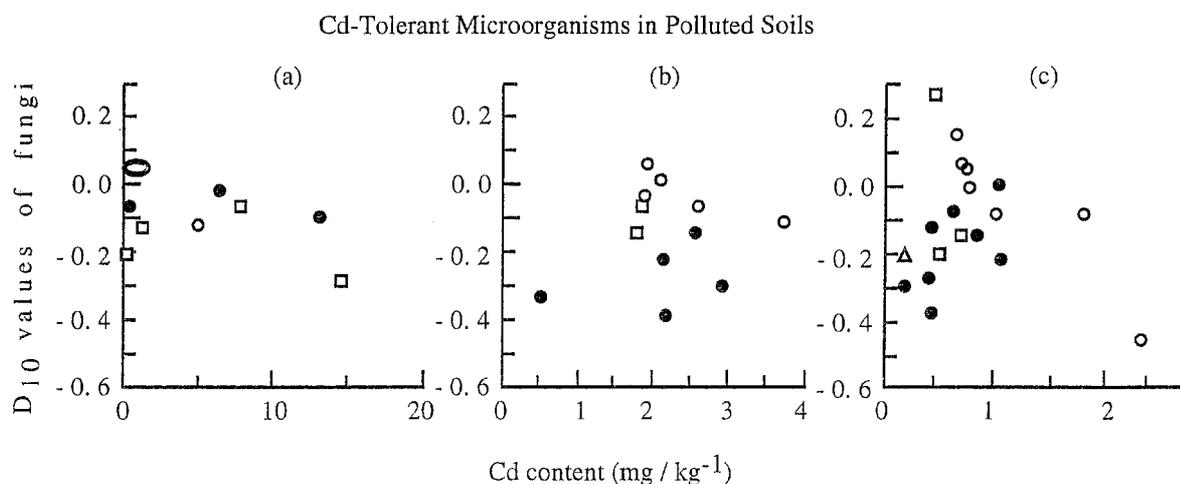


Figure 5 : Valeurs D10 des champignons en fonction du taux de cadmium dans le sol (Hiroki, 1994)
 a : région d'Izuhara, b : région de Toyama (terres intérieures), c : région de Toyama (terres côtières).

Il n'y a pas de corrélation significative entre la valeur D10 des champignons et le taux de cadmium dans les sols.

Ceci montre que la tolérance des champignons n'est pas observable pour des taux faibles en métal. De même, aucune corrélation n'a été relevée pour la valeur D100.

Le seul cas, où la relation est significative, est pour la valeur D500 et dans les terres fluviales de la région de Toyama : dans ce cas, où il s'agit d'une zone polluée, cette valeur D500 est plus élevée dans les rizières en friches que dans les rizières cultivées ou les terres de hautes montagnes. La tolérance au cadmium est ici observable.

Ces résultats suggèrent que les effets de la pollution par le cadmium sur les champignons dépendent du type de sol et de la concentration du métal dans le sol.

2. RÔLE DE DÉTOXIFICATION DES CADYSTINES

L'accumulation de métaux lourds dans les champignons entraîne des effets toxiques chez ceux-ci.

Des études réalisées sur plusieurs levures (*Schizosaccharomyces pombe*) (Ow, 1993) ont montré que dès qu'elles sont exposées au cadmium, elles synthétisent des protéines spécifiques qui jouent un rôle de séquestration et de détoxification (Hayashi and Mutoh, 1994). Cette synthèse se fait grâce à la présence d'un gène qui lorsqu'il est exprimé permet la résistance au cadmium. Une forte production de ces protéines permet aux cellules d'acquérir un phénotype de résistance. Ceci est prouvé par la réalisation d'un mutant ne contenant plus le gène permettant de posséder ce phénotype et devenant alors hypersensible au cadmium (Cullotta and Liu, 1994). Ce gène est donc indispensable à la cellule de levure pour tolérer la présence de taux potentiellement toxiques de cadmium. Nous allons nous

servir dans les trois paragraphes suivants des trois études citées précédemment pour analyser plus en détail ces cadystines.

2. 1. Détermination de la présence de cadystines

Hayashi and Mutoh (1994) ont étudié l'action du cadmium sur une levure, *Schizosaccharomyces pombe*, en utilisant la technique par filtration sur gel. Les extraits sont obtenus à partir de cellules mises en culture sous trois conditions différentes :

- sans ions cadmium
- en présence d'ions cadmium et pendant 5 h
- en présence d'ions cadmium et pendant 9,5 h.

Les concentrations en cadmium varient de 0,1 à 2 mM dans le milieu de culture (sous forme de CdCl). Les résultats obtenus sont exprimés dans les courbes suivantes :

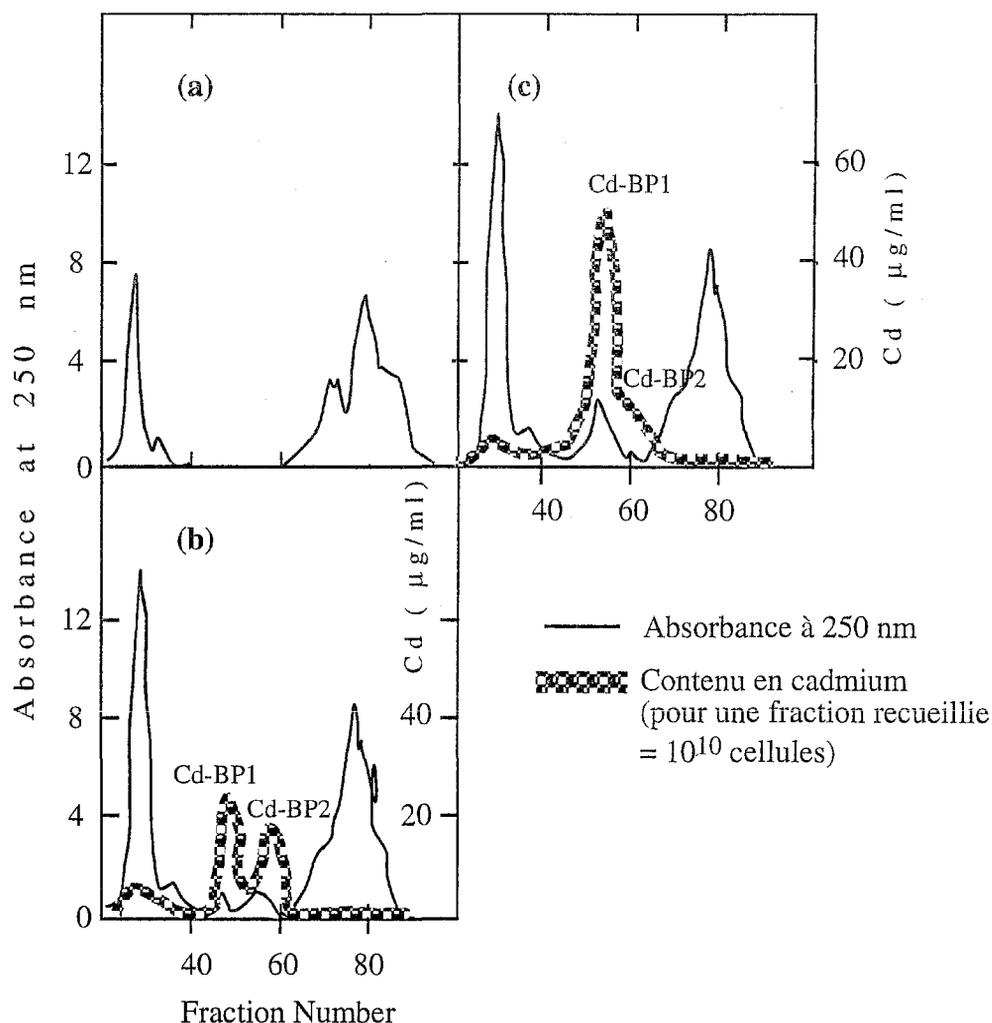


Figure 6 : Analyse par filtration sur gel des complexes Cd-cadystines (Hayashi and Mutoh, 1994).

En présence de cadmium, on observe :

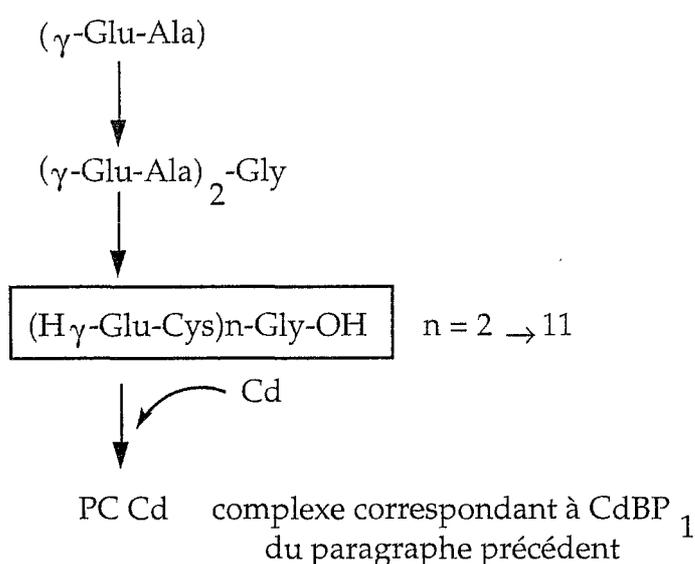
- la présence de deux types de protéines nommées CdBP₁ et CdBP₂ (pour Cd Binding Proteins)
- la concentration de l'une (CdBP₁) diminue alors que la seconde (CdBP₂) augmente.

Il y aurait une modification du rapport CdBP₁/CdBP₂ en fonction du temps et en fonction de la quantité de cadmium : la quantité de CdBP₂ par cellule augmente pour de faibles concentrations en cadmium dans le milieu de culture et diminue au-dessus de 1 mM de cadmium, expliquant une relation complexe entre la concentration en cadmium dans le milieu et la formation de CdBP₂. Le rapport CdBP₁/CdBP₂ augmente avec l'augmentation de la concentration en cadmium jusqu'à une concentration de 2 mM dans le milieu. Puis il y a une inversion du rapport des quantités des deux protéines. La concentration en cadmium joue un rôle certain dans la régulation des quantités relatives de chaque protéines Cd-BP. Ceci expliquerait les phénomènes de complexation et de séquestration du métal.

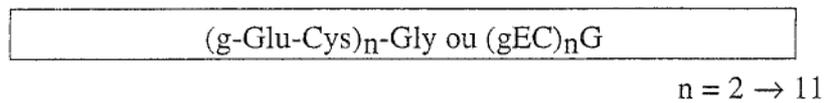
2. 2. Structure et biosynthèse

2. 2. 1. Structure

La structure des cadystines a été étudiée notamment par Hayashi et al. (1991). Ils mettent en évidence des structures protéiques. Ces protéines sont constituées d'acide glutamique et d'acide cystéinique et d'une quantité égale de glycine. Après désulfuration, nous trouvons du glutamate, de l'alanine et une quantité égale de glycine. L'hydrolyse plus poussée donne de l'acide 4 amino 5 hydroxyvalérique et le 2-aminopropanol :



La structure générale de la protéine étudiée par Hayashi est de la forme :



2. 2. 2. Biosynthèse

Une première étude de Ow (1993) montre la synthèse de ces protéines complexant le cadmium chez une levure : *Schizosaccharomyces pombe*. Il a pu relever que deux complexes sont formés en fonction du temps :

- 1) $\text{PCs} + \text{Cd} \rightarrow \text{PC} - \text{Cd} = \text{complexe de faible PM}$
- 2) $\text{PCs} + \text{Cd} \rightarrow \text{PC} - \text{Cd}$
 \downarrow
 $\text{PC-CdS}^{2-} = \text{complexe de haut PM.}$

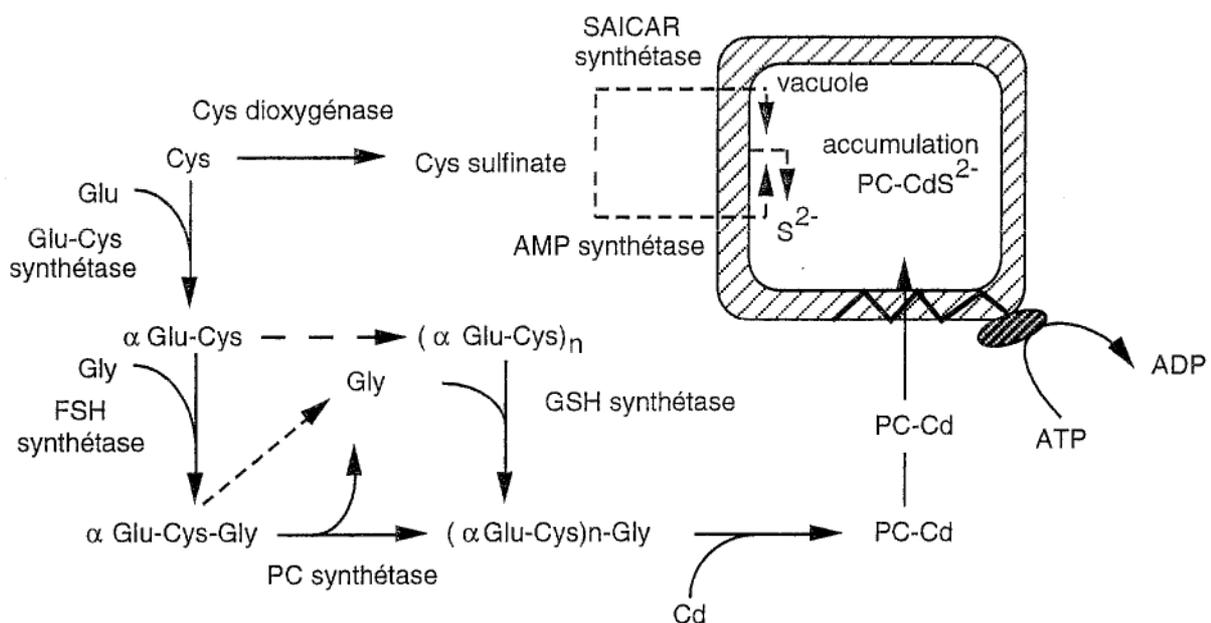
Il est à noter que, par rapport au paragraphe précédent :

- $\text{PC} - \text{Cd}$ correspond au complexe CdBP_1
- $\text{PC} - \text{CdS}^{2-}$ correspond au complexe CdBP_2 .

Ce dernier contient du sulfure et augmente :

- la stabilité du complexe
- la capacité à chélater
- la tolérance au cadmium

Il a résumé les étapes de biosynthèse à travers un schéma :



La synthèse se fait dans deux compartiments cellulaires :

- le cytoplasme où se forme le premier complexe PC-Cd
- la vacuole où s'accumule le deuxième complexe PC-CdS².

Il a montré qu'il existait plusieurs enzymes cytoplasmiques pour la synthèse du premier complexe et un transporteur membranaire vacuolaire pour le passage du premier complexe et la synthèse du second dans la vacuole.

Les ions sulfures proviennent de la voie d'oxydation de la cystéine en sulfate cystéine.

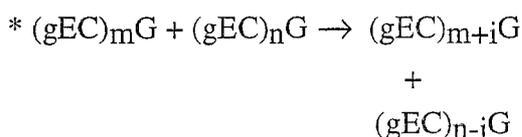
Une étude plus récente (Hayashi et Mutoh, 1994) a aussi étudié la biosynthèse des cadystines. Ils ont suggéré qu'il y avait deux voies possibles de synthèse :

1ère voie

Élongation de (gEC)_nG par addition de gEC :



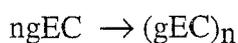
Dans certains cas :



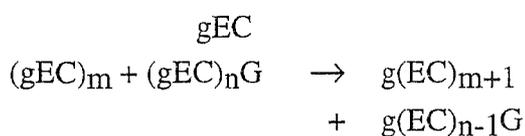
2ème voie

Polymérisation de gEC

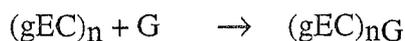
1^è étape : * polymérisation des monomères



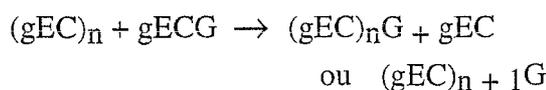
* Polymérisation à partir de (gEC)_nG transférant un monomère



2^e étape : * Addition de glutathion à (gEC)_n



* Addition de glycine à (gEC)_n



Dans les deux voies, la présence de glutathion de structure (gGlu-Cys-Gly) est indispensable.

2. 3. Fonctions dans la cellule

— L'un des rôles, nous venons de le voir, est la séquestration de métaux toxiques n'ayant aucune fonction dans la cellule.

— Un autre rôle (Hayashi and Mutoh, 1994) serait le maintien de l'homéostasie de métaux ayant une action physiologique essentielle, tels que le zinc et le cuivre : les protéines joueraient le rôle de médiateur homéostatique distribuant les métaux dans les voies biologiques les utilisant et inversement les séquestrant sous une forme inactive lorsque ceux-ci sont en trop grande quantité.

— Elles auraient une action contre différentes formes de stress chimiques, physiques et biologiques (incluant des hormones, l'interféron, l'inflammation, les endotoxines), ce stress étant lié à la perturbation du métabolisme du zinc apparaissant chez les animaux stressés.

— Il faut aussi faire le lien entre le rôle de détoxification des cadystines et les autres formes de stress pouvant exister dans les cellules notamment l'action néfaste d'agents électrophiles comme l'oxygène, les radicaux libres ou les agents alkylants et faire le lien entre la diminution de ces radicaux libres et la diminution de la concentration en glutathion dans la cellule. Les cadystines seraient peut-être la voie principale de détoxification de ces radicaux réactifs.

Remarque : Les autres métaux (Zn, Cu, Ag, Hg, Co et Pb) sont également complexés par les cadystines mais l'ensemble des complexes formés par ces métaux représentent moins de 10 % des complexes formés par le cadmium seul.

3. LA POLLUTION "CADMIQUE" DE DIVERSES ESPÈCES DE CHAMPIGNONS

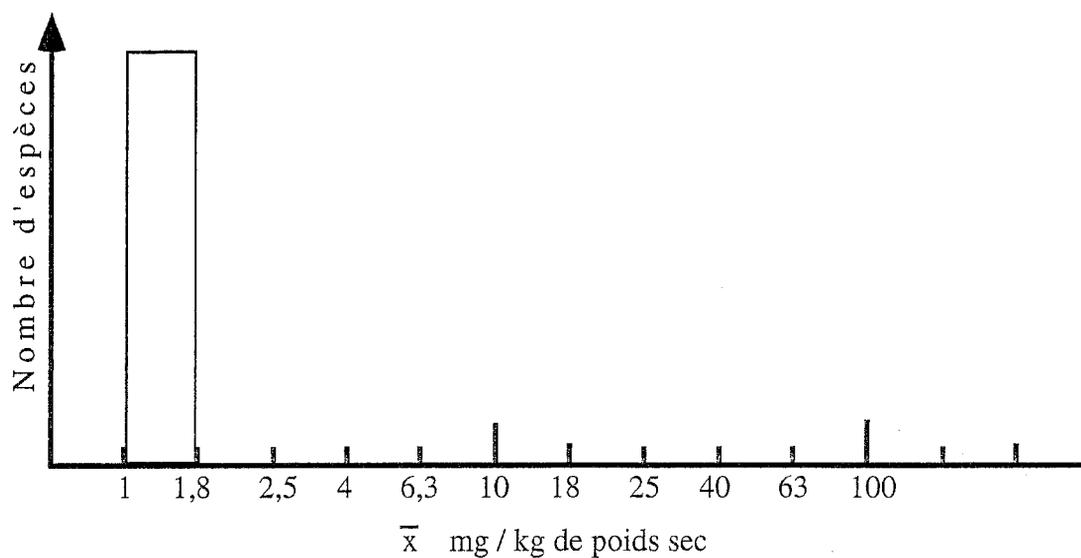
3. 1. Exemple du genre *Agaricus* (Famille des Agaricacées)

3. 1. 1. Démarche adoptée

Nous développerons en particulier le genre *Agaricus* car il a été très étudié (Meish et al., 1977 ; Lorenz et al., 1978 ; Haluwyn et al., 1994 ; Seeger, 1978). Il présente un nombre d'espèces important.

De plus, ce genre est spécialement enrichi en cadmium. Avec le genre *Amanita*, il présente des propriétés d'enrichissement en cadmium très importantes. Pour chaque espèce du genre, nous relèverons les concentrations en cadmium ou généralement les moyennes des concentrations en cadmium.

Nous répartirons chaque espèce dans une classe de concentration à partir du graphe suivant :



où dans chaque classe, nous préciserons le nom des espèces. Puis nous développerons une espèce donnée (*Agaricus abruptibulbus*).

3. 1. 2. Tableau de valeurs

Répartition des espèces d'*Agaricus* en fonction de leur concentration moyenne en cadmium (Meish et al., 1977 ; Lorenz et al., 1978 ; Haluwyn et al., 1994 ; Seeger, 1978) sur N échantillons.

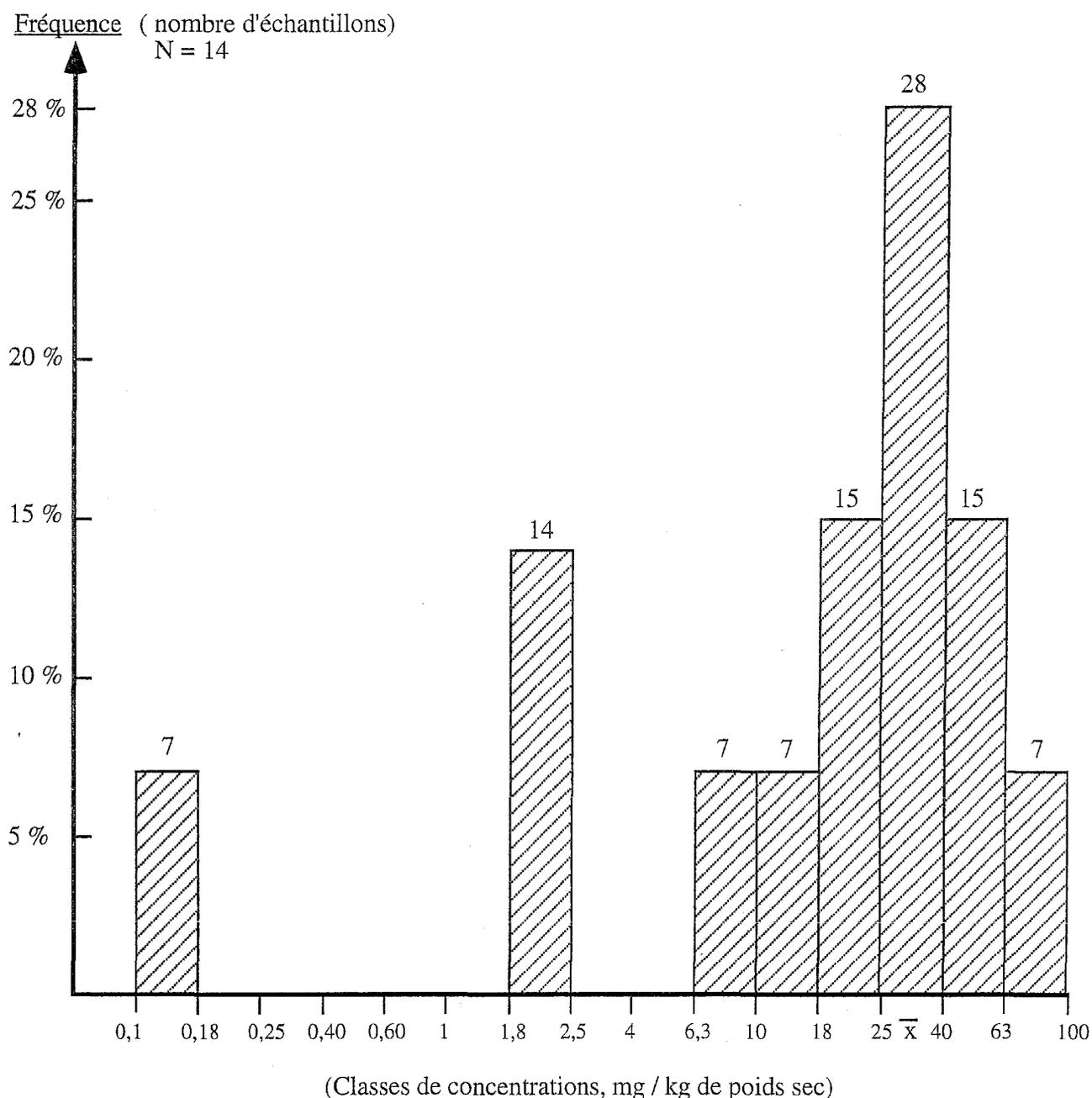
Concentration moyenne en cadmium (mg/kg PS)	Espèces
100	<i>A. silvicola</i> (N = 3)
63	<i>A. ceretaceus</i> (N = 1) <i>A. macrosporus</i> (N = 15) <i>A. augustus</i> (N = 1)
40	<i>A. abruptibulbus</i> (N = 14) <i>A. macrocarpus</i> (N = 6)
25	<i>A. fissuratus</i> (N = 1)
18	<i>A. arvensis</i> (N = 11)
10	
6,3	<i>A. bitorquis</i> (N = 8) <i>A. vaporarius</i> (N = 10)
4,0	<i>A. subflococus</i> (N = 1) <i>A. silvaticus</i> var. <i>pallens</i> (N = 2)
2,5	<i>A. subperonatus</i> (N = 3)
1,8	<i>A. silvaticus</i> (N = 13) <i>A. chinodermus</i> (N = 1) <i>A. purpurellus</i> (N = 1)
1	<i>A. campester</i> (N = 52) <i>A. langei</i> (N = 16) <i>A. dulcidulus</i> (N = 16) <i>A. xanthoderma</i> (N = 9)
0,63	<i>A. bisporus</i> (N = 47) <i>A. hemorroïdarius</i> (N = 3)
0,40	<i>A. hortensis</i> (N = 3) <i>A. squamiliferus</i> (N = 2) <i>A. porphyrizon</i> (N = 2) <i>A. semotus</i> (N = 5)
0,25	
0,18	<i>A. cupreobrunneus</i> (N = 1)
0,1	

Nous nous apercevons que le cadmium est trouvé en fortes concentrations dans certaines espèces d'*Agaricus* (Meish and al., 1977) : notamment chez *Agaricus silvicola*.

Histogramme d'*Agaricus abruptibulbus* (Meish et al., 1977 ; Seeger, 1976)

D'après le tableau précédent, nous voyons que la concentration moyenne en cadmium de cette espèce se situe dans l'intervalle [25-40] mg/kg PS. Il s'agit d'une espèce à fort taux en cadmium.

Dans l'histogramme suivant nous allons voir comment se répartissent les concentrations de part et d'autre de cette valeur moyenne en prenant chaque échantillon séparément.



Les taux de cadmium d'une même espèce (ici *Agaricus abruptibulbus*) varient d'un échantillon à l'autre même si la répartition des valeurs de part et d'autre de la moyenne est assez homogène.

Les concentrations varient de 0,33 à 77,90 mg/kg PS (Meish et al., 1977) en passant par 35,5 mg/kg PS (Seeger, 1976).

3. 2. Teneurs cadmiques d'autres genres et espèces (chapeau et / ou pied)

3. 2. 1. Elaboration d'un graphe

Nous relèverons les taux de cadmium de différentes espèces de champignons à partir de deux études (Zurera-Cosano et al., 1987; Allen et Steinnes, 1978) et nous les exploiterons graphiquement pour mieux visualiser les différences entre espèces.

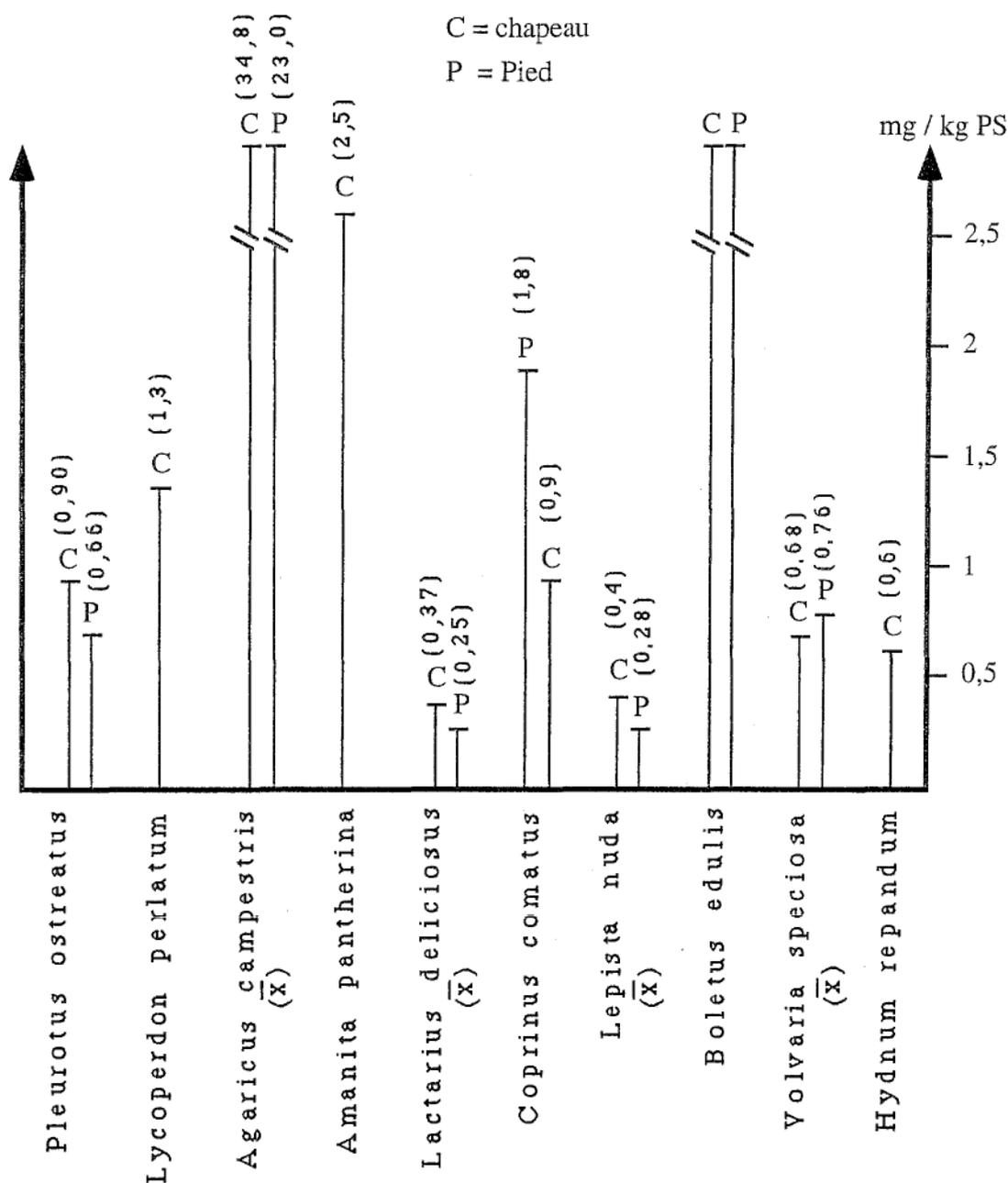


Figure 7 : Teneur en cadmium de différents genres et espèces (Zurera et al. 1987 - Allen and Steinnes - 1978)

3. 2. 2. Discussion

Nous voyons que deux espèces se distinguent nettement des autres par leur teneur élevée en cadmium :

- *Boletus edulis* 6 mg/kg PS dans le chapeau
5 mg/kg PS dans le pied (Allen et Steinnes, 1978).
- *Agaricus campestris* 34,8 mg/kg PS dans le chapeau
23 mg/kg PS dans le pied (Zurera et al., 1987).

En ce qui concerne les autres champignons :

- Trois d'entre eux ont des taux de cadmium supérieurs à 1 mg/kg PS :

- *Amanita pantherina* 2,5 mg/kg PS dans le chapeau
- *Coprinus comatus* 1,8 mg/kg PS dans le chapeau
0,9 mg/kg PS dans le pied
- *Lycoperdon perlatum* 1,3 mg/kg PS dans le chapeau

- Trois ont des taux de cadmium compris entre 0,5 et 1 mg/kg PS :

- *Pleurotus ostreatus*
- *Volvaria speciosa*
- *Hydnum repandum*

- Deux ont des taux de cadmium inférieurs à 0,5 mg/kg PS :

- *Lactarius deliciosus*
- *Lepista nuda*.

Pour tous les champignons, le taux de cadmium est inférieur dans le pied et supérieur dans le chapeau excepté pour :

- *Volvaria speciosa* 0,68 mg/kg PS dans le chapeau
0,76 mg/kg PS dans le pied.

CONCLUSION

Nous avons détaillé dans ce chapitre la relation cadmium-champignon en insistant davantage sur les phénomènes de tolérance que les champignons pouvaient établir avec le métal. Plusieurs facteurs interviennent sur les mécanismes de tolérance :

- la nature du sol
- la concentration en métal
- le patrimoine génétique, avec la synthèse de cadystines et leurs propriétés de complexation et de stockage du métal.

Nous avons pu voir également que l'enrichissement en cadmium dépendait de facteurs génétiques propres au champignon :

- son genre : les *Agaricus* s'enrichissent facilement en cadmium
- son espèce : très grande variabilité d'un Agaric à l'autre
- une variabilité parfois à l'intérieur d'une même espèce
- la partie considérée : des teneurs différentes dans le chapeau et dans le pied pour un même champignon.

CHAPITRE 4

CHAMPIGNONS ET PLOMB

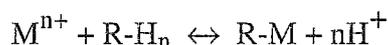
1. CAPACITÉ DE FIXATION DES MÉTAUX PAR LES BIOMASSES MICROBIENNES DES SOLS, EAUX ET SÉDIMENTS

1.1. Les groupements fonctionnels intervenant

Dans les milieux naturels (sols, eaux, sédiments), les microorganismes sont impliqués dans les phénomènes d'accumulation et de concentration des métaux.

On parle de bioaccumulation pour les microorganismes vivants et de biosorption pour les morts. Elle correspond à la fixation d'ions métalliques par divers groupements fonctionnels. Les champignons grâce à leur charge anionique de surface due à la présence de groupements fonctionnels acides présents dans la paroi tels que : —COOH, —SH, —OH et H₂PO₄ se révèlent être des biosorbants efficaces (Deneux-Mustn et al., 1994).

En effet, ils peuvent après dissociation fixer des ions métalliques selon la réaction :



Hⁿ = n sites protonés

R = matériel fongique

M = Métal.

On a le même phénomène avec les bactéries, par exemple *Bacillus subtilis* possède des parois capables de lier des cations grâce à la présence de plusieurs groupes fonctionnels dans la matrice de peptidoglycane (Doyle et al., 1980).

La paroi joue entre autre un rôle de protection, elle détermine la forme cellulaire, agit comme une barrière de perméabilité.

D'une espèce bactérienne à l'autre, la paroi cellulaire peut différer beaucoup en épaisseur, en structure et en composition. Toutefois, parmi les Eubactéries, il n'y a que deux grands types de parois (Singleton, 1994). On peut déterminer si une cellule donnée possède l'un ou l'autre de ces types de parois, grâce à sa réaction à certains colorants (violet de cristal et iode) :

- les parois Gram positives : gardent le colorant
- les parois Gram négatives : se décolorent.

(Procédé découvert dans les années 1880 par le savant danois Christian Gram).

Nous allons comparer la structure des deux types de parois :

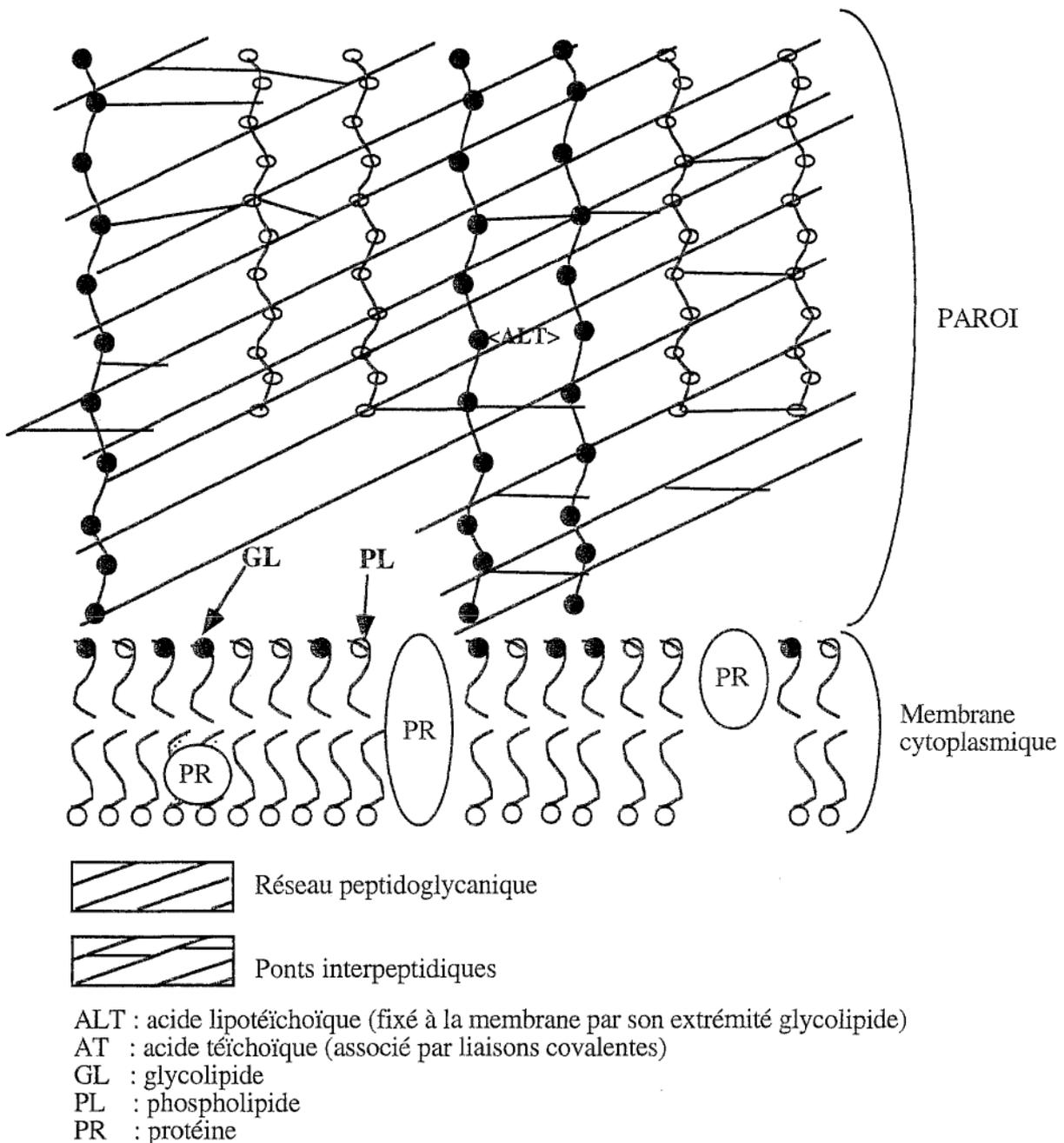


Figure 8 Paroi d'une bactérie à Gram positif (Leclerc et al., 1992)

La paroi sera considérée comme la couche peptidoglycanique à laquelle peuvent être reliées d'autres macromolécules. Elle est épaisse chez les bactéries à Gram⁺ (30 à 300 nm environ). La paroi est rigide et exceptionnellement résistante mais pourtant élastique (Leclerc et al., 1995).

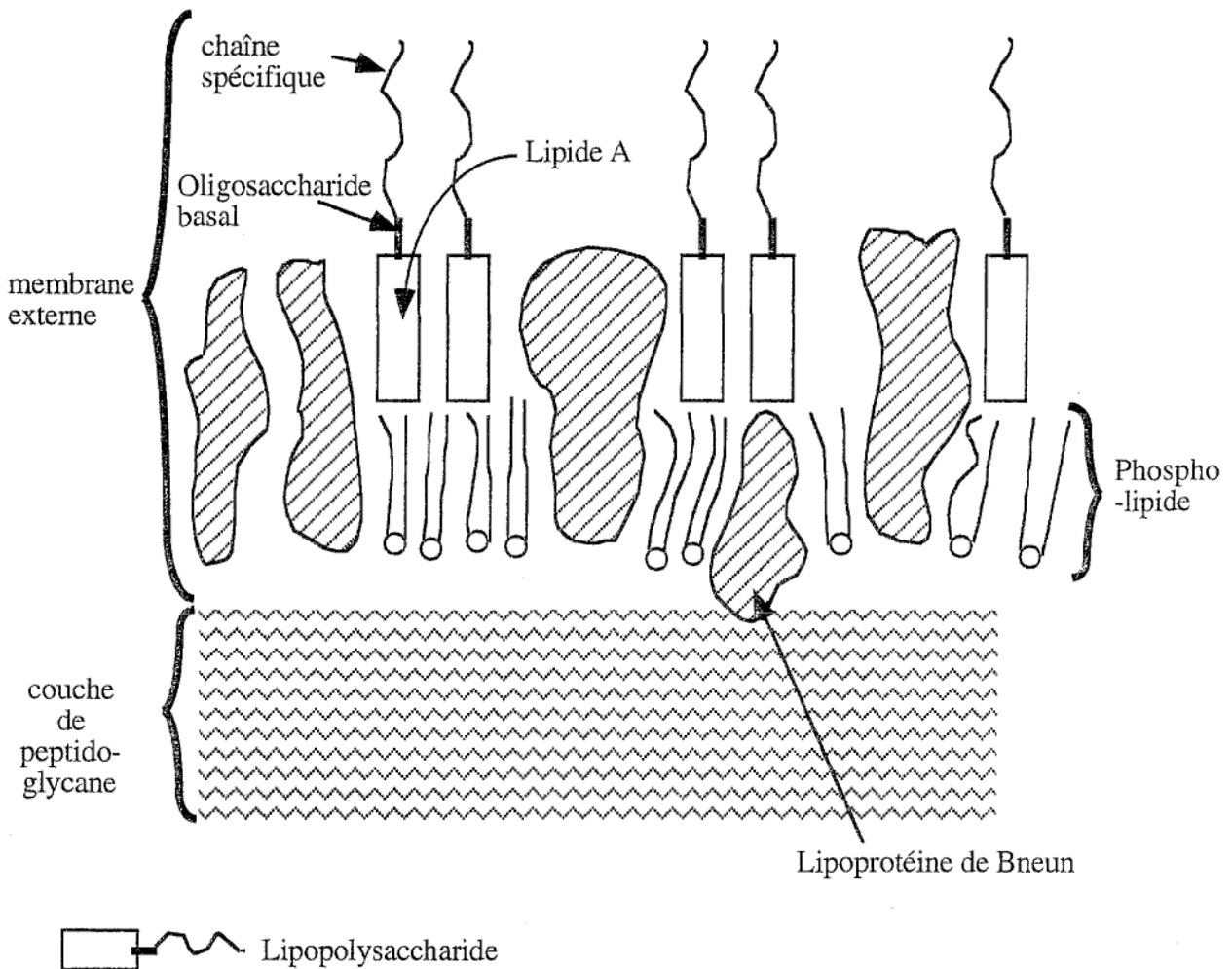


Figure 9 Paroi d'une bactérie à gram négatif (Singleton, 1994)

La paroi des bactéries à gram négatif est plus mince que celle à gram positif (Leclerc et al., 1995). La composition chimique de la chaîne spécifique peut varier d'une souche à l'autre, et cette variation est utilisée pour l'identification sérologique de souches particulières.

Les "lipoprotéines de Braun" sont liées de façon covalente au peptidoglycane sous-jacent. Il y a aussi des enzymes, des protéines impliquées dans des mécanismes d'absorption (transport) spécifiques, et des porines se groupant par trois pour former des "pores" remplis d'eau permettant à certains ions et molécules de franchir la membrane externe. Les porines sont liées au peptidoglycane par des liaisons ioniques. La membrane externe est perméable aux petits ions et aux petites molécules hydrophiles mais beaucoup moins perméable aux molécules hydrophobes ou amphipathiques (Singleton, 1994).

L'introduction de charges positives dans la paroi entraîne une diminution du nombre de sites liant le métal et des constantes d'association. Les sites capables d'interagir avec les métaux se rencontrent à la fois dans l'acide teichoïque et le peptidoglycane.

Lorsque la concentration en ion hydrogène augmente, l'affinité des membranes pour le métal diminue, mais le nombre de sites lieurs reste constant, ce qui signifie que les cations et protons entrent en compétition pour les mêmes sites.

Nous pouvons comparer les bactéries avec les champignons en sachant que la composition chimique des parois cellulaires fongiques varie considérablement suivant les différentes classes :

Tableau 8 : Polymères majeurs faisant partie des parois fongiques

Groupes taxonomiques	Polymères fibreux	Polymères de la "matrice"
Basidiomycètes • homobasidiomycètes • hétérobasidiomycètes	Chitine (β -1-3), β (1-6)-glucane Mannane Chitine	Xylomannoprotéines α (1-3)-glucane Xylomannoprotéines α (1-3)-glucane
Ascomycètes	Chitine (β 1-3), (β 1-6)-glucane	Galactomannoprotéines α (1-3)- glucane
Zygomycètes	Chitine Chitosane	Acide polyglucuronique Glucuronomannoprotéines Polyphosphate
Chytridiomycètes	Chitine Glucane	Glucane
Hyphochytridiomycètes	Chitine Cellulose	Glucane ?
Oomycètes	β -(1-3), β -(1-6)- glucane cellulose	Glucane
Trichomycètes	Polygalactosamine- galactane	

Tableau établi par Bartnicki-Garcia (1968) et Wessels et Sietsma (1981).

Les parois fongiques sont constituées essentiellement de polysaccharides (80 %). Les protéines sont présentes en plus faibles proportions (3 à 20 %) ; les lipides, pigments et sels inorganiques sont présents en faibles quantités.

Tableau 9 : Les différents polysaccharides trouvés dans la paroi fongique (Herrera, 1992)

Polysaccharides	Monomères	Liaisons
Chitine	N acétylglucosamine	β -1,4
Cellulose	Glucose	β -1,4
β -glucanes	Glucose	β -1,3 ; β -1,6
α -glucanes	Glucose	α -1,3 ; α -1,4
Chitosane	Glucosamine	β -1,4
Polyuronides	Acide glucuronique et sucres neutres	Variables
Mannane de glycoprotéines	Mannose, ou d'autres sucres en faibles quantités	α -1,6 ; α -1,2 ; α -1,3

Les protéines sont des composants mineurs des parois fongiques (3 - 20 %) bien qu'il existe des exceptions. Par exemple, les parois de *Chaetomium globosum*, *Penicillium notatum* et *Paracoccidioides brasiliensis* contiennent à peu près 30 % de protéines (Kanetsuna et al., 1969 ; Maret, 1972 ; Martin et al., 1979).

Les lipides sont également des composants mineurs (1 à 10 %) et il existe également des exceptions : exemples :

- *Aspergillus sp.* contiennent 18,9 % de lipides dans leur paroi (Ruiz-Herrera, 1967)
- *Morchella sp.* contiennent des quantités de lipides à la limite de la détection (moins de 0,1 %) (Ruiz-Herrera et Osorio, 1974).

D'après ces tableaux, nous voyons qu'il peut y avoir des différences considérables dans les capacités d'adsorption entre les classes, et même des différences à l'intérieur d'un même organisme.

Les travaux menés sur *Rhizopus arrhizus* en absence et en présence de plomb à différents rapports, en utilisant la méthode potentiométrique, ont montré que la libération des protons est d'autant plus grande que le rapport ligand/métal est bas (Deneux-Mustin et al., 1994).

Pour des fortes concentrations en métal, pour un poids de biomasse donné (100 mg), le plomb est plus compétitif pour les sites que les protons.

Ces mêmes auteurs ont comparé la densité de sites dissociés avec le plomb fixé à pH 4, 5, 6 de deux mycéliums = *Aspergillus niger* et *Rhizopus arrhizus* (Tableau).

Tableau 10 : Comparaison de la densité de sites dissociés avec le plomb fixé à pH 4, 5, 6 des deux mycéliums.

pH	<i>A. niger</i>			<i>R. arrhizus</i>		
	Ac. tot (me/g)	Pb fixé (me/g)	Diff. (me/g)	Ac. tot (me/g)	Pb fixé (me/g)	Diff. (me/g)
4	0,10	0,05	0,05	0,55	0,14	0,41
5	0,18	0,15	0,03	0,71	0,35	0,36
6	0,25	0,26	-0,01	0,84	0,48	0,48

Tableau établi par Deneux-Mustin et al., 1994.

Rhizopus arrhizus possède une capacité de fixation du plomb supérieure à celle d'*Aspergillus niger* (il a une acidité totale environ 4 fois supérieure) et ce d'autant plus que le pH se rapproche de la valeur du pkm des groupements d'acidité faible.

1. 2. Utilisation dans la dépollution

Comme nous venons de le voir, certains champignons filamenteux (mais aussi d'autres organismes : bactéries algues, levures), grâce à la composition particulière de leur paroi, ont la propriété de piéger les cations métalliques en solution aqueuse même à l'état de biomasse morte (Fourest, 1992).

Ces matériaux, pouvant être régénérés s'avèrent hautement sélectifs, performants et plus économiques que les matériaux classiques puisque ce sont des sous-produits déjà valorisés par d'autres industries. Leur utilisation semble particulièrement intéressante dans les domaines d'application suivants :

- Détoxification des eaux usées riches en métaux
- Décontamination des eaux usées radioactives
- Récupération de métaux de solutions de process de minerais
- Concentration / récupération de métaux stratégiques et / ou rares provenant des océans
- Récupération de métaux précieux en solutions très diluées.

Par ailleurs, des établissements industriels qui produisent des composés par voie biochimique, par culture de champignons filamenteux en fermenteurs, tels que les producteurs d'enzymes, d'acides organiques, d'antibiotiques ou de certaines vitamines, rejettent des boues de mycélium qui sont difficiles à traiter et n'ont pas trouvé, jusqu'à présent, de valorisation intéressante.

Il est donc particulièrement judicieux de mettre au point un procédé économique qui utiliserait ces sous-produits pour parfaire la dépollution des eaux industrielles chargées de métaux lourds toxiques, tels que le plomb, le cadmium, le zinc, le nickel, le cobalt, le chrome...

Les mêmes propriétés peuvent être attribuées à certaines bactéries pour piéger les métaux (Remacle, 1983). Les recherches dans ce cas ont montré que l'absorption des métaux lourds par les cellules microbiennes est plus élevée lorsque les microorganismes se développent sur un support. C'est ainsi que par la "technique du lit fluidisé microbien", il est possible de récolter plus de 90 % des métaux contenus dans un effluent industriel qui provient d'une usine traitant des métaux non ferreux. Par exemple, en appliquant les résultats obtenus au laboratoire à un rejet d'eaux industrielles atteignant 1200 m³/j, il y aurait récolte de 2100 kg de cellules microbiennes (poids sec) contenant 1,17 kg de nickel, 4,2 kg de cuivre, 0,1 kg de cobalt et 7,35 kg de cadmium.

Une bactérie particulière, *Alcaligènes eutrophus*, présente un intérêt multiple (Lattudy, 1990). Elle combine à elle seule trois processus de récupération des métaux :

- la précipitation du métal à l'extérieur de la cellule, résultat du métabolisme oxydo-réducteur de la bactérie
- la bioadsorption ionique sur des structures membranaires
- la bioaccumulation sur des protéines spécifiques du cytoplasme.

2. MYCORHIZES ET PLOMB

Les champignons peuvent être classés en trois groupes selon leur mode de vie :

- les espèces saprophytes : le mycélium qui se développe sur de la matière organique animale ou végétale morte croît librement
- les espèces parasites qui se développent sur un support animal ou végétal vivant
- les espèces mycorhiziennes dont le mycélium vit en symbiose avec les racines d'arbres forestiers ou de plantes supérieures : il s'agit dans ce cas de mycorhizes ectotrophes où il existe généralement une spécificité d'association des deux partenaires.

2. 1. Méthode d'étude

Nous comparerons plusieurs études faites sur des champignons mycorhiziques et leur résistance au plomb.

Hashem (1990) a étudié la symbiose *Hymenoscyphus ericae* - *Vaccinium macrocarpon*.

Tam (1995) a étudié la résistance en présence de fortes concentrations en plomb de 5 associations ecto mycorhiziques différentes :

- *Pisolithus tinctorius*
- *Thelephora terrestris*
- *Cenococcum geophilum*
- *Hymenogaster sp.*
- *Scleroderma sp.*

pouvant vivre en symbiose avec différentes espèces de pins, d'eucalyptus et de fagacées.

Galli et al. (1994) ont étudié le rôle de protection contre le plomb que pouvait avoir certaines symbioses ecto- et endomycorhiziques vis-à-vis de racines de plantes : il s'agit par exemple de la symbiose *Erharta calycina* - *Glomus fasciculatum*.

2. 2. Résultats : avantages et inconvénients de la symbiose

Les résultats obtenus par Tam (1995) sur les 5 associations ectomycorhiziques montrent leur tolérance au plomb : il a évalué les concentrations en plomb qui donnaient 50 % d'inhibition de la croissance des champignons. Dans les 5 cas, cette concentration est la même : 200 µg/ml Pb. Ceci signifie que la tolérance au plomb est la même pour les 5 champignons et que cette tolérance est relativement élevée.

Nous allons voir le rôle que peut avoir le champignon par rapport à la plante avec laquelle il s'associe vis-à-vis de la pollution par le plomb :

Lorsque le plomb est présent en concentrations élevées l'augmentation de sa "capture" peut être un désavantage pour la plante mycorhizique. Cela a été démontré avec *Erharta calycina* (herbe) associé à un champignon mycorhizique, *Glomus fasciculatum* (Killham and Firestone, 1983). Ce dernier augmente la capture du plomb lorsqu'il est en forte concentration. Ceci amène une réduction de la croissance des racines et des plantules de la plante mycorhizique comparée à un contrôle de plante non mycorhizique avec les mêmes concentrations en métal (Galli et al., 1994).

A l'inverse, l'association avec un champignon mycorhizique peut protéger certaines plantes de l'action du plomb. Un effet bénéfique de l'infection mycorhizique sur la croissance de plantes cultivées en présence de fortes concentrations en plomb a été démontré chez des arbres ectomycorhiziques (Brown et Wilkins, 1985 ; Denny et Wilkins, 1987a ; Dixon et Buschena, 1988) et chez des plantes mycorhiziques (Giklon et Tinker, 1983 ; Schüepp et al., 1987 ; Heggo et Angle, 1990).

Hashem (1990) a également posé le problème en étudiant le champignon *Hymenoscyphus ericae* et la résistance au plomb de la plante *Vaccinium macrocarpon* :

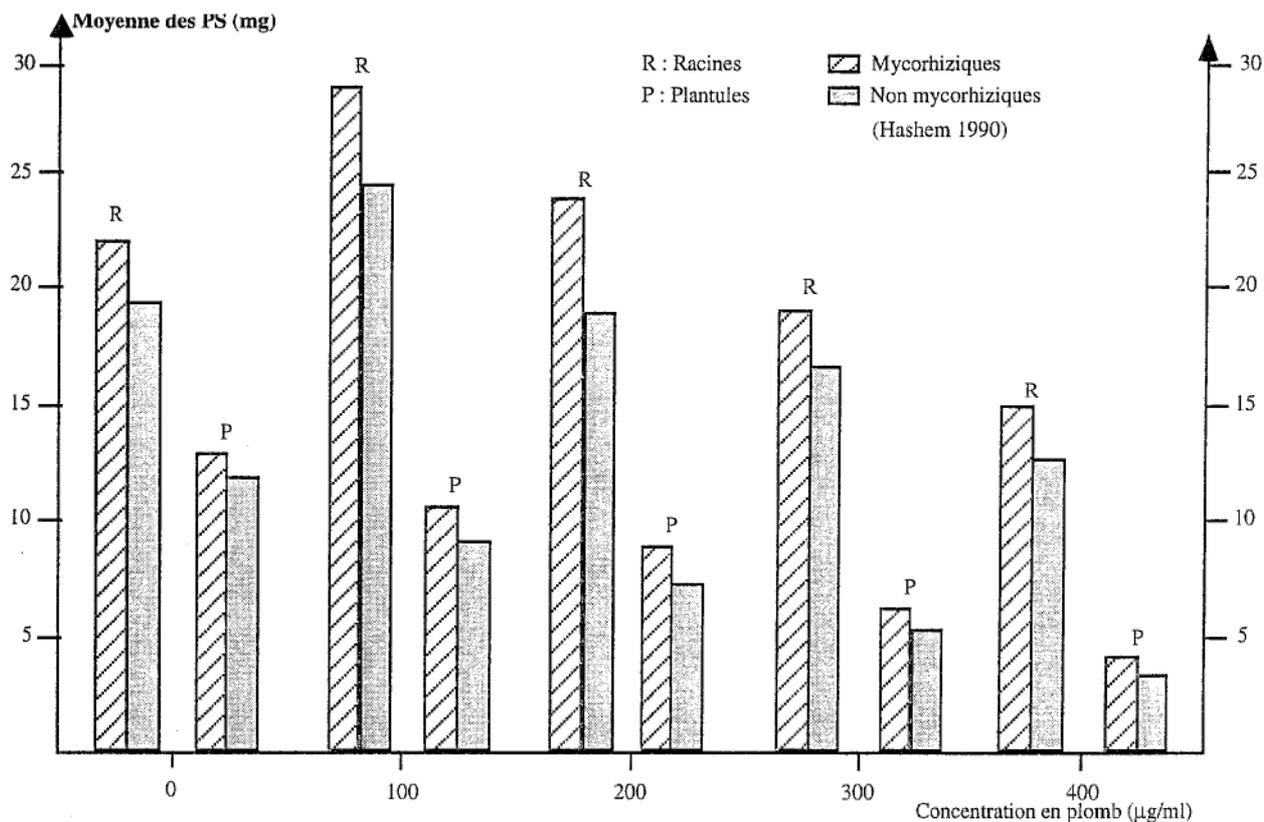


Figure 10 : Moyenne des PS (mg) des racines et plantules mycorhiziques et non mycorhiziques de *Vaccinium macrocarpon* à différentes concentrations en plomb.

Le fait que les plantes mycorhiziques ou non mycorhiziques peuvent survivre et croître à des concentrations en plomb atteignant 400 µg/ml, démontre qu'il doit y avoir un fort degré de résistance constitutionnelle vis-à-vis du métal des espèces *Vaccinium macrocarpon*.

Nous observons que la croissance des racines et plantules augmente jusqu'à une concentration en plomb atteignant 100 µg/ml : la croissance n'est donc pas altérée par le plomb qui est toléré par la plante. Au-dessus de cette concentration, la tolérance diminue au fur et à mesure que la concentration en plomb augmente.

Dans la nature, *Vaccinium macrocarpon* serait normalement infectée par une mycorhize, et d'après la figure, l'infection mycorhizique augmenterait la résistance constitutionnelle de la plante : à toutes les concentrations et que ce soit pour les racines ou les plantules, la croissance est plus importante chez les plantes associées à la mycorhize.

Hashem (1990) montre également que les concentrations en plomb dans les plantules sont plus basses dans les plantes mycorhiziques que dans les plantes non mycorhiziques mais qu'elles ont des concentrations plus élevées dans leurs racines. Cela démontre que l'association champignon-racine absorbe le métal qui est alors exclu des plantules permettant ainsi d'éviter l'intoxication de la plante.

Le champignon joue le rôle de manteau protecteur ou d'une barrière de prévention contre le transport du plomb jusqu'aux racines et jusqu'à la plante entière (Ashford et al., 1989). Mais il n'empêche pas le métal d'atteindre le cortex des racines comme l'ont montré Jentschke et al. (1991) en n'observant aucune accumulation significative du plomb dans les parois du manteau ou dans le cytosol fongique dans les racines ectomycorhiziques de jeunes sapins norvégiens.

En fait tout se passe comme si le transport du plomb était sous contrôle du champignon.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1, les composants de la paroi fongique ont la capacité de fixer les métaux lourds. Galun et al. (1983) ont étudié la fixation des métaux sur les composants de la paroi du mycélium de *Penicillium digitatum* : tous les composants avaient un rôle de fixateur spécialement la chitine qui liait environ 99 % du métal additionné. Les mélanines observées dans différents champignons ont également été décrites comme des "absorbants" de métaux lourds (Senesi et al., 1987). Ces éléments hétérogènes, qui sont localisés à la fois à l'extérieur et à l'intérieur de la paroi sont d'importants pigments fongiques qui augmentent la survie d'espèces en réponse à un stress environnemental (Gadd, 1993).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre sur le cadmium, les métaux peuvent être complexés grâce à la synthèse de cadystines et accumulés dans les vacuoles grâce à leurs parties sulfhydrylées.

Il a été mis en évidence que d'autres éléments cellulaires pouvaient intervenir en tant que lieux de métaux lourds, notamment chez des mycorhizes : Kurst et Roomans (1985) ont montré que plusieurs métaux et notamment le plomb étaient emmagasinés dans des granules de polyphosphate à l'intérieur des vacuoles de *Saccharomyces cerevisiae*. Bien que l'existence de ces granules de polyphosphate ne soit pas certaine, Tam (1995) a observé dans son étude que le plomb était précipité par des éléments tels que les phosphates. Cette précipitation peut ainsi expliquer la tolérance apparente des cinq champignons ectomycorhiziques étudiés (voir méthode d'étude) vis-à-vis du plomb présent en fortes concentrations.

3. POLLUTION URBAINE DU PLOMB

Les valeurs des concentrations en plomb des zones urbaines proviennent de deux études, l'une réalisée dans le nord de Londres où les échantillons de champignons comestibles ont été ramenés de 6 sites urbains différents (Thomas, 1992), l'autre donnant des concentrations de zones urbaines et de zones rurales provenant de différents auteurs (Giacomoni, 1989 ; Kuusi et al., 1981).

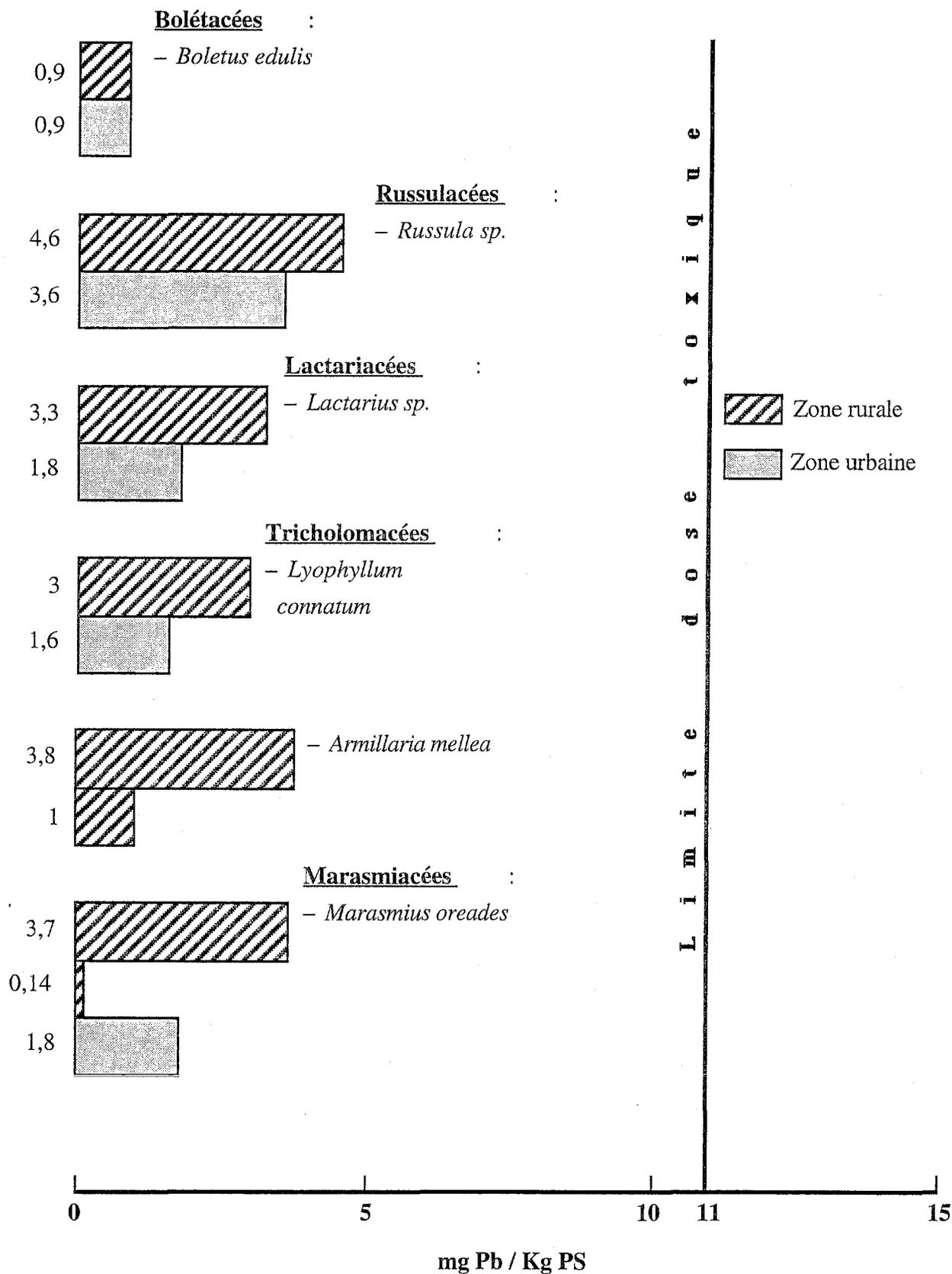


Figure 11 : Comparaison des taux de plomb entre zones urbaines et rurales de différentes espèces de champignons.

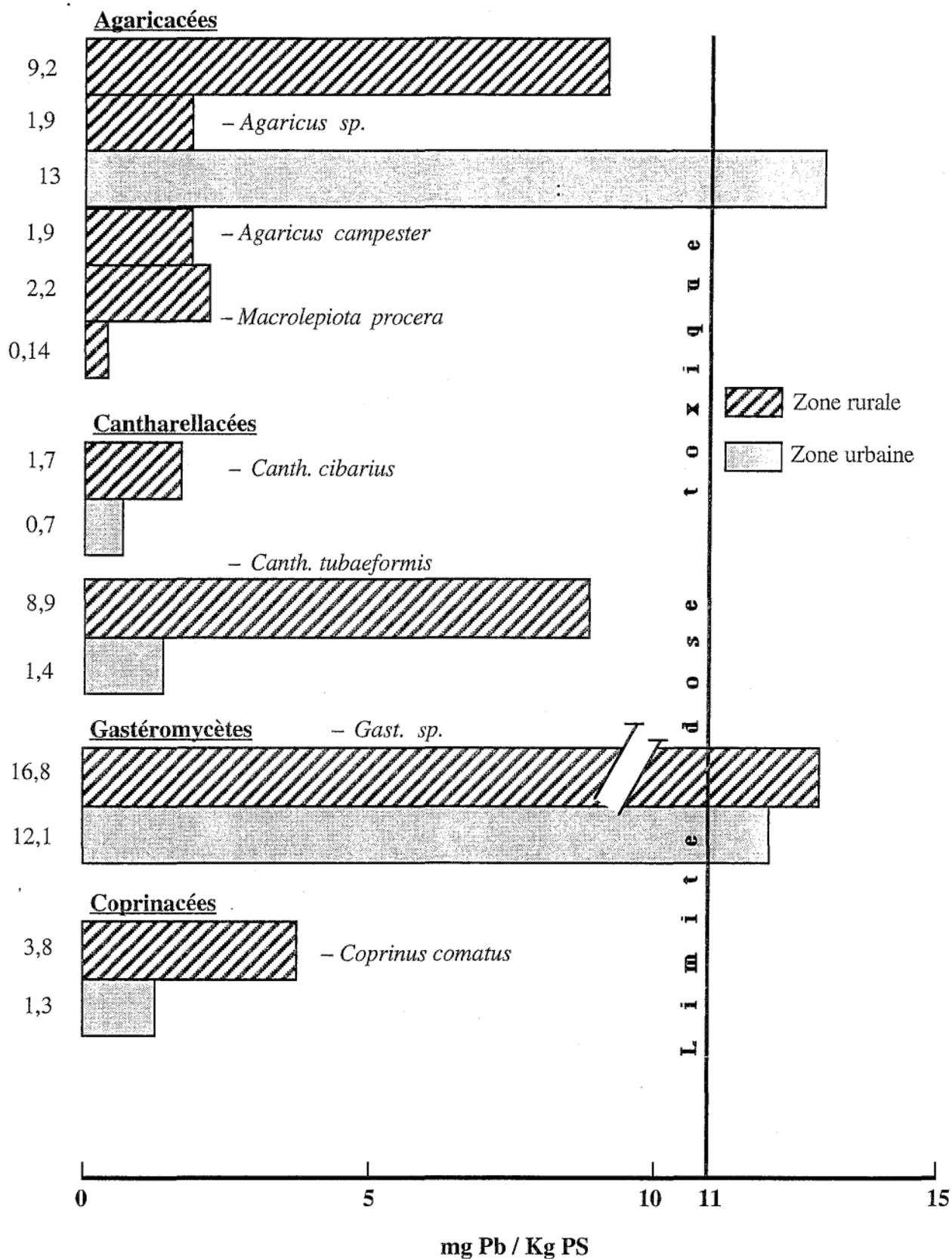


Figure 11 (suite) : Comparaison des taux de plomb entre zones urbaines et rurales de différentes espèces de champignons.

Nous observons que :

— Les taux de plomb des champignons des zones urbaines sont plus élevés que ceux des zones rurales sauf dans le cas d'*Agaricus sp.*

— Deux espèces dépassent les taux tolérables fixés par l'OMS :

- *Gastéromycètes sp.* : 16,8 mg/kg PS en zone urbaine
12,1 mg/kg PS en zone rurale.

Même en zone rurale, le taux de plomb est inacceptable.

- *Agaricus sp.* : 13 mg/kg PS en zone rurale.

Ici le taux de plomb en zone rurale est supérieur qu'en zone urbaine bien qu'on remarque un taux relativement élevé de 9,2 mg/kg PS en zone urbaine.

— Deux espèces présentent des taux inférieurs à 1 mg/kg PS :

- *Cantharellus cibarius* : 0,7 mg/kg PS en zone rurale
- *Boletus edulis* : 0,9 mg/kg PS en zone urbaine et en zone rurale. Il n'apparaît pas

de différence entre les deux zones.

— Toutes les autres espèces ont des taux compris entre 1 et 5 mg/kg PS sauf pour *Cantharellus tubaeformis* qui présente un taux de 8,9 mg/kg PS en zone urbaine.

Remarques

En ce qui concerne les autres métaux (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) les mêmes remarques peuvent être apportées c'est-à-dire une plus grande concentration en métal dans les champignons provenant de zones urbaines ou de zones polluées (zones de vidanges municipales) que des champignons provenant de zones rurales (Zabouski et al., 1990) bien que l'espèce à laquelle appartient le champignon reste le facteur déterminant pour sa teneur en métal.

CONCLUSION

Nous avons pu voir dans ce chapitre que :

— Le plomb était fixé à l'intérieur même de la paroi fongique grâce à la présence de ses groupements acides, que cette propriété de fixation était utilisée dans de nombreux domaines notamment dans la dépollution de milieux contaminés par les métaux lourds et dans leur récupération.

— Les champignons mycorrhiziques avaient la plupart du temps, vis-à-vis des plantes avec lesquelles ils étaient associés, un rôle de protection contre la pollution par le plomb.

— la pollution urbaine du plomb étant plus importante que la pollution rurale, les champignons urbains sont plus contaminés que les ruraux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette recherche nous a permis d'affirmer que les champignons sont réellement des accumulateurs de métaux lourds. Les groupements acides des parois fongiques fixent les métaux notamment le plomb. Ils sont soumis à des processus de transformation et de complexation : la méthylation du mercure donne le méthylmercure qui peut se retrouver en quantité dangereuse dans certains champignons exposés, le cadmium est séquestré par des cadystines et le plomb serait emmagasiné dans des granules de polyphosphate.

Les Agaricacées sont de forts accumulateurs. Il en est de même des Marasmiacées en ce qui concerne le mercure, du genre *Amanita* en ce qui concerne le cadmium, des Gastéromycètes pour le plomb.

Plusieurs espèces également sont à retenir :

- *Boletus edulis* qui ressort de l'étude en tant qu'accumulateur de mercure et de cadmium
- *Coprinus comatus* qui retient fortement le mercure
- Parmi les Agaricacées, *Agaricus campestris* pour les trois métaux, *Agaricus silvicola*, *macrocarpus*, *augustus* et *abruptibulbus* pour le cadmium.

La plupart de ces espèces étant comestibles, il est important, si les champignons sont cueillis sur des lieux exposés à la pollution (alentours d'usines métallurgiques, zones urbaines fortement polluées, sols particulièrement riche en mercure, plomb et cadmium), de sensibiliser les consommateurs concernés.

Il serait intéressant d'étudier également les autres métaux lourds existant (cuivre, nickel, chrome, zinc) et leur affinité avec les champignons bien que leur toxicité soit moins importante que les trois faisant l'objet de cette thèse.

BIBLIOGRAPHIE

- AICHBERGER K., 1977. Untersuchungen über den Quecksilbergehalt österreichischer Speisepilze und seine Beziehungen zum Rohproteingehalt der Pilze. Z. Lebensm. Unters.-Forsch., **163**, 35-38.
- ALLEN R.O. and STEINNES E., 1978. Concentrations of some potentially toxic metals and other trace elements in wild mushrooms from Norway. Chemosphere, **4** : 371-378, Pergamon Press Ltd.
- AMBROSI L. and SECCHI G.C., 1968. Il sistema nervosa centrale a periferico nel saturnisme. Red. Lavoro., **59** : 265.
- ASHFORD A.E., ALLAWAY W.G., PETERSON C.A., CAUNEY J.W.G., 1989. Nutrient transfer and the fungus-root interface. Austr. J. Plant. Physiol., **16** : 85-97.
- AZEMA R.C., 1985. La pollution des champignons par des métaux lourds. Document mycologique, **XV** : 1-9.
- BARTNICKI-GARCIA S., 1968. Cell wall chemistry, morphogenesis and taxonomy of fungi. Annual Review of Microbiology, **22** : 87-108.
- BROWN M.T. and WILKINS D.A., 1985. Zinc tolerance of *Amanita* and *Paxillus*. Trans. Br. Mycol. Soc., **84** : 367-369.
- BUGE A., BESTEL B., Moreau L., PHILBERT L., POISON H., RANCUREL G. and VALIKE J.L., 1974. A propos d'une forme extensive généralisée de paralysie saturnine. Ann. Ped. Int., 207.
- COSTA P., BRESSO G. and CINNA L., 1988. Bioaccumulation of Hg in *Pleurotus ostreatus*. . Ecol. Env. Sof., **16** : 85-89.
- CULOTTA V.C. and LIU X.F., 1994. The requirement for yeast superoxide dismutase is bypassed through mutations in BSD₂, a novel metal homeostasis gene. Mol. Cell. Biol., **14** : 7037-7045.
- DENEUX-MUSTIN S., ROUILLER J., DURECU S., MUNIER-LAMY C. and BERTHELIN J., 1994. Détermination de la capacité de fixation des métaux par les biomasses microbiennes des sols, des eaux et des sédiments : intérêt de la méthode du titrage potentiométrique. C.R. Acad. Sci. Paris, **319** : 1057-1062.

- DENNY H.J. and WILKINS D.A., 1987a. Zinc tolerance in *Betula sp.* I. Effect of external concentration of zinc on growth and uptake. *New Phytol.*, **106** : 517-524.
- DERMELJ M., RAVNIK V. and KOSTA L., 1976. A fast isolation and determination of Cd in some fungi, other biological materials, soil and Zn metal by NAA. *Radiochem. Radioanal. Letters*, **24** (2) : 91-102.
- DIXON R.K. and BUSCHENA C.A., 1988. Response of ectomycorrhizal *Pinus banksiana* and *Picea glauca* to heavy metals in soil. *Plant Soil*, **105** : 265-271.
- DOYLE R.J., MATTHEWS T.H. and STREIPS V.N., 1980. Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall. *J. Bacteriol.*, **143** : 471-480.
- FIEDLER H. J. and RÖSLER J., 1993. Spurenelemente in der Umwelt, G. Fischer Verlag, Stuttgart.
- FOUREST E. and ROUX J.C., 1992. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by products : mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37** : 399-403.
- GADD G.M., 1993. Tansley Review n° 47. Interactions of fungi with toxic metals. *New Phytol.*, **124** : 25-60.
- GADD G.M., 1998. Accumulation of metals by microorganisms and algae. In : "Biotechnology", Vol. **6b**, H.J. Rehm Ed., VCH Publ., pp. 401-433.
- GALLI U., SCHUEPP H. and BRUNOLD C., 1994. Heavy metal binding by mycorrhizal fungi. *Physiol. Plant.*, **92** : 364-368.
- GALUN M., KELLER P., MALAKI D., FELDSTEIN H., GALUN E., SIEGEL S.M. and SIEGEL B. Z., 1983. Removal of uranium (IV) from solution by fungal biomass and fungal wall-related biopolymers. *Science*, **219** : 285-286.
- GIACOMONI L., 1989. Les champignons. Intoxications, pollutions, responsabilités. Ed. Billes, 197 pp.
- GILDON A. and Tinker P.B., 1983. Interactions of vesicular-arbuscular mycorrhizal infection and heavy metals in plants. I. The effect of heavy metal on the development of vesicular-arbuscular mycorrhizas. *New Phytol.*, **95** : 247-261.
- GUINÉE V.F., 1972. Lead poisoning. *An. J. Med.*, **52** : 283.

- HAGUENOER, 1981. Toxicologie et hygiène industrielle, **I**, Ed. Furon, 483 pp.
- HAGUENOER, 1982. Toxicologie et hygiène industrielle, **II**; Ed. Furon, 659 pp.
- HALUWYN C.V., MORNAND J. and DAILLANT O., 1994. Incinérateurs et contamination de champignons précoques par les métaux lourds. Bull. Fed. Myc. Dauphiné-Savoie, **135** : 19-26.
- HASHEM A.R., 1990. *Hymenoscyphus ericae* and the resistance of vaccinium macrocarpon to lead. Trans. Myc. Soc., **31** : 345-353.
- HAYASHI Y. and MUTOH N., 1994. Metal ions in Fungi. **11**, Cadystin in Fungi, 311-337.
- HAYASHI Y. et al., 1991. Cadystins : small metal - binding peptides. Methods enzymol., **205** : 348-358.
- HEGGO A. and ANGLE J.S., 1990. Effects of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on heavy metal uptake by soybeans. Soil Biol. Biochem., **22** : 865-869.
- HERRERA J.R., 1992. Fungal cell wall. Structure, Synthesis and Assembly, **2** : 5-22.
- HIROKI M., 1994. Populations of Cd-tolerant microorganisms in soils polluted with heavy metals. Soil. Sci. Plant. Nutr., **40** : 515-524.
- JENTSCHKE G., Fritz E. and GODBOLD D.L., 1991. Distribution of lead in mycorrhizal and non-mycorrhizal Norway spruce seedlings. Physiol. Plant., **81** : 417-422.
- KANETSUNA F., CARBONELL L.M., MORENO R.E. and RODRIGUEZ J., 1969. Cell wall composition of the yeast and mycelial forms of *Paracoccidioïdes brasiliensis*. J. Bacteriol., **97**, 1036.
- KILLHAM K. and FIRESTONE M.K., 1983. Vesicular-arbuscular mycorrhizal mediation of grass response to acid and heavy metal deposition. Plant Soil., **72** : 39-48.
- KUNST L. and ROOMANS G.M., 1985. Intracellular localization of heavy metals in yeast by X-ray microanalysis. Scan. Electr. Microsc., **1** : 191-199.
- KUUSI T., LOAKSOVIRTA K., LIUKONNEN-LILJA H., LODENUIS M. and PIEPPONEN S., 1981. Lead, cadmium and mercury contents of fungi in the Helsinki area and in unpolluted control areas. Z. Lebensm. Unters. Forsch., **173** : 261-267.

- LATTUDY F., 1990. La précipitation des métaux lourds. *Biofutur*, **93** : 36-37.
- LAUWERYS R., 1982. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, **2** : 462 pp.
- LAUWERYS R., HUBERMONT G., BUCHET J.P. and ROELS H., 1977. Domestic water and lead exposure during pregnancy. *Lancet*, **2** : 1188.
- LECLERC H., Gaillard J.L. et SIMONET M., 1995. La bactérie et le monde bactérien. In : *Microbiologie générale*, Ed. Doin.
- LODENIUS M., 1981. Mercury content of dipterous larvae feeding on macrofungi. *Ann. Ent. Fenn.*, **47** : 63-64.
- LODENIUS M., KUUSI T., LOAKSOVIRTA K., LIUKKONEN-LILJA H. and PIEPPONEN S., 1981. Lead, cadmium and mercury contents of fungi in Mikelli, SE Finland. *Ann. Bot. Fenn.*, **18** : 183-186.
- LORENZ V.H., KOSSEN M.Th. und KÄFERSTEIN K., 1978. Blei-, Cadmium und Quecksilbergehalte in Speisepilzen.
- MARET R., 1972. Chimie et morphologie submicroscopique des parois cellulaires de l'Ascomycète *Chaetomium globosum*. *Arch. Mikrobiol.*, **81**, 68.
- MARTIN F.J., NICOLAS G. and VILLANUEVA J.R., 1973. Chemical changes in the cell wall of *Penicillium notatum* during germination. *Can. J. Microbiol.*, **19**, 789.
- MEISCH H.U., Schmitt J. A. und REINLE W., 1977. Schwermetalle in höheren Pilzen cadmium, Zink und Kupfer. *Z. Naturforsch.*, **32 c** : 172-181.
- MILLER J.M., CHAFFIN D.B. and SMITH R.G., 1975. Subclinical and psychomotor and neuromuscular changes in workers exposed to inorganic mercury. *An. Ind. Hyg. Assoc. J.*, October, **725**.
- MILNE J., CHRISTOPHERS A., DE SILVA P., 1970. Acute mercurial pneumonitis. *Brit. J. Indust. Med.*, **27** : 334.
- MORNAND J., 1990. Présence de métaux lourds dans les champignons. *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, **106** : 31-46.

NAKAO K., WADO O. and YANO Y., 1968. Saminolevulinic acid dehydratase activity in erythrocytes for the evaluation of lead poisoning. *Clin. Chim. Acta*, **19** : 329.

OW D.W., 1993. Phytochelatin-mediated cadmium tolerance in *Schizosaccharomyces pombe*. *In vitro Cell. Dev. Biol.*, **298** : 213-219.

PÊLERIAUX et PROUVEUR, 1994. Champignons et métaux lourds dans le Nord-Pas-de-Calais. Compte rendu de deux thèses. Bulletin de l'Observatoire Mycologique, 71250 Mazille, France.

PELTIER A., DEMANGE M. and CARTON M.B., 1979. Intoxication par le cadmium. In : Cahier de notes documentaires. INRS, 30 Rue Olivier Noyer, 75680 Paris cédex 14. Notes n° 1197-96-79. pp. 383-390.

QUINCHE J. P., 1976. La pollution mercurielle de diverses espèces de champignons. *Revue Suisse Agric.*, **8** : 143-148.

QUINCHE J. P., 1990. *Lycoperdon perlatum*, un champignon accumulateur de métaux lourds et de sélénium. *Mycologia Helvetica*, **3**.

RAPSOMANIKIS S., FISHER R.G. and ANCHEAE M.O., 1995. Bioaccumulation of methylmercure and transformation of inorganic mercury by macrofungi. *Environ. Sci. Technol.*, **29** : 993-999.

REMACLE J., 1983. Des bactéries pour piéger les métaux. *Biofutur*, **35**.

ROELS H., BUCHET J.P., LAUWERYS R., BRUAUX P., CLAEYS-THOREAU F., LAFONTAINE A. and VAN OVER-SCHELDE J., 1976. Impact of air pollution by lead on the heme biosynthetic pathway in schoolage children. *Arch. Environ. Health*, **31**.

ROELS H., BUCHET J.P., LAUWERYS R., BRUAUX P., CLAEYS-THOREAU F., LAFONTAINE A., VAN OVERSCHELDE J. and VERDUYN G., 1978. Lead and cadmium absorption among children near a non-ferrous metal. *Plant. Environ. Res.*, **15** : 290.

RÜHIMAKI V., 1972. Cadmium-occurrence and effects. *Work. Environ. Health*, **9** : 91.

RUIZ-HERRERA J. AND OSORIO E., 1974. Isolation and chemical analysis of the cell wall of *Aspergillus* species. *Arch. Biochem. Biophys.*, **122**, 118.

- RUIZ-HERRERA J. AND OSORIO E., 1974. Isolation and chemical analysis of the cell wall of *Morchella* species. Anton. Leeuwenhoek, J. Microbiol. Serol., **40**, 57.
- SANDSTEAD H. H., STANT E.G., BRILL A. B., ARIAS L. I. and TERRY R.T., 1969. Lead intoxication and the thyroid. Arch. Intern. Med., **123** : 632.
- SCHÜEPP H., Dehn B. and STICHER H., 1987. Interaktionen zwischen VA-Mycorrhizon und Schwermetallbelastungen. Angew. Botanik, **61** : 85-96.
- SEEGER R., 1976. Quecksilbergehalt der Pilze. Z. Lebensm. Unters. Forsch., **160** : 303-312.
- SEEGER R., 1978. Cadmium in Pilzen. Z. Lebensm. Unters. Forsch., **166** : 23-34.
- SENESE N., SPOSITO G. and MARTIN J. P., 1987. Copper (II) and iron (III) complexation by humic acid-like polymers (melanins) from soil fungi. Sci. Tot. Environ., **62** : 241-252.
- SINGLETON P., 1994. La cellule bactérienne. In : Bactériologie. Ed. Masson.
- STIJVE T. and BESSON R., 1976. Mercury, cadmium, lead and selenium content of Mushroom species belonging to the genus *Agaricus*. Chemosphere, **2** : pp. 151-158, Pergamon Press.
- STIJVE T. and ROSCHNICK R., 1974. Mercury and methylmercury content of different species of fungi. Trav. Chim. Aliment. Hyg., **65** : 209-220.
- TAM C.F., 1995. Heavy metal tolerance by ectomycorrhizal fungi and metal amelioration by *Pisolithus tinctorius*. Mycorrhiza, **5** : 181-187.
- THOMAS K., 1992. Heavy metals in urban fungi. The mycologist, **6** : 195-196.
- VENUGOPAL B. and LUCKEY T.D., 1978. Metal toxicity in mammals, **2**, Ed.
- WEIL E., 1975. Eléments de toxicologie industrielle. Ed. Masson, Paris.
- WESSELS J. G. H. and SIETSMA J.H., 1981. Fungal cell walls : a survey, in Encyclopedia of Plant Physiology, vol. **13 B**, Plant Carbohydrates II, (eds W. Tanner and F.A. Lewus), Springer-Verlag, Berlin, pp.352-415.
- YANNAI S., BERDICEVSKY I. and DUCK L., 1991. Transformations of inorganic mercury by *Candida albicans* and *Saccharomyces cerevisiae*. Appl. Environ. Microbiol., **57** : 245-247.

ZABOWSKI D., ZOZOSKI R. J., LITCKE W. and AMMIRATI J., 1990. Metal content of fungal sporocarps from urban, rural and sludge-treated sites. *J. Environ. Qual.*, **19** : 372-377.

ZURERA-COSANO G., RINCON-LEON F. and POZO-LORA R., 1987. Lead and cadmium content of some edible mushrooms. *J. Food Qual.*, **10** : 311-317.

LISTE DES CHAMPIGNONS

Nomenclature

<i>Agaricus abruptibulbus</i>	Peck
<i>Agaricus arvensis</i>	Scheaff.
<i>Agaricus bisporus</i>	(J. Lange) Imbach
<i>Agaricus bitorquis</i>	(Quél.) Sacc.
<i>Agaricus campestris</i>	L.:Fr.
<i>Agaricus chinodermus</i>	Pilat
<i>Agaricus cupreobrunneus</i>	(Schff. et Steer ex Møller) Møller
<i>Agaricus dulcidulus</i>	Schulzer
<i>Agaricus fissuratus</i>	(Molliard) Molliard
<i>Agaricus hemorroidarius</i>	(Kalchbr. et Schulzer) Møller
<i>Agaricus hortensis</i>	(Cooke) Pilat
<i>Agaricus langei</i>	(Molliard) Molliard
<i>Agaricus macrocarpus</i>	(Molliard) Molliard
<i>Agaricus macrosporus</i>	(Møller & Schaeffer) Pilat
<i>Agaricus porphyrizon</i>	Orton
<i>Agaricus purpurellus</i>	(Møller) Møller
<i>Agaricus semotus</i>	Fr.
<i>Agaricus silvaticus</i>	Schaeff.:Fr.
<i>Agaricus silvaticus var. pallens</i>	Pilat
<i>Agaricus silvicola</i>	(Vittad.) Peck
<i>Agaricus sp.</i>	
<i>Agaricus squamuliferus</i>	(Møller) Møller
<i>Agaricus subfloccosus</i>	(Lange) Pilat
<i>Agaricus subperonatus</i>	(Lange) Singer
<i>Agaricus vaporarius</i>	(Persoon:Vittadini) Moser
<i>Agaricus xanthoderma</i>	Genevier
<i>Amanita muscaria</i>	(L.:Fr.) Hooker
<i>Amanita pantherina</i>	(DC.:Fr.) Secr.
<i>Amanita rubescens</i>	(Pers.:Fr.) S.F. Gray
<i>Armillaria mellea</i>	(Vahl:Fr.) Kummer
<i>Aspergillus niger</i>	van Tieghem
<i>Aspergillus sp.</i>	
<i>Boletus edulis</i>	Bull.:Fr.
<i>Calocybe gambosa</i>	(Fr.) Donk
<i>Candida albicans</i>	(Robin) Berkhout
<i>Cantharellus cibarius</i>	Fr.
<i>Cantharellus tubaeformis</i>	Bull. ex Fr.

<i>Cenococcum geophilum</i>	Fr.:Fr.
<i>Chaetomium globosum</i>	Kunze:Fr.
<i>Coprinus atramentarius</i>	(Bull.:Fr.) Fr.
<i>Coprinus comatus</i>	(Müller:Fr.) S.F. Gray
<i>Gasteromyces sp.</i>	
<i>Glomus fasciculatum</i>	
<i>Hydnum repandum</i>	L. ex Fr.
<i>Hygrophoropsis aurantiaca</i>	(Wulfen:Fr.) Maire
<i>Hymenogaster sp.</i>	
<i>Hymenoscyphus ericae</i>	
<i>Lactarius deliciosus</i>	(L.:Fr.) S.F. Gray
<i>Lactarius necator</i>	(Bull. em. Pers. ex Fr.) Karst
<i>Lactarius sp.</i>	
<i>Leccinum scabrum</i>	(Bull.:Fr.) S.F. Gray
<i>Lepista nuda</i>	(Bull.:Fr.) Cooke
<i>Lycoperdon perlatum</i>	Pers.:Pers.
<i>Lycophyllum connatum</i>	(Schum.:Fr.) Singer
<i>Macrolepiota procera</i>	(Scop.:Fr.) Singer
<i>Marasmius oreades</i>	(Bolt.:Fr.) Fr.
<i>Morchella sp.</i>	
<i>Paracoccidioïdes brasiliensis</i>	(Splendore) Almeida
<i>Penicillium digitatum</i>	Sacc.
<i>Penicillium notatum</i>	Westling
<i>Pisolithus tinctorius</i>	(Pers.) Coker & Couch
<i>Pleurotus ostreatus</i>	(Jacquin:Fr.) Kummer
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Fischer
<i>Russula sp.</i>	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hansen
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	Lindner
<i>Scleroderma sp.</i>	
<i>Suillus luteus</i>	(L.:Fr.) S.F. Gray
<i>Telephora terrestris</i>	(Ehrhart) Fr.
<i>Volvariella speciosa</i>	(Fr.) Sing.
<i>Xerocomus badius</i>	(Fr.:Fr.) Kühner ex Gilbert



AUTORISATION D'IMPRESSION
ET DE
SOUTENANCE

De la Thèse dont l'intitulé est :

Champignons et métaux lourds

CANDIDAT : M

MESTRALLET Philippe

Vu

GRENOBLE, le 16-07-96

Le Président du Jury

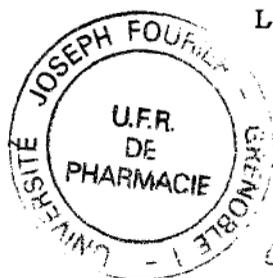
Seignin
F. Seignin Murard

Vu

GRENOBLE, le 24/07/96

P/ Le Président de l'Université
Joseph FOURIER - GRENOBLE I
Sciences. Technologie. Médecine

Le Directeur de l'U.F.R.
Pharmacie



[Signature]

