



Le mercure dans les sols: composés organiques du mercure

Utilisation agricole des sols

Juin 2013

Rapport sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)

Mentions légales

Mandant

Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et biotechnologie, CH-3003 Berne
L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Mandataire

Station de recherche Agroscope Reckenholz-Tänikon ART, Reckenholz

Auteurs

Denise Portmann, René Reiser, Reto Meuli (Station de recherche ART)

Accompagnement OFEV

Christiane Wermeille, Roland von Arx, Christoph Reusser

Le présent rapport a été réalisé sur mandat de l'OFEV. Seul le mandataire porte la responsabilité de son contenu.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Le mercure dans les sols: composés organiques du mercure | 1 |
| 1. Introduction | 4 |
| 2. La méthylation du mercure | 4 |
| 3. La méthylation du mercure dans le sol | 7 |
| 4. Absorption de mercure organique par les plantes | 10 |
| 5. Commentaires et conclusions..... | 12 |
| 6. Bibliographie | 13 |

1. Introduction

Le rapport « Etablissement de seuils d'investigation et de valeurs d'assainissement pour les polluants inorganiques dans les sols » publié dans *Documents Environnement N° 83 (OFEFP)* présente une déduction des valeurs limites pour la teneur en mercure total [1]. On y insiste pour que des valeurs limites spécifiques soient définies pour les composés organiques du mercure (entre autres les composés méthylés du mercure), qui peuvent participer à la teneur totale et dont la toxicité est particulièrement critique.

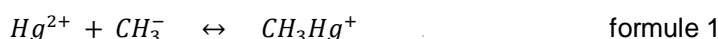
Des travaux préliminaires ont montré que la déduction de valeurs limites séparées pour les composés organiques du mercure au sens de la publication susmentionnée n'est guère possible, les données à ce sujet étant par trop ténues et incertaines. Afin d'obtenir tout de même des points de repère concernant les menaces liées à la voie de risque sol-plante-(animal)-homme, il a été décidé d'estimer la présence et le comportement du mercure organique dans les sols sur la base des données de la littérature. A cet égard ont été étudiés les systèmes environnementaux bien connus comme les eaux, les sédiments et les zones humides ainsi que les possibilités de correspondance des conditions y relatives avec celles des sols agricoles, l'objectif étant de créer une base de décision quant à la démarche à adopter ultérieurement en ce qui concerne les valeurs limites des composés organiques du mercure dans les sols.

Parmi les composés organiques du mercure présents dans l'environnement, c'est le monométhylmercure (MMHg) qui est le plus significatif et qui a été le plus étudié. Cela tient au fait qu'il n'est guère apporté dans l'environnement en tant que tel, mais qu'il s'y forme par des processus naturels utilisant les apports de mercure inorganique, qu'il est relativement stable et qu'il s'accumule dans la chaîne alimentaire. D'autres composés organiques du mercure présents dans l'environnement sont le diméthylmercure, l'éthylmercure, le thiomersal et les composés aromatiques du mercure. Malgré leur toxicité élevée, ils sont considérés comme moins préoccupants. Le diméthylmercure est très volatil et lipophile, c'est pourquoi il se vaporise très vite dans l'atmosphère. En ce qui concerne l'éthylmercure, on ne connaît pas de processus de formation biologique. Son apport dans l'environnement résulte de l'apport de thiomersal (éthylmercurethiosalicylate) qui y est relativement instable. (Le thiomersal est un puissant antibiotique utilisé comme agent de conservation des vaccins en dehors de l'Europe et des Etats-Unis.) Les composés aromatiques du mercure (p. ex. le phénylmercure) et les composés alkylés du mercure ont été utilisés autrefois comme pesticides et fongicides. Ils sont aujourd'hui interdits, mais toujours détectables dans l'environnement [2]. Pour ces raisons, la présente étude est principalement consacrée à la formation et à la décomposition du MMHg et à son absorption par les plantes.

2. La méthylation du mercure

2.1 Paramètres et mécanismes

La méthylation décrit le transfert d'un groupe méthyle d'une molécule sur une autre dans le cadre d'une réaction chimique. La déméthylation décrit le processus dans lequel un groupe méthyle est éliminé d'une molécule. Dans l'environnement, les deux processus ont généralement lieu en même temps et la concentration de méthylmercure est déterminée par l'équilibre entre méthylation et déméthylation (formule 1) [3, 4]. Il semble en effet qu'un équilibre dynamique puisse s'instaurer entre les deux processus, ce qui peut conduire à une teneur de MMHg pratiquement constante dans les sédiments, la part de MMHg par rapport au mercure total des sédiments ne dépassant guère 1 à 1.5% [5].



Dans les conditions naturelles, le méthylmercure peut se former de deux manières: par méthylation microbienne ou par méthylation abiotique [5]. On admet cependant que la méthylation microbienne est

la voie la plus importante. La déméthylation peut également s'effectuer de manière biotique et abiotique. La déméthylation biotique est, comme la méthylation, de nature microbienne, alors que la déméthylation abiotique est principalement induite par voie photochimique grâce au rayonnement UV [4]. Les points principaux de la méthylation des éléments à l'état de traces sont les sédiments, les sols inondés, les marais, les décharges, les animaux marins et la phyllosphère (partie superficielle des feuilles et gaines foliaires en tant que biotopes pour microorganismes) [3].

Les taux de méthylation les plus élevés sont généralement atteints à la limite redox entre l'eau et les sédiments [5]. Dans les sols insaturés, les conditions redox peuvent être extrêmement hétérogènes [6], ce qui signifie que les sols contiennent une multitude de limites redox, même dans des espaces très restreints, auprès desquels s'opèrent probablement de nombreux processus chimiques du sol [7]. On peut donc admettre que ces limites redox favorisent également la méthylation dans les sols insaturés. Les zones réductrices dans les terrains à utilisation agricole apparaissent dans les sols humides pendant la période de végétation [8].

Les vitesses de réaction de la méthylation et de la déméthylation dépendent des conditions environnementales et se situent dans un domaine relativement vaste. La vitesse de réaction de la méthylation dépend fortement de la nature du mercure inorganique impliqué [9]. Dans des études de laboratoire, les différences des résultats ont parfois atteint deux ordres de grandeur (0.0012 d^{-1} et 0.12 d^{-1} pour HgS, respectivement $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) [10]. Tjerngren et al. [11] ont déterminé les taux de méthylation et de déméthylation ainsi que les constantes de vitesse correspondantes dans sept zones humides de Suède. Les constantes de vitesse de la méthylation et de la déméthylation se situaient entre 0.0014 et 0.064 d^{-1} , respectivement entre 0.011 et 0.17 d^{-1} . En admettant une cinétique du premier ordre, la demi-vie de la méthylation (temps nécessaire pour transformer la moitié du Hg^{2+} disponible pour la méthylation en MMHg) se situait entre 11 et quelque 500 jours, celle de la déméthylation (temps nécessaire pour décomposer la moitié du MMHg présent) entre 4 et 63 jours. Un domaine encore plus grand de vitesses de réaction peut être déduit à partir d'autres études. La durée de demi-vie la plus longue de la réaction de méthylation trouvée à l'occasion de la présente étude a été déterminée dans les sédiments marins et se situait vers 6 ans; la durée de demi-vie la plus courte a été déterminée dans une zone humide d'eau douce de Californie et se situe à quelque deux jours. Pour la déméthylation, ce domaine se situe entre 1.5 jour (sédiments d'eau douce au Canada) et quelque 100 jours (zone humide d'eau douce, Everglades en Floride) [11]. Pour ce qui est des taux de méthylation et de déméthylation du mercure dans des sols à utilisation agricole, aucune donnée n'a pu être trouvée.

Le taux de méthylation du mercure dépend également de la disponibilité du mercure pour la méthylation. Le carbone organique dissous forme des complexes stables avec le mercure et peut ainsi réduire la disponibilité de celui-ci. Le fer peut également participer à la réduction de la teneur en mercure dans la mesure où les oxydes de fer absorbent le mercure. En outre, le soufre peut immobiliser, dans des conditions réductrices, le mercure par formation de sulfure de mercure peu soluble [12].

En général on cite les paramètres suivants qui peuvent influencer la méthylation du mercure : activité microbienne, température, pH du sol, concentration du carbone organique dissous, potentiel redox, teneur en mercure total ainsi que concentrations de soufre et de fer (Skylberg et al. 2003, DeLaune et al. 2004, Feyte et al. 2006 cité dans [12], [2-5]) et salinité:

- Activité microbienne: l'activité microbienne dépend de la structure et de l'activité des communautés microbiennes. L'activité anaérobie est un paramètre important. Sont décisifs par ailleurs la disponibilité du mercure et des éléments nutritifs ainsi que la présence d'accepteurs d'électrons ($\text{Fe}(\text{III})$, SO_4^{2-}).
- Température: dans les champs, les taux de méthylation les plus élevés sont mesurés en été, une température croissante favorisant l'activité microbienne. En général, la déméthylation diminue lorsque la température s'élève et augmente lorsque la température diminue.
- pH :
 - o dans l'eau et à la limite des phases entre l'eau et les sédiments : la méthylation augmente lorsque le pH diminue. Dans les sédiments anaérobies, la méthylation diminue lorsque le pH diminue.

- On admet que dans les sols la disponibilité des métaux lourds augmente lorsque le pH diminue, ce qui vaut aussi pour le mercure [13]. Une forte disponibilité favorise la méthylation.
- Lorsque le pH diminue, la vaporisation du mercure élémentaire diminue, la méthylation du mercure augmente et la formation de diméthylmercure volatil diminue. En outre, la déméthylation diminue lorsque le pH diminue. Elle dépend cependant généralement moins fortement du pH que la méthylation.
- Matière organique: les concentrations de MMHg augmentent souvent dans l'eau, dans les sédiments et dans les poissons lorsque la teneur en carbone organique augmente dans le milieu de méthylation, les éléments nutritifs organiques stimulant les microorganismes. D'un autre côté, la formation de complexes avec le carbone organique dissous (*dissolved organic carbon, DOC*) favorise la mobilité de MMHg, ce qui augmente la disponibilité du mercure pour l'agent de méthylation, mais celle-ci peut aussi diminuer du fait de la formation de complexes DOC-Hg. Le résultat net est fonction de la situation.
- Conditions redox: la méthylation du mercure s'effectue en milieu aérobie ou anaérobie, les conditions anaérobies étant de loin les plus importantes. Dans des conditions anaérobies, la méthylation ainsi que la stabilité du méthylmercure augmentent. Au contraire, la déméthylation augmente dans des conditions aérobies. Les concentrations de MMHg les plus élevées ont été constatées sur des surfaces légèrement anaérobies.
- Sulfures: les sulfures réduisent la disponibilité du mercure pour la méthylation du fait de la formation de HgS peu soluble. Des résultats contradictoires ont également été trouvés dans ce contexte, la solubilité, et donc la disponibilité du mercure inorganique, pouvant également être augmentées dans des eaux anoxiques fortement sulfurées [2].
- Salinité: les sédiments d'eau douce présentent un taux de méthylation plus élevé que les sédiments marins et les sédiments des estuaires.

2.2 La méthylation microbienne

La méthylation biotique du mercure a été mise en évidence pour la première fois dans les années 60. Wood a en effet pu démontrer la méthylation de mercure inorganique dans les sédiments par une méthylcobalamine utilisée par une bactérie méthanogène [4, 14]. Depuis, la méthylation du mercure par les microorganismes de divers groupes taxonomiques a été démontrée dans des conditions de laboratoire. Certaines études indiquent que ce sont principalement des bactéries réductrices de sulfate, mais aussi de fer, qui participent à la méthylation du mercure [2, 4, 12]. Toutefois, il semble que d'autres organismes comme les bactéries aérobies, les champignons et le goémon puissent également méthyler le mercure. Cette indication résulte d'expériences effectuées dans des conditions tropicales et dans des zones humides de mangroves [5, 12]. Le potentiel de méthylation microbienne du mercure semble être plus grand dans des conditions anaérobies, conditions dans lesquelles les bactéries réductrices de sulfate ont été identifiées comme étant les principaux agents de méthylation. Des études récentes ont montré que certains agents de réduction des sulfates sont tolérants à l'oxygène, ce qui leur permet de fonctionner comme agent de méthylation également en milieu oxygène [2].

Les composés du mercure sont toxiques pour les microorganismes mais de nombreuses bactéries semblent avoir développé des mécanismes de résistance. La volatilisation du mercure par les microorganismes est décrite comme un processus de détoxication possible, la méthylation du mercure semblant être un processus fortuit. Curieusement, la méthylation et la déméthylation sont effectuées par les mêmes bactéries. Dans les sédiments d'eau douce et d'estuaires, les bactéries méthanogènes réductrices de sulfate sont les principaux agents de déméthylation [5].

2.3 La méthylation abiotique

Plusieurs auteurs ont montré que le mercure pouvait être méthylié dans des conditions abiotiques (Craig, 1986, Ebinghaus et Wilken, 1993, Weber 1993, Falter et Wilken, 1998 tous sous [4]). La forte

présence de méthylmercure dans les sédiments, les organismes et l'eau donne à penser que sa formation s'effectue non seulement dans des processus biotiques, mais également dans des processus abiotiques non négligeables. En outre, la concentration des sulfates dans les mers (environ 28 mM) est trop élevée pour que les bactéries réductrices de sulfates puissent méthyler le mercure. Ces bactéries produisent en effet le plus de méthylmercure à des concentrations de sulfate autour de 0.3 mM et, dès 5 mM environ, la méthylation est complètement stoppée. Par conséquent, le méthylmercure des mers ne peut pas uniquement avoir été produit par voie biotique [4, 15]. Il en est de même pour ce qui est du pH. Les études de la méthylation du mercure dans les eaux douces ont montré que pour de faibles valeurs du pH le taux de méthylation et la production de méthylmercure augmentaient alors que le taux de respiration des microorganismes diminuait. En outre, on observe la présence de méthylmercure en des lieux où l'on n'attend guère d'activité microbienne, voire aucune, comme dans l'atmosphère ou les régions polaires [4].

La méthylation abiotique du mercure nécessite la présence d'une quantité suffisante de donneurs de méthyle. Même si ceux-ci sont les produits de processus biotiques, la méthylation du mercure effectuée par ces substances est tout de même considérée comme un processus abiotique. Les substances en mesure de méthyler le mercure sont de petites molécules organiques comme l'iodure de méthyle et le sulfure de diméthyle ainsi que des composés organiques plus volumineux comme les substances humiques et l'acide fulvique. Les réactions de transméthylation au moyen de complexes organométalliques comme la méthylcobalamine (une forme de vitamine B12) ou le méthylplomb et le méthylétain (polluants anthropogènes) ont également été proposées comme voies possibles de la méthylation abiotique du mercure [4].

En résumé on peut dire que la méthylation abiotique du mercure est possible. On admet que la méthylation microbienne est de loin le processus de formation du méthylmercure le plus important. Berman et Bartha (cité dans [5]) ont montré expérimentalement que les teneurs en méthylmercure résultant d'une méthylation abiotique pouvaient être environ dix fois moins importantes que celles résultant d'une méthylation microbienne.

3. La méthylation du mercure dans le sol

La méthylation du mercure a surtout été étudiée dans des milieux aquatiques; seules des études isolées ont été consacrées à la méthylation du mercure dans les sols. On admet cependant que les processus de méthylation et de déméthylation qui sont en jeu dans les systèmes terrestres sont les mêmes que ceux des milieux aquatiques (Figure 1). La concentration du MMHg dans le sol résulte de la méthylation et de la déméthylation; elle varie dans l'espace et dans le temps en fonction de la vitesse de réaction de chacun des processus. Dans des conditions anaérobies, il peut se former du HgS, ce qui fixe le mercure dans un composé peu soluble. Lorsque les conditions deviennent aérobies, le HgS peut être oxydé en sulfate, ce qui favorise à nouveau la disponibilité des ions Hg^{2+} pour la méthylation. En outre, la

Figure 1 montre que le mercure élémentaire ainsi que le diméthylmercure peuvent quitter le sol par volatilisation et que, de surcroît, le diméthylmercure peut être déméthylé dans l'atmosphère par photolyse [16, 17].

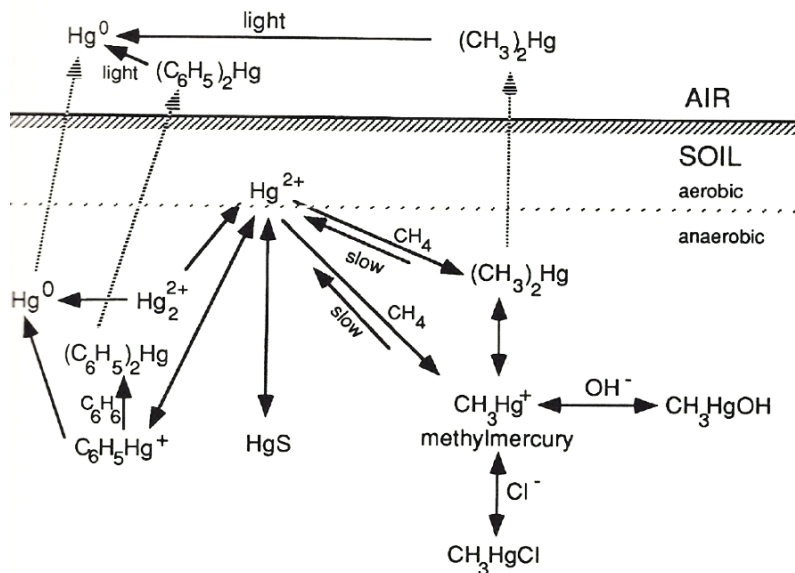


Figure 1: Transformations biologiques et chimiques du mercure dans les sols [17].

Beckert et al. [18] ont postulé en 1974 que la méthylation du mercure s'effectuait à partir de mercure inorganique dans les sols agricoles. Ils ont chargé de petites surfaces cultivées avec du nitrate de mercure radioactif (terre glaise sablonneuse, pH 8.5) et ont mis en évidence le méthylmercure formé par chromatographie sur couche mince. Après la séparation par chromatographie, plus du tiers de la radioactivité originelle était concentré dans le méthylmercure [18].

En 1993, Schlüter [16] a publié le résultat de ses recherches bibliographiques approfondies sur le mercure dans les sols. Il y commenta aussi la méthylation du mercure, précisant notamment que la méthylation microbienne provoquée par divers microorganismes, qui avaient été isolés à partir des sols, avait été démontrée, par exemple par Rogers, aussi bien dans des conditions aérobies qu'anaérobies [19].

Dans les années 70, Rogers [19] a en effet étudié la méthylation du mercure dans différents terrains agricoles. Dans ce cadre, il a stérilisé un sol sableux, un sol glaiseux et un sol argileux; puis il leur a ajouté à chacun 25 mg de mercure inorganique (sous forme de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) par 50 g de sol avant de les soumettre à une incubation aérobie. Parallèlement il a ajouté 25 mg de Hg aux mêmes sols, mais non stérilisés, avant de les incubés. Curieusement, les sols stérilisés ont produit plus de MMHg que les sols dont l'activité microbienne n'avait pas été stoppée. La concentration de MMHg était encore plus faible lorsque l'activité microbiologique des sols non stérilisés a été favorisée par addition de glucose. L'auteur présume que le MMHg a été formé de manière abiotique dans les sols stériles et que le MMHg formé dans les sols non stériles a été à nouveau décomposé dans des processus biologiques. Cette perte (selon l'auteur due à la déméthylation ou à la volatilisation) était d'autant plus élevée que l'humidité du sol était importante, l'humidité favorisant l'activité des organismes du sol. Dans des conditions aqueuses saturées, en revanche, la concentration de MMHg était jusqu'à 10 fois plus élevée que dans des conditions non saturées; en d'autres termes, la formation de MMHg présentait effectivement, dans les conditions anaérobies, des caractéristiques de zones humides. L'effet de la température semble intéressant lui aussi. Après une période d'incubation d'une semaine dans des conditions aérobies, la concentration du MMHg avait évolué, comme prévu, proportionnellement à la température (4, 24 et 36°C). Cependant après trois semaines, la concentration du MMHg avait évolué inversement à la température. A 24 et 36°C, les concentrations ont à nouveau baissé de la première à la troisième semaine, la hausse ne reprenant qu'à 4°C. La perte a sans doute été retardée. A 4°C, la méthylation était encore supérieure à la perte (déméthylation ?) après trois semaines. Le sol argileux contenait le plus de MMHg, suivi du sol glaiseux et de sol sableux. Toutefois cela pourrait aussi s'expliquer par des teneurs décroissantes en humus dans le même ordre.

L'influence du pH du sol a été démontrée sur l'exemple d'un sol glaiseux. La concentration du MMHg a été plus forte en milieu acide qu'en milieu basique, sans doute en raison d'une plus grande disponi-

bilité des ions Hg^{2+} . Il est donc probable que la méthylation dépende de la disponibilité des ions Hg^{2+} pour le processus de méthylation correspondant [16]. Notons toutefois qu'une disponibilité par trop élevée des ions Hg^{2+} peut également bloquer les nécessaires processus de méthylation biologique et abiotique. Dans ce contexte, mercure disponible ne signifie pas nécessairement mercure libre, le mercure lié à de l'acide humique ou fulvique pouvant par exemple être méthylié [16].

Ces études sur la méthylation du mercure dans les sols ont été réalisées dans des conditions de laboratoire, à des concentrations très élevées de mercure et sur des monocultures de microorganismes. Il est donc difficile d'extrapoler les résultats de ces études à des conditions en plein champ en ce qui concerne la signification des différents processus et l'influence exercée sur eux par des modifications apparaissant dans le sol. En outre, les travaux des années 70 doivent être interprétés avec prudence, les anciennes techniques d'extraction du MMHg pouvant conduire à la formation non souhaitée de MMHg, ce qui, aux fortes concentrations de mercure, peut conduire à d'importants artefacts [20]. Le rôle effectivement joué par la méthylation abiotique dans les sols à utilisation agricole ne peut pas être évalué ici. En revanche il a été démontré dans des études récentes que le mercure pouvait, dans des conditions oxydiques, également être méthylié dans les sols, précisément dans le système digestif des vers de terre. Rieder et al. l'ont montré sur des sols de forêts dans des conditions de laboratoire contrôlées [21]. Dans des sols stérilisés auxquels on avait ajouté 6 mg/kg de Hg^{2+} , les vers de terre ont accumulé environ six fois plus de MMHg que dans les sols sans ajouts de Hg^{2+} . On peut donc penser que, dans les sols contaminés, une activité marquée des vers de terre peut contribuer de manière essentielle à la méthylation du mercure. Dans cette étude, les auteurs ont également montré que le MMHg était décomposé de manière abiotique dans les sols stériles exempts de vers de terre.

Les études effectuées en plein champ ne concernent, à notre connaissance, que les zones humides. En Suède on a par exemple déterminé l'exportation et les bilans de masse (input et output) en ce qui concerne le mercure organique et inorganique ainsi que le DOC et le sulfate dans huit zones humides pendant quatre ans. Sept de ces zones humides étaient des sources de MMHg alors qu'une d'entre elles était une zone d'abaissement importante. La production nette la plus élevée de MMHg (méthylation moins déméthylation) a été observée dans des conditions légèrement acides (pH~5) et pour un rapport C/N d'environ 20 (

Figure 2).

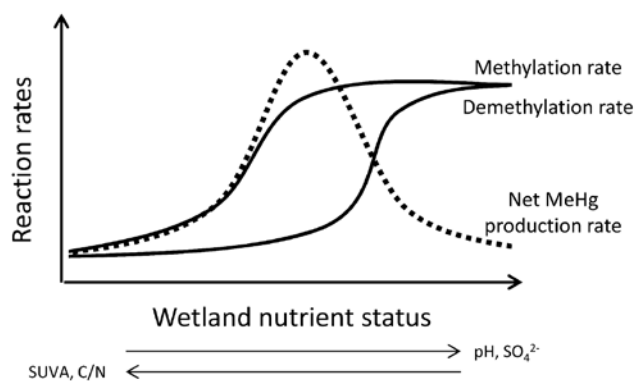


Figure 2: taux de méthylation et de déméthylation du mercure en fonction du pH et des conditions nutritives dans des zones humides de Suède. Le taux de méthylmercure (MeHg) net se déduit des taux de méthylation et de déméthylation [22].

Les auteurs concluent de leurs résultats que des conditions nutritives élevées et un pH croissant favorisent la méthylation par rapport à la déméthylation jusqu'à un niveau moyen, mais que le taux de déméthylation tend vers le taux de méthylation à des niveaux nutritifs encore plus élevés, ce qui entraîne une diminution du taux de méthylation net. Les taux de méthylation et de déméthylation semblent dépendre fortement du pH et de la disponibilité de donneurs et d'accepteurs d'électrons [22].

En résumé on peut dire que le mercure peut être méthylié dans les terrains agricoles. La méthylation et la déméthylation du mercure dans le sol semblent dépendre fortement des conditions (aérobies ou anaérobies) et de l'intensité de l'activité microbienne ainsi que de la disponibilité du mercure, la température, la teneur en eau, la teneur en humus et en argile étant également susceptibles d'exercer

une influence. La concentration de MMHg pourrait donc présenter des variations saisonnières et dépendre des conditions météorologiques, les maxima étant attendus plutôt durant la période de végétation. La valeur de la concentration de MMHg est déterminée par la méthylation nette (méthylation moins déméthylation). Elle est difficile à prévoir, les deux processus dépendant des mêmes facteurs. On peut penser que les maxima apparaissent pendant et après de longues périodes estivales humides et/ou après apport d'engrais organiques légèrement dégradables (p.ex. purin), donc lorsque des zones anaérobies, dans lesquelles le MMHg se forme, sont créées. Après retour à des conditions aérobies, le MMHg formé pourrait de nouveau être déméthylé. L'importance de ces processus dépend des vitesses de réaction. Si celle de la méthylation est trop lente, les phases anaérobies de courtes durées ne suffisent pas pour produire des quantités significatives de MMHg. Comparés aux résultats des mesures effectuées dans des conditions réductrices dans les sols [8], les taux de méthylation les plus importants (durée de demi-vie de l'ordre de quelques jours) qui ont été publiés se situent dans un domaine dans lequel la formation de concentrations significatives de MMHg ne peut plus être exclue. Les concentrations de mercure organique mesurées dans la couche superficielle du sol se situent entre 1 et 3% des concentrations de mercure total [23], la part étant rarement supérieure à 1%. Dans les points chauds de zones humides, on a déjà pu déterminer des parts de MMHg >10% (communication de Jan Wiederhold, EPFZ Zurich). La contribution des vers de terre méthylant le mercure est difficile à estimer. On peut cependant penser qu'elle ne se limite pas aux périodes et aux zones anoxiques.

4. Absorption de mercure organique par les plantes

Le méthylmercure étant mobile, les organismes et les plantes l'absorbent facilement (5 études citées dans [24]). Kitagishi et Yamane ont étudié le comportement du mercure dans des sols contaminés de la riziculture irriguée. Ils ont montré que les composés inorganiques du mercure se liaient bien à l'humus et en partie à l'argile. Les composés organiques comme le méthylmercure, l'éthylmercure et le phénylmercure sont en partie décomposés ou liés à la matrice du sol. Mais ils présentent une bonne disponibilité pour les plantes et sont facilement absorbés par celles-ci. Le méthylmercure était le plus disponible alors que le phénylmercure l'était le moins, la disponibilité de ce dernier étant analogue à celle du mercure inorganique lié à des ions sulfures [24].

Schwesig et Krebs [25] ont étudié l'absorption de mercure et de méthylmercure par les plantes sur la végétation herbacée des forêts par le biais de cultures *in vitro* sous serre. Ils ont montré que tant les ions Hg^{2+} que le méthylmercure sont absorbés par les racines. L'absorption se chiffrait entre 0.18 et 1.5% pour le mercure organique et inorganique. 70 à 95% du mercure inorganique ajouté et du méthylmercure du substrat se sont volatilisés dans l'atmosphère. Dans toutes les plantes, la plus grande part du mercure inorganique absorbé s'est accumulé dans les racines (>80%) alors que le mercure organique s'est davantage réparti dans la plante. En ce qui concerne le mercure inorganique, l'absorption par les racines était supérieure ou non à l'absorption depuis l'atmosphère selon la variété de plantes et les parties de plante. Dans toutes les plantes et les parties de plante, le mercure organique provenait principalement du substrat, c'est-à-dire qu'il a été absorbé par les racines. Les auteurs en ont conclu que l'absorption par les racines et la translocation dans la plante étaient spécifiques au méthylmercure et au mercure inorganique, mais que les deux sortes de mercure se comportaient très différemment d'une variété de plantes à l'autre [25]. Ces différences de comportement ont été confirmées par Fay et Gustin [26] dans une étude sur le typha à grandes feuilles dans des essais en parcelles à humidité alternée. La concentration de méthylmercure dans les feuilles était en corrélation avec la concentration de méthylmercure dans l'eau du sol. Cette dernière concentration présentait des variations saisonnières et était la plus élevée immédiatement après la mise en eau après une période de sécheresse.

Cappon [27] a étudié l'absorption de mercure et de sélénium par des légumes cultivés sur des surfaces engraisées aux boues d'épuration. Le pourcentage de MMHg par rapport au mercure total présent dans les légumes était plus élevé que dans les légumes cultivés sur les surfaces de référence (14.6% en moyenne au lieu de 4.4%). En général, c'est dans les légumes à feuilles et dans les légumes-bulbes que les concentrations de mercure (>10 ppb) et les pourcentages de MMHg (>20%)

étaient les plus élevés alors que les fruits présentaient les concentrations de mercure (<5ppb) et les pourcentages de MMHg (<10%) les plus faibles. Cappon en a conclu que le méthylmercure était absorbé par les plantes ou formé par méthylation de mercure inorganique dans les plantes.

Les proportions de méthylmercure par rapport au mercure total présent dans les plantes sont très variables. Elles semblent dépendre du type de plante, des concentrations de mercure et sans doute aussi de facteurs environnementaux. Feng et al. [28] ont étudié l'absorption de mercure et de MMHg par les légumes dans une zone contaminée au mercure par des mines d'or. Les concentrations de MMHg dans les légumes étaient faibles (0.04 à 0.5 mg/kg) et la proportion de MMHg par rapport au mercure total était d'environ 0.1% bien que la teneur en mercure du terrain ait été de 1 à 10 mg/kg [28]. Horvat et al. [29] ont eux aussi mis en évidence de faibles absorptions de mercure (0.01 à 1.5 mg/kg) par le riz cultivé sur des sols contenant du mercure à raison de 8 à 300 mg/kg, la proportion de MMHg dans les sols étant <0.03%. Mais contrairement aux résultats de Feng et al., ils ont trouvé de très fortes proportions de méthylmercure dans les plantes, les proportions variant entre 1 et 98% (médiane : 39%). Rothenberg et al. [30] ont également étudié l'absorption du mercure par le riz cultivé dans des rizicultures irriguées. Ils ont trouvé eux aussi une proportion de MMHg par rapport au mercure total d'environ 10% dans les plantes. Dans les deux cas, on ne peut exclure que l'absorption de mercure par ingestion de ces riz ne présente un risque sanitaire. D'ailleurs Horvat et al. [29] estiment qu'avec de telles proportions de MMHg dans les plantes, c'est le riz, et non pas le poisson - comme normalement-, qui constitue, pour la population locale, la principale source de méthylmercure.

Dans aucune de ces études, les concentrations de mercure (total et MMHg) dans le sol n'ont été en corrélation avec les concentrations dans les plantes [27-30]. Ceci montre que l'absorption du mercure par les plantes dépend encore d'autres facteurs que celui de la concentration totale dans le sol.

Kabata-Pendias und Mukherjee [23] ont postulé que l'absorption de méthylmercure par les plantes via le sol n'était pas établie et que le mercure inorganique était méthylié dans les plantes. Göthberg et Greger [31] ont étudié la méthylation et la déméthylation du mercure dans le liseron d'eau. La racine a absorbé du mercure inorganique et du mercure organique. Le mercure inorganique s'est accumulé dans les racines alors que le mercure organique s'est réparti dans la plante. Cela corrobore les études de Schwesig et Krebs [25]. La concentration de MMHg a continué d'augmenter dans les plantes même lorsque celles-ci ont été maintenues dans une solution exempte de mercure pendant quatre jours après quatre jours d'exposition au mercure. En outre, le pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total a augmenté, ce qui pourrait également indiquer que la méthylation du mercure s'opère dans la plante. La concentration de MMHg ayant surtout augmenté dans les jeunes pousses et les feuilles, les auteurs supposent que la transformation du mercure a principalement lieu dans les jeunes tissus, dans lesquels l'activité métabolique est élevée. Ils expliquent que le processus de méthylation peut s'opérer aussi bien dans la plante que dans les bactéries endophytiques ou alors dans des conditions abiotiques; ils excluent cependant dans leur cas la méthylation bactérienne, une partie des plantes et des solutions nutritives ayant été exemptes de bactéries [31]. Dans des expériences de laboratoire sur de la luzerne élevée dans une solution contenant du mercure inorganique ($HgCl_2$), Carrasco-Gil et al. [32] ont trouvé dans les jeunes pousses des plantes des parts de méthylmercure >20% du mercure total. Les auteurs présumant toutefois que le méthylmercure s'est déjà formé dans la solution nutritive. Compte tenu des résultats d'autres auteurs évoqués ci-devant, il est tout à fait possible que, dans ce cas également, le mercure ait été méthylié dans les plantes.

En résumé on peut dire qu'il est tout à fait possible que des plantes alimentaires puissent contenir des concentrations significatives, respectivement des parts significatives, de méthylmercure si elles ont absorbé du mercure d'une manière ou d'une autre. Cela a surtout été montré dans la riziculture effectuée sur des sols réducteurs. Mais on doit également s'attendre à des parts importantes de MMHg dans des plantes cultivées sur des sols insaturés. Dans ce cas, on a aussi des raisons de penser que le mercure est méthylié dans la plante. Dans le cadre de la présente recherche, on n'a toutefois pas pu trouver quels étaient les mécanismes qui y étaient impliqués. Si la part de MMHg dans les plantes est effectivement aussi élevée que citée dans les études (jusqu'à environ 20%), la contribution du MMHg absorbé par les racines est négligeable, c'est-à-dire que la teneur en MMHg du sol n'aurait guère d'influence sur la teneur dans la plante et jouerait donc, de ce fait, un rôle secondaire. Il faudrait alors admettre que l'estimation de la valeur limite pour le mercure dans les sols [1] a été effectuée en tablant sur des toxicités trop faibles.

5. Commentaires et conclusions

La fixation de valeurs limites pour les composés organiques du mercure dans les sols sur la base des concentrations dans le sol et dans les plantes, effectuée au sens de la publication évoquée en introduction [1] n'est actuellement pas possible. D'un côté il n'existe, à notre connaissance ainsi qu'à celle des experts consultés, aucune donnée à ce sujet. D'un autre côté, il faut admettre que les concentrations de MMHg dans les plantes ne dépendent pas uniquement des concentrations de MMHg dans le sol, car on ne peut pas exclure que du MMHg puisse également se former dans les plantes.

La recherche sur le thème des composés organiques du mercure dans l'environnement, en particulier sur celui du MMHg, a été principalement consacrée ces dernières décennies aux systèmes aquatiques et aux zones humides. Les études consacrées à des surfaces de production agricole sont des exceptions sauf s'il s'agit de riziculture irriguée. Si l'on veut appliquer les résultats des études concernant les lacs, les sédiments et les zones humides à la production agricole en Suisse, on peut tout au plus émettre des hypothèses.

En ce sens, il paraît probable que, dans des conditions déterminées, du MMHg puisse se former dans des sols contaminés au mercure et ceci le plus probablement durant la période de végétation et en cas de forte humidité. C'est pourquoi la concentration de MMHg pourrait être variable dans le temps et dans l'espace. La part par rapport au mercure total ne pourrait en moyenne guère être supérieure à 1% sauf dans les points chauds. Il paraît également vraisemblable que le transfert de MMHg du sol dans les plantes soit plus grand que celui du mercure inorganique, surtout en ce qui concerne les jeunes pousses. De ce point de vue, la part de MMHg dans les jeunes pousses devrait être au plus de quelques pour cent, ce qui n'aurait pas encore une influence trop importante sur la valeur limite dans le sol, même si l'on considère que le mercure organique est 2,5 fois plus toxique que le mercure inorganique (WHO-PTWI 1.6 g/kg vs. 4 g/kg [33, 34]).

Si nous admettons que la méthylation s'effectue effectivement dans les plantes, l'évaluation peut se présenter ainsi: dans un scénario du pire (*worst case*), 20% du mercure présent dans la plante est sous forme de MMHg et la valeur limite pour MMHg dans les plantes alimentaires est 2.5 fois plus basse du fait de la grande toxicité; en calculant la « valeur limite composée » au moyen de la moyenne harmonique pondérée (20/80)¹, on obtient une valeur limite pour les plantes alimentaires réduite d'un facteur 0.77. Dans ce cas également, l'effet ne semble pas particulièrement dramatique.

En rapport avec le maintien de la fertilité du sol, Rieder und Frey [35] proposent, du fait des effets sur les organismes microbiens du sol, une valeur limite de 12 g/kg pour le MMHg dans le sol. Cela correspond à 2.4% de la valeur indicative de l'OSol pour le mercure total (0.5 mg/kg). On peut en conclure que la valeur indicative de l'OSol va dans le sens de la sécurité dans la mesure où la part de MMHg est effectivement rarement >1%.

Concernant l'absorption directe par les animaux, on est encore dans l'incertitude. La valeur limite de 0.1 mg/kg fixée par le règlement (UE) n° 574/2011 pour les aliments pour animaux se réfère à la teneur en mercure total. On ignore comment le MMHg s'accumule dans les bovins et si cette voie de risque est prise en compte dans la valeur limite. On ignore tout autant si le mercure est méthylé dans

¹ La moyenne **harmonique** pondérée a été utilisée ici, car la valeur limite du mélange de deux substances doit tendre vers zéro lorsque l'une des valeurs limites tend vers zéro. Si l'on utilisait la moyenne **arithmétique** pondérée, l'effet de la substance la plus toxique serait énormément sous-estimé en cas de grandes différences de toxicité. La moyenne harmonique pondérée se calcule comme suit:

$$\bar{G}^h = \frac{w_1 + w_2}{\frac{w_1}{G_1} + \frac{w_2}{G_2}}$$

\bar{G}^h : moyenne harmonique pondérée des valeurs limites

G_1, G_2 : valeurs limites des substances 1 et 2

w_1, w_2 : part des substances 1 et 2

le système digestif des ruminants et si une méthylation éventuelle contribue à l'accumulation de MMHg dans l'animal. Dans la chaîne alimentaire des systèmes aquatiques, l'accumulation de MMHg est gravissime. L'enrichissement du mercure dans les poissons carnassiers est de l'ordre de 10^6 par rapport à la phase aqueuse, la proportion de MMHg passant de 5-10% à >95% [2]. Dans ce cas toutefois, l'accumulation s'opère en plusieurs étapes (eau-plancton-poisson-poisson carnassier).

Les incertitudes liées à ces évaluations et à ces estimations sont grandes. Ces dernières ne peuvent être considérées que comme des approximations et des hypothèses, les publications auxquelles on se réfère datant en partie de quelques décennies et les techniques expérimentales s'étant développées depuis. Les connaissances récentes sont acquises dans des conditions telles que le report des conditions notées dans des systèmes aquatiques ou saturés d'eau sur les sols agricoles suisses sont de l'ordre de la spéculation. Il conviendrait donc d'examiner la question des faibles parts de MMHg par rapport au mercure total dans les sols contaminés par le biais de mesures. Par ailleurs, les teneurs de MMHg dans les plantes cultivées devraient également être mesurées. Les techniques nécessaires à cet effet existent, mais elles sont relativement coûteuses.

6. Bibliographie

1. Etablissement de seuils d'investigation et de valeurs d'assainissement pour les polluants inorganiques dans les sols" - Documents environnement n° 83 (OFEFP, 1998).
2. Hintelmann, H., Organomercurials. Their Formation and Pathways in the Environment. 2010, Springer Verlag: Berlin Heidelberg. p. 365-401.
3. Huang, J.-H., "Methylation" of trace elements in the environment (2010) ETH Vorlesung.
4. Celo, V., Lean, D. und Scott, S., Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment (2006) *Science of the Total Environment*, (368): p.126-137.
5. Ullrich, S.M., Tanton, T.W. und Abdrashitova, S.A., Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation (2001) *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 31(3): p.241-293.
6. Fiedler, S., In Situ Long-Term-Measurements of Redox Potential in Redoximorphic Soils. *In* Redox - Fundamentals, Processes and Applications, Joachim Schüring, Horst D. Schulz, Walter R. Fischer, Jürgen Böttcher und Wim H.M. Duijnisveld, Editoren. 2000, Springer: Berlin and Heidelberg. p. 81-94.
7. Bartlett, R.J., Characterizing soil redox behavior. *In* Soil Physical Chemistry, Donald L. Sparks, Editor. 1999, CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A. p. 371-397.
8. Reiser, R., Rek, J., Holpp, M., Oberholzer, H.-R., Keller, T. und Weisskopf, P., Soil Aeration and Redox Conditions Monitored in a Controlled Traffic Farming Field Trial, in 19th ISTRO Conference, 24-28 September 2012: Hotel Radison, Montevideo, Uruguay.
9. Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K.H., Zhang, T. und Deshusses, M.A., Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review (2013) *Environmental Science & Technology*. 47(6): p.2441-2456.
10. Jonsson, S., Skyllberg, U., Nilsson, M.B., Westlund, P.O., Shchukarev, A., Lundberg, E. und Bjorn, E., Mercury Methylation Rates for Geochemically Relevant Hg-II Species in Sediments (2012) *Environmental Science & Technology*. 46(21): p.11653-11659.
11. Tjerngren, I., Karlsson, T., Björn, E. und Skyllberg, U., Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to the nutrient status of different boreal wetlands (2012) *Biogeochemistry*, (108): p.335-350.
12. Frohne, T., Rinklebe, J., Langer, U., Du Laing, G., Mothes, S. und Wennrich, R., Biogeochemical factors affecting mercury methylation rate in two contaminated floodplain soils (2012) *Biogeosciences*, (9): p.493-507.
13. Adriano, D.C., Trace Elements in the Terrestrial Environment. 1986, Springer: New York.
14. Chamon, A.S., Gerzabek, M.H., Mondol, M.N., Ullah, S.M., Rahman, M. und Blum, W.E.H., Influence of cereal varieties and site conditions on heavy metal accumulations in cereal crops on polluted soils of Bangladesh (2005) *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36(7-8): p.889-906.
15. Weber, J.H., Review of possible paths for abiotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment (1993) *Chemosphere*. 26(11): p.2063-2077.
16. Schlüter, K., EUR 14666 - Soil and groundwater research report IV - The fate of mercury in soil: A review of current knowledge, in Environment and quality of life series, European

- Communities - Commission, Editor 1993, Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg.
17. McBride, M.B., Environmental Chemistry of Soils. 1994, Oxford University Press: New York.
 18. Beckert, W.F., Moghissi, A.A., Au, F.H.F., Bretthau, E. und McFarlan, J., FORMATION OF METHYLMERCURY IN A TERRESTRIAL ENVIRONMENT (1974) *Nature*. 249(5458): p.674-675.
 19. Rogers, R.D., METHYLATION OF MERCURY IN AGRICULTURAL SOILS (1976) *Journal of Environmental Quality*. 5(4): p.454-458.
 20. Hintelmann, H., Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation (1999) *Chemosphere*. 39(7): p.1093-1105.
 21. Rieder, S.R., Brunner, I., Daniel, O., Liu, B. und Frey, B., Methylation of Mercury in Earthworms and the Effect of Mercury on the Associated Bacterial Communities (2013) *PLOS ONE*. 8(4).
 22. Tjerngren, I., Meili, M., Bjorn, E. und Skjellberg, U., Eight Boreal Wetlands as Sources and Sinks for Methyl Mercury in Relation to Soil Acidity, C/N Ratio, and Small-Scale Flooding (2012) *Environmental Science & Technology*. 46(15): p.8052-8060.
 23. Kabata-Pendias, A. und Mukherjee, A.B., Trace Elements from Soil to Human. 2001, CRC Press: Boca Raton, Florida.
 25. Schwesig, D. und Krebs, O., The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem (2003) *Plant and Soil*, (253): p.445-455.
 26. Fay, L. und Gustin, M.S., Investigation of mercury accumulation in cattails growing in constructed wetland mesocosms (2007) *Wetlands*. 27(4): p.1056-1065.
 27. Cappon, C.J., Mercury and selenium content and chemical form in vegetable crops grown on sludge-amended soil (1981) *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (10): p.673-689.
 28. Feng, X., Dai, Q., Qiu, G., Li, G., He, L. und Wang, D., Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shaanxi Province, PR China (2006) *Applied Geochemistry*, (21): p.1955-1968.
 29. Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Qu, L.Y., Faganeli, J. und Drobne, D., Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China (2003) *Science of the Total Environment*. 304(1-3): p.231-256.
 30. Rothenberg, S.E., Feng, X., Zhou, W., Tu, M., Jin, B. und You, J., Environment and genotype controls on mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated along a contamination gradient in Guizhou, China (2012) *Science of the Total Environment*, (426): p.272-280.
 31. Göthberg, A. und Greger, M., Formation of methyl mercury in an aquatic macrophyte (2006) *Chemosphere*, (65): p.2096-2105.
 32. Carrasco-Gil, S., Siebner, H., LeDuc, D.L., Webb, S.M., Millan, R., Andrews, J.C. und Hernandez, L.E., Mercury Localization and Speciation in Plants Grown Hydroponically or in a Natural Environment (2013) *Environmental Science & Technology*. 47(7): p.3082-3090.
 33. FAO/WHO, Evaluation of certain food additives and contaminants (Sixty-seventh JEFCA Report) (2007). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA), WHO Technical Report Series; 940:[http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_940_eng.pdf].
 34. FAO/WHO, Evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second JEFCA Report) (2011). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA), WHO Technical Report Series; 959:[http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_959_eng.pdf].
 35. Rieder, S.R. und Frey, B., Methyl-mercury affects microbial activity and biomass, bacterial community structure but rarely the fungal community structure (2013) *Soil Biology & Biochemistry*.