

Ртуть в природных водных объектах: обзор факторов, влияющих на метилирование

Сюзанна М. Ульрих, Тревор В. Тантон, Светлана А. Абдрашитова

Ртуть является одним из наиболее опасных загрязнителей, которые могут присутствовать в природных водных объектах, но ее экологическое и токсикологическое воздействие сильно зависит от того, в какой химической форме она присутствует. Распространение форм ртути и процессы ее трансформации в природных водных системах контролируются разнообразными физическими, химическими и биологическими факторами. В зависимости от преобладающих природных условий неорганические формы ртути могут трансформироваться во много раз более токсичные метилированные формы, такие как метиловая ртуть, сильнодействующий нейротоксин, который легко накапливается водной биотой. Несмотря на значительное количество литературных данных по этому вопросу, поведение ртути и многие механизмы трансформации и распространения, действующие в природных водных объектах, остаются все еще слабо изученными. Этот обзор рассматривает текущее состояние знаний по физико-химическому поведению ртути в водных природных объектах и в частности экологические факторы, влияющие на ее трансформацию в высоко токсичные метилированные формы.

Ключевые слова: метиловая ртуть, видообразование, преобразование под воздействием окружающей среды, бионакопление.

I. ВВЕДЕНИЕ

Ртуть (Hg), токсичный элемент, широко распространен в окружающей среде и присутствует в природных водных системах в очень малых концентрациях. Экстенсивное промышленное применение металла и его соединений в прошлом наряду с широко распространенным сельскохозяйственным использованием ртутьорганических соединений часто приводило к серьезному загрязнению поверхностных вод и отложений (например, Hosokawa¹⁴⁷; Wilken and Wallschlager³³⁴; Heaven и др.¹⁴⁰). Атмосферный перенос ртути на большие расстояния от места сгорания ископаемого топлива и других источников привел к повышению ее

концентраций в пресноводных системах и биоте даже в отдаленных областях, которые свободны от прямого антропогенного влияния (Rada и др.²⁶⁵; Lindqvist²⁰⁰).

Химия ртути сложна и это делает трудным предсказание поведения ртутных загрязнителей в окружающей природе. Отложения выступают как в качестве приемника, так и в качестве потенциального источника ртути, и однажды загрязненные они могут создавать риск для жизни в водоемах на многие годы (Kudo¹⁸⁷). В зависимости от преобладающих физических, химических и биологических условий, соединения ртути в водных системах могут превращаться друг в друга и выходить из отложений в водную фазу, поглощаясь водной биотой, попадать в атмосферу или транспортироваться с частицами материала отложений в новые ранее незагрязненные места.

Экологическое и токсикологическое воздействие ртути сильно зависит от того, в какой форме она находится (Clarkson⁶³). Неорганические формы ртути могут быть трансформированы в органические, метилированные формы ртути, которые являются во много раз более токсичными для водных организмов (WHO^{332,333}; Voening⁴⁶). Образование метиловой ртути (ММНг), сильнодействующего нейротоксина, является наиболее важным. Благодаря его липофильным и связывающим белок свойствам, ММНг легко аккумулируется водной биотой и может, таким образом, также представлять угрозу для людей и животных, питающихся рыбой. Печально известные случаи ртутного отравления имели место в 1950-х и 1960-х годах в заливе Минамата (Minamata Bay) и на реке Агано (Agano River) в Японии (Takizawa³¹⁰).

Многие из химических и биологических процессов, которые контролируют метилирование и бионакопление все еще недостаточно поняты, но чтобы эффективно управлять ртутным загрязнением в водных системах, нам необходимо иметь лучшее представление о поведении ртутных загрязнителей в окружающей природе. В этом обзоре обсуждается поведение ртути в водных системах и факторы, которые, как думается, играют роль в образовании ММНг в окружающей среде. Он также определяет области, нуждающиеся в дальнейшем исследовании.

II. РТУТЬ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

A. Формы ртути в водных системах

Для ртути характерны три валентных состояния (0,+1 и +2), и она может присутствовать в различных физических и химических формах в природной водной среде. Природа и химические реакции этих форм определяют растворимость, подвижность и токсичность ртути в водных экосистемах, также как и потенциал метилирования. Главные растворенные формы ртути это – элементарная ртуть (Hg^0), комплексные соединения $Hg(II)$ с различными неорганическими и органическими лигандами и органические формы ртути, главным образом, метиловая ртуть (ММНг) и диметиловая ртуть (ДМНг). От 10 до 30% растворенной ртути в мировом океане присутствует в виде Hg^0 (Kim и Fitzgerald¹⁷⁶; Mason и Fitzgerald²¹²), и подобные содержания найдены для пресных вод (Vandal и др.³¹³; Xiao и др.³⁴¹). Hg^0 попадает в поверхностные воды, главным образом, путем восстановления соединений $Hg(II)$ водными микроорганизмами (Furukawa и др.¹¹¹; Nelson и др.²⁵⁰; Mason и др.²¹⁶) а также путем абиотического восстановления гуминовыми веществами (Alberts и др.³

Miller²³⁷; Allard and Arsenie⁴), разложением органических форм ртути (Mason и Fitzgerald²¹²; Mason и Sullivan²²³), из антропогенных выбросов, типичным источником которых является хлорщелочная промышленность. Недавние исследования показали, что фотовосстановление двухвалентной ртути – это другой важный механизм генерирования Hg^0 в широком диапазоне водных систем (Xiao и др.^{341, 342}; Schroeder и др.²⁸⁸; Amyot и др.⁵⁻⁹; Krabbenhoft и др.¹⁸¹), и что этот процесс опосредован гуминовым материалом (Costa и Liss^{79, 80}). Hg^0 – относительно химически инертный металл и стабилен в мягких окислительных или восстановительных условиях, но может быть окислен до $Hg(II)$, особенно в присутствии хлорид ионов (Demagalhaes и Tubino⁸⁹; Yamamoto³⁴⁷). Amyot и др.^{5, 6} продемонстрировал окисление металлической ртути в озерной воде и в морской воде вдоль береговой линии.

Большинство поверхностных вод перенасыщено Hg^0 по сравнению с атмосферой, особенно летом (Demagalhaes и Tubino⁸⁹; Yamamoto³⁴⁷). Из-за ее высокой летучести элементарная ртуть быстро уходит из водной среды при нормальных температурах. Улетучивание Hg^0 с водной поверхности играет важную роль в глобальном ртутном цикле (Mason и др.²¹⁴; Fitzgerald и Mason¹⁰⁵). Также показано, что образование Hg^0 является важным механизмом в водных системах при восстановлении $Hg(II)$, который используется в микробиологическом синтезе ММНг (Fitzgerald и др.^{103, 104}; Mason и др.²¹⁵).

$Hg(I)$ стабильна только в виде димера (Hg_2^{2+}) в водном растворе и быстро диспропорционирует на Hg^0 и Hg^{2+} , наиболее стабильные формы в воде. До недавнего времени считалось, что ион Hg^{2+} является главной формой, которая метилируется в бактериально опосредованных процессах (ср. Section III). Однако, недавнее исследование показало, что не заряженные ртутные комплексы, похоже, намного больше поглощаются бактериями (ср. Раздел III.B.1). Поэтому формы ртути являются основным фактором, определяющим возможность метилирования системы.

Химическая форма ртути в водных системах сильно зависит от окислительно-восстановительных условий (E_h) и pH, так же как и от концентрации неорганических и органических комплексообразующих агентов. Оба, ион Hg^{2+} и метилртутный катион (CH_3Hg^+) имеют высокую тенденцию образовывать комплексы, особенно с мягкими лигандами, такими как сера. Lindqvist²⁰⁰ дает список потенциально важных неорганических и метилртутных комплексов для пресной и морской воды, и в литературе можно найти диаграммы, показывающие относительные области стабильности различных растворимых форм ртути (Hem;⁹⁰ Gavis и Fergusson¹¹⁸; Lockwood и Chen²⁰¹; Benes и Havlik²⁴; Hudson и др.¹⁴⁸; Stumm и Morgan³⁰⁴). В отсутствие сульфида видообразование неорганической ртути в пресной воде доминируется образованием трех незаряженных комплексов $Hg(OH)_2$, $HgOHCl$ и $HgCl_2$ (рис.1). В присутствии увеличивающихся концентраций хлорид-ионов Hg^{2+} образует $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$ комплексы и в концентрированной морской воде (с 3.5 % минерализацией) со средней концентрацией Cl^- 0.56M он существует, главным образом, как $HgCl_4^{2-}$ и $HgCl_3^-$ (Lockwood и Chen²⁰¹; Hahnevand Kroontje¹³⁴; Stotzky и Babich³⁰³). Метилртутный гидроксид CH_3HgOH является наиболее стабильной формой метиловой ртути в пресноводной среде, тогда как в морской воде ММНг присутствует, главным образом, в виде хлорида CH_3HgCl (Craig⁸²; Stumm и Morgan³⁰⁴). Константы равновесия ММНг и некоторых из ее комплексов опубликованы, например, Stumm and Morgan³⁰⁴.

Диаграммы превалирования обычно не рассматривают органическое комплексообразование из-за недостатка термодинамических данных по связыванию ртути, и, особенно, ММНг с полифункциональными природными лигандами, такими как гуминовая и фульвокислоты. Однако в природных водах органические соединения ртути сильно доминируют над хлоридными и дихлоридными комплексами (Lovgren и Sjoberg²⁰²; Coquery и др.⁷¹). Особенно сильная связь образуется с гуминовым веществом, где атом ртути наиболее вероятно связан с тиольными (-RSH) группами (Gavis и Fergusson¹¹⁸; Reimer и др.²⁷⁵; Benes и Havlic²⁴; Lindgvist²⁰⁰). Органические коллоиды составляют значительную долю в традиционно определяемой фракции (<0,45мкм) растворенной ртути в пресноводной, эстуариевой и морской средах (Manson и др.²¹³; Watras и др.³²⁶; Leermaker и др.¹⁹⁵; Stordal и др.³⁰²; Guentzel и др.²⁰⁸; Meili²³³). Большая часть ММНг (>70%) возможно также связана с растворенным органическим углеродом (DOC) в озерной воде (Lindqvist²⁰⁰; Hudson и др.¹⁴⁸). Hudson et al.¹⁴⁸ смоделировали цикл Hg в озерах Висконсина и рассчитали, что в озерной воде связано в комплексы растворенным гуминовым веществом 94-99% Hg(II) и 72-97%ММНг. Однако в морской воде доля Hg²⁺ связанной с гуминовыми веществами меньше из-за конкуренции хлорид-иона (Lindberg и Harriss¹⁹⁸; Mantouraet и др.²⁰⁸; Leermaker и др.¹⁹⁵). Комплексообразование ртути с гуминовым веществом также меняется очень сильно в зависимости от окислительно-восстановительных условий и pH (ср. Раздел II.C), и присутствия сульфидных лигандов. Hudson и др.¹⁴⁸ рассчитали, что в присутствии кислорода в воде сульфиды могут успешно конкурировать с гуминовой кислотой при образовании комплексов с Hg(II) и ММНг при концентрации 10 мкМ.

Несмотря на то, что органическое комплексообразование, похоже, доминирует в пресной воде содержащей кислород, в анаэробных условиях химическое поведение ртути, главным образом, определяется сульфидами. В отложениях ртуть, главным образом, связывалась с серой также как с органическим веществом и неорганическими частицами^{242, 198, 95, 97, 225}. Сульфид ртути (HgS) является основным нерастворимым ($PP_{HgS}=10^{-53}$ Моль²/л²) соединением ртути в водных системах. Плохо растворимый (10⁻⁴ Моль/л) оксид ртути (HgO) также обычно встречается в загрязненной окружающей среде²⁸³. В илах залива Минамата ртутными соединениями, например, как правило, были сульфиды и оксиды¹¹⁰. Образование HgS преимущественно происходит при низких pH и низких концентрациях сульфида. При низком E_h и высоких pH или в условиях избытка сульфид-ионов, HgS может превратиться в растворимый комплекс Hg-S, такой, как HgS₂²⁻. Присутствие органического вещества также повышает растворимость HgS^{109, 270} и может привести к значительному выходу ртути в раствор²⁷⁰. Ранние работы говорят о том, что ртуть в форме HgS не доступна для бактериального метилирования в анаэробных условиях, что, как предполагалось, было в большинстве случаев причиной более низких концентраций ММНг, которые встречались в сернокислых отложениях, но недавние исследования показывают, что растворенная HgS⁰ фактически может метилироваться²⁶, и что механизм сульфидного ингибирования ртутного метилирования – более сложный (Раздел III.B.6).

При высокой концентрации сульфидов, например, в сернокислых морских водах и иловых водах донных отложений ртуть образует растворимые би- и полисульфидные комплексы, такие, как HgSH⁺, Hg(SH), Hg(SH)S⁻, HgS₂²⁻, Hg(S_x)₂²⁻ или Hg(S_x)OH⁻ в зависимости от pH и E_h и S⁰/S²⁻ концентраций^{117, 95, 257, 163}. Метилловая ртуть также образует высоко устойчивые комплексы с серными

лигандами³⁴⁸, но в отличие от Hg^{2+} , хлоридные комплексы доминируют при низких концентрациях (0.1 нМ) H_2S и тиолов⁹⁵. Самый важный сульфидный комплекс метиловой ртути – это CH_3HgS^- .

Ртутьорганические соединения могут присутствовать в поверхностных водах из-за природных процессов, таких как биометилирование неорганической ртути или в результате человеческой деятельности. Многие из соединений ртути широко использовались в прошлом, например, фунгициды, промышленные катализаторы, но после того, как большинство из них было запрещено во многих частях мира, преобразование неорганической ртути является преобладающим источником метилированных соединений ртути в водных системах⁸². Атмосфера является главным источником попадания неорганической ртути в океанические воды^{215, 220} и многие озера³²⁸, но она не является значительным источником $\text{MMHg}^{210, 211}$. Осадки и поверхностный сток могут быть важными источниками MMHg для пресных вод, кроме внутреннего метилирования²⁸⁰.

Думается, что только метиловая и диметиловая ртуть встречается в природном состоянии в водах, где они могут быть образованы из двухвалентной неорганической ртути различными механизмами (Раздел III). MMHg является самым распространенным органическим соединением ртути в пресноводной и эстуариевой системах, в то время как DMHg там, как правило, не находят. Кинетически MMHg инертна к разложению, что является причиной ее замечательной стабильности в природных водах³⁰⁴. Однако, она эффективно разрушается под действием микробов и, также может разлагаться фотохимически (ср. Раздел III.A.4). Ртутьорганические соединения, кроме MMHg , быстро разлагаются в окружающей среде (Jensen и Jernelov¹⁶⁶; Craig⁸²), с типичными продуктами разрушения, такими как этан и неорганическая ртуть (Hg^0 и Hg^{2+}). Такие соединения, как диметил и дифенилртуть являются летучими, неполярными и очень плохо растворимыми в воде. В отличие от MMHg , DMHg быстро покидает водные системы путем испарения (Talmi и Mesmer³¹¹) и считается, что она не доступна для накопления водными организмами (Mogel и др.²⁴³).

В отличие от пресноводных систем, в глубокой океанической воде DMHg является доминирующей метилированной формой (Mason и Fitzgerald^{210, 211}; Cossa и др.⁷⁵; Mason и др.²¹⁸) где, по-видимому, она образуется преимущественно из неустойчивых комплексов неорганической ртути, хотя не только в областях с низким содержанием кислорода (Mason и Fitzgerald^{210, 211, 220}; Cossa и др.⁷⁷; Mason и др.²²¹). Ртутные формы, метилированные в разной степени найдены в океанических поверхностных водах (Mason и Fitzgerald^{210, 211}; Cossa и др.⁷⁵; Mason и др.^{218, 221}; Mason и Sullival²²³) с усиленным деметилированием, испарением и/или фото разрушением DMHg , и удалением частиц MMHg , что предложено в качестве потенциальных механизмов их удаления.

В. Содержание ртути в водной среде.

1. Вода

Ртуть в очень малых количествах присутствует в природных водах. Надо отметить что, благодаря совершенствованию как методов пробоотбора, так и аналитических методов (Horvbat¹⁴⁶), обычные фоновые уровни стабильно уменьшаются, в то время как ранее полученные высокие результаты являются,

как мы сейчас полагаем, результатом загрязнения образцов. Недавно установленные уровни ртути в водных системах в Антарктике предлагаются как глобальные (всеобщие) фоновые значения. Концентрация общей ртути в поверхностных водах в антарктических озерах и ледниковых потоках колеблется от 2.2 до 9.5 пМ, растворенной ртути от 0.5 до 2.2 пМ и ММНг от < 0.4 до 2.1 пМ (Vandal и др.³¹⁴; Lyons и др.²⁰⁶). Незагрязненные пресные воды, как правило, содержат <5 нг/л (≈ 25 пМ) общей ртути (Bloom³⁷; Craig⁸²), хотя в гуминовых озерах или реках, богатых частицами Hg (Meili²³³), может быть найдено общей ртути до 10 – 20 нг/л. Концентрация общей ртути в морской окружающей среде намного ниже, и было найдено, что она колеблется между 0.5 и 4 пМ в Средиземноморье и Северной Атлантике (Cossa и др.⁷⁷; Mason и др.²²¹). Содержание ртути в загрязненных водах может колебаться в пределах микрограммов на литр. Концентрация растворенной ртути в реке Нуре в Центральном Казахстане, как правило, были между 0.2 и 0.5 мкг/л, например, в зависимости от сезона и содержания взвешенных твердых частиц (Heaven и др.¹⁴⁰). Существует значительно меньше данных по органическим соединениям ртути в природных водах. Рекомендованный критерий качества воды в Голландии дает значения 0.05 мкг/л для общей растворенной ртути и 0.005 мкг/л для органической ртути (Stumm и Morgan и др.³⁰⁴, 1993).

Отношение ММНг к общей ртути обычно выше в водном столбе, чем в отложениях, и выше в пресной воде, чем в эстуариевой среде. В эстуариевой и морской водах, ММНг как правило меньше, чем 5% от содержания общей ртути (Coquery и др.⁷¹; Mason и Sullivan²²³), тогда как примерно до 30% от общей ртути может быть найдено, в виде ММНг в пресноводных озерах и реках (Kudo и др.¹⁸⁶; Meili²³³; Leermakers и др.¹⁹⁶). Повышенные концентрации, как общей ртути, так и ММНг часто находят в водах, не содержащих кислород. Как сообщает Bloom³⁷ концентрации ММНг в природных поверхностных водах обычно находятся в пределах $0.02 - 0.1 \text{ нг л}^{-1}$ ($0.100.5 \text{ пМ}$), но найдено до 4 нг/л (37% от общей ртути) в не содержащих кислород придонных водах, стратифицированного древнего озера. ДМНг не была определена в умеренно пресноводных озерах (например, Vandal и др.³¹³; Cossa и др.⁷⁴), но более обычны метилированные формы в морской среде. До 280 фМ ММНг и 670 фМ ДМНг было найдено ниже термоклина (слой в океане со значительным вертикальным отрицательным градиентом температуры) в экваториальной области Тихого океана (Mason и Fitzgerald²¹⁰) и до 0.29 пМ ДМНг было обнаружено в западном Средиземноморье (Cossa и др.⁷⁵); средние концентрации ДМНг в Северной Атлантике были 0.08 пМ (Mason и др.²²¹).

2. Отложения

Отложения составляют основное хранилище ртути в пресноводных системах. Фоновые уровни ртути в незараженных отложениях сравнимы с уровнями в незагрязненных поверхностных почвах, со средними концентрациями в океанических отложениях порядка от 0.02 до 0.1 мкг/г (Lindqvist и др.¹⁹⁹). Craig⁸² указывает область концентраций от 0.2 до 0.4 мкг/г общей ртути для незагрязненных отложений, тогда как отложения в городских, промышленных или минерализованных областях могут содержать до 100 мкг/г общей ртути и до 100 нг/г ММНг. Концентрации метиловой ртути в отложениях обычно только около 1 – 1.5% от содержания общей ртути и имеет тенденцию к снижению (как правило < 0.5%) в эстуариевой и морской окружающей средах (Olson и Cooper²⁵¹; Bartlett и Craig²¹; Craig и Moreton⁸⁵; Craig⁸² Bubb и др.⁵³;

Gobeil и Cossa¹²⁶; Gagnon и др.¹¹⁴; Benoit и др.²⁵). Однако, концентрации общей ртути в поровых водах отложений обычно намного выше, чем в прилегающем водном столбе (например, Gobeil и Cossa¹²⁶; Cossa и Gobeil⁷⁸) и доля ММНг может достигать значений между 30 и 85% (Gagnon и др.¹¹⁴; Covelli и др.⁸¹; Hines и др.¹⁴¹).

Загрязненные отложения могут показывать экстремально высокие содержания общей ртути. Илы из залива Минамата содержали до 908 мкг/г (сухой вес) ртути (Fujiki и Tajima¹¹⁰). ММНг было в основном меньше, чем 0.005 мкг/г (сухой вес) с максимальной величиной 0.03 мкг/г (Hosokawa¹⁴⁷), что, возможно связано с высоким содержанием сульфида в отложениях или подавлением микробиологической активности при высоких уровнях ртути (Chen и др.⁵⁹). В реке Нуре средние концентрации общей ртути в отложениях между 150 и 240 мкг/г (сухой вес) на самом загрязненном участке (Heaven и др.¹⁴⁰), и было найдено, что отложения реки Эльбы содержат 12 мкг/г (сухой вес) общей ртути и 35 нг/г (сухой вес) ММНг (Hintelmann и Wilken¹⁴²). ДМНг редко определялась до настоящего времени, но Quevauviller и др.²⁶³ сообщили о 211 – 233 нг/г ДМНг (сухой вес) в подпочвенных мангровых отложениях.

В некоторых странах установлены критерии качества отложений по ртути, но из-за неопределенностей, касающихся биодоступности ртути, было предложено, что они должны использоваться с осторожностью совместно с другими данными, относящимися к данному месту (Chapman и др.⁵⁸). Важно отметить, что в последние годы ведется значительная полемика, касающаяся «реального» содержания метиловой ртути в пробах окружающей среды, в частности отложений, после того, как было найдено, что ММНг может искусственно образовываться во время процесса пробоподготовки. Несмотря на то, что в последствии были разработаны методы чтобы преодолеть эту проблему (например, Hintelmann и др.¹⁴⁴), значения ММНг приведенные в литературе, должны интерпретироваться с осторожностью, и сейчас, общепринято, что значения, которые выше примерно 1% от содержания общей ртути, возможно, не реалистичны.

3. Биота

Пресноводная биота может накапливать определяемые количества Нг даже из природных источников, и в наши дни большинство рыб содержат в своих тканях анализируемые уровни. Максимальные фоновые содержания ртути в рыбе из незагрязненных пресных водоемов 0.2 мкг/г, хотя значительно больше может быть найдено в крупных хищниках и в рыбе из вод возле геологических источников ртути. Craig⁸² привел области концентраций от 0.01 до 1.5 мкг Нг на грамм и от 0.14 до 0.75 мкг Нг на грамм для незагрязненных морских рыб и ракообразных, соответственно, и от 0.2 до 1 мкг Нг на грамм для рыбы из незагрязненных пресных водоемов. Для сравнения, рыба и ракообразные из сильно загрязненного залива Минамата содержала до 15 мкг Нг на грамм (сырой вес) и 178 мкг Нг на грамм (сухой вес), соответственно (Fujiki и Tajima¹¹⁰). Воздействие ртути на человека происходит, главным образом, путем употребления в пищу зараженной рыбы и морских продуктов (Meers и др.²⁴⁵) и критерий качества установлен различными регулирующими органами. Европейское экономическое сообщество устанавливает предельное значение 0.3 мкг Нг на грамм (сырой вес) в рыбе (Craig⁸²), тогда как Всемирная организация здравоохранения, ВОЗ (WHO³³²) и Управление по контролю за

продуктами и лекарствами (США) (FDA¹⁰¹) предложили максимально допустимые концентрации (МРС) 0.5 и 1 мкг Hg на грамм, соответственно.

С. Перенос ртути и распределение в поверхностных водах

Ртуть имеет большую тенденцию сорбироваться на поверхностях. Поэтому в природных водах ртуть, главным образом, связана с отложениями и большая часть ртути в водной фазе связана с взвешенными частицами (Andren и Harriss¹¹; Craig⁸²; Mason и др.²¹³; Cossa и др.⁷⁶). ММНг также сильно сорбируется (Craig⁸²; Baeyens и др.¹⁴; Rytuba²⁸²), хотя обычно в меньшей степени, чем неорганическая ртуть (например, Suchanek и др.³⁰⁵). Так, взвешенное вещество играет важную роль в переносе Hg и ММНг в водных системах (Kudo и др.^{183, 185}; Baeyens и Leermakers¹³; Couery и др.⁷¹; Mason и Sullivan^{222, 223}; Maurice-Bourgoin и др.²³⁰; Lawson и др.¹⁹¹). Перенос частиц более важен в пресных и прибрежных водах, богатых частицами, чем в открытом море (Coquery и Cossa⁶⁹; Coquery и др.⁷¹; Fitzgerald и Mason¹⁰⁶). Ртутные частицы состоят из ртути, связанной с неорганическими частицами и частицами органического вещества также как с биогенными частицами, такими, как бактерии, водоросли и фитопланктон. Неорганическая ртуть имеет тенденцию связываться более прочно с неорганическими частицами и детритовым органическим веществом, тогда как ММНг более прочно связывается с биогенными частицами (Hurley и др.¹⁵⁰; Meili²³³). В пресноводных озерах распределение Hg и ММНг контролируется связыванием частиц в поверхностных водах и растворением частиц на редокс границе (Hurley и др.¹⁴⁹). Отстаивание частиц считается главным механизмом доставки ртути к поверхности раздела отложения/вода, главному месту для метилирования, тогда как направленная вверх (редокс-управляемая) диффузия от поровой воды отложений, возможно, менее важна (Hurley и др.^{149, 151}; Watras и др.³²³). Подобным образом, вертикальный перенос частиц в океане является главным поставщиком ртути в воды с низким содержанием кислорода и таким образом является главным фактором, контролирующим ртутное метилирование (Mason и Fitzgerald^{212, 220}; Mason и Sullivan²²³).

Гидроокиси и органическое вещество являются главными переносчиками, контролирующими подвижность и перенос ртути в водных системах. Благодаря высокой стабильности Hg-гуминовых комплексов, значительная часть ртути в природных водах присутствует в виде органических комплексов (Раздел II.A), и содержание ртути в озерной воде и в поровой воде отложений часто значительно коррелируют с содержанием растворенного органического вещества^{198, 232, 325, 326}. Содержание ртути в отложениях или взвешенных частицах также часто тесно связано с содержанием органического вещества. (Lindberg и Harris¹⁹⁸; Coquery и др.⁷⁰; Benoit и др.²⁵; Mason и Lawrence²²⁵; Harland и др.¹³⁹; Lawson и др.¹⁹¹). Очевидно, ртуть сорбируется гуминовыми веществами сильнее, чем ММНг (Hudson и др.¹⁴⁸; Sjoblom и др.²⁹¹), что может быть причиной того, что она менее легко отрывается от отложений, чем ММНг^{42, 119}. В речных бассейнах, считается, что ММНг также более подвижна, чем неорганическая ртуть^{33, 222, 152, 191}. Прочная связь ртути с гуминовым веществом имеет важные последствия для транспорта Hg в бассейне рек³³. Перенос органического вещества, находящегося на поверхности земли с поверхностным стоком может быть главным источником попадания Hg и ММНг в озера и реки^{236, 317, 152, 194}), и может даже быть главным источником

ММНг в проточных озерах, получая большие объемы поверхностного стока¹⁹³. В озерах с подземным стоком, с другой стороны, увеличивается относительная значимость вклада ММНг в атмосферу и выработка ММНг в самом озере³¹⁷. Характеристики водораздела, такие, как тип водосбора, землепользование и содержание органики в почве играют важную роль в преобразовании и переносе Нг и ММНг⁵². Водноболотные угодья и торфяники являются местами активного генерирования ртути и признаны как важные источники ММНг для пресноводных водоемов^{301, 152, 49-51, 330}. Эрозия почвы и усиленная поверхностным стоком подвижность Нг является важным источником попадания Нг в тропические водные системы, особенно во время сезона дождей^{278, 230}, и в засушливых регионах поверхностный сток от дождей, которые проходят после лесных пожаров, может привести к повышенному содержанию Нг в отложениях, одновременно обеспечивая источник углерода для процессов микробиологического метилирования⁵⁴.

Оксиды железа и марганца играют особо важную роль в циклических изменениях и переносе ртути в водных системах. Это происходит благодаря их большой площади поверхности и хорошей способности адсорбировать и соосаждать Нг, и повторно высвобождать ее после их растворения⁹⁹. Многие исследователи нашли, что, среди прочих факторов, периодическое изменение редокс-потенциала железа и, в меньшей степени, марганца влияет на распространение и концентрацию растворенных и находящихся в виде частиц форм ртути^{213, 151, 47, 115, 274, 262, 127, 41}. Bloom и др.⁴¹ сообщают, например, что подвижность ММНг в эстуариевых поверхностных отложениях была связана с окислительно-восстановительным циклом железа, тогда как подвижность Нг(II) контролировалась образованием полисульфидов или органических комплексов. Образование и растворение оксидов Fe и Mn в большой степени контролируется окислительно-восстановительными условиями и содержанием кислорода в воде и отложениях. В бескислородных условиях гидроксиды растворяются и высвобождают любую связанную ртуть^{126, 115, 78}, которая является, как думается, единственной причиной быстро наблюдаемого обогащения ртутью и метиловой ртутью (сезонно) бескислородной воды^{149, 74, 327}. Сезонные и суточные колебания содержания метиловой ртути в поровой воде отложений^{81, 119} могут также быть связаны с окислительно-восстановительными эффектами. Meili²³³ отмечает, что гидроксиды образуют подвижные комплексы с органическим веществом и глинистыми минералами, которые могут далее увеличивать их способность к очистке от металлов. Образование и растворение гидроксидов и органических комплексов может влиять на метилирование, контролируя наличие неорганической ртути.

Отложения могут выступать как приемник и как вторичный источник ртути. Govelli и др.⁸¹ оценил, что в заливе Триест до 25% ртути может ежегодно высвобождаться из отложений и возвращаться в них на поверхности раздела – отложения/вода, и Stein и др.³⁰⁰ докладывали о химических и физических процессах определяющих распределение ртути между средами окружающей среды. Коэффициент распределения описывает равновесное распределение ртути между твердой и растворенной фазами. Коэффициенты распределения отложения-вода ($K_d = \text{мг адсорбированной ртути на кг осадка/мг растворенной ртути на литр}$) меняются очень широко как в пределах, так и между системами порядка $10^4 - 10^6$ для Нг и $10^3 - 10^5$ для метиловой ртути^{150, 326, 302, 71, 205, 222, 41, 191}. Явление адсорбции/десорбции и реакции осаждения, похоже, также влияют на

биодоступность ртути¹⁷⁷ и должны учитываться при оценке скоростей выработки метиловой ртути в природной окружающей среде³⁵.

Д. Влияние факторов окружающей среды на распределение ртути

Цикличность и распределение ртути между отложениями и водной фазой могут определяться физическими, химическими и биологическими факторами, и, следовательно, на них могут влиять такие параметры, как pH, температура, изменения окислительно-восстановительного потенциала, наличие питательных веществ и комплексообразующих агентов. При оценке должно рассматриваться влияние экологических факторов на метилирование ртути. Степень связывания метиловой ртути отложениями, например, зависит от свойств отложений, также как от pH и концентрации растворенного кислорода^{275, 182, 116}. Несмотря на то, что доля растворенной ртути может иногда уменьшаться в бескислородных условиях в результате образования таких соединений, как H_2S^{13} , кислородные условия обычно способствуют поглощению ртути и метиловой ртути отложениями, тогда как бескислородные условия способствуют выходу ртути^{320, 272, 273}. Наблюдаемые эффекты, наиболее вероятно связаны с осаждением и растворением оксидов и гидроксидов Fe и Mn. Растворимость Hg и MMHg в бескислородных условиях может также быть увеличена за счет образования растворимых сульфидных комплексов^{273, 25}. Кроме окислительно-восстановительных эффектов, сезонные изменения в распределении Hg и MMHg могут также быть связаны с твердыми частицами в биоте^{149, 323, 70}.

Выход метиловой ртути из отложений также увеличивается с увеличением температуры, добавлением питательных веществ³³⁹ и уменьшением pH²³⁸. Miller и Akagi²³⁸ сообщают, что изменение в pH от 7.0 до 5.0 удваивает выход метиловой ртути из отложений и Hintelmann и др.¹⁴³ нашли, что связь MMHg с гумусовой и фульвокислотами уменьшается с уменьшением pH. Наблюдаемые изменения в распределении метиловой ртути между твердой и водной фазами в зависимости от pH могут частично быть ответственными за часто наблюдаемые увеличения концентрации Hg в рыбе из озер с низким pH¹⁹⁹.

Присутствие органических и неорганических комплексообразующих агентов также влияет на распределение ртути. Образование растворимых гуминовых комплексов может значительно усилить растворимость и подвижность Hg в водных системах^{237, 275, 239, 234, 235, 270, 271}, особенно выше pH 5, в то время как $HgCl_2$ эффективно сорбируется при более низких значениях pH³⁰⁰. Ситуация в отложениях может быть сравнима с той, что происходит в почвах, где адсорбция ртути на гумусе преобладает в кислых условиях и ртуть предпочтительно сорбируется на минеральных частицах (оксиды железа и минералы глины) в нейтральной до щелочной области pH, благодаря образованию частиц более реактивных форм $HgOH^+$ ⁵². Кажется, что высокие содержания хлоридов приводят к уменьшению количества ртути, связанной со взвешенными частицами и органическими коллоидами, наиболее вероятно, в результате конкуренции Cl^- за места связывания. Наблюдалась увеличенная мобилизация ртути с увеличением солености как в модельных экспериментах²⁷⁵, так и в эстуарной и морской средах^{72, 73, 195, 129}.

Е. Накопление в водной биоте

Ртуть, и особенно метиловая ртуть, эффективно поглощается водной биотой и были описаны факторы бионакопления порядка 10^4 до 10^7 ^{332, 300}. Накопление в пищевой цепи водных организмов поэтому может быть высоким даже при обычно очень низких концентрациях ММНг в окружающей среде. В то же время ММНг обычно составляет между 10 и 30 % от общей ртути в водной фазе, более чем 85 – 90 % ртути в рыбе представлено в ММНг форме^{128, 39, 292}. Иногда также обнаруживаются другие ртутьорганические соединения. Рыба, выловленная ниже по течению от места сброса сточных вод, содержащих фениловую ртуть, содержала как метиловую, так и этиловую ртуть¹², и метантиол метиловой ртути ($\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$) был найден в ракообразных¹². Содержание ртути в водных организмах и процент ММНг, как правило, увеличиваются с увеличением длины и уровня пищевой цепи^{48, 233, 329, 226}. Концентрации ртути в рыбе часто остаются высокими в течение многих лет после того, как ртуть перестала попадать в нее или загрязненные отложения были удалены со дна^{264, 187, 108, 293}.

Определенные факторы, контролирующие накопление ртути в водной биоте, плохо понятны. Высокая тенденция ММНг к бионакоплению обычно объясняется ее высокой стабильностью и липидной растворимостью, а также ее высокой тенденцией присоединяться к –SH группам, связанным с протеинами. Однако, одно это не может отвечать за преобладание ММНг в мышечной ткани рыб^{217, 48, 233}. ММНг может поглощаться рыбой главным образом через ее питание, в то время как прямое поглощение из воды имеет меньшее значение^{45, 48, 233}. Так, концентрация ртути в рыбе, главным образом, определяется на основе пищевой цепи, то есть, в фито- и бактериопланктоне^{217, 219, 329}. Преобладание ММНг в рыбе, кажется, является результатом большей эффективности ее трофического переноса по сравнению с неорганической ртутью^{322, 219}. На поглощение биотой оказывает влияние физико-химическая форма, в которой ртуть существует в воде. Незаряженные липофильные хлоридные комплексы (HgCl_2 и CH_3HgCl), кажется, являются более биодоступными^{217, 219, 190}, тогда как DMНг и Hg^0 не биоаккумулируются²⁴³. Ряд других факторов таких, как температура, DOC, щелочность и, в частности, pH могут также оказывать влияние на бионакопление Hg так же, как на метилирование^{322, 48, 233, 329}. Недавно был сделан обзор^{45, 48} по накоплению Hg в пищевой цепи водных организмов.

III. МЕТИЛИРОВАНИЕ РТУТИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

A. Общие аспекты

Метилирование неорганической ртути в водах и отложениях составляет ключевой шаг в преобразовании ртути в водных системах¹⁰⁶ и имеет место как в изолированных от внешнего воздействия, так и подвергшихся ему средах⁷⁴. Важно отметить что, так как имеют место, как процессы метилирования, так и деметилирования, концентрации ММНг в окружающей среде отражают скорее конечное метилирование, чем фактический показатель синтеза ММНг. Кажется, что смешанный эффект образования и распада ММНг приводит к состоянию равновесия с почти постоянным уровнем ММНг в отложениях^{23, 256}, который редко превышает 1-1.5% от концентрации общей ртути (см. Раздел II.B.2), тогда как доля ММНг в рыбе и другой водной биоте может быть намного выше (см. Раздел II.E). На основе изучений массовых балансов, оцененный уровень

выработки ММНг в умеренно пресных озерах в настоящее время меняется от 0.5 до 5 г ММНг на кг в год³²⁸.

Метилирование имеет место преимущественно в отложениях и в меньшей степени в водном столбе^{251, 277, 55, 180, 343}, но следует иметь в виду, что метилирование в водном столбе является, возможно, более весомым, потому что объем воды, как правило, намного больше, чем объем приповерхностных отложений. Максимальный уровень метилирования обычно имеет место на окислительно-восстановительной границе, которая может изменяться посезонно и часто совпадает с границей раздела отложения - вода и уменьшается с увеличением глубины отложений^{279, 180, 227}. В тропических системах корневые зоны плавающих водных макрофитов является далее важными местами метилирования^{231, 130}.

Влияние экологических факторов на образование и разложение ММНг исследовались в прошлом, главным образом, в аспекте влияния изменения экологических условий на концентрацию ММНг в отложениях, воде и водной биоте. В последние годы использование радиоактивных датчиков и стабильных изотопов сделало возможным различать два противоположных процесса – образование и разложение ММНг, но необходимо иметь в виду, что уровни, измеренные после добавлений Нг, могут сильно отличаться от реальных уровней. Авторы¹²² дают обзор методов, которые типично используются для измерения концентраций ММНг и уровней метилирования/деметилирования в водных системах и их пределов.

Метилирование ртути требует присутствия подходящей молекулы метил-донора. В природной водной среде присутствует большое разнообразие молекул – потенциальных доноров, большинство из которых синтезируются биологически. Поскольку первоначально предполагалось, что метилирование ртути требует присутствия бактерий, сейчас известны оба, как микробиологически опосредованный, так и абиотический механизмы метилирования, хотя последний, думается, имеет не очень большую значимость.

1. Биометилирование

Биологическое метилирование неорганической ртути впервые наблюдалось в отложениях из водных объектов и озер и прибрежных вод в Швеции^{167, 165} и с тех пор исследовалось многими другими исследователями. Метилирование ртути организмами может быть энзиматическим и неэнзиматическим. Энзиматическое метилирование требует присутствия активно метаболизирующих организмов, в то время как неэнзиматическое метилирование требует только присутствия метилированных продуктов активного метаболизма. Подробный механизм для ртутного метилирования был впервые предложен Вудом и др.³³⁶ и Ланднером¹⁸⁸. Вуд и др.³³⁶ предполагали, что метилкобаламин, производное витамина В₁₂ (метилкорриноид), производимый многими организмами, вовлечен в микробиологическое метилирование ртути и что процесс вовлекает неэнзиматический переход метиловой группы метилкобаламина к иону ртути. ДэСимонэ и др.⁹¹ показали, что переход метиловой группы к Нг²⁺ является карбанионным (СН₃⁻) процессом. Несмотря на то, что в водной окружающей среде существует много молекул, являющихся потенциальными донорами метиловой группы, однако метилкобаламин является единственным природным метилирующим агентом, способным переносить метиловые группы в виде карбанионов²⁷⁶. Это делает

метилкобаламин наряду с его широким распространением в анаэробных экосистемах и живущими организмами наиболее вероятным источником метилирования ртути в окружающей среде.

Метаболически образованный метилкобаламин может самопроизвольно метилировать Hg^{2+} в водном растворе^{31, 154}, но очень мало известно о биохимии образования ММНг в природной окружающей среде. Организмы, способные метилировать Нг найдены среди анаэробов, факультативных анаэробов и аэробов, но как принято думать, вероятность микробиологического метилирования более высока в анаэробных условиях и установлено, что сульфатредуцирующие бактерии являются основными метиляторами неорганической ртути в анаэробных отложениях⁶⁶. Принято считать, что метилирование ртути происходит внутри бактерий переходом метиловой группы из донорной молекулы метилкорриноида, несмотря на то, что Parkman и др.²⁵⁸ считают, что метилирование является внеклеточным процессом, который усиливается действием бактериальных экзоферментов, которые также катализируют микробиологическое разложение органического вещества. Choi и Bartha⁶⁰ показали, что метилкобаламин является донором метиловой группы при метилировании двухвалентной ртути LS штаммов *Desulfovibrio desulfuricans*. В пределах клетки, кажется, что ртутное метилирование является скорее процессом, катализируемым энзимами, чем самопроизвольной химической реакцией, со скоростью метилирования при рН 7 в 600 раз выше, чем трансметилирование свободным метилкобаламином⁶². Процесс чувствителен к кислороду с оптимальными условиями метилирования при 35°C и рН 6.5. Однако энзим, ответственный за перенос метиловых групп от метилкорриноида к Hg^{2+} , все еще должен быть идентифицирован. Поскольку имеет место биологическое ртутное метилирование внутри микроорганизмов, клеточное поглощение ртути играет ключевую роль в процессе метилирования. Это подробно обсуждается в разделе III.B.1.

2. Абиотическое метилирование

Чисто химическое метилирование ртути также возможно, если присутствует подходящий донор метиловой группы. DeSimone⁹⁰ показал, что растворимые в воде соединения метилкремния реагируют с Hg^{2+} с образованием ММНг. Органосилоксаны и другие кремний-связанные вещества также рассматриваются как возможные метилирующие агенты^{248, 249, 321}. Akagi и др¹ продемонстрировали фотохимически индуцированное алкилирование хлорида ртути с метанолом, этанолом, уксусной кислотой и пропионовой кислотой. Также было доложено, что канализационные сточные воды и промышленные сточные воды являются источниками метиловой группы в фотохимическом метилировании ртути. Namasaki и др.¹³⁶ обобщили существующие данные по фотохимическому метилированию.

Wood³³⁷ считает, что ртутное метилирование может также иметь место как результат реакций метилирования между Нг и алкилированными свинцом и оловом, используемыми как добавки к бензину. Jewett и др.¹⁷¹ показали, что как триметил хлорид свинца так и триметил хлорид олова могут передавать метиловую группу Hg^{2+} . Было найдено, что триметилсвинцовый свинец наиболее эффективный метилятор для Нг, и высокая концентрация ММНг в отложениях реки St. Clair объяснялась реакциями трансметилирования, вызванными эмиссией алкилового свинца²³. Например, более недавние исследования

метилирования ртути органическими соединениями свинца, олова и мышьяка были выполнены Ebinghaus и др.⁹⁶.

Гумусовое вещество может быть другим значительным метилирующим агентом в окружающей среде³³¹. Абиологическое образование ММНг гумусовыми соединениями было продемонстрировано, например, Nagase и др.^{246, 247}. Способность к образованию ММНг обычно увеличивалась с повышением температуры и содержания ртути, но была низкой при температурах и рН, характерных для природной среды. Однако Falter и Wilken¹⁰⁰ показали, что малые количества ММНг все-таки могут образовываться абиотически при значениях температуры и рН соответствующих природным. Более чем 400 пг ММНг, соответствующие около 0.05 % добавки $^{200}\text{Hg}^{2+}$ образовалось в ацетоновом экстракте речных отложений в течение двух часов при температуре 40°C между рН 3 и 7. При 35°C все еще может образовываться до 160 пг. Однако в самих речных отложениях метилирование обнаруживалось только при 40°C с образованием ММНг от 50 до 100 пг (0.005 до 0.01 % добавки $^{200}\text{Hg}^{2+}$).

Так, метилирование ртути может быть биотическим и абиотическим или же может включать смешанные биотические и абиотические процессы, такие, как бактериологическое метилирование форм олова (IV) за которым следует абиотический переход метиловой группы к Hg. Относительная важность абиотического по сравнению с биотическим механизмом метилирования в природной водной окружающей среде пока еще не установлена, но существует общее представление, что метилирование ртути является преимущественно микробиологически опосредованным процессом, и Berman и Bartha³⁰ продемонстрировали, что в отложениях, не содержащих кислород, уровни ММНг являющиеся результатом химического метилирования были приблизительно на один порядок ниже тех, которые были образованы биохимическим метилированием ртути. Ebinghaus и др.⁹⁶ показали, что органические соединения Pb, Sn и As являются более эффективными метилаторами, чем биогенные метиловые доноры, такие, как метилкобаламин, но возможно он не является материалом, который находится в природной окружающей среде, потому что в естественных условиях ртутное метилирование является энзиматически катализируемым и происходит намного быстрее, чем трансметилирование свободным метилкобаламином⁶².

3. Продукты метилирования

ММНг может образовываться из ионов ртути и многих двухвалентных соединений ртути³⁴⁴, также как из органических соединений ртути и металлической ртути^{168, 162}, возможно через образование Hg^{2+} . DMНг может быть синтезирована как из метиловой, так и из ионной ртути^{85, 86, 18, 102}. Однако все еще существует значительная неопределенность относительно путей образования ММНг и DMНг. Filippeli и Baldi¹⁰² продемонстрировали, что ММНг является первоначальным продуктом реакции между метилкобаламином и Hg^{2+} , которая дальше превращается в DMНг. Реакция зависит от рН и температуры и скорости образования ММНг и DMНг имеют одинаковое значение при 20°C. Кажется, что низкие значения рН благоприятствуют образованию ММНг, в то время как образованию DMНг способствуют нейтральные и щелочные условия (рН>7)^{165, 23, 99}. При рН меньше 5 DMНг становится термодинамически нестабильным и разлагается с образованием ММНг^{99, 106}, что может быть одной из причин почему DMНг не определяется в

пресных водах, где рН как правило ниже по сравнению с эстуариевыми и морскими системами. Mason и др.²¹⁸ полагает, что DMHg образуется непосредственно из Hg(II), но быстро разлагается с образованием MMHg в пресных водах и следовательно, не накапливается на уровне, достаточном для его определения. В глубоких океанических водах, с другой стороны, стабильность DMHg могла бы быть усилена в условиях низкой освещенности, низкой температуры и высокого рН^{106, 221}. Pongratz и Neumann^{259, 260} также предложили, что DMHg может быть также первичным продуктом биогенного метилирования в океане, и кажется, что MMHg в глубине океана образуется разложением DMHg^{210, 212, 105, 106, 221, 223}. Думается, что разложение DMHg является первоначально абиотическим¹⁰⁶, тогда как разложение MMHg является предварительно биологически опосредованным (смотри ниже). Тот факт, что образование DMHg в океанической воде имеет место в средах, насыщенных кислородом^{218, 221, 75} говорит о том, что механизм образования DMHg отличается от того, который действует в пресной воде^{220, 221, 106}.

4. Деметилирование

Биотическое и абиотическое разложение метилированных форм ртути является важным процессом, регулирующим содержание органической ртути в отложениях и воде. Думается, что разложение MMHg является преимущественно микробиологически опосредованной²⁷⁷. Известно множество бактериальных штаммов, способных к деметилированию MMHg^{294, 295, 32, 277, 254, 228}, включая как аэробные так и анаэробные формы, но кажется, что деметилирование преимущественно завершается с помощью аэробных организмов (Раздел III.B.5). Бактериальное деметилирование было продемонстрировано как в отложениях^{32, 254}, так и в водном столбе пресноводных озер^{335, 227}. Также было описано разложение метиловой и фениловой ртути пресноводными водорослями²⁴.

Вероятно, деметилирование ртути преимущественно является восстановительным процессом^{111, 294, 295, 250}. Общепринятый механизм микробиологического разложения MMHg включает разрыв связи углерод – ртуть органо-ртутным лиазоэнзимом, в результате чего образуется метан и Hg²⁺, далее за этим следует восстановление Hg²⁺ до Hg с помощью фермента редактазы ртути^{277, 309, 319}. Синтез этих ферментов кодируется *merB* и *merA* генами в бактериях обладающих широким спектром устойчивости к ртути. Однако более поздние работы указывают, что *mer* детоксификация не является единственным путем микробиологического разложения. В то время как Oremland и др.²⁵⁴ нашли, что метан является единственным продуктом разложения MMHg в анаэробных эстуариевых отложениях, аэробное деметилирование в пресноводных отложениях и анаэробное деметилирование как в пресноводных так и в эстуариевых отложениях приводит к образованию двуокиси углерода включая наличие окислительного пути. Oremland и др.²⁵⁵ и Hines и др.¹⁴¹ впоследствии показали, что окислительное деметилирование является значительным как в загрязненных, так и незагрязненных речных отложениях и наиболее явно выражено на поверхности отложений. Изучение ингибиторов показывает, что как восстановители сульфата так и метан продуцирующие бактерии и возможно другие анаэробы принимают участие в окислительном деметилировании^{254, 255, 209}. Авторы²⁰⁹ недавно предложили особые механизмы для окислительного деметилирования ртути сульфат

редуцирующими бактериями и метанобразующие бактериями и предположили, что метанобразующие бактерии усиливают деградацию ММНг при ее концентрации, встречающейся на месте. Также в результате этого процесса образуется Hg^{2+} , но не ясно восстанавливается ли Hg^{2+} , полученная при окислительном деметилировании, последовательно до Hg^0 как было продемонстрировано для *mer*-опосредованного пути²²⁷. Альтернативно, она могла быть еще раз прометилирована, связана соединениями серы и затем улетучиться в виде DMНг¹⁶. В настоящее время также не известно, который из вышеупомянутых путей (т.е. ртутьорганическая лиаза или окислительное деметилирование сульфатными восстановителями и/или метан продуцирующими бактериями) превалирует при специфических условиях окружающей среды. Однако относительная важность этих путей отражается на преобразовании ртути в природных системах, и таким образом, может, в конечном счете, определить время ее пребывания в отложениях.

Кажется, что фотолитическое разложение является единственным значительным *абиотическим* механизмом разложения. DMНг в атмосфере фотолитически разлагается на Hg^0 и углеводороды⁸². Фениловая ртуть и формы ММНг, связанные с серой (например, CH_3HgS^-) могут подвергаться достаточно быстрому фотолитическому распаду, но фотолиз иона метилртути и гидроксида метилртути представлялся незначительным благодаря их низким коэффициентам поглощения солнечного света²².

Однако Suda и др.³⁰⁷ показали, что метиловая и этиловая ртуть подвергаются фотолизу под действием синглетного кислорода в морской воде, и недавние работы²⁸⁹ показывают, что ММНг фотолитически разлагается в поверхностных водах и что этот процесс является потенциально важной стадией в водном цикле ртути. Расчет массового баланса показывает, что микробиологическое деметилирование не может быть доминирующим механизмом удаления для ММНг в эпилимнетических пресных водах. Моделирование⁵⁰ подтвердило полученные данные²⁸⁹. Однако полностью влияние фотолиза на водный ртутный цикл все еще не ясно, потому что конечный продукт фотолиза метиловой ртути в природных водах все еще не идентифицирован. Более того, хотя фотолиз вносит вклад в деметилирование ртути в водной фазе, непохоже, чтобы он был значительным в более глубоких отложениях, где бактериальное деметилирование более важно^{343, 268}.

Способность микроорганизмов разрушать Hg может быть использована при очистке сточных вод¹³⁸ и ртутьсодержащих жидких отходов^{16, 17}. Авторы¹³⁸ показали, что >98% Hg присутствующей при концентрации 70 мг/л может быть удалено из бытовых сточных вод бактериальной обработкой. Однако, следует отметить, что очистные сооружения сами могут быть источником ММНг^{124, 57}. На полях биовосстановления были предприняты попытки разработать методы сокращения количества ММНг в загрязненных водных экосистемах стимуляцией бактериального превращения ММНг и Hg^{2+} в менее вредную элементарную Hg^{184} . Совсем недавно были в частности выращены трансгенные растения для того, чтобы выделить бактериальные *mer* гены^{281, 36}. Такие растения показывают высокую устойчивость к неорганической ртути и ртуть органическим соединениям и могут в будущем быть использованы для разрушения метиловой ртути в загрязненных местах и для накопления Hg для последующего безопасного удаления.

В. Факторы, влияющие на метилирование

На синтез ММНг в водных системах оказывает влияние большое разнообразие факторов окружающей среды. Эффективность микробиологического метилирования ртути, главным образом, зависит от таких факторов, как микробиологическая активность и концентрация биодоступной ртути (в большей степени, чем совокупность общей ртути), на которую в свою очередь влияют такие параметры, как температура, рН, редокс потенциал и присутствие неорганических и органических комплексообразующих агентов. Значения концентрации общей ртути, как правило, не может быть использовано для предсказания концентрации ММНг¹⁷⁴. В том случае, если нет простой зависимости, кажется, что усиленная скорость образования ММНг связана, в частности, с низким значением рН, низкой соленостью и присутствием органического вещества, способного к разложению в восстановительной окружающей среде. Главные известные факторы, способные повлиять на метилирование обсуждаются ниже; хотя это только теоретические выводы, так как они не могут рассматриваться независимо друг от друга и часто они взаимодействуют, образуя комплексную систему синергетических и противодействующих эффектов.

1. Микробиология

Микроорганизмы играют главную роль в водном циклическом преобразовании ртути и являются катализаторами во многих внутренних превращениях одних форм ртути в другие, таких как превращение Hg в метиловую и диметиловую ртуть и восстановление Hg²⁺ до Hg⁰ ^{308, 277, 290}. Ртутные соединения сильно токсичны для пресноводных микроорганизмов, но известно, что многие бактерии обладают развитым механизмом устойчивости ^{19, 145} и часто находят положительную корреляцию в отложениях между распределением ртутных компонентов и микроорганизмами ^{312, 53}. Устойчивость бактерий к ртути является индуцированной и регулируется *mer* опероном¹⁹. Улетучивание ртути рассматривается как механизм детоксификации, тогда как метилирование ртути, по-видимому, является второстепенным процессом, а не механизмом детоксификации, как предполагалось раньше.

Показано, что большое число организмов, включая строгие и факультативные анаэробы, также как аэробы метилируют ртуть в искусственных условиях ^{336, 179, 344-346}, но точно не определено, ответственны ли эти бактерии за ртутное метилирование в природной водной окружающей среде. Несколько недавних исследований показали, что анаэробные сульфат редуцирующие бактерии (СРБ) являются главными метиляторами как в пресных, так и эстуариевых отложениях ^{66, 67, 29, 122, 123}. Противоположно более раннему предположению ³³⁶, метаногенные бактерии, кажется, играют только небольшую роль в генерировании ММНг. Интересно, что те же самые бактерии, которые главным образом отвечают за образование метиловой ртути, по-видимому, являются также посредниками при разложении ММНг ²⁷⁷. Как сульфатредуцирующие бактерии, так и метаногены являются важными деметиляторами в эстуариевых и пресноводных отложениях ^{254, 255} (сравни Раздел III.A.4). В чистых культурах, образование DMНг из ММНг также опосредовано сульфатредуцирующими бактериями ^{16, 18}. Думается, что образование DMНг в океане является микробиологическим процессом^{259, 260, 223},

но неизвестно, являются ли СРБ или другие организмы основными метиляторами^{220, 221, 106}.

Интенсивность метилирования ртути в отложениях часто значимо коррелировало с темпами восстановления сульфат – ионов^{61,177,178} или с распространением популяций СРБ^{92, 207}, но не все СРБ способны метилировать ртуть. Многие исследования сосредоточены на популяциях *Desulfovibrio*^{16, 60, 62}, но недавно King и др.¹⁷⁸ отметили, что СРБ могут использовать ацетат (т.е. члены семейства *Desulfobacteriaceae*), по-видимому, метилируют ртуть более эффективно, чем члены группы *Desulfovibrio*. Macalady и др.²⁰⁷ также обнаружили, что популяции *Desulfobacter* являются важными метиляторами в озерных отложениях и что они были более изобилующими, чем *Desulfovibrio*.

Эффективность микробиологического образования ММНг, по-видимому, зависит, главным образом, от активности и структуры бактериального сообщества²⁰⁷, наличия ртути, наличия питательных веществ и избытка акцепторов электронов, таких как сульфат⁶¹. При низких концентрациях сульфат стимулирует как восстановление сульфатов, так и метилирование^{66, 123}. Так в природных условиях добавление малых количеств сульфата может привести к усилению образования ММНг в пресноводной окружающей среде, когда количество сульфата ограничено^{123, 51}. Несмотря на то, что концентрация сульфата <10мг/л (0.1 мМ), как правило, начинает становиться ограничивающей для деятельности сульфатредуцирующих бактерий^{155, 203}, они могут оставаться активными даже при очень низкой концентрации сульфата (примерно 3 мг/л, 0.03мМ), типично встречающейся в пресноводных системах, успешно конкурируя с метаногенами для обычных субстратов, то есть водородом и ацетатом^{203, 227}. Comreau и Bartha⁶⁶ доложили, что метилирующий потенциал СРБ самый высокий, когда количество сульфата ограничено и присутствуют другие органические субстраты, которые могут быть использованы вместо сульфата, что может быть связано с ингибирующим воздействием сульфида на метилирование ртути. При высокой концентрации сульфата накопление сульфида, образованного «сульфатным дыханием» бактерий, мешает метилированию ртути, тем самым лимитируя образование метиловой ртути^{15, 66, 67, 335}. Сульфидное ингибирование ранее приписывалось осаждению HgS, но сейчас, предполагается, что оно связано с заряженными Hg-S комплексами (сравни Раздел III.В.6). Gilmour и Henry¹²² предложили оптимальную область концентрации сульфата от 0.2 до 0.5 мМ SO₄²⁻ для метилирования ртути сульфат редуцирующими бактериями в отложениях, выше которой метилирование замедляется, и ниже которой количество сульфатов становится недостаточным для метилирования и сульфат – восстановительных процессов. Для сравнения морская вода содержит примерно 28 мМ или 2.7 г/л SO₄²⁻¹⁵⁵, чем можно объяснить типично низкие уровни ММНг, встречающиеся в эстуариевой и морской окружающей среде (сравни Раздел III.В.7). Однако метилирование только частично ингибируется химией серы. Например, King¹⁷⁷ наблюдал активное образование метиловой ртути в присутствии 30мМ сульфата и миллимолярных концентраций растворенного сульфида. Добавление аморфного гидроксида Fe(III) в отложения может ингибировать как восстановление сульфата, так и метаногенез²⁰⁴, возможно благодаря железоредуцирующим бактериям, сокращающим концентрации водорода и ацетата. Однако все еще необходимо определить, приведет ли это к снижению скорости метилирования ртути в отложениях, богатых Fe(III).

Много исследователей отмечали, что в экспериментах по метилированию образование ММНг наибольшее в первые несколько дней или недель равновесия (в зависимости от исследования), после которых накопление, очевидно, прекращается, и в некоторых случаях концентрации ММНг падают, также некоторые исследования говорят о циклическом характере образования ММНг^{162, 295, 137, 253, 112, 153}. Это пытаются объяснить тем, что причиной являются циклические изменения в поступлении бактериальных субстратов²⁹⁷, но изменения в бактериальной популяции могут являться более вероятным объяснением. Этапы жизни бактерий могут также воздействовать на видообразование и превращение ртути, но существующие данные кажутся противоречивыми. Ramamoorthy и др.²⁶⁶ установили, что растущие бактериальные клетки способствуют образованию Hg^0 , тогда как живые, но не растущие клетки вызывают деметилирование, и мертвые клетки приводят к образованию ММНг. Это, казалось бы, согласуется с Parkman и др.²⁵⁸, которые считают, что метилирование ртути является случайным процессом, который не требует присутствия живых бактериальных клеток. В отличие Ebinghaus и др.⁹⁶ наблюдали активное метилирование во время фазы экспоненциального роста бактерий, живущих в отложениях, тогда как деметилирование становилось доминирующим, когда популяция бактерий начинает отмирать, и авторы²⁶⁰ сообщили об образовании преимущественно метилированных форм ртути в стационарный период роста бактерий.

Авторы⁶⁵ доложили, что концентрации ММНг достигают стабильного уровня после 8 – 12 дней выращивания бактерий, но повторное добавление Hg^{2+} приводило к синтезу ММНг с предыдущей скоростью. Однако, то, что процент ртути общей превращенной в ММНг значительно падал с увеличением уровня добавки было также установлено другими авторами^{28, 164, 197, 277}. Chen и др.⁵⁹ наблюдали увеличение скоростей метилирования, когда добавки $HgCl_2$ были меньше или равны 15.3 мг/г (сухой вес), тогда как микробиологическая метилирующая деятельность, казалось, замедлялась при концентрациях, превышающих это значение. Отложения, содержащие высокие уровни ртути, также показали более высокие скорости деметилирования по сравнению с менее загрязненными отложениями^{122, 255}. Результаты говорят о том, что высокие концентрации неорганической ртути могут подавлять образование ММНг или могут содействовать деметилированию. С другой стороны, в водных пробах наблюдалось увеличение специальных коэффициентов метилирования, которое было пропорционально больше, чем увеличение добавленной Hg^{2+} , возможно, благодаря повышенной доступности ртути последующей за насыщением мест связывания³⁴³. Вышеизложенные результаты могут объяснить, почему соотношение между метиловой и общей ртутью в осадках или водах часто обнаруживалось возрастающим с увеличением расстояния от источника загрязнения^{305, 141}. Очевидная циклическая природа процесса метилирования вместе с возможной обратно пропорциональной зависимостью чистого образования метиловой ртути от концентрации ртути общей может быть одной из причин, почему уровни ММНг в отложениях редко превышают пороговую величину 1%.

Наличие питательных веществ является важным фактором контроля микробиологического метилирования ртути в водных системах^{169, 189, 339}. Скорости метилирования и восстановления сульфата, поэтому, обычно, самые высокие в верхних слоях отложений, где микробиологическая активность и наличие питательного вещества самые высокие, а также на взвешенных

частицах органического вещества^{169, 55, 180, 172, 53, 61, 125, 41, 141}. Микробиологическое образование DMHg в океане также происходит при участии лабильного органического вещества²²³. Во многих исследованиях обнаружена положительная корреляция между содержанием органического вещества в отложениях и образованием MMHg^{55, 158, 61, 133, 256}. Macalady и др.²⁰⁷ наблюдали корреляцию между структурой микробиологического сообщества и содержанием органического углерода и предположили, что отложения богатые органическим веществом поддерживают микробиологические сообщества с более высокой ртутьметилирующей активностью на единицу микробиологической биомассы. Благодаря обычно стимулирующему воздействию органического вещества на микробиологическую активность, скорости бактериального деметилирования могут также увеличиваться^{268, 256}. Авторы^{268, 256} нашли, что конечный выход MMHg в богатых органическим веществом почвах, взятый из недавно затопленных водохранилищ, всегда выше по сравнению с глинистыми участками, но места с органическим веществом также отличаются высокими скоростями деметилирования.

Создание новых гидроэлектрических водохранилищ и расширение озер значительно усиливает образование MMHg, ведущее к повышенным содержаниям ртути в рыбе, которые могут оставаться высокими в течение нескольких десятилетий^{244, 161, 45, 286}. Kelly и др.¹⁷⁵ нашли, что образование метиловой ртути увеличивалось почти в 40 раз после экспериментального затопления северных лесных водно-болотных угодий. Недавние данные²⁴¹ указывают, что концентрации растворенной MMHg в затопленной окружающей среде в среднем почти в четыре раза больше, чем в природных озерах. Есть мнение, что затопление растительности и почв высвобождает связанную неорганическую ртуть, так же как и большие количества органического вещества и питательных веществ, таким образом, стимулируя микробиологическую метилирующую активность^{261, 45}. Далее этот эффект усиливается с превалированием анаэробных условий, но он может смягчаться образованием дополнительных мест связывания ртути, когда появляется избыток органических веществ¹⁶¹. Удивительно, что создание водохранилищ, кажется, не увеличивает скорости микробиологического деметилирования⁴⁵.

Доступность ртути для метилирующих бактерий, по-видимому, часто определяется концентрацией свободных Hg^{2+} ионов. Однако микробиологическое поглощение ртути вовлекает диффузионный перенос ртути через бактериальные мембраны, которые, как известно, имеют более высокую проницаемость для незаряженных молекул, чем для ионных частиц^{131, 132}. Например, незаряженный $HgCl_2$ может быстро диффундировать через липидные двойные слои, тогда как заряженные хлоридные комплексы $HgONCl$ и $Hg(OH)_2$ не проходят через мембраны в значимой степени при физиологических режимах¹³¹. Недавние исследования^{219, 20, 26, 340} показали, что биодоступность ртути определяется концентрацией нейтральных, растворенных комплексов ртути. $HgCl_2$ может быть ключевым химическим веществом, определяющим поглощение неорганической ртути в воде, содержащей кислород²⁴³, в то время как незаряженные HgS^0 , бисульфид $Hg(SH)_2^0$, или полисульфидные комплексы HgS_n^0 могут быть важны для бактериального поглощения в воде, не содержащей кислород^{148, 26, 163}. Авторы³⁴⁰ предположили, что могут быть другие механизмы поглощения, кроме пассивной диффузии, так как биодоступность снижается, но не ингибируется органическим комплексобразованием²⁰.

Другие факторы, которые могут влиять на микробиологическое метилирование ртути и/или деметилирование обсуждаются далее. Во многих случаях эти параметры, кажется, влияют на метилирование тем, что регулируют биодоступность неорганической ртути. Конечно, скорости образования ММНг в природных водных системах, по-видимому, зависят от большого спектра условий в окружающей среде, которые определяют, будет ли преобладать метилирование или деметилирование.

2. Температура

Часто отмечалось, что скорости ртутного метилирования в водных системах достигают максимума во время летних периодов^{157, 55, 180, 53, 142, 326}. Большинство исследований показало, что максимальная метилирующая активность встречается в середине или в конце лета, хотя авторы⁴¹ обнаружили ее острый пик ранней весной, за которым следовало медленное снижение в течение оставшихся месяцев года. Сезонные колебания в образовании ММНг и ее разложении обычно приписываются температурным эффектам, но возможно также связаны с сезонными изменениями в продуктивности/наличии питательных веществ и окислительно-восстановительными условиями (сравните с Разделом III.B.5).

Наиболее вероятно, что температура оказывает влияние на метилирование как результат ее влияния на общую микробиологическую активность³⁴. Авторы³³⁹ заметили, что высвобождение ММНг из отложений при 4°C было только 50 – 70% от того, что наблюдалось при 20°C, предполагая, что в итоге образование ММНг может значительно уменьшаться зимой из-за низких скоростей роста и метаболической активности. Авторы⁵⁵ сообщили, что оптимальная температура для микробиологического метилирования ртути в поверхностных речных отложениях была 35°C. Авторы¹⁸⁰ нашли, что в то время как температура и анаэробные условия вместе являлись важными факторами, влияющими непосредственно на метилирование, одна температура вызывает только 30% изменений. Однако данные говорили о том, что усиленное образование ММНг в какой-то степени было скорее благодаря пониженному деметилированию, чем увеличению непосредственно скорости метилирования. Другие исследователи также нашли, что низкие температуры благоприятствуют деметилированию, тогда как высокие температуры благоприятствуют метилированию, приводя к сильному увеличению образования ММНг в летнее время года^{44, 269}.

Также было показано, что абиотическое метилирование гуминовыми веществами усиливается с ростом температуры (сравните с Разделом III.A.2), но оно, возможно, менее значительно по сравнению с биотическим метилированием. В отличие от полученных данных^{269, 44} Matilainen и др.²⁹⁹ обнаружили, что самые высокие скорости как метилирования, так и деметилирования в поверхностных озерных отложениях совпадали с максимальными температурами. Подобным же образом, авторы²²⁸ обнаружили, что микробиологические скорости деметилирования в аэробных поверхностных водах небольших лесных озер (до 13.2% на градус) уменьшались с понижением температуры.

Без сомнения, температура является важным фактором, влияющим как на метилирование, так и на деметилирование. Очевидно, что умеренно высокие температуры оказывают стимулирующий эффект на метилирование ртути,

которое, наиболее вероятно, происходит благодаря усиленной микробиологической активности. Вместе с сезонными изменениями в уровнях кислорода и содержании/первичном образовании органического вещества температура, по-видимому, отвечает за повышенную скорость образования ММНг, обычно наблюдающуюся в летнее время года. Результаты для деметилирования ртути, до некоторой степени противоречивые. Большинство исследователей обнаружили, что деметилированию благоприятствуют более низкие температуры. Возможно, что с повышением температуры, скорость метилирования увеличивается быстрее, чем скорость деметилирования.

3. pH

Вопрос влияния pH на метилирование ртути привлек повышенное внимание за последние два десятилетия, особенно в связи с подкислением воды озер, вызванным атмосферными осадками. Многие исследователи отметили повышенные уровни ртути в рыбе из «кислых» озер^{285, 2, 338, 199, 135, 296} и есть беспокойство, что низкие значения pH могут привести к увеличению производства и/или бионакоплению метиловой ртути. Результаты моделирования показывают, что наблюдаемая обратная корреляция между pH озерной воды и содержанием ртути в рыбе происходит вследствие сочетания обычно более высоких концентраций ММНг при низком pH и более низких биоконцентрационных факторах при высоком значении pH¹⁴⁸. Однако существует много путей, когда изменения pH могут оказывать влияние на концентрации ММНг в водных системах и влияние pH на скорость метилирования не обязательно является непосредственным. Растворимость и подвижность Hg и ММНг зависит от pH, например, кислотные дожди/снег могут увеличить поступление ртути с водоразделов¹⁹³. Более того, дополнительное количество сульфата может стимулировать образование ММНг^{123, 51}. Кислый шахтный водоотлив, который, как правило, имеет высокое содержание сульфата, также связывают с повышенными концентрациями ММНг в воде озер³⁰⁶.

Условия с низким значением pH обычно способствуют выходу тяжелых металлов из отложений и сыпучего вещества, но данные по распределению и подвижности ртути до некоторой степени противоречивы. Некоторые исследователи отмечают, что подвижность Hg выше в кислотной области pH^{23, 94}, но другие авторы¹⁵⁶ обнаружили, что Hg не выщелачивается соляной кислотой из отложений и Schindler и др.²⁸⁷ сообщали, что подкисление озерной воды приводило к увеличению доли Hg, связанной с частицами, тем самым, уменьшая растворимость Hg в водном столбе. Было также найдено, что количество растворенной ртути в поровой воде отложений уменьшается с уменьшением pH²⁶⁷. Наличие данных по распределению ММНг между отложениями и водной фазой в зависимости от pH (сравните с Разделами II.C. и II.D.) и перенос ММНг в водоразделы настоятельно свидетельствует в пользу того, что растворимость ММНг повышается при низких значениях pH. Так, подкисление озерной воды, возможно, не приводит к высвобождению Hg²⁺ из органических отложений, но влияет на распределение ММНг.

Несколько исследований показали, что улетучивание Hg⁰ может положительно коррелировать с pH озерной воды^{335, 148, 326}, который может уменьшать концентрации Hg(II) в субстрате для метилирования в воде с высоким pH¹⁰³. Модельные расчеты Хадсона и др.¹⁴⁸ предсказали увеличение соотношения Hg⁰/Hg(II) и скорости выхода Hg⁰ с увеличением pH, тогда как

низкие значения pH благоприятствуют метилированию через восстановление Hg(II). В соответствии с этим, авторы³²⁶ наблюдали увеличение Hg⁰ и соответствующее уменьшение MMHg с увеличением значений pH. Высокие значения pH также благоприятствуют образованию летучей DMHg (сравните с Разделом III.A.3). Нейтральные или слабощелочные условия, таким образом, могут сокращать концентрацию MMHg, тогда как вода с низкими значениями pH может содержать относительно большую долю MMHg. Это, казалось бы, согласуется со шведскими полевыми исследованиями, которые показали, что обработка озер известью для поднятия pH озерной воды может помочь снизить содержание ртути в рыбе¹⁰.

Влияние pH на метилирование ртути было исследовано как в водной среде, так и в отложениях. Было найдено, что концентрации MMHg в озерной воде, как правило, увеличиваются с уменьшением pH^{343, 40, 240}. Авторы³⁴³ показали, что образование MMHg в озерной воде происходило в семь раз быстрее при низкой pH (4.5), чем при высокой pH (8.5), хотя в пробах, которые искусственно подкислялись, наблюдаемый эффект, возможно, частично наблюдался из-за сульфатной стимуляции. Уменьшение pH на аэробной границе раздела отложения – вода приводит к двойному – тройному увеличению в образовании MMHg. Авторы²⁴⁰ также докладывали, что уменьшение pH от 7.0 до 5.0 в озерной воде приводило к значительному увеличению скоростей метилирования. С другой стороны, было найдено, что в анаэробных отложениях чистое образование MMHg уменьшалось при низких значениях pH^{298, 113, 267, 299}. Подкисление поверхностных озерных отложений всегда приводило к значительному снижению скорости ртутного метилирования. Авторы²⁶⁷ сообщают, что, очевидно, снижение ртутного метилирования с уменьшением pH связано со снижением содержания неорганической ртути в поровой воде отложений, которое может происходить благодаря увеличению адсорбции на частицах при низком pH. Было также найдено, что аэробное метилирование в поверхностных отложениях уменьшается с уменьшением pH воды²²⁹.

Скорости деметилирования также чувствительны к pH. Авторы²²⁹ наблюдали уменьшение анаэробного деметилирования в поверхностных отложениях с уменьшением pH и сделали предположение, что высокие концентрации метиловой ртути, найденные в бескислородном придонном водном слое расслоенных озер с низким значением pH могут быть связаны скорее с уменьшением деметилирования, чем с усилением метилирования. Другие исследователи также обнаружили уменьшение деметилирующей активности при низких значениях pH, но в общем, было найдено, что скорости деметилирования как в отложениях, так и в воде озер намного меньше подвержены влиянию pH, чем скорости метилирования^{267, 343, 299}, указывая на то, что изменения, наблюдаемые при конечном образовании MMHg происходят в большой степени благодаря влиянию pH скорее на метилирование, чем на деметилирование. Однако результаты исследователей^{267, 299} показывают, что деметилирование в отложениях может стать более важным при низких значениях pH. Stefan и др.²⁹⁹ заметили небольшие изменения в деметилировании в пределах области pH от 8.0 до 4.5, но метилирование резко уменьшалось с уменьшением pH, приводя к существенному увеличению относительной значимости деметилирования по отношению к метилированию в кислых условиях. Это также может объяснять, почему Ramlal и др.²⁶⁷ не наблюдали метилирования ниже pH 5.0.

Одним из способов, с помощью которого рН мог бы влиять на метилирование, может быть уменьшение микробиологической активности в кислых условиях, вызывая соответствующее уменьшение скоростей бактериального метилирования. Однако в опубликованной научной литературе говорится, что микробиологическая активность в озерах не уменьшается после подкисления. Авторы^{113, 173} докладывали, что подкисление не влияет на общую микробиологическую активность (образование $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) в отложениях и Miskimmin и др.¹⁷³ установили, что скорости микробиологического дыхания только в очень малой степени были чувствительны к образованию ММНг в озерной воде и к изменениям рН между рН 5 и 7. Однако существуют указания, что активность сульфатредуцирующих бактерий может значительно снижаться в кислой области рН⁶⁸ и Furutani и др.¹¹³ наблюдали уменьшение восстановления сульфата при низком рН, что происходило независимо от общей микробиологической активности. Может также быть, что рН оказывает влияние на распределение популяции в отложениях на метилирующие и деметилирующие бактерии, так что процесс деметилирования доминирует при низких значениях рН. Это согласуется с результатами, полученными авторами^{267, 299} и могло бы заслуживать дальнейшего исследования. Также возможно, что рН влияет на клеточное поглощение ртути, но Gutknecht¹³² обнаружил, что диффузия Hg^{2+} через двойной липидный слой мембран зависела только от концентрации СГ и не зависела от рН.

Суммируя данные, можно сказать, что, очевидно, кислотные условия, как правило, благоприятствуют метилированию ртути в озерной воде, в отложениях и на границе их раздела, тогда как метилирование в бескислородных отложениях уменьшается, возможно, из-за повышенной деметилирующей активности при низких значениях рН. Подкисление озерной воды, таким образом, может привести к усиленному метилированию в водной фазе, но не похоже, чтобы это существенно влияло на метилирование в более глубоких отложениях. Наблюдаемые различия по влиянию рН на ртутное метилирование в воде и отложениях может быть связано с различиями в окислительно-восстановительных условиях: в то время как отложения, как правило, изучались в бескислородных условиях и пробы воды, возможно, были окислены до некоторой степени.

Не ясно, является ли стимулирование метилирования прямым воздействием низкого значения рН или связано ли это с другими факторами, на которые влияет рН, такими как испарение летучих форм ртути с водной поверхности или изменения в растворимости и распределении ртути. Winfrey и Rudd³³⁵ выдвинули гипотезу, что, вероятно, уменьшение мест связывания растворенного органического углерода при низких значениях рН в результате протонирования функциональных групп может стимулировать метилирование, способствуя связыванию ртути непосредственно на микробных клетках. Повышенную концентрацию ММНг в водной фазе при низких значениях рН также, вероятно, частично приписывают повышенной десорбции ММНг с поверхности отложений (Miller и Akagi²³⁸, Hintelmann и др.¹⁴³) и, таким образом, это не обязательно отражает повышенное метилирование.

Следует вкратце отметить, что абиотическое метилирование Нг органическими веществами также зависит от рН, но данные до некоторой степени противоречивы (Nagase и др.^{246, 247}; Varshal и др.³¹⁵; Falter и Wilken¹⁰⁰). Nagase и др.²⁴⁶ сообщают, что образование ММНг в фульвокислотном растворе сильно повышается при рН 4 и снижается при повышении рН, тогда как,

например, Varshal и др.³¹⁵ нашли, что образование ММНг увеличивалось с повышением рН. В то время как относительная важность абиотического механизма в метилировании ртути в природных условиях все еще не ясна, принято думать, что она не высока.

4. Органические вещества

Роль органического вещества в метилировании ртути до конца не понятна. Скорость преобразования неорганической ртути в ММНг обычно намного выше, когда отложения содержат органические вещества и может быть очень высокой в или около очистных сооружений (Jernelöv;¹⁶⁸ Jackson¹⁵⁸). Наблюдаемое увеличение концентрации ММНг в воде, отложениях, тканях рыбы с увеличением уровня органического углерода (Olson and Cooper²⁵²; Furutani и Rudd¹¹²; Wright и Hamilton³³⁹; Lee и Hultberg¹⁹³; Fjeld и Rognerud¹⁰⁷) как правило приписывается стимулирующему действию органических питательных веществ на микробиологическую метилирующую деятельность (сравни с Разделом III.B.1), но в некоторых случаях перенос комплексов (метиловая) ртуть – РОУ (растворенный органический углерод) в поверхностные воды с поверхностным стоком (Раздел II.C), похоже, является дополнительным фактором. Прямое абиотическое метилирование гумусовыми и фульвокислотами, как правило, считается менее важным (сравни с Разделом III.A.2), хотя возможно, что его влияние усиливается в озерах, богатых органическим веществом. Однако, данные Rogvari и Verta²⁶¹ указывают, что несмотря на то, что гумусовые вещества, главным образом, отвечают за транспорт ММНг сами они не являются активно метилирующими агентами. До настоящего времени не ясно, до какой степени абиотическое метилирование вносит вклад в образование ММНг в отложениях и озерной воде, богатых органическими соединениями.

Многие исследователи отмечали пониженное метилирование при высокой концентрации органического вещества, и несколько исследований показали, что РОУ (растворенный органический углерод) может оказывать смягчающий эффект на образование и/или бионакопление ММНг в природных водах (Grieb и др.¹²⁸; Jackson¹⁶¹; Miskimmin и др.²⁴⁰; Driscoll и др.⁹³; Watras и др.³²⁶; Barkau и др.²⁰). Miskimmin²³⁹ показал, что природные уровни РОУ не оказывали влияния на образование ММНг в отложениях, хотя они усиливали растворимость ММНг в воде. Однако, Miskimmin и др.²⁴⁰ показал, что производство ММНг в озерной воде сокращается при высоких концентрациях РОУ, предположительно, в результате комплексообразования неорганической ртути с органическим веществом. Снижение рН от 7.0 до 5.0 значительно повышает скорости метилирования как при низких, так и при высоких концентрациях РОУ (от 500 до 2600 μM), возможно из-за соревнования H^+ с Hg^{2+} за отрицательно заряженные места связывания и повышенной биодоступности Hg^{2+} . Barkau и др.²⁰ показали, что РОУ влияет на скорость синтеза ММНг снижением доступности субстрата Hg^{2+} для метилирующих бактерий. Точная природа Hg -РОУ взаимодействия остается неизвестной, однако, снижение биодоступности Hg было более явно в нейтральных (рН 7) чем в кислых (рН 5) условиях, что хорошо согласуется с исследованием Miskimmin и др.²⁴⁰. Доступность Hg для реакций метилирования также может быть снижена комплексообразованием с серными лигандами (ср. с разделом III.B.6). Разложение органического вещества в водной среде приводит к образованию низкомолекулярных соединений серы (Cutter и Krahforst⁸⁸),

которые потенциально могут образовывать комплексы с Hg^{2+} . С другой стороны, повышенное потребление кислорода во время разложения органического вещества постепенно приводит к более бескислородным условиям на границе раздела отложения/вода, которые могут привести к возрастанию подвижности и потенциальному метилированию неорганической Hg (Gagnon и др.¹¹⁵ Cossa and Gobeil⁷⁸). РОУ также значительно повышает растворимость HgS (Ravichandran и др.²⁷⁰) и может замедлять осаждение и агрегацию HgS даже при низких концентрациях (Ravichandran и др.²⁷¹).

Гуминовые вещества способны восстанавливать Hg^{2+} до Hg^0 в водных системах (например, Miller²³⁷), что может привести не только к сокращению доступности Hg^{2+} для метилирования, но, потенциально, к снижению общего содержания ртути. Allard и Arsenie⁴ показали, что образование Hg^0 наиболее продуктивно в анаэробных системах в отсутствие хлоридов при pH около 4.5, но оно значительно уменьшается в присутствии конкурирующих ионов. В отличие от данных полученных Miskimmin и др.²⁴⁰; Watras и др.³²⁶ наблюдал увеличение доли ММНг в воде озера Висконсин с увеличением уровня РОУ, особенно при концентрации РОУ $>5 \text{ mg l}^{-1}$, тогда как доля Hg^0 уменьшалась. Это находится в соответствии с модельными расчетами, сделанными Hudson и др.,¹⁴⁸ которые предсказывают, что, поскольку содержание РОУ увеличивается, то доля восстанавливающейся Hg(II) снижается, в то время как доля метилированной ртути возрастает. Однако, относительная важность улетучивания Hg^0 повышается в озерах, богатых гуминовыми веществами, несмотря на наблюдающееся уменьшение доли Hg^0 . Watras и др.³²⁸ высказали предположение, что условия с повышенным содержанием РОУ благоприятствуют либо метилированию (при низких pH) либо улетучиванию (при высоких pH), тогда как условия с низким pH и низким уровнем РОУ благоприятствуют процессам осаждения.

Роль гуминовых веществ в метилировании ртути остается неясной. Кажется, с одной стороны, что органический углерод может повышать метилирование стимулируя деятельность гетеротрофных микроорганизмов, или через прямое абиотическое метилирование ртути гуминовыми или фульвокислотами. С другой стороны, метилирование ртути может замедляться при высокой концентрации РОУ благодаря усилению комплексообразования ртути с органическими лигандами, снижая ртутную биодоступность для бактерий, особенно в нейтральной области pH. Наблюдаемые различия могут частично отражать различные механизмы метилирования. Было обнаружено, что анаэробное метилирование усиливается при повышении концентрации органического вещества, предположительно, благодаря стимулированию микробного роста, тогда как было замечено, что аэробное метилирование быстро подавляется в присутствии высоких содержаний органического вещества и, повидимому, не является микробиологически опосредованным. (ср. Раздел III.B.5).

5. Окислительно-восстановительные условия

Ртутное метилирование встречается как в аэробных, так и в анаэробных природных средах. Ранние работы, основанные на исследованиях чистых культур, показали, что метилирование проходило быстрее в аэробных условиях (Bisogni и Lawrence³⁴; Hamdy и Noyes¹³⁷; Ramamoorthy и др.²⁶⁶), но в природной окружающей среде скорости метилирования самые высокие в отложениях и

водах, не содержащих кислород, и сейчас общепринятым является то, что метилирование ртути имеет место, главным образом в анаэробных условиях (Olson и Cooper²⁵²; Compeau и Bartha⁶⁵; Callister и Winfrey⁵⁵; Craig и Moreton⁸⁷; Jackson¹⁵⁹; Rudd и др.²⁷⁹; Matilainen и др.²²⁹). Очевидно, скорости метилирования, также как и устойчивость ММНг в отложениях, более высокие в анаэробных условиях (например, Olson и Cooper²⁵²; Compeau и Bartha⁶⁵), тогда как скорости метилирования становятся низкими в аэробных условиях, возможно, из-за снижения активности анаэробных сульфатредуцирующих бактерий. Например, Compeau и Bartha⁶⁵ нашли, что метилированию ртути в эстуариевых отложениях способствовало низкое значение Eh (-220 mV), и Callister и Winfrey⁵⁵ докладывали о том, что насыщение кислородом отложений подавляет микробиологическую метилирующую активность. Regnell и Tunlid²⁷² использовали HgCl₂, помеченный радиоактивным изотопом в модели водных систем, чтобы показать, что ртутное метилирование в пресноводных отложениях и водах значительно выше в анаэробных условиях, чем в аэробных. Концентрации ММНг, которая была получена в анаэробных условиях в пробах воды и отложений, взятых из озера, загрязненного ртутью, были на порядок выше, чем у ММНг, полученной в аэробных условиях (Regnell и др.²⁷³); очевидно, как образование, так и устойчивость ММНг повышаются в анаэробных условиях.

С другой стороны, очевидно, разложению ММНг обычно благоприятствуют аэробные условия. Несмотря на то, что некоторые исследователи нашли, что скорости деметилирования в пресноводных отложениях были одинаковыми в аэробных и анаэробных условиях (Billen и др.³²; Matilainen и др.²²⁹), большинство исследований показало, что разложение ММНг происходит быстрее в аэробных условиях при высоком значении Eh (Olson и Cooper²⁵²; Compeau и Bartha⁶⁵; Ramlal и др.²⁶⁸; Oremland и др.²⁵⁴; Ebinghaus и др.⁹⁶). Oremland и др.²⁵⁴ нашли, что деметилирование в эстуариевых отложениях было более быстрым и экстенсивным в аэробных условиях, но анаэробные сульфатредукторы также являлись важными деметилаторами, что свидетельствовало о том, что пути разложения многочисленны (ср. Раздел III.A.4).

Также возможно, что различные механизмы отвечают за ртутное метилирование в аэробных и анаэробных условиях. Было найдено, что анаэробное метилирование усиливается высокими концентрациями органического вещества, предположительно, благодаря стимулированному микробного роста (Olson и Cooper²⁵²; Compeau и Bartha⁶⁵). С другой стороны, часто наблюдается, что аэробное метилирование подавляется высокими концентрациями органического вещества и взвешенными частицами и, вероятно, не является микробиологически опосредованным (Matilainen и др.²²⁹; Matilainen²²⁷; Matilainen и Verta²²⁸). Matilainen²²⁷ нашел, например, что аэробное метилирование было абиотическим и подавлялось гуминовыми соединениями и взвешенными частицами, тогда как метилирование в анаэробном гипоплимниуме было микробным. Matilainen и др.²²⁹ докладывали, что аэробное метилирование поверхностных озерных отложений, богатых органическими веществами было абиотическим и слабо сравнимым с анаэробным метилированием, но усиливающимся по мере увеличения содержания минеральных веществ в отложениях. Аэробное метилирование и соотношение метилирование/деметилирование положительно коррелировало с содержанием Fe и Mn в отложениях. Авторы полагают, что отложения с

высоким содержанием металлов могут иметь больше биодоступной ртути, объясняя это взаимодействием этих металлов с серой, что, очевидно, согласовывается с более поздними результатами Gagnon и других¹¹⁴, которые нашли, что, вероятно, высокие концентрации растворенного железа в поровой воде отложений ограничивают количество растворенного H_2S , который, потенциально, может мешать процессу метилирования. Нельзя также исключить возможный каталитический эффект железа на ртуть. Lee и др.¹⁹² показали, что ртутное метилирование в озерных водах в присутствии фульвокислоты повышалось с добавлением ионов металлов, и особенно, железа.

В большинстве водных отложений только несколько верхних миллиметров являются аэробными, тогда как остальные отложения находятся в анаэробном состоянии. Концентрации ММНг обычно самые высокие в умеренно анаэробных поверхностных отложениях и быстро снижаются по мере увеличения глубины отложений (Korthals и Winfrey¹⁸⁰; Bubb и др.⁵³; Hintelmann и Wilken¹⁴²; Bloom и др.⁴¹; Hines и др.¹⁴¹). В поровых водах отложений концентрации метилового ртути были очень низкими в кислородной зоне, но были высокими в бескислородных слоях (Gagnon и др.¹¹⁴). Bubb и др.⁵³ полагают, что подповерхностный максимум метилирующей деятельности сразу ниже поверхности раздела отложения/вода вызван усиленным образованием ММНг в умеренно анаэробных условиях, тогда как бактериальное разрушение ММНг доминирует в кислородсодержащих поверхностных зонах, и в более глубоких слоях отложений, где условия являются сильно восстановительными, сульфид ограничивает доступность ртути для метилирования (ср. Раздел III.В.6). На концентрации ММНг в отложениях также влияют окислительно-восстановительные превращения оксидов железа и марганца, что частично контролирует концентрации растворенной Hg в поровых водах отложений (Gobeil и Cossa¹²⁶; Gagnon и др.¹¹⁵), тем самым влияя на Hg биодоступность. Было найдено, что в кислородсодержащих слоях морских отложений, ртуть первоначально была связана заново образованными частицами органического вещества и гидроксидами Fe и/или Mn, которые ограничивали концентрации растворенной ртути (Gagnon и др.¹¹⁵). Однако высокие концентрации растворенной ртути наблюдались на окислительно-восстановительной границе благодаря накоплению и последующему растворению гидроксидов (Gagnon и др.¹¹⁵). Similarly, Gobeil и Cossa¹²⁶ обнаружили, что концентрации растворенных Hg и Fe возрастали ниже 2 см от поверхности раздела отложения/вода.

В водном столбе образование ММНг (и DMНг) связано с зонами низкой концентрации кислорода (например, Bloom и др.⁴⁰; Hurley и др.¹⁴⁹; Verta и Matilainen³¹⁶; Mason и Fitzgerald^{211,212}; Mason и др.²¹⁴), поскольку уровни типично низкие в аэробной зоне, как в пресноводных озерах (Bloom и др.⁴⁰; Cossa и др.⁷⁴; Watras and Bloom³²³), так и в океанических водах (например, Mason и Fitzgerald^{210, 211}). В стратифицированных озерах и дельтах концентрации ММНг обычно самые высокие в пограничном кислородном/бескислородном слое и в бескислородных водных слоях (Bloom и др.⁴⁰; Mason и др.²¹³; Cossa и др.⁷⁴; Parkman и др.²⁵⁸; Verta и др.³¹⁷; Watras и Bloom³²³; Watras и др.³²⁴; Matilainen²²⁷). Высокие концентрации ММНг на кислородно/бескислородной границе не обязательно отражает образование ММНг в природных условиях, но могли бы быть результатом накопления осажденных твердых частиц. Например, Matilainen²²⁷ обнаружил, что концентрации ММНг были повышены в богатом частицами кислородно/бескислородном пограничном слое, несмотря на низкие скорости

метилирования (<0.1% на градус), очевидно, в результате осаждения ММНг, связанной частицами, из эпилимниона. Низкие общие скорости метилирования объяснялись связыванием Hg с частицами и деметилированием гетеротрофными бактериями. Cossa и др.⁷⁴ также наблюдали максимальное количество ММНг, связанной с частицами в верхней области градиента окислительно-восстановительного потенциала. Результаты говорят о том, что метилирование происходит, главным образом, в области с низким содержанием кислорода, но на концентрацию и распространение метиловой ртути оказывают сильное влияние окислительно-восстановительные превращения Fe и Mn на кислородной/бескислородной границе.

Сезонные изменения концентраций ММНг также сильно связаны с изменениями окислительно-восстановительного состояния. Уровни ММНг в гипolimnetических водах сезонно стратифицированных озер и водохранилищ, обычно, повышаются во время летней стратификации и снижаются во время обратного процесса (Bloom и Effler³⁸; Bloom и др.⁴⁰; Watras и Bloom³²³; Watras и др.³²⁴; Driscoll и др.⁹³; Regnell и др.²⁷⁴; Canavan и др.⁵⁶). Подобные тенденции наблюдаются в поверхностных отложениях (Korthals и Winfrey¹⁸⁰). Усиленное разложение органического вещества и первичное образование во время летних месяцев делают отложения и гипolimnetические воды постепенно более бескислородными, которые вместе с обычно повышенными температурами, кажется, оказывают стимулирующее влияние на бактериальную метилирующую деятельность. Гипolimnetическое обогащение метиловой и элементарной ртутью (сезонно) бескислородных озерных вод может происходить благодаря redox – контролируемому выходу Hg из донных отложений и осаждающихся частиц (Hurley и др.^{149,151}; Mason и др.²²⁴). Однако Meili²³³ показал, что накопление ММНг в бескислородных водах может происходить скорее из-за подавления деметилирования, чем из-за усиления метилирования. Пассивное поглощение нейтральных комплексов $Hg(SH)_2^0$ и HgS^0 метилирующими бактериями может быть еще одной причиной усиления ртутного метилирования в бескислородных водах (Hudson и др.¹⁴⁸; Benoit и др.²⁶). Можно ожидать, что деметилирующие процессы доминируют, когда гипolimnetические воды реаэрируются во время реверсного процесса в озере. Обобщая вышеизложенное, ясно, что анаэробные условия благоприятствуют микробиологически опосредованному метилированию, в то время как аэробные условия благоприятствуют деметилированию. С другой стороны, очевидно, что абиотическое метилирование является аэробным процессом. Окислительно-восстановительное состояние отложений влияет на распределение ртути между отложениями и водной фазой. Другие факторы окружающей среды могут в значительной степени взаимодействовать с окислительно-восстановительными факторами, особенно с такими, как рН и наличие органического вещества.

6. Сульфиды

Сероводород играет важную роль в химии анаэробных отложений, где он образуется в результате бактериальной сульфатной реакции. Типично, условия с высоким содержанием сульфида возникают в бескислородных, богатых органическим веществом отложениях с высоким содержанием сульфата, но могут также иметь место в поверхностных водах в результате сброса промышленных или бытовых сточных вод. Ранние исследования говорят, что высокие концентрации сульфида, по всей видимости, замедляют образование

ММНг в почвах, отложениях и бактериальных культурах (Fagerström и Jernelöv⁹⁸; Bisogni и Lawrence³⁴; Yamada и Tonomura³⁴⁶; Jacobs и Keeney¹⁶²; Talmi и Mesmer³¹¹), и значительное восстановление ММНг в рыбе было достигнуто в аквариумных экспериментах добавлением сульфидов в виде S^{2-} , FeS или FeS₂ (Jernelöv и Åsell¹⁷⁰). Обратно пропорциональная зависимость между концентрацией растворенного сульфида и образованием или концентрацией метилового ртути в отложениях или поровых водах отложений также было отмечено во многих недавних исследованиях (например, Craig и Moreton⁸⁵; Compeau и Bartha^{64,67}; Winfrey и Rudd³³⁵; Gilmour и др.¹²⁵; Benoit и др.^{25,26}). Craig and Moreton⁸⁵ нашли, что концентрации ММНг в отложениях были первоначально в прямопропорциональной зависимости от концентраций сульфида, но резко уменьшались, когда концентрация сульфида превышала примерно 1.8 мг/г, и Berman и Bartha²⁹ наблюдали, что Hg, добавленная в отложения, содержащие 7.06 мг/г (сухой вес) неустойчивой кислоты и 1.98 мг/г (сухой вес) свободного сульфида, быстро становилась недоступной для метилирования, тогда как количество метилового ртути увеличивалось, когда отложения разбавляли с контрольными отложениями с низким содержанием сульфидов, или когда количество сульфида в отложениях несколько уменьшалось.

Присутствие сульфида, несомненно, снижает доступность Hg²⁺ для метилирования. Однако, несмотря на то, что образование метилового ртути сильно снижается при высоких концентрациях сульфида, обычно оно ингибируется не полностью. Furutani и Rudd¹¹² нашли, что ²⁰³Hg²⁺ активно метилировалась в анаэробных отложениях, даже в присутствии примерно 30 мкг/г связанного сульфида (сухой вес, в виде аморфного FeS), например. Более того, иногда находят, что уровни метилового ртути в отложениях повышаются с увеличением концентрации сульфида (Hintelmann и Wilken¹⁴²), и в стратифицированных озерах и дельтах часто находят высокие концентрации ММНг в сульфидном пограничном слое (Bloom и др.⁴⁰; Mason и др.²¹³; Parkman и др.²⁵⁸; Verta и др.³¹⁷; Watras и др.³²⁴; Matilainen²²⁷).

В присутствии сульфида, Hg образует нерастворимый HgS (сравни Раздел II.A). В нескольких ранних отчетах было указано, что ртуть в HgS не является легко доступной для метилирования в анаэробных условиях (Fagerström и Jernelöv⁹⁸; Gillespie¹²¹; Yamada и Tonomura³⁴⁴⁻³⁴⁶). В аэробных условиях сульфид может окисляться до сульфата, что приводит к повышению растворимости и большей доступности иона Hg²⁺ (Fagerström и Jernelöv⁹⁸; Jensen и Jernelöv¹⁶⁶), но скорости аэробного метилирования на несколько порядков ниже, по сравнению с анаэробными условиями (Fagerström и Jernelöv⁹⁸; Gillespie и Scott¹²⁰; Jacobs и Keeney¹⁶²). Тем не менее, воздействие аэробных условий на загрязненные отложения может привести к ремобилизации и последующему метилированию Hg (Berman и Bartha²⁹).

Это общее предположение, что ингибирующее воздействие сульфида на метилирование ртути является результатом снижения растворимости и биодоступности Hg²⁺ из-за осаждения HgS (например, Craig и Bartlett⁸⁴; Gavis и Fergusson¹¹⁸; Blum и Bartha⁴³; Compeau и Bartha^{64,67}; Winfrey и Rudd³³⁵; Gilmour и Henry¹²²). Однако, концентрации легко растворимого Hg(II) в поровой воде сульфидных отложений (Gagnon и др.¹¹⁵; Benoit и др.²⁵; Bloom и др.⁴¹) указывают, что растворимость Hg на самом деле повышается в присутствии избытка сульфидных комплексов. Более того, недостаток связи между концентрациями растворенной Hg(II) в поровой воде и образованием ММНг

свидетельствует, что Hg^{2+} может не быть основной формой, которая метилируется (Benoit и др.²⁵). Работа Benoit и др.²⁵⁻²⁷ показывает, что сульфид влияет на биодоступность Hg тем, что он контролирует ее видообразование. Benoit и др.²⁶ показали, что биодоступность ртути в отложениях определяется концентрацией нейтральных растворимых ртутных комплексов, таких, как HgS^0 , которые могут быстро диффундировать через мембраны клеток бактерий. В сульфидных условиях, с другой стороны, Hg метилирование тормозится из-за образования заряженных дисульфидных комплексов, которые, похоже, менее биодоступны (Benoit и др.²⁷). Образование полисульфидов (Raquette and Helz²⁵⁷; Jay и др.¹⁶³) и комплексных соединений с органическим веществом могут вносить вклад в растворимость Hg в сульфидной среде. Varkey и др.²⁰ показали, что комплексообразование растворенного органического углерода снижает доступность Hg для бактерий, но влияние образования полисульфида на ртутное метилирование не ясно. Jay и др.¹⁶³ предположили, что, несмотря на то, что образование заряженных полисульфидных частиц может уменьшать концентрацию биодоступного HgS^0 , биодоступность, потенциально, могла бы быть увеличена благодаря образованию небольших концентраций других липид-растворимых незаряженных частиц, таких как HgS_5 .

Ряд исследований показали, что в присутствии высоких концентраций сульфида MMHg может превращаться в летучую DMHg (Craig и Bartlett⁸⁴; Craig и Moreton⁸⁶; Baldi и др.^{16,18}). Craig и Bartlett⁸⁴ предположили, что реакция протекает через промежуточную стадию образования неустойчивого ртутьорганического сульфида, $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, который разлагается на DMHg и HgS . Образующаяся летучая гидрофобная DMHg может диффундировать через водный столб и улетучиваться в атмосферу, потенциально приводя к значительному сокращению содержания органической ртути в отложениях (Craig⁸³; Craig и Moreton⁸⁵). Craig и Moreton⁸⁶ продемонстрировали выделение DMHg из отложений, содержащих природный не возобновляемый уровень метилового ртути при воздействии на нее сульфида. Baldi и др.¹⁸ показали, что MMHg , добавленная в загрязненные отложения, также может превращаться в DMHg , но исследование проводилось в условиях высокого содержания сульфида и метилового ртути, что термодинамически благоприятствовало образованию DMHg . Образование DMHg считается потенциально важным механизмом разрушения метилового ртути в анаэробных отложениях с высоким содержанием сульфида (Craig⁸³; Baldi и др.¹⁸), но не ясно до какой степени это имеет место в природной окружающей среде.

7. Минерализация

Метилирующая деятельность морских и эстуариевых отложений обычно ниже, чем пресноводных отложений (например, Olson и Cooper²⁵¹; Blum и Bartha⁴³; Compeau и Bartha⁶⁷), что обычно приписывают влиянию минерализации. Blum и Bartha⁴³ и Compeau и Bartha⁶⁷ наблюдали ярко выраженную обратно пропорциональную зависимость между минерализацией анаэробных отложений и их способностью метилировать Hg^{2+} . Сильно соленые отложения метилировали Hg только на 40% от уровня, наблюдаемого в слабосоленых отложениях (Compeau и Bartha⁶⁷). Ингибирующее влияние минерализации на Hg метилирование особенно явно в восстановительных условиях, а условия сильной минерализации, по-видимому, благоприятствуют процессам деметилирования (Compeau и Bartha⁶⁵). Было также обнаружено, что

малосоленые прибрежные воды содержат относительно большую часть ММНг (Coquery и др.⁷¹).

Негативное влияние минерализации на ртутное метилирование, по-видимому, главным образом, связано с микробиологическим образованием сульфида из морской сульфатной соли. Однако, пока производство ММНг в отложениях часто сильно уменьшается в присутствии сульфата (Baker и др.¹⁵; Comreau и Bartha⁶⁷; Winfrey и Rudd³³⁵), метилирование не обязательно прекращается при высоких концентрациях сульфата. Comreau и Bartha⁶⁷ сообщили, что метилирование все еще имеет место при минерализации 2.4%, что соответствует 19.5 мМ сульфата на литр и 7.1 мг сульфида на грамм сухого веса отложений, тогда как было обнаружено, что тот же самый уровень сульфида почти полностью прекращает метилирование в пресноводных отложениях (Berman и Bartha²⁹). Если раньше считалось, что сульфиды, образующиеся в процессе восстановления сульфата, ограничивают биодоступность ртути в анаэробных отложениях благодаря образованию HgS (Blum и Bartha⁴³; Comreau и Bartha^{64,67}; Winfrey и Rudd³³⁵), то последние данные свидетельствуют о том, что метилирование замедляется при высоких концентрациях сульфида из-за изменения формы нахождения Hg (сравни Раздел III.В.6).

Не только сульфат, но и другие анионы морских солей могут также оказывать влияние на форму нахождения Hg и/или метилирование в эстуариевой и морской средах. Comreau и Bartha⁶⁴ показали, что бикарбонат оказывает негативное влияние на метилирование ртути, как в аэробных, так и в анаэробных условиях, возможно, из-за образования HgCO₃. Авторы сделали предположение, что доступность Hg для метилирования может, следовательно, быть выше в «мягкой», чем в «жесткой» (т.е. богатой бикарбонатом) пресноводных системах. Comreau и Bartha^{64,67} не обнаружили заметного влияния хлорида на ртутное метилирование, но было отмечено, что отрицательно заряженные частицы дихлорида ртути могут снижать их доступность для метилирующих бактерий. Используя биоиндикатор на ртуть, Barbeau и др.²⁰ показали, что незаряженный HgCl₂ на самом деле более биодоступен, чем анионные формы. На основании имеющихся на данный момент данных, может показаться, что образование заряженных сульфидных и хлоридных комплексов дает самое лучшее объяснение явно сниженной метилирующей активности в эстуариевых и морских средах.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метилирование ртути является, главным образом, микробиологически опосредованным процессом, в котором метилкабаламин, наиболее вероятно, является метиловым донором в окружающей среде. Абиотическое метилирование, кажется, менее важно, хотя его влияние может повышаться в озерах, богатых живыми организмами. Точный механизм образования ММНг и ДМНг все еще не ясен. Хотя общепринято, что ДМНг является конечным продуктом ртутного метилирования, ММНг в океане, по-видимому, образуется главным образом в результате разложения ДМНг, что указывает на то, что возможно более одного механизма метилирования. Также необходимо провести дополнительное изучение факторов, которые контролируют бактериально опосредованные и абиотические процессы деметилирования.

Несомненно, что на скорости метилирования и деметилирования в водных системах оказывают влияние как образование форм ртути, так и биохимическая доступность ртути, а также большое число неустойчивых факторов окружающей среды, многие из которых взаимосвязаны. В разных экосистемах доминирующие факторы могут меняться. Более того, факторы окружающей среды также оказывают влияние на распределение ртути между отложениями и водной фазой, так же как и газообразной фазой летучих форм ртути. Взаимосвязь процессов часто препятствовала исследованию факторов, контролируемых метилирование ртути. Однако очевидны определенные общие тенденции. Анаэробные условия, как правило, благоприятствуют образованию ММНг, поскольку аэробные условия способствуют процессам деметилирования. В стратифицированных озерах и дельтах рек образование ММНг главным образом имеет место на границе раздела кислородной и бескислородной сред, если это имеет место в придонных водах или поверхностных отложениях. Однако метилирование в океане не ограничено низкокислородными зонами, что еще раз указывает на то, что может быть более одного механизма образования ММНг/ДМНг. Вероятно, что сезонные изменения в образовании ММНг связаны, главным образом с редокс влиянием и влиянием температуры, так же как и сезонными изменениями в продуктивности и, следовательно, с наличием питательных веществ. Умеренно высокие температуры оказывают стимулирующее влияние на метилирование, тогда как процессам деметилирования способствуют низкие температуры. Подкисление озерной воды может привести к повышенному метилированию в водном столбе, но обнаружено, что в отложениях метилирование обычно уменьшается, что может быть результатом снижения активности сульфатредуцирующих бактерий или повышения деметилирования. Также возможно, что различные механизмы ответственны за ртутное метилирование в воде и отложениях и есть свидетельства, что метилирование в ртутном столбе может быть абиотическим и связанным с взвешенными частицами. Исследования влияния рН на метилирование ртути должно учитывать, что повышенные концентрации ММНг в водной фазе, очевидно, являются следствием повышенной десорбции ММНг из отложений при низких рН.

Химические превращения серы являются особо важным фактором, контролирующим метилирование. Сульфат редуцирующие бактерии являются важными метилаторами ртути в анаэробных отложениях, и сульфаты стимулируют микробиологическое метилирование ртути при типично низких концентрациях сульфата, обладающих в пресноводных системах. Однако, в присутствии восстановителей метилирование замедляется из-за образования сульфида, что может быть одной из причин, почему уровень метиловой ртути редко превышает 1% от концентрации общей ртути. Недавние исследования показали, что ингибирующее влияние сульфида на метилирование ртути происходит не в результате осаждения HgS, а в результате того, что сульфид снижает доступность Hg для бактериального метилирования образованием менее биодоступных заряженных Hg-S комплексов.

Роль органического вещества в метилировании ртути не совсем ясна. Гуминовое вещество – важный фактор, контролирующий растворимость и подвижность Hg в природных водах. Обычно органические питательные вещества стимулируют микробиологическую активность и, следовательно, Hg метилирование, хотя они могут также оказывать влияние на деметилирующую деятельность бактерий. Было также описано прямое абиотическое

метилирование ртути гуминовыми кислотами и фульвокислотами. С другой стороны, высокие уровни растворенного органического углерода, по-видимому имеют снижающий эффект как на образование так и биоаккумуляцию ММНг из-за комплексообразования Hg, особенно в нейтральной области рН. Образование и растворение Hg-ОМ комплексов чувствительно к рН, со снижением комплексообразования при низких рН.

К сожалению, несмотря на большое количество литературы по этому вопросу, мы все еще не можем предсказать скорости ртутного метилирования и похоже влияния изменений окружающей среды на процессы метилирования и деметилирования в водных системах. Из-за сложности процессов в природной окружающей среде, трудно напрямую сравнивать результаты исследований, опубликованных до настоящего времени. Были бы желательны последующие лабораторные исследования скоростей метилирования/деметилирования, направленные на изучение не только прямого воздействия изменяющихся факторов окружающей среды, но и на понимание того, как эти факторы взаимодействуют между собой. Эти исследования должны быть направлены на количественное измерение скоростей преобразования ртути при концентрациях, соответствующих природной среде, тем самым обеспечивая более реалистичную оценку скоростей на местах загрязнения, чем традиционно большие добавки ртути. Необходимо обратить особое внимание на влияние рН в кислородных условиях по сравнению с бескислородными условиями. Необходимы дальнейшие исследования по связыванию и разложению как неорганической, так и метиловой ртути, на которые также влияют вышеупомянутые факторы и которые могут быть до некоторой степени ограничили понимание первоначального воздействия этих факторов на скорости метилирования/деметилирования. Эта работа особенно важна, если нам надо найти более эффективные пути минимизации экологического риска от ртути в водной окружающей среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Мы благодарны программе ИНКО-Коперникус Европейского Союза и БГ Групп за финансирование этой работы. Мы также благодарим рецензентов, кто рецензировал первый вариант этой статьи и высказал значительное число рекомендаций для ее улучшения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akagi, H., Miller, D. R. and Kudo, A., Photochemical transformation of mercury. *in: Distribution and transport of pollutants in flowing water ecosystems*, Final Report, Ottawa River Project, Univ. Ottawa — National Research Council of Canada, 1977.
2. Akielaszek, J. J. and Haines, T. A., Mercury in the muscle-tissue of fish from 3 Northern Maine lakes, *Bull. Environ. Toxicol.*, 27, 201, 1981.
3. Alberts, J. J., Schindler, J. E. and R. W. Miller, Elemental mercury evolution mediated by humic acid, *Science*, 184, 895, 1974.
4. Allard, B. and Arsenie, I., Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic systems — an important process for the mercury cycle, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 457, 1991.

5. Amyot, M., Mierle, G., Lean, D. R. S. and D. J. McQueen, Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2366, 1994.
6. Amyot, M., Gill, G. A. and F. M. M. Morel, Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3606, 1997.
7. Amyot, M., Lean, D. and G. Mierle, Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 2054, 1997.
8. Amyot, M., Mierle, G., Lean, D. and D. J. McQueen, Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 975, 1997.
9. Amyot, M., Lean, D. R. S., Poissant, L. and M. R. Doyon, Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 57, 155, 2000.
10. Andersson, T. and Håkanson, L., Mercury content in lake sediments and suspended matter temporal variation and relation to water chemistry, *Hydrobiologia*, 235, 685, 1992.
11. Andren, A. W. and Harriss, R. C., Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1253, 1975.
12. Ashby, J. R. and Craig, P. J., Organometallic Compounds in the Environment. in: *Pollution— Causes, Effects and Control*. R.M. Harrison, Ed., Royal Soc. Chem., 1990, chap. 16.
13. Baeyens, W. and M. Leermakers, Particulate, dissolved and methylmercury budgets for the Scheldt estuary (Belgium and the Netherlands). in: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. ed. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 285–301.
14. Baeyens, W., Meuleman, C., Muhaya, B. and M. Leermakers, Behaviour and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hydrobiologia*, 366, 63, 1998.
15. Baker, M. D., Inniss, W. E. and Mayfield, C. I., Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms, *Environ. Technol. Lett.*, 4, 89, 1983.
16. Baldi, F., Pepi, M., and Filipelli, M., Methylmercury resistance in *Desulfovibrio-desulfuricans* strains in relation to methylmercury degradation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 2479, 1993.
17. Baldi, F., Parati, F., Semplici, F. and Tandoi, V., Biological removal of inorganic Hg(II) as gaseous elemental Hg(0) by continuous culture of a Hg-resistant *Pseudomonas-Putida* strain FB-1, *World J. of Microbiol. & Biotechnol.* 9, 275, 1993.
18. Baldi, F., Parati, F. and Filipelli, M., Dimethylmercury and dimethylmercury-sulfide of microbial origin in the biogeochemical cycle of Hg, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 805, 1995.
19. Baldi, F., Microbial Transformation of Mercury Species and Their Importance in the Bio-geochemical Cycle of Mercury. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chp. 8, 213-257.
20. Barkay, T., Gillman, M. and Turner, R. R., Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury, *Appl. Environ. Microbiol.*, 63, 4267, 1997.
21. Bartlett, P. D. and Craig, P. J., Total mercury and methyl mercury levels in British estuarine sediments, *Water Res.* 15, 37, 1981.

22. **Baughman, G. L., Gordon, J. A., Wolfe, N. L. and Zepp, R. G.,** Chemistry of organomercurials in aquatic systems. US Environmental Protection Agency, Ecol. Res. Ser. EPA-660/3-73-012, 1973.
23. **Beijer, K. and Jernelöv, A.,** Methylation of mercury in aquatic environments, *in: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. J.O. Nriagu, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979, 203–210.
24. **Beneš, P. and Havlík, B.,** Speciation of mercury in natural waters, *in: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, ed. J.O. Nriagu, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1979, 175–202.
25. **Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P. and Riedel, G. S.,** Behavior of mercury in the Patuxent River estuary, *Biogeochemistry*, 40, 249, 1998.
26. **Benoit, J. M., Gilmour, C. C., Mason, R. P. and Heyes, A.,** Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 951, 1999.
27. **Benoit, J.M., Mason, R.P. and C.C. Gilmour,** Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria, *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 2138, 1999.
28. **Berdichevsky, I., Shoyerman, H. and Yannai, S.,** Formation of methylmercury in the marine sediment under *in vitro* conditions, *Environ. Res.*, 20, 325, 1979.
29. **Berman, M. and Bartha, R.,** Control of the methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment, *Environ. Pollut. Ser. B*, 11, 41, 1986.
30. **Berman, M. and Bartha, R.,** Levels of chemical versus biological methylation of mercury in sediments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 36, 401, 1986.
31. **Bertilsson, L. and Neujahr, H. Y.,** Methylation of mercury compounds by methylcobalamin, *Biochemistry*, 10, 2805, 1971.
32. **Billen, G., Joiris, C. and Wollast, R.,** Bacterial methylmercury-mineralizing activity in river sediments, *Water Res.*, 8, 219, 1974.
33. **Bishop, K. H. and Y. H. Lee,** Catchments as a source of mercury/methylmercury in boreal surface waters. *In: Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology.* A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 4, 113-130.
34. **Bisogni, J. J. and Lawrence, A. W.,** Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 135, 1975.
35. **Bisogni, J. J.,** Kinetics of methyl mercury formation and decomposition in aquatic environments, *in: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Nriagu, Ed., Elsevier/ North-Holland Biomedical Press, Amsterdam 1979, 211-230.
36. **Bizily S. P., Rugh C. L., Summers A. O. and R. B. Meagher,** Phytoremediation of methylmercury pollution: *merB* expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance to organomercurials, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 6808, 1999.
37. **Bloom, N.,** Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapour atomic fluorescence detection, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46 1131, 1989.
38. **Bloom, N. S. and Effler, S. W.,** Seasonal variability in the mercury speciation of Onondaga Lake (New York), *Water Air Soil Pollut.*, 53, 251, 1990.
39. **Bloom, N. S.,** On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 49, 1010, 1992.
40. **Bloom, N. S., Watras, C. J. and Hurley, J. P.,** Impact of acidification on the methylmercury cycle of remote seepage lakes, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 477, 1991.

41. **Bloom, N. S., Gill, G. A., Cappellino, S., Dobbs, C., McShea, L., Driscoll, C., Mason, R., and Rudd, J.**, Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay, Texas, sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 7, 1999.
42. **Bloom, N. S. and B. K. Lasorsa**, Changes in mercury speciation and the release of methyl mercury as a result of marine sediment dredging activities, *Sci. Total Environ.*, 238, 385, 1999.
43. **Blum, J. E. and Bartha, R.**, Effect of salinity on methylation of mercury, *Bull. Environ. Chem. Toxicol.*, 25, 404, 1980.
44. **Bodaly, R. A., Rudd, J. W. M., Fudge, R. J. P. and Kelly, C. A.**, Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian Shield lakes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 980, 1993.
45. **Bodaly, R. A., St. Louis, V. L., Paterson, M. J., Fudge, R. J. P., Hall, B. D., Rosenberg, D. M. and J. W. M. Rudd**, Bioaccumulation of Mercury in the Aquatic Food Chain in newly flooded Areas. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 9, 259–287.
46. **Boening, D. W.**, Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *Chemo-sphere*, 40, 1335, 2000.
47. **Bonzongo, J. C. J., Heim, K. J., Chen, Y. A., Lyons, W. B., Warwick, J. J., Miller, G. C., and Lechler, P. J.**, Mercury pathways in the Carson River-Lahontan Reservoir system, Nevada, USA, *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 677, 1996.
48. **Boudou, A. and F. Ribeyre**, Mercury in the Food Web: Accumulation and Transfer Mechanisms. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 10, 289-319.
49. **Branfireun, B. A., Heyes, A., and N. T. Roulet**, The hydrology and methylmercury dynamics of a Precambrian Shield headwater peatland, *Water Resources Res.* 32, 1785, 1996.
50. **Branfireun, B. A., Hilbert, D. and N. T. Roulet**, Sinks and sources of methylmercury in a boreal catchment. *Biogeochemistry* 41, 277, 1998.
51. **Branfireun, B. A., Roulet, N. T., Kelly, C. A. and J. W. M. Rudd**, *In situ* sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments, *Glob. Biogeochem. Cycles*, 13, 743, 1999.
52. **Bringmark, L.**, Accumulation of mercury in soil and effects on soil biota. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 6, 161-184.
53. **Bubb, J. M., Williams, T. P. and Lester, J. N.**, The behaviour of mercury within a contaminated tidal river system, *Water Sci. Technol.*, 28, 329, 1993.
54. **Caldwell, C. A., Canavan, C. M. and N. S. Bloom**, Potential effects of forest fire and storm flow on total mercury and methylmercury in sediments of an arid-lands reservoir, *Sci. Total Environ.*, 260, 125, 2000.
55. **Callister, S. M. and Winfrey, M. R.**, Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments, *Water Air Soil Pollut.*, 29, 453, 1986.
56. **Canavan, C. M., Caldwell, C. A. and N. S. Bloom**, Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir, *Sci. Total Environ.*, 260, 159, 2000.

57. **Carpi, A., Lindberg, S. E., Prestbo, E. M. and N. S. Bloom**, Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge, *J. Environ. Qual.*, 26, 1650, 1997.
58. **Chapman, P.M., Wang, F., Adams, W. J. and A. Green**, Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3937, 1999.
59. **Chen, Y., Bonzongo, J. C. and G. C. Miller**, Levels of methylmercury and controlling factors in surface sediments of the Carson River system, Nevada. *Environ. Poll.* 92, 281, 1996.
60. **Choi, S. C. and Bartha, R.**, Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS, *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 290, 1993.
61. **Choi, S. C. and Bartha, R.**, Environmental factors affecting mercury methylation in estuarine sediments, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 53, 805, 1994.
62. **Choi, S. C., Chase, T. and Bartha, R.**, Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 1342, 1994.
63. **Clarkson, T. W.**, Human toxicology of mercury. *J. Trace Elem. Exp. Med.*, 11, 303, 1998.
64. **Compeau, G. and Bartha, R.**, Effects of sea salt anions on the formation and stability of methylmercury, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 31, 486, 1983.
65. **Compeau, G. and Bartha, R.**, Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH and salinity conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 48, 1203, 1984.
66. **Compeau, G. C. and Bartha, R.**, Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment, *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 498, 1985.
67. **Compeau, G. C. and Bartha, R.**, Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 261, 1987.
68. **Connell, W. E. and W. H. Patrick**, Sulfate reduction in soil: effects of redox potential and pH, *Science*, 159, 86, 1968.
69. **Coquery, M. and D. Cossa**, Mercury speciation in surface waters of the North Sea, *Nether-lands J. Sea Res.*, 34, 245, 1995.
70. **Coquery, M., Cossa, D. and J. M. Martin**, The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian estuaries and adjacent arctic coastal waters, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 653, 1995.
71. **Coquery, M., Cossa, D. and J. Sanjuan**, Speciation and sorption of mercury in two macro-tidal estuaries, *Mar. Chem.*, 58, 213, 1997.
72. **Cossa, D. and J. Noel**, Concentrations of mercury in near-shore surface waters of the Bay of Biscay and in the Gironde estuary, *Mar. Chem.*, 20, 389, 1987.
73. **Cossa, D. and J. M. Martin**, Mercury in the Rhone delta and adjacent marine areas, *Mar. Chem.*, 36, 291, 1991.
74. **Cossa, D., Mason, R. P. and W. F. Fitzgerald**, Chemical speciation of mercury in a meromictic lake. In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994, 57-67.
75. **Cossa, D., Martin, J.-M. and J. Sanjuan**, Dimethylmercury formation in the Alboran Sea, *Marine Poll. Bull.*, 28, 381, 1994.
76. **Cossa, D., Sanjuan, J. and J. Noel**, Mercury transport in waters of the Strait of Dover, *Marine Poll. Bull.*, 28, 385, 1994.

77. **Cossa, D., Martin, J. M., Takayanagi, K. and J. Sanjuan**, The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 44, 721, 1997.
78. **Cossa, D. and C. Gobeil**, Mercury speciation in the Lower St. Lawrence Estuary, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57, 138, 2000.
79. **Costa, M. and P. S. Liss**, Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg-0 air-sea fluxes, *Marine Chem.*, 68, 87, 1999.
80. **Costa, M. and P. Liss**, Photoreduction and evolution of mercury from seawater, *Sci. Total Environ.*, 261, 125, 2000.
81. **Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A** Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea), *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 48, 415, 1999.
82. **Craig, P. J.**, Organomercury compounds in the environment, in: *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*. Craig P.J., Ed., Longman, Harlow, 1986, chap. 2, 65-110.
83. **Craig, P. J.**, Chemical species in industrial discharges and effluents, in: *The importance of chemical speciation in environmental processes*, Report of the Dahlem Workshop, Berlin 1984 Sept 2-7, Bernhard M., Brinckman F.E. and P.J. Sadler, Eds. Springer, 1986, 447-464.
84. **Craig, P. J. and Bartlett, P. D.**, The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury, *Nature*, 275, 635, 1978.
85. **Craig, P. J. and Moreton, P. A.**, Total mercury, methyl mercury and sulphide in river carron sediments, *Mar. Pollut. Bull.* 14, 408, 1983.
86. **Craig, P. J. and Moreton, P. A.**, The role of sulphide in the formation of dimethyl mercury in river and estuary sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, 15, 406, 1984.
87. **Craig, P. J. and Moreton, P. A.**, The role of speciation in mercury methylation in sediments and water, *Environ. Pollut. Ser. B*, 10, 141, 1985.
88. **Cutter, G. A. and Krahforst, C. F.**, Sulfide in surface waters of the Western Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 1393, 1988.
89. **Demagalhaes, M. E. A. and M. Tubino**, A possible path for mercury in biological systems — the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions, *Sci. Total Environ.*, 170, 229, 1995.
90. **DeSimone, R. E.**, Methylation of mercury by common nuclear magnetic resonance reference compounds, *Chem. Commun.*, 13, 780, 1972.
91. **DeSimone, R. E., Penley, M. W., Charbonneau, L., Smith, S. G., Wood, J. M., Hill, H. A. O., Pratt, J. M., Ridsdale, S., and Williams, R. J. P.**, The kinetics and mechanisms of cobalamin-dependent methyl and ethyl transfer to mercuric ion, *Biochim. Biophys. Acta*, 304, 851, 1973.
92. **Devereux, R., Winfrey, M. R., Winfrey, J., and D. A. Stahl**, Depth profile of sulfate-reducing bacterial ribosomal RNA and mercury methylation in an estuarine sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 20, 23, 1996.
93. **Driscoll, C. T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C. L., and Munson, R.**, The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes, *Water Air Soil Pollut.* 80, 499, 1995.
94. **Duarte, A. C., Pereira, M. E., Oliveira, J. P. and Hall, A.**, Mercury desorption from contaminated sediments, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 77, 1991.
95. **Dyrssen, D. and Wedborg, M.**, The sulphur-mercury(II) system in natural waters, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 507, 1991.
96. **Ebinghaus, R., Wilken, R.D., and Gisder, P.**, Investigations on the formation of monomethylmercury (II) in the Elbe, *Vom Wasser*, 82, 19, 1994.

97. **Fabbri, D., Felisatti, O., Lombardo, M., Trombini, C., and I. Vassura,** The Lagoon of Ravenna (Italy): Characterisation of mercury-contaminated sediments, *Sci. Total Environ.*, 213, 121, 1998.
98. **Fagerström, T. and Jernelöv, A.,** Formation of methylmercury from pure mercuric sulfide in aerobic organic sediment, *Water Res.*, 5, 121, 1971.
99. **Fagerström, T. and Jernelöv, A.,** Some aspects of the quantitative ecology of mercury, *Water Res.*, 6, 1193, 1972.
100. **Falter, R. and Wilken, R.D,** Isotope experiments for the determination of abiotic mercury methylation potential of a River Rhine sediment, *Vom Wasser*, 90, 217, 1998.
101. **FDA,** Compliance Policy Guide 1984, Food and Drug Administration, Washington DC, sec. 7108.07, 1984.
102. **Filipelli, M. and Baldi, F.,** Alkylation of ionic mercury to methyl mercury and dimethyl mercury by methylcobalamine: simultaneous determination by purge and trap GC in line with FTIR, *Appl. Organomet. Chem.* 7, 487, 1993.
103. **Fitzgerald, W. F., Mason, R. P. and G. M. Vandal,** Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over midcontinental lacustrine regions, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 745, 1991.
104. **Fitzgerald, W. F., Mason, R. P., Vandal, G. M. and F. Dulac,** Air-water cycling of mercury in lakes. In: *Mercury Pollution — Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994, 203–220.
105. **Fitzgerald, W. F. and R. P. Mason,** The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects. in: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 85–108.
106. **Fitzgerald, W. F. and R. P. Mason,** Biogeochemical Cycling of Mercury in the Marine Environment. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*, A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 3, 53-111.
107. **Fjeld, E. and Rognerud, S.,** Use of path-analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*salmo trutta*) in Norway and the influence of environmental factors, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 1158, 1993.
108. **Francesconi, K. A., Lenanton, R. C. J., Caputi, N., and S. Jones,** Long-term study of mercury concentrations in fish following cessation of a mercury-containing discharge. *Marine Environ. Res.*, 43, 27, 1997.
109. **Frimmel, F.,** Remobilization of mercury: experimental models and their relation to natural conditions, *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 9, 170, 1976.
110. **Fujiki, M. and Tajima, S.,** The pollution of Minamata Bay by mercury, *Water Sci. Technol.*, 25, 133, 1992.
111. **Furukawa, K., Suzuki, T., and Tonomura, K.,** Decomposition of organic mercurial compounds by mercury-resistant bacteria, *Agric. Biol. Chem.*, 33, 128, 1969.
112. **Furutani, A. and Rudd, J. W. M.,** Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples, *Appl. Environ. Microbiol.*, 40, 770, 1980.
113. **Furutani, A., Rudd, J. W. M., and Kelly, C. A.,** A method for measuring the response of sediment microbial communities to environmental perturbation, *Can. J. Microbiol.*, 30, 1408, 1984.
114. **Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A., and W. F. Fitzgerald,** Diagenetic behaviour of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 41, 428, 1996.

115. **Gagnon, C., Pelletier, E. and A. Mucci**, Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chem.* 59, 159, 1997.
116. **Gambrell, R. P., Khalid, R. A., and Patrick, W. H. Jr.**, Chemical availability of mercury, lead and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation reduction conditions, *Env. Sci. Technol.*, 14, 431, 1980.
117. **Gardner, L. R.**, Organic vs. inorganic trace metal complexes in sulfidic marine waters. Speculative calculations based on available stability constants, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1297, 1974.
118. **Gavis, J. and Fergusson, J. F.**, The cycling of mercury through the environment, *Water Res.*, 6, 989, 1972.
119. **Gill, G. A., Bloom, N. S., Cappellino, S., Driscoll, C. T., Dobbs, C., McShea, L., Mason, R. and J. W. M. Rudd**, Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 663, 1999.
120. **Gillespie, D. C. and Scott, D. P.**, Mobilization of mercuric sulfide from sediment into fish under aerobic conditions, *J. Fish Res. Board Can.*, 28, 1807, 1971.
121. **Gillespie, D. C.**, Mobilization of mercury from sediments into guppies, *J. Fish. Res. Board Can.*, 29, 1035, 1972.
122. **Gilmour, C. C. and Henry, E. A.**, Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition, *Environ. Pollut.* 71, 131, 1991.
123. **Gilmour, C. C., Henry, E. A., and Mitchell, R.**, Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2281, 1992.
124. **Gilmour, C. C. and N. S. Bloom**, A case study of mercury and methylmercury dynamics in a Hg-contaminated municipal waste-water treatment plant. *Water Air Soil Pollut.*, 80, 799, 1995.
125. **Gilmour, C. C., Riedel, G. S., Ederington, M. C., Bell, J. T., Benoit, J. M., Gill, G. A., and Stordal, M. C.**, Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades, *Biogeochem.*, 40, 327, 1998.
126. **Gobeil, C. and D. Cossa**, Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 1794, 1993.
127. **Gobeil, C., Macdonald, R. W., and J. N. Smith**, Mercury profiles in sediments of the Arctic Ocean basins, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 4194, 1999.
128. **Grieb, T. M., Driscoll, C. T., Gloss, S. P., Schofield, C. L., Bowie, G. L., and Porcella, D. B.**, Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan peninsula, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, 919, 1990.
129. **Guentzel, J.L., Powell, R. T., Landing, W. M., and R. P. Mason**, Mercury associated with colloidal material in an estuarine and an open-ocean environment, *Mar. Chem.*, 55, 177, 1996.
130. **Guimarães, J. R. D., Meili, M., Hylander, L. D., Silva, E. D. E., Roulet, M., Mauro, J. B. N., and R. A. de Lemos**, Mercury net 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, 99, 2000.
131. **Gutknecht, J.**, Inorganic mercury (Hg²⁺) transport through lipid bilayer membranes, *J. Membrane Biol.*, 61, 61, 1981.
132. **Gutknecht, J.**, Heavy metal (thallium, cadmium and mercury) transport through lipid bilayer membranes, *Biophysical J.*, 41, 183a, 1983.
133. **Hadjispyrou, S. A., Anagnostopoulos, A., Nicholson, K., Nimfopoulos, M. K., and Michailidis, K. M.**, Correlation of the methylating capacity of river and marine sediments to their organic sediment index, *Environ. Geochem. and Health*, 20, 19, 1998.

134. **Hahne, H. C. H. and Kroontje, W.**, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutants: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), *J. Environ. Qual.*, 2, 444, 1973.
135. **Håkanson, L., Nilsson, A., and Andersson, T.**, Mercury in fish in Swedish lakes, *Environ. Pollut.*, 49, 145, 1988.
136. **Hamasaki, T., Nagase, H., Yoshioka, Y., and Sato, T.**, Formation, distribution and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury, and arsenic in the environment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 25, 45, 1995.
137. **Hamdy, M. K. and Noyes, O. R.**, Formation of methylmercury by bacteria, *Appl. Microbiol.*, 30, 424, 1975.
138. **Hansen, C. L., Zwolinski, G., Martin, D., and Williams, J. W.**, Bacterial removal of mercury from sewage, *Biotechnol. Bioeng.*, 26, 1330, 1984.
139. **Harland, B. J., Taylor, D., and K. Wither**, The distribution of mercury and other trace metals in the sediments of the Mersey estuary over 25 years 1974–1998. *Sci. Total Environ.* 253, 45, 2000.
140. **Heaven, S., Ilyushchenko, M. A., Tanton, T. W., Ullrich, S. M., and Yanin, E. P.**, Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: I. River sediments and water, *Sci. Total Environ.*, 260, 35, 2000.
141. **Hines, M. E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J. C. J., Barkay, T., Major, E. B., Scott, K. J., Bailey, E. A., Warwick, J. J., and W. B. Lyons**, Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste, *Environ. Res.*, 83, 129, 2000.
142. **Hintelmann, H. and Wilken, R. D.**, Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors, *Sci. Total Environ.*, 166, 1, 1995.
143. **Hintelmann, H., Welbourn, P. M., and Evans, R. D.**, Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acids, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 1031, 1995.
144. **Hintelmann, H., Falter, R., Ilgen, G., and Evans, R. D.**, Determination of artifactual formation of monomethylmercury (CH₃ Hg⁺) in environmental samples using stable Hg²⁺ isotopes with ICP-MS detection: Calculation of contents applying species specific isotope addition, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 363, 1997.
145. **Hobman J. L. and N. L. Brown**, Bacterial Mercury-Resistance Genes. In: Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chap. 19, 527–568.
146. **Horvat, M.**, Mercury analysis and speciation in environmental samples. in: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 1–31.
147. **Hosokawa, Y.**, Remediation work for mercury contaminated bay — experiences of Minamata Bay Project, Japan, *Water Sci. Technol.*, 28, 339, 1993.
148. **Hudson, R. J. M., Gherini, S. A., Watras, C. J., and D. B. Porcella**, Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and its application to the MTL study lakes. In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994, 473-523.
149. **Hurley, J. P., Watras, C. J., and N. S. Bloom**, Mercury cycling in a northern Wisconsin seepage lake - The role of particulate matter in vertical transport, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 543, 1991.

150. **Hurley, J. P., Watras, C. J., and N. S. Bloom**, Distribution and flux of particulate mercury in four stratified seepage lakes. In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994, 69-82.
151. **Hurley, J. P., Krabbenhoft, D. P., Babiartz, C. L., and Andren, A. W.**, Cycling of mercury across the sediment-water interface in seepage lakes, *Advances in Chemistry Series*, 237, 425, 1994.
152. **Hurley, J. P., Benoit, J. M., Babiartz, C. L., Shafer, M. M., Andren, A. W., Sullivan, J. R., Hammond, R., and D. A. Webb**, Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1867, 1995.
153. **Ikingura, J. R. and Akagi, H.**, Methylmercury production and distribution in aquatic systems, *Sci. Total Environ.*, 234, 109, 1999.
154. **Imura, N., Sukegawa, E., Pan, S., Nagao, K., Kim, J., Kwan, T., and Ukita, T.**, Chemical methylation of inorganic mercury with methylcobalamin, a vitamin B12 analog, *Science*, 172, 1248, 1971.
155. **Ingvorsen, K., Zeikus, J. G., and Brock, T. D.**, Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake, *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 1029, 1981.
156. **Jackson, T. A., Kipphut, G., Hesslein, R. H., and Schindler, D. W.**, Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 387, 1980.
157. **Jackson, T. A., Parks, J. W., Jones, P. D., Woychuk, R. N., Sutton, J. A., and Hollinger, J. D.**, Dissolved and suspended mercury species in the Wabigoon River (Ontario, Canada): seasonal and regional variations, *Hydrobiologia*, 92, 473, 1982.
158. **Jackson, T. A.**, Methyl mercury levels in a polluted prairie river — lake system: seasonal and site-specific variations, and the dominant influence of trophic conditions, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 43, 1873, 1986.
159. **Jackson, T. A.**, The mercury problem in recently formed reservoirs of Northern Manitoba (Canada) — effects of impoundment and other factors on the production of methyl mercury by microorganisms in sediments, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 45, 97, 1988.
160. **Jackson, T. A.**, The influence of clay minerals, oxides, and humic matter on the methylation and demethylation of mercury by microorganisms in freshwater sediments, *Appl. Organomet. Chem.*, 3, 1, 1989.
161. **Jackson, T. A.**, Biological and environmental control of mercury accumulation by fish in lakes and reservoirs of Northern Manitoba, Canada, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 48, 2449, 1991.
162. **Jacobs, L. W. and Keeney, D. R.**, Methylmercury formation in mercury-treated river sediments during in situ equilibration, *J. Environ. Qual.*, 3, 121, 1974.
163. **Jay, J. A., Morel, F. M. M., and H. F. Hemond**, Mercury speciation in the presence of polysulfides, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2196, 2000.
164. **Jeffries, T. W.**, The microbiology of mercury, in: *Progress in industrial microbiology*, ed. M.J. Bull, Elsevier/North Holland Press, New York, 1982, 23-75.
165. **Jensen, S. and Jernelöv, A.**, Biological methylation of mercury in aquatic organisms, *Nature*, 223, 753, 1969.
166. **Jensen, S. and Jernelöv, A.**, Behaviour of mercury in the environment, *Int. At. Energy Agency Tech. Rep. Ser. No. 137*, chp. 4, 43-47, 1972.
167. **Jernelöv, A.**, Laboratorieförsök rörande kvicksilvrets omvandling mellan olika förekomstformer, *Vatten*, 24, 456, 1968.

168. **Jernelöv, A.**, Conversion of mercury compounds, in: *Chemical fallout*, M.W. Miller and G.G. Berg, Eds. C.C. Thomas Publ., Springfield, Illinois, USA, 1969, 68-73.
169. **Jernelöv, A.**, Release of methylmercury from sediments with layers containing inorganic mercury at different depths, *Limnology and Oceanography*, 15, 958, 1970.
170. **Jernelöv, A. and Åsell, B.**, The feasibility of restoring mercury-contaminated waters, in: *Heavy metals in the aquatic environment*, Proceedings of the international conference held in Nashville, Tennessee, Dec 1973, ed. P.A. Krenkel, Pergamon Press, Oxford, 1975, 299-309.
171. **Jewett, K. L., Brinckman, F. E., and Bellama, J. M.**, Chemical factors influencing metal alkylation in water, in: *Marine chemistry in the coastal environment*, Church T. M., Ed. American Chemical Society, Washington D.C., 1975, 304-318.
172. **Jorgensen, B. B. and Bak, F.**, Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark), *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 846, 1991.
173. **Kelly, C. A. and Rudd, J. W. M.**, Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification, *Biogeochem.*, 1, 63, 1984.
174. **Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., Louis, V. L., and A. Heyes**, Is total mercury concentration a good predictor of methyl mercury concentration in aquatic systems, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 715, 1995.
175. **Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., Bodaly, R. A., Roulet, N. P., StLouis, V. L., Heyes, A., Moore, T. R., Schiff, S., Aravena, R., Scott, K. J., Dyck, B., Harris, R., Warner, B., and Edwards, G.**, Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1334, 1997.
176. **Kim, J. P. and Fitzgerald, W. F.**, Sea-air partitioning of mercury in the equatorial Pacific Ocean, *Science*, 231, 1131, 1986.
177. **King, J. K., Saunders, F. M., Lee, R. F., and R. A. Jahnke**, Coupling mercury methylation rates to sulfate reduction rates in marine sediments, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1362, 1999.
178. **King, J. K., Kostka, J. E., Frischer, M. E., and F. M. Saunders**, Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2430, 2000.
179. **Kitamura, S., Sumino, A., and Taina, N.**, Synthesis and decomposition of organic mercury compounds by bacteria, *Jpn. J. Hyg.*, 24, 76, 1969.
180. **Korthals, E. T. and Winfrey, M. R.**, Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2397, 1987.
181. **Krabbenhoft, D. P., Hurley, J. P., Olson, M. L., and L. B. Cleckner**, Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades, *Biogeochemistry*, 40, 311, 1998.
182. **Kudo, A., Mortimer, D. C., and Hart, J. S.**, Factors influencing desorption of mercury from bed sediments, *Can. J. Earth Sci.*, 12, 1036, 1975.
183. **Kudo, A., Miller, D. R., Townsend, D. R., and Sayeed, H.**, Laboratory investigation of mercury transport through bed sediment movements, in: *Environmental Biogeochemistry*, ed. J.O. Nriagu, Ann Arbor Science, Michigan, 1976, chap. 31, 499-511.
184. **Kudo, A., Akagi, H., Mortimer, D. C., and Miller, D. R.**, Equilibrium concentrations of methylmercury in Ottawa River sediments, *Nature*, 270, 419, 1977.

185. **Kudo, A., Miller, D. R., Akagi, H., Mortimer, D. C., DeFreitas, A. S., Nagase, H., Townsend, D. R., and Warnock, R. G.**, The role of sediments on mercury transport (total-and methyl-) in a river system, *Prog. Water Technol.*, 10, 329, 1978.
186. **Kudo, A., Nagase, H., and Ose, Y.**, Proportion of methylmercury to the total amount of mercury in river waters in Canada and Japan, *Water Res.*, 16, 1011, 1982.
187. **Kudo, A.**, Natural and artificial mercury decontamination — Ottawa River and Minamata Bay (Yatsushiro Sea), *Water Sci. Technol.*, 26, 217, 1992.
188. **Landner, L.**, Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies *in vivo* with *Neurospora crassa*, *Nature*, 230, 452, 1971.
189. **Langley, D. G.**, Mercury methylation in an aquatic environment, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 45, 44, 1973.
190. **Laporte, J. M., Truchot, J. P., Ribeyre, F., and A. Boudou**, Combined effects of water pH and salinity on the bioaccumulation of inorganic mercury and methylmercury in the shore crab *Carcinus maenas*, *Marine Poll. Bull.*, 34, 880, 1997.
191. **Lawson, N. M., Mason, R. P., and J.-M. Laporte**, The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay Tributaries, *Water Res.*, 35, 501, 2001.
192. **Lee, Y. H., Hultberg, H., and Andersson, I.**, Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances, *Water Air Soil Pollut.*, 25 391, 1985.
193. **Lee, Y. H. and Hultberg, H.**, Methylmercury in some Swedish surface waters, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, 833, 1990.
194. **Lee, Y. H., Bishop K. H., and J. Munthe**, Do concepts about catchment cycling of methylmercury and mercury in boreal catchments stand the test of time? Six years of atmospheric inputs and runoff export at Svartberget, northern Sweden, *Sci. Total Environ.*, 260, 11, 2000.
195. **Leermakers, M., Meuleman, C., and W. Baeyens**, Mercury speciation in the Scheldt estuary, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 641, 1995.
196. **Leermakers, M., Meuleman, C., and W. Baeyens**, Mercury distribution and fluxes in Lake Baikal. *in: Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, p. 303-315.
197. **Lexmond, T. M., de Haan, F. A. M., and Frissel, M. J.**, On the methylation of inorganic mercury and the decomposition of organo-mercury compounds — a review, *Neth. J. Agric. Sci.*, 24, 79, 1976.
198. **Lindberg, S. E. and Harriss, R. C.**, Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial waters, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 459, 1974.
199. **Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K., and Rohde, H.**, Mercury in the Swedish Environment. Global and local sources, National Swedish Environmental Protection Board, SNV Report PM 1816, 1984.
200. **Lindqvist, O. (Ed.)**, Mercury in the Swedish Environment: Recent research on causes, consequences and corrective methods, *Water Air Soil Pollut.*, 55, 1, 1991.
201. **Lockwood, R. A. and Chen, K. Y.**, Adsorption of Hg(II) by hydrous manganese oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 1028, 1973.
202. **Lövgren, L. and S. Sjöberg**, Equilibrium approaches to natural water systems — 7. Complex-ation reactions of copper(II), cadmium(II) and mercury(II) with dissolved organic matter in a concentrated bog water, *Water Res.*, 23, 327, 1989.

203. **Lovley, D. R. and Klug, M. J.**, Sulfate reducers can outcompete methanogens at freshwater sulfate concentrations, *Appl. Environ. Microbiol.*, 45, 187, 1983.
204. **Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P.**, Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2636, 1987.
205. **Lyon, B. F., Ambrose, R., Rice, G., and C. J. Maxwell**, Calculation of soil-water and benthic-sediment partition coefficients for mercury, *Chemosphere*, 35, 791, 1997.
206. **Lyons, W. B., Welch, K. A., and J. C. Bonzongo**, Mercury in aquatic systems in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2235, 1999.
207. **Macalady, J. L., Mack, E. E., Nelson, D. C., and K. M. Scow**, Sediment microbial community structure and mercury methylation in mercury-polluted Clear Lake, California. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 1479, 2000.
208. **Mantoura, R. F. C., Dickson, A., and J. P. Riley**, The complexation of metals with humic materials in natural waters, *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 6, 387, 1978.
209. **Marvin-Dipasquale M. C., and R. S. Oremland**, Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sediment, *Environ. Sci. Technol.* 32, 2556, 1998.
210. **Mason, R. P. and W. F. Fitzgerald**, Alkylmercury species in the equatorial Pacific, *Nature*, 347, 457, 1990.
211. **Mason, R. P. and Fitzgerald, W. F.**, Mercury speciation in open ocean waters, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 779, 1991.
212. **Mason, R. P. and Fitzgerald, W. F.**, The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean, *Deep-Sea Res.*, 40, 1897, 1993.
213. **Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Hurley, J., Hanson, A. K., Donaghay, P. L., and Sieburth, J. M.**, Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary, *Limnol. Oceanogr.*, 38, 1227, 1993.
214. **Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., and Morel, F. M. M.**, The biogeochemical cycling of elemental mercury — anthropogenic influences, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3191, 1994.
215. **Mason, R. P., J. O'Donnell, and W. F. Fitzgerald**, Elemental mercury cycling within the mixed layer of the equatorial Pacific ocean, In: *Mercury Pollution - Integration and Synthesis*, ed. C. J. Watras and J. W. Huckabee, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1994, 83-97.
216. **Mason, R. P., Morel, F. M. M., and Hemond, H. F.**, The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 775, 1995.
217. **Mason, R. P., Reinfelder, J. R., and F. M. M. Morel**, Bioaccumulation of mercury and methylmercury, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 915, 1995.
218. **Mason, R. P. Rolffus, K. R., and W. F. Fitzgerald**, Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep ocean waters of the North Atlantic, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 665, 1995.
219. **Mason, R. P., Reinfelder, J. R., and F. M. M. Morel**, Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1835, 1996.
220. **Mason, R. P. and W. F. Fitzgerald**, Sources, sinks and biogeochemical cycling of mercury in the ocean. in: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 249–272.

221. **Mason, R. P. Rolffhus, K. R., and W. F. Fitzgerald**, Mercury in the North Atlantic, *Marine Chem.*, 61, 37, 1998.
222. **Mason, R. P. and K. A. Sullivan**, Mercury and methylmercury transport through an urban watershed, *Water Res.*, 32, 321, 1998.
223. **Mason, R. P., and K. A. Sullivan**, The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic, *Deep-Sea Res. Part II-Top. Stud. Oceanogr.*, 46, 937, 1999.
224. **Mason, R. P., Lawson, N.M., Lawrence, A. L., Leaner, J. J., Lee, J. G., and G. R. Sheu**, Mercury in the Chesapeake Bay, *Mar. Chem.*, 65, 77, 1999.
225. **Mason, R. P. and A. L. Lawrence**, Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 2438, 1999.
226. **Mason, R. P., J. M. Laporte, and S. Andres**, Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 283, 2000.
227. **Matilainen, T.**, Involvement of bacteria in methylmercury formation in anaerobic lake waters, *Water, Air, Soil Poll.*, 80, 757, 1995.
228. **Matilainen, T. and Verta, M.**, Mercury methylation and demethylation in aerobic surface waters, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52, 1597, 1995.
229. **Matilainen, T., Verta, M., Niemi, M., and Uusirauva, A.**, Specific rates of net methylmercury production in lake sediments, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 595, 1991.
230. **Maurice-Bourgoin, L., Quiroga, I., Chincheros, J., and P. Courau**, Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations, *Sci. Total Environ.*, 260, 73, 2000.
231. **Mauro, J. B. N., Guimarães, J. R. D., and R. Melamed**, Mercury methylation in a tropical macrophyte: Influence of abiotic parameters, *Appl. Organomet. Chem.*, 13, 631, 1999.
232. **Meili, M., Iverfeldt, Å., and Håkanson, L.**, Mercury in the surface water of Swedish forest lakes – concentrations, speciation and controlling factors, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 439, 1991.
233. **Meili, M.**, Mercury in Lakes and Rivers. In: *Metal Ions in Biological Systems. Vol. 34: Mercury and its Effect on Environment and Biology*. A. Sigel and H. Sigel, Eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1997, chp. 2, 21-51.
234. **Melamed, R., Boas, R. C. V., Goncalves, C. O., and Paiva, E. C.**, Mechanisms of physico-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: Relative mobility of mercury species, *J. Geochem. Explor.*, 58, 119, 1997.
235. **Melamed, R., Trigueiro, F. E., and R. C. V. Boas**, The effect of humic acid on mercury solubility and complexation, *Appl. Organomet. Chem.*, 14, 473, 2000.
236. **Mierle, G. and R. Ingram**, The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water Air Soil. Pollut.*, 56, 349, 1991.
237. **Miller, D. R.**, The role of humic acids in the uptake and release of mercury by freshwater sediments, *Verh. Internat. Verein Limnol.*, 19, 2082, 1975.
238. **Miller, D. R. and Akagi, H.**, pH affects mercury distribution not methylation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 3, 36, 1979.
239. **Miskimmin, B. M.**, Effect of natural levels of dissolved organic carbon (DOC) on methyl mercury formation and sediment-water partitioning, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 47, 743, 1991.

240. **Miskimmin, B. M., Rudd, J. W. M., and Kelly, C. A.**, Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 49, 17, 1992.
241. **Montgomery, S., Lucotte, M., and I. Rheault**, Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs, *Sci. Total Environ.*, 260, 147, 2000.
242. **Morel, F., McDuff, R. E., and Morgan, J. J.**, Interaction and chemostasis in aquatic chemical systems: role of pH, pE, solubility and complexation, In: *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*, P.C. Singer, Ed., Ann Arbor Sci. Publ. Inc., Ann Arbor, Mich. 1973, 157-200.
243. **Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L., and M. Amyot**, The chemical cycle and bioaccumulation of mercury, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 543, 1998.
244. **Morrison, K. A. and Therien, N.**, Experimental evaluation of mercury release from flooded vegetation and soils, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 607, 1991.
245. **Myers, G. J., Davidson, P. W., Cox, C., Shamlaye, C., Cernichiari, E., and T. W. Clarkson**, Twenty-seven years studying the human neurotoxicity of methylmercury exposure, *Environ. Res.*, 83, 275, 2000.
246. **Nagase, H., Ose, Y., Sato, T., and Ishikawa, T.**, Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment, *Sci. Tot. Environ.*, 24, 133, 1982.
247. **Nagase, H., Ose, Y., Sato, T., and Ishikawa, T.**, Mercury methylation by compounds in humic material, *Sci. Tot. Env.*, 32, 147, 1984.
248. **Nagase, H., Ose, Y., Sato, T., and Yamada, M.**, Mercury methylation by ash from refuse incineration, *Sci. Tot. Env.*, 53, 133, 1986.
249. **Nagase, H., Ose, Y., and Sato, T.**, Possible methylation of inorganic mercury by silicones in the environment, *Sci. Tot. Env.*, 73, 29, 1988.
250. **Nelson, J. D., Blair, W., Brinckman, F. E., Colwell, R. R., and Iverson, W. P.**, Biodegradation of phenylmercuric acetate by mercury resistant bacteria, *Appl. Microbiol.*, 26, 321, 1973.
251. **Olson, B. H. and Cooper, R. C.**, In situ methylation of mercury by estuarine sediment, *Nature*, 252, 682, 1974.
252. **Olson, B. H. and Cooper, R. C.**, Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments, *Water Res.*, 10, 113, 1976.
253. **Olson, B.H.**, In situ methylation of mercury by estuarine sediments, In: *Microbial Ecology*, M.W. Loutit and J.A.R. Eds. Miles, Springer, 1978.
254. **Oremland, R. S., Culbertson, C. W., and Winfrey, M. R.**, Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures — involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 130, 1991.
255. **Oremland, R. S., Miller, L. G., Dowdle, P., Connell T., and R. Barkay**, Methylmercury oxidative degradation potentials in contaminated and pristine sediments of the Carson River, Nevada, *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 2745, 1995.
256. **Pak, K. R. and R. Bartha**, Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 1013, 1998.
257. **Paquette, K. E. and G. R. Helz**, Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2148, 1997.
258. **Parkman, H., Östlund, P., Samuelsson, M. O., and Iverfeldt, Å.**, Methylmercury in a permanently stratified fjord. In: *Mercury Pollution – Integration*

- and *Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, chap. I/9, 107-118.
259. **Pongratz, R. and K. G. Heumann**, Determination of concentration profiles of methyl mercury compounds in surface waters of polar and other remote oceans by GC-AFD, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 71, 41, 1998.
260. **Pongratz, R. and K. G. Heumann**, Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions, *Chemosphere*, 39, 89, 1999.
261. **Porvari, P. and Verta, M.**, Methylmercury production in flooded soils — a laboratory study, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 765, 1995.
262. **Quemerai, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T. T., and B. Fortin**, Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river, *Sci. Total Environ.* 213, 193, 1998.
263. **Quevauviller, P., Donard, O. F. X., Wasserman, J. C., Martin, F. M., and J. Schneider**, Occurrence of methylated tin and dimethyl mercury-compounds in a mangrove core from Sepetiba Bay, Brazil, *Appl. Organomet. Chem.*, 6, 221, 1992.
264. **Rada, R.G. and Findley, J.E.**, Environmental fate of mercury discharged into the upper Wisconsin River, *Water Air Soil Pollut.*, 29, 57, 1986.
265. **Rada, R. G., Wiener, J. G., Winfrey, M. R., and D. E. Powell**, Recent increases in atmospheric deposition of mercury to north-central Wisconsin lakes inferred from sediment analyses, *Arch. Envir. Contam. Toxicol.*, 18, 175, 1989.
266. **Ramamoorthy, S., Cheng, T. C., and Kushner, D. J.**, Effect of microbial life stages on the fate of methylmercury in natural waters, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 167, 1982.
267. **Ramlal, P. S., Rudd, J. W. M., Furutani, A., and Xun, L.**, The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 42, 685, 1985.
268. **Ramlal, P. S., Rudd, J. W. M., and Hecky, R. E.**, Methods for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their use in determining factors controlling net rates of mercury methylation, *Appl. Environ. Microbiol.*, 51, 110, 1986.
269. **Ramlal, P. S., Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., and Furutani, A.**, Sites of methyl mercury production in remote Canadian Shield lakes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 972, 1993.
270. **Ravichandran, M., Aiken, G. R., Reddy, M. M., and J. N. Ryan**, Enhanced dissolution of cinnabar (*mercuric sulfide*) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades, *Environ. Sci. Technol.* 32, 3305, 1998.
271. **Ravichandran, M., Aiken, G. R., Ryan, J. N., and M. M. Reddy**, Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (*mercuric sulfide*) by dissolved organic matter from the Florida Everglades, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1418, 1999.
272. **Regnell, O. and Tunlid, A.**, Laboratory study of chemical speciation of mercury in lake sediment and water under aerobic and anaerobic conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 789, 1991.
273. **Regnell, O., Tunlid, A., Ewald, G., and Sangfors, O.**, Methyl mercury production in fresh-water microcosms affected by dissolved-oxygen levels — role of cobalamin and microbial community composition, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 53, 1535, 1996.
274. **Regnell, O., Ewald, G., and Lord, E.**, Factors controlling temporal variation in methyl mercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake, *Limnol. Oceanogr.*, 42, 1784, 1997.

275. **Reimers, R. S., Krenkel, P. A., Eagle, M., and Tragitt, G.**, Sorption phenomenon in the organics of bottom sediments, in: *Heavy metals in the aquatic environment*, Proc. of the internat. conf. held in Nashville, Tennessee, Dec 1973, P.A. Krenkel, Ed. Pergamon Press, Oxford 1975, 117–129.
276. **Ridley, W. P., Dizikes, L. J., and Wood, J. M.**, Biomethylation of toxic elements in the environment, *Science*, 197, 329, 1977.
277. **Robinson, J. B. and Tuovinen, O. H.**, Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds - physiological, biochemical and genetic analyses, *Microbiol. Reviews*, 48, 95, 1984.
278. **Roulet, M., Lucotte, M., Farella, N., Serique, G., Coelho, H., Passos, C. J. S., da Silva, E. D., de Andrade, P. S., Mergler, D., Guimaraes, J. R. D., and M. Amorim**, Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems, *Water Air Soil Pollut.*, 112, 297, 1999.
279. **Rudd, J. W. M., Turner, M. A., Furutani, A., Swick, A. L., and Townsend, B. E.**, The English-Wabigoon river system: I. A synthesis of recent research with a view towards mercury amelioration, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40, 2206, 1983.
280. **Rudd, J. W. M.**, Sources of methyl mercury to freshwater ecosystems: a review, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 697, 1995.
281. **Rugh CL, Wilde HD, Stack NM, Thompson DM, Summers AO., and R. B. Meagher**, Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial merA gene, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93, 3182, 1996.
282. **Rytuba, J. J.**, Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact. *Sci. Total Environ.*, 260, 57, 2000.
283. **Sakamoto, H., Tomiyasu, T., and N. Yonehara**, The contents and chemical forms of mercury in sediments from Kagoshima Bay, in comparison with Minamata Bay and Yatsushiro Sea, Southwestern Japan, *Geochem. J.*, 29, 97, 1995.
284. **Saouter, E., Gillman, M., and Barkay, T.**, An evaluation of mer-specified reduction of ionic mercury as a remedial tool of a mercury-contaminated freshwater pond, *J. Industrial Microbiol.*, 14, 343, 1995.
285. **Scheider, W. A., Jeffries, D. S., and Dillon, P. J.**, Effects of acidic precipitation on Precambrian freshwaters in southern Ontario, *J. Great Lakes Res.*, 5, 45, 1979.
286. **Schetagne, R., Doyon, J. F., and J. J. Fournier**, Export of mercury downstream from reservoirs. *Sci. Total Environ.*, 260, 135, 2000.
287. **Schindler, D. W., Hesslein, R. H., Wagemann, R., and Broecker, W. S.**, Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from the sediment of a freshwater lake, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37, 373, 1980.
288. **Schroeder, W., Lindqvist, O., Munthe, J., and Z. F. Xiao**, Volatilization of mercury from lake surfaces, *Sci. Total Environ.*, 125, 47, 1992.
289. **Sellers, P., Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., and A. R. MacHutchon**, Photodegradation of methylmercury in lakes, *Nature* 380, 694, 1996.
290. **Silver, S.**, Bacterial transformations of and resistances to heavy metals, in: *Changing metal cycles and human health*, ed. Nriagu J.O., Rept. Dahlem Workshop, Berlin, March 20-25, 1983. Springer, 1984, 199-223.
291. **Sjöblom A, Meili M, and Sundbom M**, The influence of humic substances on the speciation and bioavailability of dissolved mercury and methylmercury, measured as uptake by Chaoborus larvae and loss by volatilization, *Sci. Total Environ.*, 261, 115, 2000.

292. **Southworth, G. R., Turner, R. R., Peterson, M. J., and M. A. Bogle**, Form of mercury in stream fish exposed to high concentrations of dissolved inorganic mercury, *Chemosphere*, 30, 779, 1995.
293. **Southworth, G. R., Turner, R. R., Peterson, M. J., Bogle, M. A., and M. G. Ryon**, Response of mercury contamination in fish to decreased aqueous concentrations and loading of inorganic mercury in a small stream, *Environ. Monit. Assess.*, 63, 481, 2000.
294. **Spangler, W. J., Spigarelli, J. M., Rose, J. M., Flippin, R. S., and Miller, H. H.**, Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples, *Applied Microbiology*, 25, 488, 1973.
295. **Spangler, W. J., Spigarelli, J. M., Rose, J. M., and Miller, H. H.**, Methylmercury: Bacterial degradation in lake sediments, *Science*, 180, 192, 1973.
296. **Spry, D. J. and Wiener, J. G.**, Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes a critical review. *Environ. Pollut.*, 71, 243, 1991.
297. **Stary, J., Havlík, B., Prásilová, J., Kratzer, K., and Hanušová, J.**, Determination of phenylmercury, methylmercury and inorganic mercury in potable and surface waters, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 5, 84, 1978.
298. **Steffan, R. J. and Winfrey, M. R.**, Effect of experimental acidification on mercury methylation and volatilization in a Northern Wisconsin lake, *Abstr. Annu. Am. Soc. Microbiol.*, 84, 207, 1984.
299. **Steffan, R. J., Korthals, E. T., and Winfrey, M. R.**, Effect of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake, *Appl. Environ. Microbiol.*, 54, 2003, 1988.
300. **Stein, E. D., Cohen, Y., and Winer, A. M.**, Environmental distribution and transformation of mercury compounds, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26 (1), 1, 1996.
301. **St. Louis, V. L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Beaty, K. G., Bloom, N. S., and R. J. Flett**, Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 51, 1065, 1994.
302. **Stordal, M. C., Gill, G. A., Wen, L.S., and P. H. Santschi**, Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms, *Limnol. Oceanogr.*, 41, 52, 1996.
303. **Stotzky, G. and Babich, H.**, Environmental factors that influence toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.*, 8 (2), 99, 1980.
304. **Stumm, W. and Morgan, J. J.**, Eds., *Aquatic Chemistry — Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, 1996, chp. 10.
305. **Suchanek, T. H., Mullen, L. H., Lamphere, B. A., Richerson, P. J., Woodmansee, C. E., Slotton, D. G., Harner, E. J., and L. A. Woodward**, Redistribution of mercury from contaminated lake sediments of Clear Lake, California. *Water Air Soil Pollut.*, 104, 77, 1998.
306. **Suchanek, T. H., Richerson, P. J., Flanders, J. R., Nelson, D. C., Mullen, L. H., Brister, L. L., and J. C. Becker**, Monitoring inter-annual variability reveals sources of mercury contamination in Clear Lake, California, *Environ. Monit. Assess.*, 64, 299, 2000.
307. **Suda, I., Suda, M. and K. Hirayama**, Degradation of methyl and ethyl mercury by singlet oxygen generated from sea water exposed to sunlight or ultraviolet light, *Arch. Toxicol.*, 67, 365, 1993.

308. **Summers, A. O. and Silver, S.**, Microbial transformations of metals, *Annu. Rev. Microbiol.*, 32, 637, 1978.
309. **Summers A. O.**, Organization, expression and evolution of genes for mercury resistance, *Ann. Rev. Microbiol.* 40, 607, 1986.
310. **Takizawa, Y.**, Epidemiology of mercury poisoning. *in: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, J.O. Ed. Nriagu, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979, 325-366.
311. **Talmi, Y. and Mesmer, R. E.**, Studies on vaporization and halogen decomposition of methyl mercury compounds using GC with a microwave detector, *Water Res.*, 9, 547, 1975.
312. **Timoney, J. F., Port, J., Giles, J., and Spanier, J.**, Heavy-metal and antibiotic resistance in the bacterial flora of sediments of New York Bight, *Appl. Environ. Microbiol.*, 36, 465, 1978.
313. **Vandal, G. M., Mason, R. P., and Fitzgerald, W. F.**, Cycling of volatile mercury in temperate lakes, *Water Air Soil Pollut.*, 56, 791, 1991.
314. **Vandal, G. M., Mason, R. P., McKnight, D., and W. Fitzgerald**, Mercury speciation and distribution in a polar desert lake (Lake Hoare, Antarctica) and two glacial meltwater streams, *Sci. Total Environ.*, 213, 229, 1998.
315. **Varshal, G. M., Buachidze, N. S., Velyukhanova, T. K., and D. N. Chkhetia**, The role of organic matter in mercury cycle. *in: Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 403-414.
316. **Verta, M. and Matilainen, T.**, Methylmercury distribution and partitioning in stratified Finnish forest lakes, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 585, 1995.
317. **Verta, M., Matilainen, T., Porvari, P., Niemi, M., Uusi-Rauva, A., and Bloom, N. S.**, Methyl mercury sources in boreal lake ecosystems, *in: Mercury pollution — integration and synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, chap. I/10, 119-136.
318. **Vonk, J. W. and Sijpesteijn, A. K.**, Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi, *Antonie van Leeuwenhoek*, 39, 505, 1973.
319. **Walsh C. T., Distefano M. D., Moore M. J., Shewchuk L. M., and G. L. Verdine**, Molecular basis of bacterial resistance to organomercurial and inorganic mercuric salts, *FASEB Journal* 2, 124, 1988.
320. **Wang, J. S., Huang, P. M., Hammer, U. T., and Liaw, W. K.**, Role of dissolved oxygen in the desorption of mercury from freshwater sediment, *In: Aquatic Toxicology and Water Quality Management*, J.O. Nriagu and J.S.S. Lakshminarayana, Wiley, Eds. 1989, chap. 11.
321. **Watanabe, N., Nagase, H., Nakamura, T., Watanabe, E., and Ose, Y.**, Chemical methylation of mercury(II) salts by polydimethylsiloxanes in aqueous solution, *Ecotox. Environ. Safety*, 11, 174, 1986.
322. **Watras, C. J. and N. S. Bloom**, Mercury and methylmercury in individual zooplankton — implications for bioaccumulation, *Limnol. Oceanogr.*, 37, 1313, 1992.
323. **Watras, C. J. and Bloom, N. S.**, The vertical distribution of mercury species in Wisconsin lakes: accumulation in plankton layers, *In: Mercury Pollution — Integration and Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, chp. I/11, 137-152.
324. **Watras, C. J., Bloom, N. S., Hudson, R. J. M., Gherini, S., Munson, R., Claas, S. A., et al.** Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin

- lakes, In: *Mercury Pollution— Integration and Synthesis*, C.J. Watras and J.W. Huckabee, Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994, chp. I/12, 153-177.
325. **Watras, C. J., Morrison, K. A., and Bloom, N. S.**, Chemical correlates of Hg and methyl Hg in Northern Wisconsin lake waters under ice cover, *Water Air Soil Pollut.*, 84, 253, 1995.
326. **Watras, C.J., Morrison, K.A., Host, J.S., and Bloom, N.S.**, Concentration of mercury species in relationship to other site-specific factors in the surface waters of northern Wisconsin lakes, *Limnol. and Ocean.*, 40, 556, 1995.
327. **Watras, C. J., Bloom, N. S., Claas, S. A., Morrison, K. A., Gilmour, C. C., and S. R. Craig**, Methylmercury production in the anoxic hypolimnion of a dimictic seepage lake, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 735, 1995.
328. **Watras, C. J., Morrison, K. A., and R. C. Back**, Mass balance studies of mercury and methyl mercury in small temperate/boreal lakes of the northern hemisphere. in: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 329-358.
329. **Watras, C. J., Back, R. C., Halvorsen, S., Hudson, R. J. M, Morrison, K. A., and S. P. Wente**, Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs, *Sci. Total. Environ.*, 219, 183, 1998.
330. **Waldron, M. C., Colman, J. A., and R. F. Breault**, Distribution, hydrologic transport, and cycling of total mercury and methyl mercury in a contaminated river-reservoir-wetland system (Sudbury River, eastern Massachusetts), *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 57, 1080, 2000.
331. **Weber, J. H.**, Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere*, 26, 2063, 1993.
332. **WHO**, Mercury — Environmental Aspects, *Environmental Health Criteria 86*, Geneva, 1989.
333. **WHO**, Methylmercury, *Environmental Health Criteria 101*, Geneva, 1990.
334. **Wilken, R. D. and D. Wallschläger**, The Elbe River: A special example of a European river contaminated heavily with mercury. In: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. W. Baeyens, R. Ebinghaus and O. Vasiliev, Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, 317–328.
335. **Winfrey, M. R. and Rudd, J. W. M.**, Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes, *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, 853, 1990.
336. **Wood, J. M., Kennedy, P. S., and Rosen, C. G.**, Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium, *Nature*, 220, 173, 1968.
337. **Wood, J. M.**, Metabolic cycles for toxic elements in the environment. A study of kinetics and mechanism, in: *Heavy metals in the aquatic environment*, Proc. of the internat. conf. held in Nashville, Tennessee, Dec 1973, ed. P.A. Krenkel, Pergamon Press, Oxford, 1975, 105-112.
338. **Wren, C. D. and McCrimmon, H. R.**, Mercury levels in the sunfish, *Lepomis gibbosus*, relative to pH and other environmental variables of Precambrian Shield lakes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40, 1737, 1983.
339. **Wright, D. R. and Hamilton, R. D.**, Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 39, 1459, 1982.
340. **Wright, DA, and R. P. Mason**, Biological and chemical influences on trace metal toxicity and bioaccumulation in the marine and estuarine environment, *Int. J. Environ. Pollut.*, 13, 226, 2000.

341. **Xiao, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H., and Lindqvist, O.**, Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden, *Tellus Ser. B*, 43, 267, 1991.
342. **Xiao, Z. F., Stromberg, D., and O. Lindqvist**, Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution, *Water Air Soil Pollut.*, 80, 789, 1995.
343. **Xun, L., Campbell, N. E. R. and Rudd, J. W. M.**, Measurement of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44, 750, 1987.
344. **Yamada, M. and Tonomura, K.**, Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium*, *J. Ferment. Technol.*, 50, 159, 1972.
345. **Yamada, M. and Tonomura, K.**, Further study of formation of methylmercury from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium* T2, *J. Ferment. Technol.*, 50, 893, 1972.
346. **Yamada, M. and Tonomura, K.**, Microbial methylation in hydrogen sulfide evolving environments, *J. Ferment. Technol.* 50, 901, 1972.
347. **Yamamoto, M.**, Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments, *Chemosphere*, 32, 1217, 1996.
348. **Zepp, R. G., Baughman, N. L., Wolfe, N. L., and Cline, D. M.**, Methylmercuric complexes in aquatic systems. *Environ. Lett.*, 6, 117, 1974.