

Spéciation chimique et biodisponibilité du mercure dans les sols et les sédiments

Période : janvier 2012 à mars 2012

Nastaran MANOUCHEHRI*, Stéphane BESANÇON** et Alain BERMOND**

* Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement-AgroParisTech – Laboratoire de Chimie Analytique/ Unité Executive Alimentation, Santé, Environnement – Paris

** Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement-AgroParisTech – Laboratoire de Chimie Analytique, UMR Environnement et Grandes Cultures – Paris

Mots clés : Biodisponibilité, Cinabre, Extraction séquentielle, Mercure, Méthylmercure, Sédiment, Sol, Spéciation

Principalement utilisé dans des procédés industriels, le mercure (Hg) est toxique pour les êtres humains et présente un problème environnemental car les formes organiques peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Dans l'atmosphère, la forme prépondérante est le mercure élémentaire Hg⁰. Dans l'eau de pluie, l'espèce principale est le mercure ionique inorganique Hg²⁺. C'est sous cette forme que le Hg est déposé sur la terre ou dans l'eau. Il est ensuite soumis à des processus biogéochimiques pour former différentes espèces chimiques qui incluent la forme élémentaire Hg⁰ (la forme très volatile), inorganique (sulfure mercurique (HgS), la forme la plus abondante et stable), et organo-mercuriels (Méthylmercure (MeHg)) et se lie avec différentes phases solides du sol et des sédiments. Le MeHg, produit par l'activité des micro-organismes présente un intérêt environnemental majeur à travers ses capacités de bioaccumulation⁽¹⁾ ou bioamplification⁽²⁾ le long de la chaîne alimentaire.

La littérature scientifique met donc en avant la recherche et la quantification de ces différentes formes dans leur spécificité vis-à-vis de la mobilité, de la biodisponibilité⁽³⁾ et de la toxicité du Hg. Compte tenu de la complexité du milieu de sol et de la chimie du Hg, la prédiction des quantités toxiques dans les conditions environnementales naturelles semble aujourd'hui un enjeu très important pour les acteurs et les décideurs environnementaux.

Plusieurs méthodes de spéciation⁽⁴⁾ ou de fractionnement sont utilisées pour la détermination des espèces chimiques du Hg présentes dans le sol (1-3) qui peuvent fournir des informations précieuses sur sa mobilité.

Cette note traite à la fois la spéciation chimique du Hg, d'origine industrielle, dans la phase solide du sol/sédiment afin d'identifier les formes potentiellement biodisponibles et le lien entre les fractions et espèces identifiées et la biodisponibilité *in situ*. Pour ce faire, deux publications ont été choisies rassemblant les nouvelles connaissances sur le devenir du Hg du sol dans un objectif de prévision de sa toxicité. Le premier article met en avant la complexité des interactions biogéochimiques et leur impact sur la spéciation du Hg. Le deuxième étudie la possibilité d'utiliser des méthodes de spéciation chimiques classiques pour prédire l'écotoxicité du Hg.

Spéciation du mercure dans les sédiments fortement pollués de la rivière Deûle (France)

Kadlecova M, Ouddane B, Docekalova H. Speciation of mercury in the strongly polluted sediments of the Deûle River (France). *J Environ Monit* 2012; 14 : 961-967.

Résumé

Les fonderies de zinc et de plomb de la société Metaleurop, dans la région de Douai, fermées en 2003, ont été la source d'une contamination au Hg, notamment de la Deûle, rivière canalisée longeant le site. Les auteurs de l'article ont donc étudié les concentrations en mercure total (HgT) et en méthylmercure (MeHg) et l'influence de l'activité microbienne des Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR) sur la méthylation du Hg dans les sédiments de la Deûle. En effet, les BSR peuvent favoriser la méthylation du Hg. En parallèle des mesures de HgT et MeHg, les sulfures inorganiques volatiles à l'acide (Acidic Volatile Sulphides (AVS) contenant majoritairement des sulfures métalliques principalement de fer amorphe), produits à l'issue de l'activité microbienne, sont aussi dosés en tant qu'indicateur

de la présence des BSR.

L'analyse des prélèvements de surface laisse apparaître des valeurs inférieures à celles de certains sites miniers européens, indiquant une contamination moyenne. L'analyse des carottes⁽⁵⁾ laisse apparaître des profils différents en HgT, MeHg et AVS pour les couches supérieures et inférieures.

Dans la partie supérieure, la concentration en HgT ne varie pas avec la profondeur et MeHg oscille autour d'une valeur moyenne due à une redistribution par mélange (bioturbation⁽⁶⁾, les changements saisonniers et le trafic fluvial).

Dans la partie sédimentaire inférieure, HgT et MeHg présentent des concentrations plus élevées et des profils similaires probablement dus à une ancienne contamination et déposition simultanée qui ont laissé des quantités importantes en HgT et MeHg.

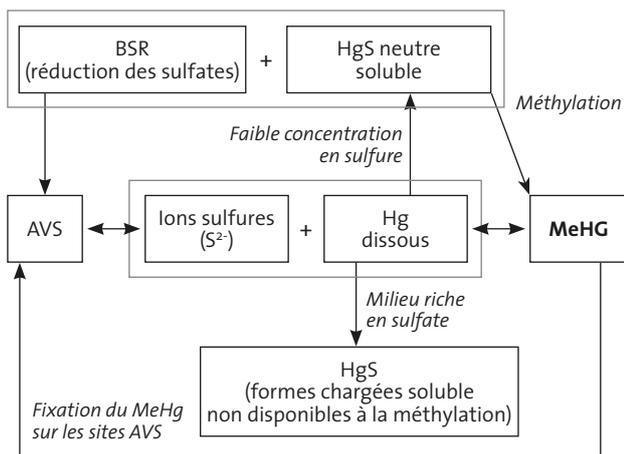
Le rapport MeHg sur HgT dans les carottes se révèle plus faible dans la partie inférieure, indiquant une action limitée des BSR avec la profondeur, réduisant la méthylation. Les concentrations élevées en HgT en profondeur ont de plus un effet nocif sur l'activité des BSR.

Dans la partie supérieure le rapport MeHg sur HgT est plus important car l'activité des BSR est plus élevée.

Les résultats indiquent que la méthylation du Hg par les BSR dépend aussi de la concentration en sulfate dans le milieu.

Commentaire

Cette publication a le mérite d'aborder les phénomènes complexes liés à la spéciation du Hg et la production du MeHg, en avançant des hypothèses reconnues dans une littérature scientifique qui laisse apparaître des contradictions avec des variations spécifiques aux conditions environnementales qui accentuent la difficulté de faire ressortir les mécanismes prépondérants. Dans un objectif de rendre plus accessible l'interprétation des interactions complexes entre le Hg, le MeHg et les AVS ainsi que l'influence de facteurs biogéochimiques sur la formation, la disponibilité et donc la toxicité potentielle du MeHg, le schéma simplifié suivant résume les facteurs influençant la production du MeHg.



Les BSR, génératrices de MeHg captureraient des formes de sulfure mercurique neutres, solubles et disponibles pour la méthylation. Ceci serait favorisé par une concentration limitée en ions sulfure, générés par la réduction des ions sulfates (4). En cas de concentration élevée en sulfates, donc sulfures, les formes de sulfures mercuriques dissous ne seraient majoritairement plus neutres et ainsi moins disponibles pour la méthylation. Les sulfates seraient donc nécessaires mais avec une limite supérieure de concentration. Ainsi, en milieu riche en sulfures, le MeHg peut être absent (5). De plus, une concentration élevée en Hg (cas des sites fortement contaminés) pourrait inhiber le développement des BSR et donc réduire la transformation du Hg en MeHg (6).

Par ailleurs, les AVS sont des sulfures inorganiques instables de certains métaux de transition (Fe, Mn, éléments trace métalliques...). Ils peuvent donc influencer la concentration disponible en ion sulfure pour former des complexes HgS (neutres et soluble) appropriés à la méthylation. La méthylation dépend ainsi des quantités en métal susceptible de former des complexes sulfuriques. De plus, les sites des AVS de la phase sédimentaire

solide peuvent fixer le MeHg en le rendant peu disponible pour les organismes vivants (7). Par ailleurs, la matière organique (MO) forme aussi des complexes stables avec le Hg, le rendant moins disponible pour la méthylation mais, avec un effet inverse car elle fournit aussi de l'énergie aux BSR, favorisant la méthylation (8,9).

Distribution et spéciation du mercure dans les sols de plaines d'inondation et son ingestion par les vers de terre natifs (*Diplocardia spp.*)

Han FX, Su Y, Shi Z, Xia Y, Tian W, Philips V, Monts DL, Gu M, Liang Y. Mercury distribution and speciation in floodplain soils and uptake into native earthworms (*Diplocardia spp.*). *Geoderma* 2012;170:261-268.

Résumé

Pendant les années 1950 et 1960, l'installation de sécurité nationale (Y-12 National Security Facility) du département de l'Énergie près de la ville d'Oak Ridge (Tennessee, États-Unis) a produit des quantités significatives de Hg dans le cadre de son programme de sécurité nationale (construction d'armes nucléaires) conduisant à l'accumulation persistante de Hg dans les sols de plaines d'inondation et les sédiments le long de la crique East Fork Poplar Creek (EFPC) qui traverse la ville d'Oak Ridge.

Dans plusieurs endroits le long de la crique, une série d'essais de remédiation a été réalisée pour enlever les sols fortement contaminés ($Hg \geq 400 \text{ mg/g}$) et les remplacer par des sols non pollués. Les études antérieures sur la spéciation du Hg dans cette zone ont montré que la forme dominante était le sulfure mercurique (HgS). Après plusieurs décennies de tentatives d'assainissement, les auteurs étudient, dans la présente publication, l'état actuel du site en termes de distribution, spéciation et biodisponibilité du Hg. Pour ce faire, ils font appel aux techniques extractives chimiques pour identifier les différentes formes de Hg du sol ainsi qu'à l'étude du lien entre ces formes et la biodisponibilité *in situ*, à savoir les fractions du Hg ingérées par les vers de terres.

Les analyses en Hg total montrent que les essais de remédiation ont atteint l'objectif recherché, par exemple les concentrations en Hg total dans les sols de plaine ont été réduites à une valeur moyenne de 24,3 mg/kg.

Fractionnement du Hg dans les sols de plaines d'inondation

Dans un premier temps, les auteurs divisent le Hg total en deux fractions cinabre (HgS, espèce minérale composée de sulfure de mercure) et non-cinabre par la mise en suspension du sol avec l'acide nitrique. La majorité du Hg se trouve sous forme non-cinabre.

Le Hg non-cinabre fait aussi l'objet d'un fractionnement par extraction séquentielle pour identifier l'ensemble des formes du Hg non-cinabre associées aux différents constituants de sol c'est-à-dire les six fractions échangeables, facilement réductible, matière organique, oxyde de fer amorphe, oxyde de fer cristallin, et résiduelle. Ce fractionnement montre que la majorité du Hg non-cinabre se trouve dans la fraction résiduelle (associée aux groupements silicates de sol) et présente peu de mobilité. Pour

la plupart des échantillons, la concentration de Hg mobilisable est estimée négligeable.

Spéciation du Hg vs la biodisponibilité *in situ*

Le ver de terre a été choisi comme un indicateur de biodisponibilité en raison de son rôle clé dans la chaîne alimentaire. Les auteurs étudient les liens entre la concentration en Hg dans les différentes fractions identifiées et les quantités mesurées dans 22 vers de terre collectés en surface des sols.

Seulement le Hg non-cinabre (majoritairement résiduel) a été significativement corrélé avec les concentrations de Hg mesurées dans les vers de terre (espèces matures et immatures). Selon les auteurs, le ver de terre peut être donc considéré comme un bio-indicateur de l'écotoxicité et de la biodisponibilité du Hg non-cinabre dans cette région. Cette forme de Hg, dominante dans les échantillons étudiés, n'est pas aussi stable que la forme cinabre mais elle est moins biodisponible que les autres fractions non-cinabre.

Le ver de terre, en raison de son mode d'alimentation particulier (ingestion du sol), peut amener à surestimer la biodisponibilité du Hg pour des espèces végétales et les mesures ne sont donc pas adaptées à la caractérisation de la phytodisponibilité.

Commentaire

Le travail de Han *et al.* (2012) présente l'intérêt particulier de montrer la variation de la spéciation du Hg dans le temps et sous l'action des efforts de remédiation. Les résultats montrent une réduction de la quantité totale en Hg et sa migration d'une fraction de sol (forme cinabre) à l'autre (forme non-cinabre) et donc une légère augmentation de sa mobilité.

Ce travail met aussi en évidence encore une fois le lien entre la caractérisation de la mobilité du Hg à l'aide des méthodes de spéciation et la fraction biodisponible mesurée chez le modèle invertébré. On peut noter que les extractions chimiques peuvent fournir des informations utiles et complémentaires sur la mobilité du Hg afin de faire une hypothèse de biodisponibilité. Cependant, la spéciation et la bioaccumulation du MeHg ne sont pas prises en compte dans cette étude.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les publications analysées dans cette note mettent en évidence l'importance de chacune des étapes à considérer dans une démarche d'évaluation de risque, depuis l'étape de caractérisation de la répartition spatiale du Hg dans l'environnement pollué jusqu'à l'estimation des différentes formes de Hg présentes et de leur écotoxicité.

L'analyse de la publication de Kadlecova *et al.* (2012) montre que les résultats analytiques et les hypothèses concernant la spéciation du Hg dans les sédiments peuvent apparaître parfois contradictoires parce qu'ils font appel à des phénomènes complexes, les transformations biogéochimiques du Hg et du soufre

auquel il est associé, sans négliger le rôle de la matière organique. Les espèces à soufre réduit (organique ou inorganique), auxquelles le Hg est lié, jouent un rôle prépondérant dans sa biodisponibilité, soit en le retenant, soit en le libérant, sous forme soluble complexée ou non, pour une éventuelle transformation en MeHg et donc un risque potentiel pour l'environnement et la chaîne alimentaire.

L'analyse de la publication de Han *et al.* (2012) montre que la mobilité du Hg, comme tout autre polluant métallique, dépend principalement de sa spéciation. La désorption de la phase solide peut être considérée comme la première étape d'une démarche d'évaluation du risque, fournissant des informations utiles sur les quantités potentiellement biodisponibles même si le risque dépend aussi de facteurs liés à l'organisme exposé.

L'analyse de ces deux publications montre que, si la spéciation du Hg dans les sols et les sédiments est fréquemment étudiée, les approches analytiques peuvent être différentes en raison de la complexité du milieu de sol, de la chimie du Hg et des objectifs de prédiction de biodisponibilité. L'opérationnalité d'un outil de prédiction de biodisponibilité met en jeu l'interaction d'un ensemble de facteurs y compris les caractéristiques du milieu : les phénomènes d'adsorption et de désorption du système sol-solution du sol, la cinétique des échanges et l'ensemble des facteurs biotiques et abiotiques pouvant modifier la spéciation. Il reste donc à effectuer des démarches pluridisciplinaires rassemblant les connaissances en géochimie, biologie, écotoxicologie et pédologie.

Lexique

- (1) Bioaccumulation : capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme certaines substances chimiques.
- (2) Bioamplification : processus par lequel les taux de certaines substances croissent à chaque stade de la chaîne alimentaire
- (3) Biodisponibilité : capacité d'un xénobiotique à atteindre la circulation générale de l'organisme vivant.
- (4) Spéciation : identification des différentes formes physico-chimiques d'une espèce.
- (5) Carotte : échantillon cylindrique de sédiment tiré par un appareil de forage (carottier).
- (6) Bioturbation : phénomène de mélange actif des couches de sédiments ou d'eau par les espèces vivantes, animales principalement.

Publications de référence

- (1) **Ure AM, Quevauviller Ph, Muntau H, et al.** Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. *Int J Environ Anal Chem*, 1993;51:135-151.
- (2) **Michalke B, Schramel P.** Editorial: 1st International Conference on trace element speciation biomedical, nutritional and environmental sciences. *Fresen J Anal Chem* 1999b;363:429-430.
- (3) **Issaro N, Besançon S, Bermond A.** Thermodynamic and kinetic study of the single extraction of mercury from soil using sodium-thiosulfate. *Talanta* 2010;82(5):1659-1667.
- (4) **Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP.** The Influence of Sulfide on Solid Phase Mercury Bioavailability for Methylation by Pure Cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environ Sci Technol*. 2011;35 :127-132.
- (5) **Martin-Doimeadios RCR, Wassrman JC, Belmeyer LFG, et al.** Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almaden Area, Spain. *J Environ Monit* 2000;2 :360.
- (6) **Nakanishi H, Ukita M, Sekine M, et al.** Mercury pollution in Tokuyama Bay. *Hydrobiologia* 1989;176:197.
- (7) **Ouddane B, Mikac N, Cundy AB, et al.** A comparative study of mercury distribution and methylation in mudflats from two macrotidal estuaries: The Seine (France) and the Medway (United Kingdom). *Appl Geochem*. 2008;23:618-631.
- (8) **Lambertsson L, Nilsson M.** Organic Material: The Primary Control on Mercury Methylation and Ambient Methyl Mercury Concentrations in Estuarine Sediments. *Environ Sci Technol* 2006;40:1822-1829.
- (9) **Hammerschmidt CR, Fitzgerald WF, Balcom PH, et al.** Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. *Mar Chem* 2008;109:165-182.

Revue de la littérature

Issaro N, Abi-Ghanem C, Bermond A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal Chim Acta* 2009;631(1):1-12.

Boszke L, Kowalski A, Glosinska G, et al. Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview. *Pol J Environ Stud* 2003;12 (1): 5-13.

Autres publications identifiées

Peng X, Liu F, Wang WX, et al. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars. *Environ Poll* 2012;162 :202-208.

Cette publication étudie la consommation du riz en tant que voie majeure d'exposition au MeHg. La possibilité de réduction des concentrations du Hg a été étudiée. L'article repose plus particulièrement sur la gestion de l'eau et des variétés cultivées de riz.

Nartey VK, Klake RK, Doamekpor LK, et al. Speciation of mercury in mine waste: case study of abandoned and active gold mine sites at the Bibiani-Anwiaso-Bekwai area of South Western Ghana. *Environ Monit Assess* 2012; DOI: 10.1007/s10661-012-2523-2.

Les auteurs étudient la spéciation du Hg dans les sols de mines en mesurant les formes élémentaire et organique ainsi que le Hg total.

Moore CM, Castro MS. Investigation of factors affecting gaseous mercury concentrations in soils. *Sci Total Environ* 2012;419:136-143.

Les auteurs étudient l'influence de la température, de la matière organique et du potentiel redox du sol sur l'émission totale de Hg gazeux.

Mots clés utilisés pour la recherche bibliographique

Bioavailability, Fractionation, Mercury, Sediment, Sequential extraction, Soil, Speciation, Toxicity.

Conflits d'intérêts

Les auteurs déclarent :

- n'avoir aucun conflit d'intérêt;
- avoir un ou plusieurs conflits d'intérêt.