

Les processus de méthylation du mercure en milieu amazonien

LA MÉTHYLATION DU MERCURE : BREF HISTORIQUE

L'accident de Minamata au Japon, qui s'est déclenché vers 1953 mais a été reconnu seulement en 1968, nous a révélé les effets neurotoxiques du méthylmercure (MeHg) sur des populations humaines exposées par voie alimentaire. Cet accident ainsi que celui de Niigata survenu à la même époque réunissaient des conditions particulières, à savoir une source ponctuelle de Hg très intense située à proximité d'une baie fermée, elle-même peuplée de villageois grands consommateurs de poisson et de fruits de mer, qui ne se sont reproduites nul part ailleurs (TSUBAKI et IRUKAYAMA, 1977). La mort d'un millier de personnes, l'observation de taux très élevés de microcéphalie, retardement mental et autres pathologies graves chez des nouveau-nés issus de mères exposées au mercure pendant la grossesse, mais ne présentant pas de symptômes apparents, ont contribué à intensifier les recherches sur le cycle du mercure dans l'environnement. Les premières explications de ce drame ont été fournies lorsqu'il a été possible de doser le MeHg. Il a pu être vérifié qu'une partie du Hg utilisé dans l'usine de Minamata était rejetée dans les effluents, principalement sous la forme de MeHg. À partir de là, un lien a été établi entre les effets neurotoxiques observés chez les humains et l'ingestion de MeHg *via* la consommation de poissons contaminés.

Les progrès analytiques ont par la suite permis de montrer que le cas de Minamata restait isolé, car on a pu mettre en évidence que la majorité des rejets se présentait sous forme de mercure Hg⁰, tandis que le mercure accumulé dans le poisson se trouvait à près de 100 % sous forme de MeHg (NOREN et WESTOO, 1967). Cette observation a été d'autant plus difficile à interpréter que les études portant sur des lacs suédois et nord-américains ont révélé des taux élevés de MeHg chez les poissons en l'absence de toute source anthropique de MeHg. Cette énigme a été élucidée par les travaux expérimentaux de

JENSEN et JERNELOV (1969), qui ont démontré que certains sédiments lacustres produisaient du MeHg après addition de Hg^{2+} .

Cette découverte a déclenché de nombreuses études visant à connaître la nature des divers processus qui conduisent à la production de MeHg, à déterminer les facteurs environnementaux contrôlant cette production et à identifier les systèmes naturels qui en sont le siège.

De nombreux points restent à élucider bien que le processus de méthylation soit au centre des problèmes que pose cet agent polluant. Toutefois, il est maintenant possible de connaître les principales conditions environnementales que requiert la production de MeHg et les principaux sites qui réunissent ces conditions.

PRODUCTION ET DÉCOMPOSITION DU MeHg DANS L'ENVIRONNEMENT

LA MÉTHYLATION DU Hg

De nombreuses bactéries aérobies et anaérobies sont capables de méthyler le Hg, telles que des streptocoques, des staphylocoques, des lactobacilles, des levures et des champignons. Peu de bactéries strictement anaérobies possèdent cette capacité (BEIJER et JERNELOV, 1979). Toutefois, lorsque les techniques de culture des souches strictement anaérobies ont été mises au point, il a été possible de démontrer l'importance des bactéries sulfatoréductrices et méthanogènes dans le processus de méthylation du Hg en milieux lacustres et estuariens (COMPEAU et BARTHA, 1985). Selon PAK et BARTHA (1998), il pourrait exister une relation synergique entre les métabolismes des bactéries sulfatoréductrices et méthanogènes car, lorsque ces deux souches sont placées dans un même milieu de culture, elles se développent mieux, et leur capacité de méthylation du Hg devient plus élevée que lorsqu'elles sont cultivées isolément.

La grande diversité des micro-organismes dotés de cette propriété permet de penser que de nombreux sites naturels sont susceptibles de produire du MeHg. La méthylation du Hg peut également se dérouler en conditions *in vivo* dans le contenu intestinal des poissons et de l'homme mais, dans ce cas, il semble qu'elle soit d'importance très secondaire (FURUTANI *et al.*, 1980).

Quoique le MeHg soit plus toxique que le Hg inorganique, il est plus volatil, de sorte que la méthylation bactérienne peut être considérée, pour les bactéries responsables de cette réaction chimique, comme un mécanisme de détoxification (ROBINSON et TUOVINEN, 1984).

Les mécanismes de la méthylation bactérienne du Hg sont encore mal compris. Cela peut surprendre au regard de l'importance que revêtent les effets toxicologiques qui en découlent. Le MeHg pourrait être formé selon un processus semblable à celui qui conduit à la synthèse de la méthionine à partir d'un transfert non enzymatique de radicaux méthyle de la méthylcobalamine (vitamine B12) à l'homocystéine. Dans ce cas, le transfert s'effectuerait de la vitamine B12 au Hg. La production de MeHg représenterait une variante « incorrecte » de la synthèse de la méthionine (LANDNER, 1971 ; ROBINSON et TUOVINEN, 1984).

D'autres auteurs soutiennent que la formation de MeHg serait le résultat de réactions non spécifiques de transalkylation avec des composants formés par activité biologique et contenant des radicaux méthyle (BEIJER et JERNELOV, 1979 ; MATILAINEN et VERTA, 1995). Le mercure Hg^{2+} peut également réagir directement avec des formes méthylées du plomb pour produire du MeHg (JERNELOV *et al.*, 1972). Le MeHg peut encore être formé par processus photochimiques mais le rendement de ces derniers est très bas en conditions de laboratoire (AKAGI *et al.*, 1977). Il est difficile de préciser leur importance *in situ* étant donné que les conditions naturelles (lumière, forme physico-chimique et concentration du Hg, richesse en composants méthylés, etc.) sont éloignées des conditions expérimentales. Les acides humiques et fulviques présents dans les eaux exercent une influence variable sur la méthylation. Dans certains cas, ils la stimulent, dans d'autres ils favorisent la volatilisation du Hg (ALBERTS *et al.*, 1974 ; WEBER *et al.*, 1985). En somme, divers types de réaction de méthylation sont possibles, avec ou sans intervention de micro-organismes. BERMAN et BARTHA (1986), à partir de leurs propres résultats expérimentaux et de ceux de la littérature, estiment que la production de MeHg par voie bactérienne dans les sédiments serait supérieure d'un ordre de grandeur à celle issue de processus abiotiques.

Les réactions de méthylation produisent normalement du mono-méthylmercure. En $pH > 8$, la méthylation forme du di-méthylmercure mais celui-ci est extrêmement volatil et quitte donc la colonne d'eau aussitôt formé, sans s'accumuler dans les organismes aquatiques (HUCKABEE *et al.*, 1979).

LA DÉMÉTHYLATION DU Hg

Une fois formé, le MeHg peut être décomposé par des processus photochimiques ainsi que bactériens. Ces derniers sont stimulés par l'augmentation de la concentration de MeHg, de la même façon que la méthylation est stimulée par la présence de Hg^{2+} (BEIJER et JERNELOV, 1979).

Les mécanismes de la déméthylation du MeHg sont mieux compris que ceux de la méthylation du Hg. La résistance des bactéries au Hg inorganique et au MeHg est déterminée par des plasmides qui sont souvent les mêmes qui codifient la résistance aux métaux lourds et aux antibiotiques. La résistance au MeHg implique sa décomposition par une enzyme organomercure-lyase, qui brise le lien C-Hg. Le Hg inorganique libéré est converti par l'enzyme mercure-réductase en Hg^0 , volatil. Ainsi, la résistance d'un organisme au Hg se mesure par sa capacité à produire du Hg^0 . La formation de ces enzymes est stimulée par l'exposition au Hg. La résistance au Hg est contrôlée par au moins quatre gènes dont la structure a déjà été identifiée (ROBINSON et TUOVINEN, 1984).

La dégradation bactérienne du MeHg est réalisée par des bactéries aérobies et anaérobies. Les déméthylations aérobie et anaérobie prédominent respectivement dans les sédiments d'estuaires et de milieux lacustres (OREMLAND *et al.*, 1991). Dans les Everglades, MARVIN-DIPASQUALE et OREMLAND (1998) ont observé que la déméthylation oxydative est plus intense en milieu eutrophisé qu'en milieu oligotrophe. SELLERS *et al.* (1996) ont démontré que la déméthylation est généralement de nature photochimique dans les eaux lacustres. Elle peut devenir de nature bactérienne dans les eaux riches en substances humiques et oxygénées (MATILAINEN et VERTA, 1995).

LA PRODUCTION NETTE DE MEHG

La présence de MeHg dans l'environnement est donc la résultante des processus simultanés de méthylation et déméthylation qui réagissent de façon complexe à de multiples facteurs tels que concentrations de Hg^{2+} , MeHg, C et N, S^{2-} , pH, potentiel redox, composition et activité des populations microbiennes.

D'une façon générale, la méthylation est stimulée par la présence de Hg^{2+} , mais il faut décupler la concentration de Hg^{2+} pour doubler celle de MeHg

(JENSEN et JERNELOV, 1969 ; GUIMARÃES *et al.*, 1994). Une forte augmentation de la concentration de Hg peut en revanche annuler la méthylation, par empoisonnement des communautés bactériennes responsables de la synthèse du MeHg (JENSEN et JERNELOV, 1969). Les facteurs qui stimulent l'activité bactérienne – tels qu'une température élevée, la présence de matière organique labile, la faible présence d'argiles – sont favorables à la méthylation (MATILAINEN *et al.*, 1991 ; REGNELL, 1994). Les effets du pH sur la production nette et la bioaccumulation du MeHg restent encore un sujet de controverse. On observe fréquemment des teneurs élevées en Hg dans les poissons de lacs acidifiés. Les causes en sont encore mal comprises. Les effets de l'acidification sur la méthylation et la déméthylation du Hg dans les sédiments et la colonne d'eau sont mal établis (RAMLAL *et al.*, 1987 ; XUN *et al.*, 1987). Certains auteurs soutiennent que les effets de l'acidification se manifestent dans la distribution des diverses formes de Hg dans la colonne d'eau et les sédiments, distribution qui conditionne le déroulement des réactions de méthylation et déméthylation (MILLER et AKAGI, 1979). D'autres pensent que l'augmentation des taux de méthylation de même que l'acidité seraient des conséquences de dépôts atmosphériques de sulfates. Ces derniers jouent le rôle d'oxydant de la matière organique chez les bactéries sulfatoréductrices (GILMOUR et HENRY, 1991 ; GILMOUR *et al.*, 1992 ; BRANFIREUN *et al.*, 1999).

LES SITES DE MÉTHYLATION DANS L'ENVIRONNEMENT

Les premières recherches sur la méthylation ont porté sur les sédiments lacustres, en raison du fait que ces derniers ont été les premiers sites de méthylation identifiés et que les mesures étaient facilitées par les taux de méthylation élevés rencontrés dans ces milieux.

La mise en évidence de la méthylation dans les eaux naturelles a été rendue difficile par la présence de très faibles concentrations de Hg total. Les techniques disponibles pour étudier la méthylation impliquaient l'addition de quantités de Hg inorganique bien supérieures aux teneurs rencontrées dans le milieu. Le développement récent de techniques comme la fluorescence atomique permet aujourd'hui de déterminer les teneurs en Hg et en MeHg dans tous les types de substrat, ce qui a beaucoup contribué à améliorer notre connaissance du cycle du Hg (BLOOM et FITZGERALD, 1988). Ainsi, on sait main-

tenant que dans des lacs stratifiés il y a une forte production de MeHg dans la colonne d'eau grâce à d'importantes populations bactériennes qui s'accumulent au niveau de l'oxycline (WATRAS *et al.*, 1995). Le MeHg peut ainsi représenter plus de 60 % du Hg total dans les eaux naturelles (RASK et VERTA, 1995).

La méthylation du Hg dans les sols forestiers et agricoles est connue depuis les années 1970 (ROGERS, 1976, 1977) mais ses mécanismes sont mal étudiés et on ignore l'importance relative des processus abiotiques et biotiques de méthylation dans ces environnements. Néanmoins, les sols représentent une source de MeHg pour les systèmes aquatiques adjacents, et d'importants flux de MeHg ont été mesurés dans les eaux de drainage de sols forestiers (LEE et HULTBERG, 1990). L'eau de pluie elle-même contient de petites quantités de MeHg, dont on ignore si elles sont formées dans l'atmosphère ou émises par la surface terrestre. La dernière hypothèse serait la plus probable. En effet, la déposition de MeHg est plus intense à proximité des zones industrialisées (RUDD, 1995).

Parmi les différents types de sols étudiés, c'est dans les sols inondés et les tourbières que les plus fortes productions de MeHg ont été observées. Ces sols peuvent représenter une source plus ou moins importante de MeHg pour les systèmes aquatiques adjacents auxquels ils sont connectés. L'observation de taux élevés de MeHg dans les poissons d'eaux riches en matière humique (de fortes corrélations entre la concentration de MeHg dans l'eau et celle de carbone organique dissous ont été mises en évidence) laisse penser que les productions bactérienne et abiotique de MeHg dans les sols inondés contribuent fortement à la présence de ce composé dans les poissons de lacs et rivières adjacents.

Ainsi, l'importance relative de la production de MeHg dans les sols du bassin de drainage ou dans les lacs et rivières est fonction, bien sûr, de l'intensité de la méthylation dans chacun de ces systèmes, mais aussi de caractéristiques physiques comme la surface et la déclivité du bassin de drainage, la surface et la profondeur de la colonne d'eau, le temps de séjour des eaux dans chaque système. Les poissons ont tendance à être plus contaminés dans les systèmes à court temps de séjour, riches en carbone organique dissous (COD), que dans les systèmes à long temps de séjour, pauvres en COD. Cela s'explique par la plus importante sédimentation du COD dans les milieux de plus faible dynamique et aussi par les transports plus importants dans les systèmes bien drainés du MeHg produit dans les parties amont, tout particulièrement lorsque celles-ci présentent une forte proportion de régions inondables (LEE et HULTBERG, 1990 ; WINFREY et RUDD, 1990).

Il est facilement concevable que la production de MeHg au sein de la colonne d'eau dépende de la présence ou de l'absence d'oxycline puisque les bactéries responsables de la méthylation se concentrent sur la couche mince située au niveau de cette oxycline (WATRAS *et al.*, 1995 ; REGNELL *et al.*, 1997).

L'activité des bactéries sulfatoréductrices, qui tirent leur énergie de la réduction des sulfates en sulfure, est stimulée par les retombées de pluies acides enrichies en sulfates. Il s'ensuit une augmentation de la production de MeHg et, par voie de conséquence, une augmentation des taux de Hg dans les poissons.

La plupart de nos connaissances sur le cycle du Hg en général et sur la méthylation en particulier ont été obtenues grâce à des études réalisées en milieu tempéré ou boréal. Les études sur le Hg dans la région amazonienne ont débuté peu après le début de la ruée vers l'or, à la fin des années 1970, et les premières données sur le MeHg datent à peine de 1994. Les spécificités de ce cycle en milieu tropical, et dans le cas particulier de l'Amazonie, sont encore mal connues. La diversité et la complexité des systèmes aquatiques amazoniens ne facilitent pas la tâche. Toutefois, les données disponibles, bien que peu abondantes, permettent de localiser les sites à méthylation effectifs et potentiels en Amazonie.

LA MÉTHYLATION DU Hg DANS LES PLAINES D'INONDATION

Les plaines d'inondation le long des grands fleuves constituent des environnements aquatiques bien caractéristiques des régions tropicales. Elles forment une mosaïque de lacs, de bras de rivière, de forêts inondées (*igapó* ou *varzea*) et de prairies flottantes de macrophytes aquatiques. Elles s'étendent sur des surfaces très variables en fonction des variations du niveau d'eau tout au long de l'année, atteignant près de 15 000 km² (MELACK et FISHER, 1990). Les inondations saisonnières, ou « *flood-pulse* », jouent un grand rôle dans la productivité des rivières. Les zones inondées sont le siège de dépôts de mercure, d'une minéralisation très intense en partie anaérobie de la matière organique du sol (JUNK, 1997) et, par voie de conséquence, d'une forte libération des produits de décomposition tels que CO₂, CH₄ et H₂S (RICHEY *et al.*, 1988). Ces zones présentent des conditions favorables à la méthylation. La décomposition de l'abondante matière organique issue des forêts inondées et des bancs de macrophytes aquatiques produit des composants organiques et des nutriments nécessaires aux bactéries responsables de la méthylation ainsi qu'aux autres

groupes d'organismes constituant les premiers maillons de la chaîne alimentaire. Les nombreuses études réalisées en milieu nordique confirment clairement que l'inondation de sols forestiers stimule la production et l'accumulation du MeHg (PORVARI et VERTA, 1995 ; BÉGIN, 1998 ; HEYES *et al.*, 1998).

C'est peut-être avec les sites de méthylation que l'Amazonie présente les particularités les plus intéressantes. Les forêts saisonnièrement inondées occupent de vastes surfaces de l'Amazonie centrale et les lacs des plaines d'inondation y sont couverts de bancs de plantes aquatiques flottantes.

Les premières recherches sur la méthylation du Hg en Amazonie ont porté sur les sédiments du Rio Madeira, sur ceux de ses affluents ainsi que sur ceux du réservoir de Samuel situé dans la même région (tabl. I). Elles ont mis en évidence des taux nets de méthylation en moyenne plus élevés que ceux mesurés dans l'hémisphère Nord (GUIMARÃES *et al.*, 1995). Les auteurs ont démontré la nature bactérienne du processus en comparant des mesures de taux de méthylation dans des sédiments intacts et stérilisés. Ils ont également vérifié l'importance des bactéries sulfatoréductrices en utilisant des agents inhibiteurs de la sulfatoréduction (GUIMARÃES *et al.*, 1998 ; MAURO *et al.*, 1999). Les températures élevées, les basses conductivités, les potentiels redox négatifs et le pH proche de la neutralité sont des facteurs favorables à la méthylation du mercure (MAURO, 1997 ; MAURO *et al.*, 1997, 1999).

Tableau I. Méthylation nette de ^{203}Hg dans des sédiments de surface du Rio Madeira et de quelques affluents, ainsi que du réservoir de Samuel. Moyenne et écart ($n = 2$) du Me^{203}Hg (exprimé en pourcentage du ^{203}Hg total ajouté). Adapté de GUIMARÃES *et al.*, 1995. Incubation *in situ* de suspensions de Hg total pendant 15-24 heures dans l'obscurité.

Echantillon et site	% de méthylation
Sédiment littoral, Rio Madeira, en amont du Rio Mutum-Paraná	0,0015 (0,0012-0,0018)
Sédiment littoral, Rio Madeira, en amont de la chute Teotonio*	0,036 (0,034-0,038)
Sédiment littoral, Rio Mutum-Paraná	0,24 (0,20-0,29)
Sédiment au centre du Rio Novo (affluent du Rio Jamari)	0,72 (0,67-0,77)
Sédiment littoral, Rio Jamari, 500 m en aval du barrage de Samuel	15,8 (7,7-24)
Sol de forêt inondée, réservoir de Samuel	16,5 (15,3-17,7)
Sédiment profond (20 m) à 100 m en amont du barrage de Samuel	0,07 (0,05-0,09)

* Echantillons incubés en laboratoire après 69 jours de stockage à 4 °C.

C'est dans les racines adventives des plantes aquatiques qu'ont été mesurés les plus forts taux de production de MeHg (GUIMARÃES *et al.*, 1994, 1998 ; MAURO *et al.*, 1999 ; tabl. II). Une étude réalisée par GUIMARÃES *et al.* (2000), sur seize lacs de cinq régions différentes du Brésil, dont deux en Amazonie, indique que les taux de méthylation dans les racines adventives de différentes espèces de macrophytes sont en moyenne trente fois supérieurs à ceux observés à la surface des sédiments sous-jacents. Le périphyton et son support racinaire représentent donc un milieu très favorable à la méthylation (GUIMARÃES *et al.*, 1999 b). La même constatation a été faite dans une autre région tropicale, les Everglades de Floride (CLECKNER *et al.*, 1999).

Tableau II. Méthylation nette (Me^{203}Hg exprimé en pourcentage du ^{203}Hg ajouté) dans des sédiments de surface (0-1 cm) et les racines ou autres parties submergées de macrophytes flottantes en différentes régions du Brésil. Pour chaque étude, la masse des échantillons, le Hg ajouté, le temps d'incubation et les autres paramètres sont les mêmes pour les deux types d'échantillons. A la fin de la période d'incubation (2-4 jours), le pourcentage de Me^{203}Hg dans les sédiments et les macrophytes est à (ou proche de) la concentration d'équilibre.

Région	Lac (rivière)	% de méthylation		n	M/S	Références
		Sédiments (S)	Macrophytes (M)			
Amazonie	Catalão (Solimões)	0,33	0,28 <i>Paspalum</i> sp.	3	0,85	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1994
	Tupê (Negro)	0,022	0,047 Algues vertes	3	2,1	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1994
	Non identifié (Tapajós)	0,25	9,9 <i>Paspalum</i> sp.	3	40	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1994
	E. Grande (Tapajós)	0,41	3,4 <i>Paspalum</i> sp.	6	8,2	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
Pantanal	B. Paraiso (Paraguay)	0,30	18 <i>E. azurea</i>	2	58	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
	B. Amolar (Paraguay/Cuiabá)	0,30	5,9 <i>E. azurea</i>	4	20	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
	B. Burro (Cuiabá)	0,30	9,0 <i>E. azurea</i>	6	30	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
	B. Cachorrada (Paraguay)	0,30	19 <i>E. azurea</i>	2	64	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
	B. Chacorore (Cuiabá)	0,30	20 <i>E. azurea</i>	11	68	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999
	B. Siá Mariana (Cuiabá)	0,30	34 <i>E. azurea</i>	3	113	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1999

Tableau II (suite).

Région	Lac (rivière)	% de méthylation		n	M/S	Références
		Sédiments (S)	Macrophytes (M)			
Pantanal	Fazenda Ipiranga (B. Gomes)	1,16	10	3	9	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1998
	Fazenda Ipiranga (B. Gomes)	1,16	6,5	3	5,6	GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1998
			<i>S. rotundifolia</i> *			
			<i>E. azurea</i>			
Rio de Janeiro	Lagoinha	1	24	6	24	MAURO <i>et al.</i> , 1999
			<i>E. crassipes</i>			
	Lagoinha		27	10		BRITO et GUIMARÃES, 1999
			<i>E. crassipes</i>			
	Canal do Cortado		23	8		GUIMARÃES <i>et al.</i> , 1998
			<i>E. crassipes</i>			
	Brejo do Canal de Itaipuaçú	1,4	14	6	10	LEMOS <i>et al.</i> , 1997
			<i>E. sellowiana</i> **			
São Paulo	L. do Diogo (Mogi-Guaçú)	2,5	25	3	10	LEMOS <i>et al.</i> , 1999
			<i>Salvinia</i> sp.			
	L. do Diogo (Mogi-Guaçú)	2,5	7	12	2,8	LEMOS <i>et al.</i> , 1999
			<i>E. azurea</i>			
	L. do Diogo (Mogi-Guaçú)	2,5	6	3	2,4	LEMOS <i>et al.</i> , 1999
			<i>Scirpus cubensis</i>			
Moyenne		0,6	13,8		27,5	

* Les « racines » de *Salvinia rotundifolia* sont des tissus foliaires modifiés, submergés.

** Plantes submergées en décomposition.

La forte méthylation nette dans la zone racinaire des bancs de macrophytes flottantes favorise l'accumulation de MeHg dans les organismes hôtes de ces lieux. Les macrophytes herbacées assurent près de 50 % de la production primaire totale dans les zones inondées, contre 32 % pour la forêt (FORSBERG *et al.*, 1993). Les macrophytes représentent donc une source importante de carbone organique pour la chaîne trophique, de sorte que ces habitats se caractérisent par une flore et une faune très abondantes et très diversifiées qui se trouvent exposées à d'importantes concentrations de MeHg.

Les bactéries anaérobies qui produisent du MeHg dans les milieux racinaires agissent dans des conditions de température, de pH et de conductivité (fig. 1, 2, 3) semblables à celles qui règnent dans les sédiments de surface, mais leur activité maximale est observée à des potentiels redox plus élevés que dans les sédiments (MAURO *et al.*, 1999).

Les valeurs de concentration de MeHg disponibles dans l'environnement, hormis celles portant sur les poissons et des cheveux humains, se limitent à celles fournies par ROULET *et al.* (2000 a). Elles ont été obtenues dans l'eau, les sols et les sédiments de la plaine d'inondation du Tapajós. Dans cette étude, le MeHg atteint 5 % du Hg total dans les sédiments superficiels du centre d'un lac d'inondation, 7,5 % à la surface des sols de forêt inondée et 22 % dans les bancs de macrophytes. Ces résultats sont corroborés par des mesures de taux de méthylation de ^{203}Hg obtenues à la même époque et dans les mêmes sites. Cette dernière étude montre clairement que la méthylation est plus intense dans les sols de forêt inondée, les macrophytes et leurs sols sous-jacents que dans les sédiments (GUIMARÃES *et al.*, 1996). Les concentrations de MeHg et les taux de méthylation, respectivement fournis par les études de ROULET *et al.* (2000 a) et GUIMARÃES *et al.* (1996), décroissent en fonction de la profondeur des sols et des sédiments étudiés. ROULET *et al.*

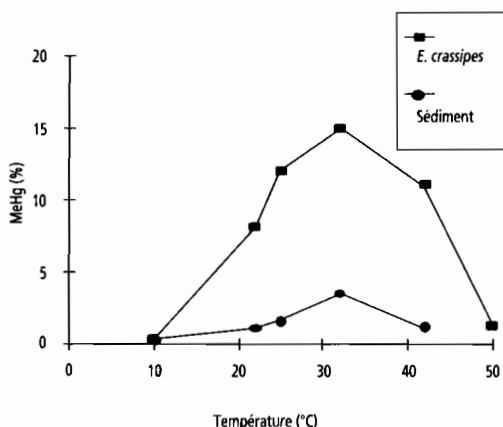


Figure 1

Influence de la température sur la méthylation nette de $^{203}\text{Hg}^{2+}$ ajouté à des échantillons de sédiment ou de racines de la macrophyte aquatique *Eichhornia crassipes*, Lagoinha, Rio de Janeiro. Adapté de MAURO *et al.*, 1999. Les écarts-types relatifs sont plus petits que les symboles ou inférieurs à 20 %. Incubation durant 72 heures d'échantillons d'environ 7 g de poids frais avec environ 400 ng de Hg total, dans l'obscurité.

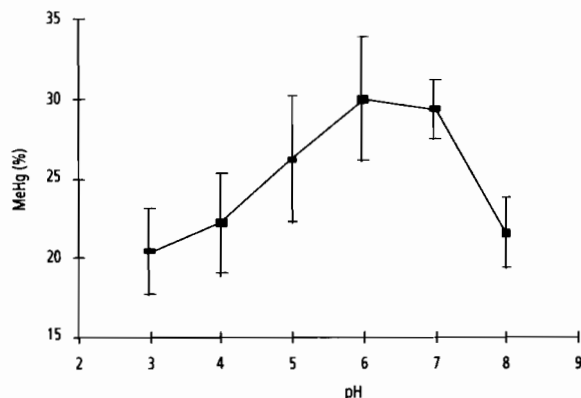
(2000 a) observent en outre des concentrations plus élevées de MeHg dans les sols et les sédiments aux hautes eaux qu'aux basses eaux et une augmentation des teneurs de MeHg dans le zooplancton au cours de la saison des pluies, ce qui souligne l'importance de l'inondation dans la production et la bioaccumulation du MeHg.

GILMOUR *et al.* (1998) observent dans les sédiments des Everglades, en Floride, que l'évolution spatiale des taux de méthylation est semblable à celle des concentrations de MeHg et ils en concluent que, dans leur système d'étude, la production *in situ* de MeHg dans les sédiments régule la propre concentration de MeHg. Le regroupement des données de ROULET *et al.* (2000 a) et de GUIMARÃES *et al.* (1996), sur les variations des taux de méthylation du Hg et celles de la concentration de MeHg dans certains sites de la rivière Tapajós, montre que dans cette région la production *in situ* de MeHg serait plus importante que les apports de MeHg par dépôts atmosphériques ou par drainage du bassin versant.

Aux basses eaux, des mesures de taux de méthylation effectuées sur des échantillons de sols ennoyés fournissent des valeurs semblables à celles obtenues sur ces mêmes sols en période d'inondation (GUIMARÃES *et al.*, 1996), tandis que la méthylation n'est pas mesurable sur des sols forestiers exondés (GUIMARÃES *et al.*, 1994). La capacité de méthylation des sols inon-

Figure 2

Influence du pH, modifié par addition de HNO_3 (la même tendance est observée avec HCl), sur la méthylation nette de $^{203}\text{Hg}^{2+}$ ajouté à des échantillons de racines de la macrophyte aquatique *Eichhornia crassipes*. Adapté de MAURO *et al.*, 1999. Pour les détails de l'expérience, voir la figure 1.



dables semble donc s'exprimer dès que les sols sont en contact avec l'eau. D'après les résultats de GUIMARÃES *et al.* (1996, 1999 b), dans les sols et dans les sédiments du lac Enseada Grande, pH, Eh et teneurs en C, N et Fe ne semblent pas significativement corrélés aux taux de méthylation. Les mêmes tentatives de corrélation ont été faites sur des milieux racinaires de *Eichhornia azurea* de divers lacs du Pantanal (bassin du Rio Paraguay et du Rio Cuiabá). Les résultats ont montré une nouvelle fois l'absence de corrélation. Celle-ci peut être le fait d'un échantillonnage insuffisant et/ou des faibles écarts observés pour certaines variables biogéochimiques en passant d'un site ou d'un échantillon à un autre.

ROULET *et al.* (2000 a), sur un nombre plus important d'échantillons, observent que, dans le périphyton colonisant les racines de *Paspalum sp.*, les concentrations de MeHg sont corrélées aux concentrations d'azote et de carbone organique (N et C), tandis que dans les particules en suspension du même site les concentrations de MeHg ne sont corrélées qu'à l'azote organique N. JACKSON (1998), étudiant la méthylation dans les sédiments de réservoirs canadiens, observe au contraire que le taux de méthylation est fortement corrélé à la production de CO_2 et aussi à la concentration de carbone organique, plus faiblement corrélé à la concentration de N, non corrélé à la chlorophylle et enfin fortement corrélé au rapport N/C, mais dans

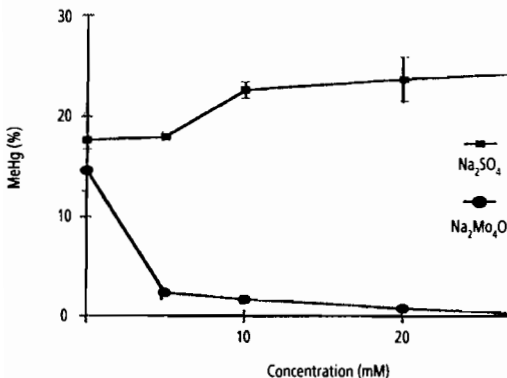


Figure 3

Influence de l'activité des bactéries sulfatoréductrices (BSR) sur la méthylation nette de $^{203}\text{Hg}^{2+}$ ajouté à des échantillons de racines de la macrophyte aquatique *Eichhornia crassipes*. Le sulfate de sodium stimule l'activité des BSR et le molybdate de sodium la bloque. Adapté de MAURO *et al.*, 1999. Pour les détails de l'expérience, voir la figure 1.

ce dernier cas de façon négative. Il en conclut que la matière organique d'origine terrestre, comparativement plus riche en C, favoriserait la méthylation par rapport à la matière organique d'origine aquatique, plus riche en N. Les deux dernières études citées démontrent que la production et l'accumulation du MeHg sont étroitement liées à la biogéochimie de la matière organique mais que, comme il s'agit de systèmes distincts, il serait hasardeux de dégager de cette comparaison les variables qui agissent le plus sur le processus de méthylation.

S'il est vrai que la méthylation dans les sédiments et sols inondés est stimulée par la présence de C et de N, la relation entre la méthylation dans la colonne d'eau et le COD semble plus complexe. MISKIMMIN *et al.* (1992) ont démontré que la présence de concentrations élevées inhiberait la méthylation en complexant du Hg inorganique, mais MEECH *et al.* (1998) rappellent que le COD augmente la solubilité du Hg métallique.

La méthylation n'a pas encore été détectée dans les eaux de surface des lacs étudiés en Amazonie et cela est probablement dû à l'échantillonnage limité plutôt qu'aux limitations de la technique utilisée. La technique radiochimique, qui implique l'addition de Hg inorganique aux échantillons, a permis de mettre en évidence les variations verticales des taux de méthylation sur toute la colonne d'eau d'un lac stratifié du Wisconsin, et les profils obtenus étaient semblables à ceux d'essais parallèles réalisés avec des isotopes naturels de Hg, ajoutés en concentrations proches des naturelles (MAURO, *comm. pers.*). En revanche, malgré l'utilisation d'une technique radiochimique sophistiquée qui ne modifiait pratiquement pas les niveaux de Hg des échantillons, GILMOUR *et al.* (1998) n'ont pu observer de méthylation détectable dans la colonne d'eau dans aucun des sites des Everglades.

Les quelques données disponibles sur la méthylation dans les eaux d'Amazonie ne permettent pas de tirer des conclusions, et notamment de la considérer comme secondaire. Il faudrait pour cela étudier plus de sites et vérifier les variations verticales, journalières et saisonnières de la méthylation dans la colonne d'eau. D'autre part, aucune étude n'a encore abordé la méthylation dans la colonne d'eau des réservoirs d'Amazonie. ROULET *et al.* (2000 a) ont montré que le MeHg représente moins de 5 % du Hg total dans l'eau filtrée d'un lac d'inondation du Tapajós, alors que ce taux est de 3 à 22 % à la surface des sols de forêts inondées et des bancs de macrophytes.

LES LACS DE BARRAGE

Les poissons des retenues d'eau présentent en général de fortes concentrations de mercure, du moins pendant les premières années après le remplissage. Ces concentrations tendent ensuite à diminuer à mesure que le lac de barrage vieillit et à se rapprocher des caractéristiques d'un lac naturel. JACKSON (1988) et KELLY *et al.* (1997) expliquent cela en évoquant un largage accru du mercure des sols inondés, une plus forte resuspension des sédiments et enfin une augmentation de la méthylation, stimulée par la décomposition de la végétation inondée ou des sols inondés.

Le largage du Hg est favorisé par les amples et plus brusques variations du plan d'eau des réservoirs, en réponse à des besoins énergétiques très variables dans le temps. L'érosion des berges s'en trouve accélérée. Il faut rappeler que dans les sols le Hg est associé principalement aux horizons minéraux riches en oxyhydroxydes de Fe et Al (ROULET *et al.*, 1998). Les fortes conditions réductrices qui se développent dans les sols inondés, notamment au cours des premières années qui suivent la mise en eau, contribuent à réduire les oxydes et donc à libérer le Hg (ROULET et LUCOTTE, 1995).

En Amazonie, l'ensemble des processus qui conduisent à la méthylation du Hg ont été très peu étudiés dans les principaux réservoirs hydroélectriques construits à partir des années 1970, à savoir Samuel (Rondônia), Balbina (Amazonas), Curuá-Una et, le plus important, Tucuruí (Pará).

Seul le réservoir de Samuel a fait l'objet de mesures de taux potentiels de méthylation du Hg. Les valeurs sont bien plus élevées à la surface des sols inondés du réservoir et des sédiments en aval que dans les sédiments du Rio Madeira et de ses affluents d'eaux noires (tabl. I ; GUIMARÃES *et al.*, 1994).

Si on se réfère aux concentrations de Hg dans les poissons, en tant qu'indicateur de l'importance du processus de méthylation, les quelques données disponibles, qui ne couvrent que les réservoirs eux-mêmes et la période postérieure au remplissage, ne permettent pas de dire si la contamination des poissons a augmenté avec le temps. D'une façon générale, ces concentrations sont modérées dans tous les réservoirs cités, à l'exception de Tucuruí (PORVARI, 1995) dont le bassin a été perturbé par des activités minières (Serra Pelada, par exemple) et agricoles. Ce résultat est relativement surprenant car ces

réservoirs présentent des caractéristiques physiques très favorables au largage du Hg des sols : rapport surfaces inondées/volume du lac élevé, et surfaces inondées/surface du bassin versant très faible, comme cela a été montré par FRENCH *et al.* (1999).

Enfin, il faut ajouter que la création de réservoirs favorise le développement de macrophytes aquatiques qui constituent des environnements favorables à la méthylation du Hg.

AUTRES SITES POTENTIELS

La méthylation du Hg a déjà été démontrée dans le contenu gastro-intestinal des poissons et des humains, et dans la couche de mucus qui recouvre la peau des poissons, mais l'importance du MeHg ainsi produit *in vivo* est considérée comme secondaire face aux apports de MeHg ingérés à travers l'alimentation (FURUTANI *et al.*, 1980). Des études sur des ouvriers exposés aux vapeurs de Hg inorganique indiquent qu'ils ont des niveaux de MeHg dans le sang comparables à ceux des populations-contrôle, suggérant l'absence de mécanismes significatifs de méthylation *in vivo* du Hg inhalé (BARREGARD *et al.*, 1994).

En revanche, aucune étude n'a été réalisée sur la méthylation *in vivo* chez les poissons tropicaux. En fonction des hautes températures de l'eau en milieu tropical, les concentrations d'oxygène y sont souvent très basses. Plusieurs poissons tropicaux possèdent des adaptations physiologiques telles que la capacité de respirer l'air atmosphérique (VAL et ALMEIDA-VAL, 1999), et ces particularités justifient de vérifier l'importance de la méthylation *in vivo* chez ces poissons.

INFLUENCE DES ACTIVITÉS ANTHROPIQUES SUR LA PRODUCTION NETTE ET L'ACCUMULATION DE MÉTHYLMERCURE

Nous avons vu que plusieurs paramètres biogéochimiques peuvent influencer la production de MeHg. Il est cependant douteux que les activités anthropiques dans la région amazonienne soient suffisamment intenses aujourd'hui pour modifier la plupart de ces paramètres de façon appréciable, vu l'extension du bassin amazonien et la faible – quoique croissante – occupation qu'il

subit. On ne peut être aussi affirmatif pour la région du plateau des Guyanes, qui se caractérise par des bassins versants de beaucoup plus faible étendue et relativement indépendants les uns des autres.

En revanche, c'est sur le plan des sources et du transport du Hg que l'influence des activités anthropiques se fait sentir le plus clairement. En Amazonie, les activités d'orpaillage peuvent créer des zones contaminées dans leur voisinage immédiat, mais la remobilisation du Hg naturel (abondant dans les sols de toute la région), accélérée par une pléiade d'activités humaines, a conduit à un enrichissement significatif en Hg des sédiments récents dans pratiquement tout le bassin (ROULET *et al.*, 2000 b). Le brûlage de la forêt pour faire place à des activités agricoles représente une source supplémentaire de Hg pour l'environnement, autant par la volatilisation du Hg présent dans la biomasse brûlée que par l'érosion accrue des sols ainsi exposés. GARCIA et CARRIGNAN (1999) ont démontré qu'en milieu boréal le déboisement du bassin versant de plusieurs lacs augmentait la concentration de MeHg dans le zooplancton de ces derniers, alors que, dans les lacs dont le bassin avait été atteint par le feu, cette concentration restait inchangée par rapport aux lacs intacts. On ne dispose d'aucune étude semblable pour l'Amazonie.

Malgré l'existence de milliers de données sur le Hg dans les poissons des principaux sous-bassins d'Amazonie, il n'est pas possible d'y identifier la signature des émissions de Hg de l'orpaillage, ni d'affirmer si l'enrichissement en Hg des sédiments a effectivement mené à une augmentation du Hg dans les poissons.

Dans la plaine littorale de l'Amapá, État brésilien à la frontière de la Guyane française, une étude a permis de comparer les teneurs en Hg dans les sédiments, les poissons et les populations humaines de deux lacs non communicants, présentant des caractéristiques physiographiques et géochimiques semblables, uniquement différenciés par la présence d'une intense activité d'orpaillage d'or primaire en amont de l'un deux depuis 1984 (GUIMARÃES *et al.*, 1999 a). Les concentrations de Hg sont près de deux fois supérieures dans les sédiments récents du lac perturbé, mais elles sont comparables à celles des sols de la région, ce qui laisse penser que l'orpaillage enrichit en Hg les systèmes aquatiques situés en aval, davantage par le biais de l'érosion qu'il provoque que par ses rejets directs de Hg. Les teneurs en Hg des poissons et des cheveux humains, déjà élevées dans le lac-contrôle, sont également doubles dans le lac perturbé, alors que le pourcentage de MeHg dans les poissons est le même dans

les deux lacs, ainsi que les potentiels de méthylation de Hg dans les sédiments. Cela indiquerait que cet enrichissement ne mène pas à une plus grande biodisponibilité du Hg ou du MeHg pour la chaîne trophique, quoique la validité de ces évidences pour d'autres régions d'Amazonie reste à démontrer.

Cet exemple illustre également le fait que, les environnements d'Amazonie étant riches en Hg naturel, les populations qui y vivent sont exposées à des concentrations élevées de Hg à travers leur consommation élevée de poisson. Ces environnements sont donc des zones à risque, sensibles à tout nouvel apport de Hg, qu'il soit d'origine naturelle ou non. Cela implique que tout effort de maîtrise de l'exposition humaine au Hg doit se faire à l'échelle de l'ensemble de chaque bassin versant. La diversité des groupes sociaux et économiques rencontrés n'en rend la tâche que plus complexe.

CONCLUSION

L'importance du processus de méthylation du Hg, qui est au départ de l'intoxication mercurielle des humains, dépend en premier lieu de l'agent précurseur qu'est le Hg métallique. Il est maintenant bien établi que les sols amazoniens sont naturellement riches en Hg. Ce dernier peut devenir accessible à la méthylation à la suite de certaines activités anthropiques. Ainsi, les déboisements et les incendies, qu'ils soient motivés par l'exploitation forestière, agropastorale ou minière, sont susceptibles de le remobiliser et de faciliter son départ vers des sites aquatiques à méthylation. Dans ces conditions, le Hg introduit par l'orpaillage apparaît comme un facteur aggravant.

La disponibilité du Hg ne suffit pas. Encore faut-il que les conditions de méthylation soient requises. Nous savons maintenant que les sites naturels comme les plaines d'inondation, les prairies flottantes à macrophytes et probablement de nombreux bas-fonds périodiquement inondés sont producteurs de méthylmercure. Il est aisément prévisible que tout aménagement du paysage conduisant au développement de zones inondables et/ou de milieux hydrologiquement confinés (lacs de barrage, infrastructures routières...) est créateur de sites à méthylation.

Un frein existe qui consiste donc à réduire l'exportation du Hg vers les zones à méthylation en contrôlant à la fois l'érosion des sols et les rejets

solides et gazeux du Hg utilisé par les orpailleurs, et en évitant de créer des sites à méthylation du Hg lors de l'aménagement des zones exploitées. Ainsi en vient-on à une situation paradoxale, où les activités citées (exploitation forestière, élevage et agriculture, développement des routes, des barrages hydroélectriques....), qui sont censées sortir les populations locales de conditions de vie précaires, ont pour effet indirect d'aggraver leur état sanitaire par un accroissement de la contamination mercurielle.

On ne peut conclure sans rappeler que le processus de méthylation, bien qu'il occupe une place centrale dans le problème que pose le Hg pour la santé, est encore mal connu. Aussi, apparaît-il indispensable d'approfondir nos connaissances sur un certain nombre de questions :

- la nature de la méthylation du Hg dans les sols inondés et non inondés ;
- la disponibilité pour la méthylation du Hg anthropique et du Hg naturel ;
- les changements dans la production et la bioaccumulation de MeHg provenant de l'accroissement de la turbidité des eaux, causé par l'orpaillage et les autres sources d'érosion et de remise en suspension des sols ;
- l'impact du brûlage et d'autres pratiques agricoles sur le processus de méthylation ;
- l'importance de la méthylation dans la colonne d'eau et les facteurs clés de contrôle.

[Références bibliographiques]

- AKAGI H., FUJITA Y., TAKABATAKE E., 1977. Methylmercury : photochemical transformation of mercury sulfide into methylmercury in aqueous solutions. *Photochem. Photobiol.*, 26 : 363-370.
- AKAGI H., MALM O., BRANCHES F.J.P., KINJO Y., KASHIMA Y., GUIMARÃES J.R.D., OLIVEIRA R.B., HARAGUCHI K., PFEIFFER W.C., TAKIZAWA Y., KATO H., 1995. Human exposure to mercury due to goldmining in the Tapajós river basin, Amazon, Brazil : speciation of mercury in human hair, blood and urine. *Water Air Soil Pollut.*, 80 : 85-94.
- ALBERTS J.J., SCHINDLER J.E., MILLER R.W., 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*, 184 : 895-897.
- BARBOSA J.P., MELAMED R., VILLAS-BOAS R. (éd.), 1999. *Proceedings of the Fifth International Conference on Mercury as a global pollutant (May 23-27 1999,*

- Rio de Janeiro, Brazil*), *Book of abstracts*, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, 592 p.
- BARREGARD L., HORVAT M., SCHUTZ A., 1994. No indication of *in-vivo* methylation of inorganic mercury in chloralkali workers. *Environ. Res.*, 67 : 166-167.
- BÉGIN M., 1998. *Méthylation du mercure dans les sols inondés des réservoirs hydroélectriques de la Baie-James*. M.Sc. Thesis, univ. Québec, Montréal.
- BEIJER K., JERNELOV A., 1979. « Methylation of mercury in aquatic environments ». In NRIAGU J.O. (éd.) : *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Topics in Environmental Health, vol. III, 696 p.
- BENOIT J.M., GILMOUR C.C., MASON R.P., HEYES A., 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (6) : 951-957.
- BERMAN M., BARTHA R., 1986. Levels of chemical versus biological methylation of mercury in sediments. *Bull. Env. Contam. Toxicol.*, 36 : 401-404.
- BLOOM N., FITZGERALD W.F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas-chromatography and cold-atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, 208 : 151-161.
- BOISCHIO A.A., HENSHEL D., BARBOSA A.C., 1995. Mercury exposure through fish consumption by upper Madeira river population, Brazil-1991. *Ecosyst. Health*, 1 (3) : 177-192.
- BRANFIREUN B.A., ROULET N.T., KELLY C.A., RUDD J.W.M., 1999. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland : Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Global Biogeochem. Cycles*, 13 (3) : 743-750.
- BRITO E.M.S., GUIMARÃES J.R.D., 1999. Comparative tests on the efficiency of three methods of methylmercury extraction in environmental samples. *Appl. Organomet. Chem.*, 13 : 487-493.
- CLECKNER L.B., GILMOUR C.C., HURLEY J.P., KRABENHOFT D.P., 1999. Mercury methylation in periphyton of the Florida Everglades. *Limnol. Oceanogr.*, 44 (7) : 1815-1825.
- COMPEAU G., BARTHA R., 1985. Sulfate reducing bacteria : principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50 (2) : 498-502.
- FORSBERG B.R., ARAUJO-LIMA C.A.R.M., MARTINELLI L.A., VICTORIA R.L., BONASSI J.A., 1993. Autotrophic carbon sources for fish of the Central Amazon. *Ecology*, 74 (3) : 643-652.
- FORSBERG B.R., FORSBERG M.C.S., PADOVANI C.R., SARGENTINI E., MALM O., 1994. « High levels of mercury in fish and human hair from the Rio Negro basin (Brazilian Amazon) : natural background or anthropogenic contamination ? ». In KATO H., PFEIFFER W.C. (éd.) : *Proceedings of the International Workshop on Environmental mercury pollution and its health effects in Amazon river basin (Nov. 30-Dec. 2, 1994, Rio de Janeiro, Brazil)*, Minamata, National Institute for Minamata Disease : 33-40.
- FRENCH K.J., SCRUTON D.A., ANDERSON M.R., SCHNEIDER D.C., 1999. Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 110 (3-4) : 347-362.

- FURUTANI A., RUDD J.W.M., TURNER M.A., 1980. Mercury methylation by fish intestinal contents. *Appl. Environ. Microbiol.*, 40 : 777-782.
- GARCIA E., CARIGNAN R., 1999. Impact of wildfire and clear-cutting in the boreal forest on methyl mercury in zooplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 56 (2) : 339-345.
- GILMOUR C.C., HENRY E., 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.*, 71 : 131-169.
- GILMOUR C.C., HENRY E.A., MITCHELL R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 26 : 2281-2287.
- GILMOUR C.C., RIEDEL G.S., EDERINGTON M.C., BELL J.T., BENOIT J.M., GILL G.A., STORDAL M.C., 1998. Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry*, 40 (2-3) : 327-345.
- GUIMARÃES J.R.D., MALM O., PADOVANI C., SANCHES M.V., FORSBERG B., PFEIFFER W.C., 1994. « A summary of data on net mercury methylation rates in sediment, water, soil and other samples from the Amazon region obtained through radiochemical methods ». In KATO H., PFEIFFER W.C. (éd.) : *Proceedings of the International Workshop on Environmental mercury pollution and its health effects in Amazon river basin (Nov. 30-Dec. 2, 1994, Rio de Janeiro, Brazil)*, Minamata, National Institute for Minamata Disease : 94-99.
- GUIMARÃES J.R.D., ROULET M., LUCOTTE M., 1996. « Seasonal and spatial variations of Hg net methylation in a floodplain lake of the Tapajós river, Brazil ». In EBINGHAUS R., PETERSEN G., VON TUMPLING U. (éd.) : *Proceedings of the Fourth International Conference on Mercury as a global pollutant (Hamburg, Aug. 1996), Book of abstracts*, Geestacht, GKSS : 418.
- GUIMARÃES J.R.D., MEILI M., MALM O., BRITO E.M.S., 1998. Hg methylation in sediments and floating meadows of a tropical lake of the Pantanal wetland, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 213 : 165-175.
- GUIMARÃES J.R.D., FOSTIER A.H., FORTI M.C., MELFI J.A., KEHRIG H., MAURO J.B.N., MALM O., 1999 a. Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapá, Brazilian Amazon. *Ambio*, 28 (4) : 296-301.
- GUIMARÃES J.R.D., PINTO F.N., CASTRO E SILVA E., HYLANDER L., MEILI M., OLIVEIRA L.J., MALM O., 1999 b. « Net Hg methylation in sediment, water-hyacinth roots and associated solids from the Paraguay and Cuiabá rivers, lower Pantanal, Brazil ». In BARBOSA J.P., MELAMED R., VILLAS-BOAS R. (éd.) : 461.
- GUIMARÃES J.R.D., MEILI M., HYLANDER L.D., CASTRO E SILVA E., ROULET M., MAURO J.B.N., LEMOS R.A., 2000. Net mercury methylation in five tropical flood plain regions of Brazil : high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *Sci. Total Environ.*, 261 (1-3) : 99-107.
- HEYES A., MOORE T.R., RUDD J.W.M., 1998. Mercury and methylmercury in decomposing vegetation of a pristine and impounded wetland. *J. Environ. Qual.*, 27 : 591-599.
- HUCKABEE J.W., ELWOOD J.W., HILDEBRAND S.G., 1979. « Accumulation of mercury in freshwater biota ». In NRIAGU J.O.

- (éd.) : *The biogeochemistry of mercury in the environment*, Amsterdam, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Topics in Environmental Health, vol. III, 696 p.
- JACKSON T.A., 1988. The mercury problem in recently formed reservoirs of Northern Manitoba (Canada) : effects of impoundment and other factors on the production of methylmercury by microorganisms in sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 45 : 97-121.
- JENSEN S., JERNELOV A., 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, 223 : 753-754.
- JUNK W.J., 1997. « General aspects of floodplain ecology with special reference to Amazonian floodplains ». In JUNK W.J. (éd.) : *The Central Amazonian Floodplain*, Berlin, Springer-Verlag, Ecological Studies, 126 : 3-20.
- KEHRIG H., MALM O., AKAGI H., GUIMARÃES J.R.D., TORRES J.P.M., 1998. Methylmercury in fish and hair samples from the Balbina Reservoir, Brazilian Amazon. *Environ. Res.*, A, 77 : 84-90.
- KELLY C.A., RUDD J.W.M., BODALY R.A., ROULET N.P., ST. LOUIS V.L., HEYES A., MOORE T.R., SCHIFF S., ARAVENA R., SCOTT K.J., DYCK B., HARRIS R., WARNER B., EDWARDS G., 1997. Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (5) : 1334-1344.
- LANDNER L., 1971. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in-vivo with *Neurospora crassa*. *Nature*, 230 : 452-454.
- LEBEL J., MERGLER D., BRANCHES F., LUCOTTE M., AMORIM M., LARRIBE F., DOLBEC J., 1998. Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian basin. *Environ. Res.*, A, 79 : 20-32.
- LEE Y.H., HULTBERG H., 1990. Methylmercury in some swedish surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 : 833-841.
- LEMOIS R.M.A., GUIMARÃES J.R.D., BIANCHINI JR I., 1997. « Potencial de metilação do Mercúrio no detrito de *Eleocharis sellowiana*, Maricá, RJ ». In : *Anais do 6o Congresso de Limnologia, São Carlos, São Paulo, Brasil, 22-25 de Julho de 1997*.
- LEMOIS R.M.A., GUIMARÃES J.R.D., BIANCHINI JR I., 1999. « Mercury methylation in *Eichhornia azurea* roots and sediments during a seasonal cycle in a Brazilian lake ». In BARBOSA J.P., MELAMED R., VILLAS-BOAS R. (éd.) : 462.
- LINDQVIST O., JERNELOV A., JOHANSON K., RODHE H., 1984. *Mercury in the Swedish environment. Global and local sources*. Solna, National Swedish Environmental Protection Board, Report PM 1816.
- MALM O., PFEIFFER W.C., SOUZA C.M.M., REUTHER R., 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio*, 19 : 11- 15.
- MALM O., GUIMARÃES J.R.D., CASTRO M.B., BASTOS W.R., VIANA J.P., PFEIFFER W.C., 1997. Follow-up of mercury levels in fish, human hair and urine in the Madeira and Tapajós basins, Amazon, Brazil. *Water Air Soil Pollut.*, 97 : 45-51.
- MARVIN-DIPASQUALE M.C., OREMLAND R.S., 1998. Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sedi-

- ment. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (17) : 2556-2563.
- MATILAINEN T., VERTA M., NIEMI M., UUSI-RAUVA A., 1991. Specific rates of net methylmercury production in lake sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 56 : 595-605.
- MATILAINEN T., VERTA M., 1995. Mercury methylation and demethylation in waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52 (8) : 1597-1608.
- MAURO J.B.N., 1997. *Influência de parâmetros físicos e químicos sobre a metilação de mercúrio na raiz da macrófita aquática flutuante Eichhornia crassipes [Mart] Solms.* M.Sc. Thesis, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, Rio de Janeiro.
- MAURO J.B.N., GUIMARÃES J.R.D., MELAMED R., 1999. Mercury methylation in a tropical macrophyte : influence of abiotic parameters. *Appl. Organomet. Chem.*, 13 (9) : 631-636.
- MEECH J.A., VEIGA M.M., TROMANS D., 1998. Reactivity of mercury from gold mining activities in darkwater ecosystems. *Ambio*, 27 (2) : 92-98.
- MELACK J.M., FISHER T.R., 1990. Comparative limnology of tropical floodplain lakes with an emphasis on the Central Amazon. *Acta Limnol. Brasil.*, 3 : 1-48.
- MILLER D.R., AKAGI H., 1979. pH affects mercury distribution, not methylation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 3 : 36-38.
- MISKIMMIN B.M., RUDD J.W.M., KELLY C.A., 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49 (1) : 17-22.
- NOREN K., WESTOO G., 1967. Metilkviksilver i fisk. *Var Foeda*, 19 : 13-17.
- OREMLAND R.S., CULBERTSON C.W., WINFREY M.R., 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures. Involvement of methanogens and sulfate-reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57 (1) : 130-137.
- PAK K.R., BARTHA R., 1998. Mercury methylation by interspecies hydrogen and acetate transfer between sulfidogens and methanogens. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64 (6) : 1987-1990.
- PORVARI P., 1995. Mercury levels in fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in River Mojú in Amazonia, state of Pará. *Sci. Total Environ.*, 175 : 109-117.
- PORVARI P., VERTA M., 1995. Methylmercury production in flooded soils : a laboratory study. *Water Air Soil Pollut.*, 80 : 765-773.
- RAMLAL P.S., RUDD J.M.W., FURUTANI A., XUN L., 1985. The effect of pH on methylmercury production and decomposition in lake sediment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 42 : 685-692.
- RASK M., VERTA M., 1995. Concentrations and amounts of methylmercury in water and fish in the limed and acid basins of a small lake. *Water Air Soil Pollut.*, 80 : 577-580.
- REGNELL O., 1994. The effect of pH and dissolved oxygen on the methylation and partitioning of mercury in freshwater model systems. *Environ. Pollut.*, 84 : 7-13.
- REGNELL O., EWALD G., LORD E., 1997. Factors controlling temporal variation in methylmercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol. Oceanogr.*, 42 (8) : 1784-1795.
- RICHEY J.E., DEVOL A.H., WOFSEY S.C., VICTORIA R., RIBEIRO M.N.G., 1988. Biogenic

- gases and the oxydation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters. *Limnol. Oceanogr.*, 33 : 551-561.
- ROBINSON J.B., TUOVINEN O.H., 1984. Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds : physiological, biochemical and genetic analyses. *Microbiol. Rev.*, 48 : 95-124.
- ROGERS R.D., 1976. Methylation of mercury in agricultural soils. *J. Environ. Qual.*, 5 : 454-458.
- ROGERS R.D., 1977. Abiological methylation of mercury in soil. *J. Environ. Qual.*, 6 : 463-467.
- ROULET M., LUCOTTE M., 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water Air Soil Pollut.*, 80 : 1079-1088.
- ROULET M., LUCOTTE M., SAINT-AUBIN A., TRAN S., RHÉAULT I., FARELLA N., DE JESUS DA SILVA E., DEZENCOURT J., SOUZA PASSOS C.J., SANTOS SOARES G., GUIMARÃES J.R.D., MERGLER D., AMORIM M., 1998. The geochemistry of Hg in Central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós river valley, Pará state, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 223 (1) : 1-24.
- ROULET M., LUCOTTE M., GUIMARÃES J.R.D., RHÉAULT I., 2000 a. Methylmercury in water, seston and epiphyton of an Amazonian river and floodplain, Tapajós river, Brazil. *Sci. Total Environ.*, 261 (1-3) : 43-59.
- ROULET M., LUCOTTE M., CANUEL R., FARELLA N., COURCELLES M., GUIMARÃES J.R.D., MERGLER D., AMORIM M., 2000 b. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in Central Amazon. *Chem. Geol.*, 165 : 243-266.
- RUDD J.W.M., 1995. Sources of methyl mercury to fresh water ecosystems : a review. *Water Air Soil Pollut.*, 80 (1-4) : 697-713.
- SELLERS P., KELLY C.A., RUDD J.W.M., MACHUTCHON A.R., 1996. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature*, 380 (6576) : 694-697.
- SILVA-FORSBERG M.C., FORSBERG B.R., ZEIDEMANN V.K., 1999. Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon basin. *Ambio*, 28 (6) : 519-521.
- TSUBAKI T., IRUKAYAMA K., 1977. *Minamata Disease methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan*. Tokyo, Kodansha Ltd, Amsterdam, Elsevier, 317 p.
- VAL A.L., ALMEIDA-VAL V.M., 1999. *Biology of tropical fishes*. Manaus, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia, 490 p.
- WATRAS C.J., BLOOM N.S., CLAAS S.A., MORRISON K.A., GILMOUR C.C., CRAIG S.R., 1995. Methylmercury production in the anoxic epilimnion of a dimictic seepage lake. *Water Air Soil Pollut.*, 80 : 735-745.
- WEBER J.H., REISINGER K., STOEPLER M., 1985. Methylation of mercury (II) by fulvic acid. *Environ. Technol. Lett.*, 6 : 203-208.
- WINFREY M.R., RUDD J.W.M., 1990. Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes : a review. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 : 853-869.
- WHO, 1989. *Evaluation of certain food additives and contaminants*. Geneva, World Health Organization, 33th

- report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, WHO Technical Report Series 776, 144 p.
- WHO, 1990. *Environmental Health Criteria 101 : Methylmercury*. Geneva, World Health Organization, IPCS, 144 p.
- WHO, 1991. *Environmental Health Criteria 118 : Inorganic mercury*. Geneva, World Health Organization, IPCS.
- XUN L., CAMPBELL N.E.R., RUDD J.W.M., 1987. Measurement of specific rates of net methylmercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44 : 750-757.