

# 汞的微生物甲基化研究进展<sup>\*</sup>

胡海燕<sup>1,2,3</sup> 冯新斌<sup>1\*\*</sup> 曾永平<sup>2</sup> 仇广乐<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; <sup>2</sup>中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; <sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 汞的微生物甲基化作用是汞生物地球化学循环过程中重要环节之一, 与人类健康密切相关。近年来, 该领域的研究受到越来越多的关注。本文综述了汞的微生物甲基化研究的历史与发展现状、汞微生物甲基化的影响因素、甲基化的机制和目前的主要研究方法等。确定特定生态系统中的汞甲基化微生物种类, 明确甲基化机制及影响因素, 以及探讨汞微生物甲基化过程中导致的汞同位素分馏等, 将成为本领域的研究热点及重点。

**关键词** 汞; 微生物; 甲基化; 甲基汞

中图分类号 S963 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2011)5-0874-09

Progress in research on microbial methylation of mercury HU Haiyan<sup>2,3</sup>, FENG Xinbin<sup>1\*\*</sup>, ZENG Yongping, QU Guangle (<sup>1</sup> State Key Laboratory of Environmental Geochemistry Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences Guiyang 550002 China; <sup>2</sup> State Key Laboratory of Organic Geochemistry Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences Guangzhou 510640 China; <sup>3</sup> Graduate University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China). Chinese Journal of Ecology 2011, 30(5): 874-882

**Abstract** Mercury methylation by microbes plays a key role in mercury biogeochemical cycle and closely related with public health. It has received increasing attention. The paper reviewed the research history and development state, the factors affecting mercury methylation rates, the methylation mechanism and the main study methods used in this research field. It is pointed out that determining the specific microbes in specific ecosystem, making out the mechanism of microbial methylation, demethylation and species specific stable isotope fractionation of mercury during microbial methylation will become the hot and focal topics of researches.

**Key words** mercury; microbe; methylation; methylmercury

汞是一种强毒性物质, 其所有化合物对人体都是有毒的。环境中汞的生物地球化学循环对汞的毒性具有重要的影响。自然环境中, 汞主要以无机汞的形式存在 (Lawson et al., 2001), 在生物和非生物作用下, 无机汞能够发生甲基化转化成毒性更强的甲基汞。甲基汞是一种强亲脂性、高神经毒性的有机汞化合物, 它可以在生物体内累积, 通过食物链进入人体, 对人类健康造成危害 (NRC 2000, Clarkson 1997; 2002)。环境中甲基汞的含量受到生物和非生物因素的控制, 其中微生物对汞的甲基化在汞的生物地球化学循环中具有重要的作用。大量研究表明, 微生物在纯培养和原位培养下都能使汞甲基化

(Vonk & Sijpesteijn 1973; Wood 1974; Pan-Hou et al., 1980; Campeau & Bartha 1985; Benoit et al., 2001; Kerin et al., 2006)。汞的微生物甲基化受到越来越多的关注, 已取得许多研究成果。本文主要介绍了汞的微生物甲基化研究历史与发展现状, 影响汞微生物甲基化的影响因素和甲基化的机制, 以及主要研究手段与技术方法等, 以期开展此方面的研究提供指导。

## 1 汞甲基化的微生物

汞的微生物甲基化在 20 世纪 70 年代就引起了人们极大的兴趣。1956 年, 日本发生了震惊世界的水俣湾事件, 该事件的罪魁祸首就是甲基汞。经调查, 大量未经处理的含汞废水被直接排入水俣湾, 沉

\* 国家高技术研究发展计划项目 (2008AA06Z335) 资助。

\*\* 通讯作者 E-mail: fengxinbin@vip.skl.ecg.cn

收稿日期: 2010-10-12 接受日期: 2011-02-28

降在海洋底部的沉积物中, 这些无机汞随后被不断的转变成甲基汞释放到水体中, 被水中的生物 (主要是鱼虾) 富集积累, 通过食物链进入人体经生物放大作用从而产生毒性 (Weston, 1966)。从此, 人们才开始真正意识到甲基汞的危害, 汞的甲基化作用也开始受到人们的关注。1968年, Wood等 (1968) 发现在无机汞溶液中加入微生物提取物, 可以产生甲基汞。次年, Jensen和 Jemelk (1969) 在实验室培养沉积物时发现无机汞可以转化成甲基汞, 而且消毒灭菌可以抑制该过程的进行, 他们推测是沉积物中的微生物使无机汞甲基化了。H<sup>g+</sup> 唯一的甲基供体很可能是甲基钴胺素, 产生甲基钴胺素的主要是厌氧细菌, 他们称之为产烷生物 (Wood, 1974)。随后, 很多科学家发现, 在培养基中很多其他微生物也可以使无机汞甲基化 (Landner, 1971; Yamada & Tonouura, 1972; Vonk & Sijpesteijn, 1973)。利用甲烷生成和硫酸盐还原的抑制剂, Compeau和 Bartha (1985) 证实硫酸盐还原菌是厌氧沉积物中主要的汞甲基化菌。此后, 硫酸盐还原菌被认为在无机汞甲基化过程中起主要作用 (King et al., 2000, 2004; Benoit et al., 2001)。然而, 一株分离自富含铁的河流沉积物的细菌具有较高的汞甲基化速率, 甚至纯培养时其甲基化能力超过已知具有甲基化能力的硫酸盐还原菌, 经鉴定该菌株为 *Geobacter* sp., 为一种铁还原菌 (Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006)。

### 1.1 汞甲基化微生物主要种类

自从 1969年 Jensen发现微生物能使汞甲基化以来, 已经有大量汞甲基化的微生物被报道 (表 1), 包括细菌, 如匙形梭状芽孢杆菌 (*Clostridium cochlearium*), 荧光假单胞菌 (*Pseudomonas fluorescens*), 草分枝杆菌 (*Mycobacterium Phlei*), 大肠杆菌 (*Escherichia coli*), 产气气杆菌 (*Aerobacter aerogenes*), 巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megaterium*) 和真菌如粗糙脉孢霉 (*Neurospora crassa*), 黑曲霉 (*Aspergillus niger*), 短帚霉 (*Scopulariopsis brevicaulis*) 和酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 等。1971年, Landner首次研究纯培养条件下微生物 (*N. crassa*) 对汞的甲基化作用。随后, Yamada和 Tonouura (1972) 发现纯培养 *C. pasteurianum* 也可以使汞甲基化, 而产甲烷菌曾经被认为是主要的甲基化菌, 因为它产生甲基钴胺素, 而甲基钴胺素被认为是 H<sup>g+</sup> 唯一的甲基供体 (Wood, 1974)。Vonk和 Sijpesteijn (1973) 对常见细菌和真菌进行纯培养研究其对汞的甲基化能力, 发现这些微生物都能使汞甲基化, 因此提出微生物对汞的甲基化存在普遍性, 并且观察到: (1) 细菌产生的甲基汞主要存在于培养液中, 少量在细胞内或附着在细胞表面, 而真菌产生的甲基汞主要存在于真菌菌丝中; (2) 大肠杆菌 *E. coli* 和产气气杆菌 *A. aerogenes* 在有氧条件下产生的甲基汞比无氧条件下多, 然而其他文献中并没有报道过这种现象。

表 1 汞甲基化微生物主要种类及菌株

Table 1 Species and strains of mercury methylation microbes

菌株	参考文献	菌株	参考文献
<i>Neurospora crassa</i>	Landner, 1971	<i>Desulfotribrio desulfuricans</i> subsp. <i>desulfuricans</i>	King et al., 2000
<i>Clostridium pasteurianum</i> DSM 525	Yamada & Tonouura, 1972	<i>Desulfotribrio</i> sp. BG-33	
<i>Streptococcus</i> spp	Vonk & Sijpesteijn, 1973	<i>Desulfotribrio desulfuricans</i> ND132	Jay et al., 2002
<i>Pseudomonas fluorescens</i>		<i>Desulfobacter curvatus</i> DSMZ 3379	Ekstrom et al., 2003
<i>Mycobacterium Phlei</i>		<i>Desulfobacter hydrogenophilus</i>	
<i>Escherichia coli</i>		<i>Desulfobulbus propionicus</i> DP3 / DSM 2032	King et al., 2000
<i>Aerobacter aerogenes</i>		<i>Desulfotribrio africanus</i> DSM 2603	Ekstrom et al., 2003
<i>Bacillus megaterium</i>		<i>Desulfurimonas palmitatis</i>	Kerin et al., 2006
<i>Aspergillus niger</i>		<i>Geobacter hydrogenophilus</i>	
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>		<i>Geobactermetaflireducens</i>	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>		<i>Geobacter</i> sp. strain CLFRB	Fleming et al., 2006
<i>Staphylococcus</i> sp	Handy & Noyes, 1975	<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Kerin et al., 2006
<i>Enterobacter aerogenes</i>		<i>Clostridium</i> sp	Ranchoupeyrouse et al., 2009
<i>Clostridium</i> sp. strain ADR31	Pan-Hou et al., 1980	<i>Desulfomicrobium escambienne</i> ADR21	
<i>Clostridium cochlearium</i> T-2C	Pan-Hou & Inura, 1982	<i>Desulfomicrobium escambienne</i> ADR28	
<i>Desulfotribrio desulfuricans</i>	Compeau & Bartha, 1985	<i>Desulfomicrobium escambienne</i> DSM 10707 T	
<i>Candida albicans</i>	Yanna i et al., 1991	<i>Desulfotribrio africanus</i> ADR13	
<i>Methanococcus marisnigri</i>	Choi et al., 1994 a	<i>Desulfotribrio africanus</i> DSM 2603 T	
<i>Desulfotribrio desulfuricans</i> LS	Pak & Bartha, 1998	<i>Desulfotribrio caledoniensis</i> BEROq	

尽管很多微生物被报道具有汞甲基化能力,但由于自然界中甲基化主要发生在厌氧环境下,所以对于汞甲基化微生物种类的研究也主要集中在厌氧或兼性厌氧微生物,如硫酸盐还原菌和铁还原菌,尤其以硫酸盐还原菌研究最多。

**1.1.1 硫酸盐还原菌与汞的甲基化** 硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria SRB) 是指具有还原硫酸盐能力的一类原核微生物的总称,广泛存在于土壤、海水、河水、地下管道以及油气井等各种厌氧生态环境中。据不完全统计,硫酸盐还原菌目前已有 12 个属 40 多个种 (任南琪和王爱杰, 2004), 生理学上分为两大亚类 (Madigan et al., 2001): I 类可利用乳酸、丙酮酸、乙醇或某些脂肪酸作为碳源及能源,将硫酸盐还原为硫化氢,如脱硫弧菌属 (*Desulfovibrio*)、脱硫单胞菌属 (*Desulfomonas*)、脱硫叶菌属 (*Desulfobulbus*) 和脱硫肠状菌属 (*Desulfotomaculum*); II 类可以氧化脂肪酸,并将硫酸盐还原为硫,如脱硫菌属 (*Desulfobacter*)、脱硫球菌属 (*Desulfococcus*)、脱硫八叠球菌属 (*Desulfosarcina*) 和脱硫线菌属 (*Desulfonema*)。

Compeau 和 Bartha (1985) 利用产甲烷菌的特异性抑制剂 2-溴乙基磺酸钠 ( $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 抑制盐沼地沉积物中产甲烷菌的活性,结果甲基化并没有减弱,反而增强;而硫酸盐还原的抑制剂钼酸盐 ( $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 抑制了 95% 的无机汞甲基化,因此得出硫酸盐还原菌是厌氧沉积物中主要的甲基化菌的重要结论。此后,大量的钼酸盐抑制实验研究都表明,硫酸盐还原菌是海洋、河口和淡水沉积物中主要的汞甲基化菌 (Gimour et al., 1992; Choi et al., 1994; Pak & Bartha 1998; King et al., 2000)。从表 1 可以看出,硫酸盐还原菌是报道最多的汞甲基化菌。

然而,并不是所有的硫酸盐还原菌都可以使汞甲基化,汞甲基化能力与微生物的分类地位没有相关性,能甲基化的硫酸盐还原菌菌株随机的分布于系统树中 (Devereux et al., 1996)。根据是否能把底物 (即酶所作用和催化的物质) 彻底氧化,硫酸盐还原菌可分为完全氧化菌 (Choi et al., 1994 b) 和不完全氧化菌 (Ekström et al., 2003)。King 等 (2000) 发现,完全氧化菌 (如能利用醋酸盐的 *Desulfobacteriaceae* 族的菌株) 比不完全氧化菌 (如 *Desulfovibrionaceae* 族的菌株) 具有更强的甲基化能力。Ekström 等 (2003) 指出,硫酸盐还原菌的甲基化能力,不依赖于菌株的代谢类型是完全还是不完全氧化菌。

Ranchou PeYruse 等 (2009) 也指出甲基化能力取决于菌株,而不取决于微生物物种或属,或者代谢类型。

大量研究表明,环境中汞甲基化和硫酸盐还原有明显的联系 (Compeau & Bartha 1984; Gimour et al., 1992; King et al., 2000; Raposo et al., 2008; Ranchou PeYruse et al., 2009)。然而,在很多生态系统中,没有硫酸盐还原或比率很低时并不一定没有甲基化。Fleming 等 (2006) 证明了这个问题,在抑制硫酸盐还原条件下,但是汞甲基化并不受抑制。

**1.1.2 铁还原菌与汞的甲基化** 铁还原菌通常是指能以  $\text{Fe}^{2+}$  为唯一的电子受体来氧化多种有机物质,并从中获得生长能量的一类微生物。铁还原菌分布广泛,尤其是各种淹水环境中,具有丰富的多样性,在细菌域和古菌域几乎都有分布 (Nielsen et al., 2002), 有严格厌氧菌,如 *Geobacter* (Coates, 1996), 兼性厌氧菌,如 *Shewanella* 以及一些嗜温菌和嗜热菌 (Lovley 2004)。

Gimour 等 (1996) 报道有 3 株铁还原菌可以使汞甲基化,但是其甲基化速率只有文献中报道的硫酸盐还原菌甲基化的百分之几。Wame 等 (2003) 也报道,沉积物中除硫酸盐还原菌外的其他生物也可以使汞甲基化,因为这些沉积物中存在铁,并且铁是主要的终端电子受体,因此推测汞甲基化是由铁还原菌引起的。尽管 Gimour 和 Wame 提出了铁还原菌的汞甲基化能力,然而,由于没有分离到甲基化能力较高的菌株,铁还原菌并没有受到特别的关注。Fleming 等 (2006) 往沉积物中加入适量的钼酸盐,抑制了硫酸盐还原菌活性,实验观察到: (1) 抑制几乎所有硫酸盐的还原,甲基化抑制却不到一半; (2) 分离到的铁还原菌纯培养时甲基化汞的能力高于已知具有甲基化能力的硫酸盐还原菌。分离出来的铁还原菌菌株 *Geobacter* sp. strain CLFeRB 在纯培养时的汞甲基化速率与硫酸盐还原菌相当。此时,铁还原菌的甲基化能力受到真正的重视。

**1.1.3 其他微生物的汞甲基化作用** 大量研究显示,硫酸盐还原菌是河口等沉积物中的主要汞甲基化菌,而铁还原菌是以铁作为唯一电子受体环境中主要汞甲基化菌。如表 1 所示,很多微生物被报道具有甲基化能力,然而由于有些不是厌氧环境下的主要电子受体,因而限制了对甲基化的贡献。值得注意的是,早期的研究表明 (Wood et al., 1968; Jensen & Jemel'v, 1969), 产甲烷菌具有使汞甲基化的

能力, 而且一度被怀疑是主要的甲基化菌, 由于硫酸盐还原菌的发现, 产甲烷菌的甲基化作用似乎被忽视了, 至今没有足够的证据证明其甲基化能力。另外, 有些真菌也被报道具有甲基化能力。随着研究的深入, 相信会有更多的汞甲基化微生物不断被发现。

## 2 汞微生物甲基化的影响因素及甲基化机制

### 2.1 影响因素

**2.1.1 微生物群落结构** 尽管某些非生物过程也能导致甲基化 (Weber 1993, Cejo et al., 2006), 然而汞的甲基化主要是一个微生物参与的过程 (Raposo et al., 2008)。研究发现, 汞甲基化速率与微生物活性有紧密的关系 (Compeau & Bartha 1985, Pak & Bartha 1998, Macalady et al., 2000)。微生物对汞的甲基化的发现是基于这样的事实: 消毒灭菌使微生物失去活性, 可以抑制沉积物中汞的甲基化。沉积物中汞的甲基化速率与其中的硫酸盐还原菌数量密切相关 (Macalady et al., 2000, King et al., 2001), 最大的汞甲基化率通常位于硫酸盐还原菌最活跃的氧化还原界面 (Korthals & Winfrey 1987)。调查表明, 当矿区汞污染水体中硫酸盐浓度升高导致硫酸盐还原菌活动大大增强时, 可显著提高水体汞的甲基化能力 (Rytuba & Enderlin 1999)。Holloway 等 (2009) 研究了历史汞矿区微生物群落结构与汞甲基化的关系, 发现不同土壤类型具有不同的微生物组成, 甲基汞含量也差异很大, 其含量与土壤中硫酸盐还原菌有密切关系。影响汞甲基化速率的各种因素中, 很多是通过影响微生物活性而影响甲基化的 (Raposo et al., 2008)。研究表明, 欧美多个国家报道的新建水库中甲基汞浓度升高是由于淹没了大量的植被, 释放出大量有机质, 这些有机质刺激微生物活性, 从而使汞甲基化速率增强引起的 (Stoichev et al., 2004)。

**2.1.2 汞浓度及形态** 汞的浓度和形态也会严重影响微生物对汞的甲基化。无机汞是甲基化的底物, 环境中无机汞的浓度过低会导致底物缺乏而影响甲基化, 浓度过高会对微生物产生毒害作用甚至杀死微生物降低微生物活性, 也会影响甲基化的进行。研究表明, 在  $17 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{Hg}^0$  范围内, 甲基汞随着  $\text{Hg}^0$  的升高而升高, 超过该浓度, 甲基汞随着  $\text{Hg}^0$  的升高而降低 (Holloway et al., 2009)。在一定范围内, 甲基汞占总汞的比率与总汞呈现线性关系, 而超

过该范围该比率下降。另外, 甲基汞的降解速度也会影响甲基化。

汞的不同形态其生物可利用度不同, 甲基化速率也存在差异, 如  $\text{HgS}$  是高度不溶性的汞化合物, 而且  $\text{HgS}$  不能分解成  $\text{Hg}^{2+}$ , 它的形成减少了可利用的活性  $\text{Hg}^{2+}$ , 从而降低了甲基汞的形成, 这也是沉积物中甲基汞占总汞比例通常  $< 1\%$  的原因 (Jacobs & Keeney 1974)。水生系统中, 由于硫化物的作用, 导致  $\text{pH} > 6$  使  $\text{HgS}$  分解成  $\text{Hg}^{2+}$  提高。但 Furutani 和 Rudd (1980) 研究发现, 在沉积物中即使硫化物的浓度达到了  $30 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  的情况下,  $\text{Hg}^{2+}$  的甲基化仍然可以顺利进行。另外, 也有研究发现, 沉积物中甲基汞浓度随着硫化物浓度的增加而增加 (Hintelmann & Wilke 1995, Sunderland et al., 2006)。

**2.1.3 氧化还原电位** 大量的研究显示, 汞微生物甲基化主要发生在厌氧环境, 且甲基汞在厌氧下更稳定 (Olson & Cooper 1976, Callister & Winfrey 1986, Craig & Moreton 1986, Jackson et al., 1992, Matilainen et al., 2001)。目前, 绝大多数汞微生物甲基化的研究也是在厌氧条件下进行。从表 1 也可以看出, 研究的微生物也主要是厌氧微生物。Compeau 和 Bartha (1984) 发现, 河口沉积物氧化还原电位低于  $-220 \text{ mV}$  时甲基化速率大大提高; Callister 和 Winfrey (1986) 报道, 氧气可以抑制汞甲基化微生物的活性。沉积物中最大的甲基化率, 通常位于氧化还原界面下面。在一些分层湖泊的下层缺氧带中, 也存在着相似的氧化还原界面, 在这个界面下, 也可观察到硫酸盐还原细菌甲基化汞的现象 (Korthals & Winfrey 1987, 何天容等, 2008)。Raposo 等 (2008) 也报道厌氧环境有利于汞甲基化。例外的是, Vonk 和 Sijbesma (1973) 早期研究报道, 报道大肠杆菌 *E. coli* 和产气气杆菌 *A. aerogenes* 在有氧条件下产生更多的甲基汞。

**2.1.4 pH** 很多学者发现, 酸化的水体中的鱼体内甲基汞含量偏高 (Akielaszek & Haines 1981, Scheider et al., 1998, Hudson & Shade 2004)。通常认为酸性条件有利于甲基汞的形成, 而碱性条件 (可能包括中性条件) 有利于二甲基汞 ( $\text{DMHg}$ ) 的形成。 $\text{pH}$  不仅直接影响汞的溶解度, 而且还可以通过影响有机物的组成从而影响汞的溶解 (Jackson et al., 1992, Kuo et al., 2006)。Xue 等 (1987) 研究显示, 当  $\text{pH} = 4.5$  时, 溶液中甲基汞浓度是  $\text{pH} = 8.5$  时的 7 倍, Miskimmin 等 (1992) 报道湖水  $\text{pH}$  由 7.0 到

5.0 净甲基化速率增加。而 Lee 和 Hulberg (1990) 的研究结果却表明, pH 的变化并不直接影响无机汞的甲基化率, 而是增大了环境中甲基汞或其他形态汞的溶解度, 而使水环境中汞的输入量增加, 使得水体中甲基汞浓度升高。另外, 研究显示, 高 pH 有利于单质汞的挥发, 导致甲基化的底物减少, 从而促进甲基化 (Fitzgerald et al., 1998)。

**2.1.5 温度** 研究表明, 甲基化是由甲基化酶催化的, 而酶催化反应都受到温度的影响。同时, 环境温度也影响微生物群落结构等, 从而影响甲基化 (Bisogni & Lawrence, 1975)。适当的高温有利于甲基汞的产生, 而低温有利于去甲基化的进行 (Bodaly et al., 1993; Ramalal et al., 1993)。例如不管是在水中还是沉积物中, 很多研究都观察到, 在夏季汞的甲基化速率比冬季大 (Korthals & Winfrey, 1987; 于常荣等, 1994; Hintemann & Wiken, 1995), 主要是因为夏季温度高于冬季, 夏季有利于甲基化, 而冬季有利于去甲基化。水温对甲基汞形成的影响主要是通过影响水中微生物的活性, 从而影响汞的生物甲基化产率, 一般当淡水体的水温达到 32 °C 时, 甲基汞的产量最高; 当温度低于 10 °C 或高于 90 °C 时, 甲基化率明显降低甚至完全停止 (Konk et al., 2002)。

**2.1.6 有机质** 有机物在汞的甲基化过程中所起的作用至今还不清楚。研究表明, 有机物可以刺激微生物的种群、还原氧, 因此可以提高生物甲基化 (Belliveau & Trevors, 1989; Barkay & Wagner, 2005)。溶解有机物, 尤其是芳香族有机物有利于汞的释放, 促进甲基化 (Holloway et al., 2009)。很多研究发现, 水体、沉积物和生物体中的甲基汞含量随着有机物含量的升高而增加 (Fjeld & Rogneud, 1993; Balogh & Nollet, 2008)。新建的水库中鱼体甲基汞升高是由于被淹没的土壤和植被释放出的有机质导致的。通常认为有机质对甲基化的影响, 是由于丰富的营养物质可使微生物活动增强, 从而提高了甲基化率; 还有研究发现, 腐殖酸和胡敏酸可直接参与非生物甲基化过程 (Weber, 1993)。另一方面, 也有研究 (Driscoll et al., 1995; Barkay et al., 1997) 表明, 由于有机物可以和二价汞结合, 降低生物可利用的汞浓度, 从而降低了汞的甲基化率。特别是在中性 pH 环境中, 高溶解有机碳浓度在很大程度上可抑制甲基化的进行, 而由于低 pH 不利于汞和有机质之间螯合作用的发生, 故这种抑制作用并不明显。

**2.1.7 其他因素** 除以上介绍的影响因素外, 汞微

生物甲基化还受到其他诸如季节、湿度、盐度、土壤性质等许多因素的影响。有研究显示 (Holloway et al., 2009), 土壤甲基汞含量与土壤性质的相关性比与季节的改变相关性更大。湿地土壤 ( $> 0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  甲基汞) 和火山岩土壤 ( $9.5 \sim 37 \mu \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  Hg) 明显高于蛇纹岩和泥砂岩。Holloway 等 (2009) 还得出, 湿度与甲基汞浓度有很好的相关关系, 尤其是在湿地土壤中。可能原因是湿度增加, 充满水的土壤微孔增加, 有利于硫酸盐还原菌和铁还原菌等甲基化微生物需要的还原环境。

盐度也会影响汞甲基化速率, 海洋和河口沉积物中甲基汞含量通常低于淡水水体。Olson 和 Cooper (1976) 发现, 厌氧沉积物中的盐度与汞甲基化速率呈现较好的负相关性。盐度高时的甲基化速率只是盐度低时的 40%, 另外, 高盐环境也利于去甲基化 (Blum & Bartha, 1980; Compeau & Bartha, 1987)。

甲基化是一个受诸多因素影响的复杂过程, 各环境因子间的相互作用, 一个环境因子对甲基化的影响在不同的环境中表现可能并不一样。每个生态系统都具有自己独特的环境因子组合, 两个不同的研究可能得到相反的结论, 故需要开展更为系统深入地研究。

## 2.2 汞微生物甲基化的机制

尽管发现甲基化已经 30 多年了, 然而目前甲基化的机制还了解的很少。在早期, Yamada 等 (1972) 和 Landner (1971) 研究产烷生物和粗糙脉孢霉使汞甲基化时, 分别提出了甲基由甲基  $\text{B}_{12}$  (methyl  $\text{B}_{12}$ ) 转移和甲硫氨酸的“不正确”合成的甲基化机制。然而, 至今这 2 种机制并没有得到直接的证据。近年来, 有关汞微生物甲基化方面的研究主要集中于硫酸盐还原菌, 有人研究硫酸盐还原和汞甲基化之间的相互关系 (Compeau & Bartha, 1984; Gimour et al., 1992; King et al., 2000) 指出, 汞甲基化与硫酸盐还原有关。然而, Fleming 等 (2006) 发现, 一个细胞 1 min 甲基化 20~30 分子的汞, 但一个主要生理过程, 如异化硫酸盐还原, 一个指数生长期的细胞 1 min 还原  $7 \times 10^7$  分子的硫酸盐, 这不符合先前认为的甲基化过程与微生物生理过程直接相关的结论。而且, 并不是所有的硫酸盐还原菌都有使汞甲基化 (Ekstrom et al., 2003), 不同的硫酸盐还原菌菌株, 其甲基化速率和甲基汞产量也不同。完全氧化菌和不完全氧化菌甲基化途径也不同, 基于

对 *Desulfovibrio desulfovibricans* LS 菌株的研究, Choi 等 (1993; 1994 b) 提出了完全氧化菌甲基化汞的途径, 认为完全氧化硫酸盐还原菌采用的是一种发生在细胞质的乙酰辅酶 A (CoA) 的副反应 (Beman et al., 1990; Choi et al., 1994 b), 甲基来自于  $C_3$  丝氨酸或者是甲酸盐, 通过乙酰辅酶 A 途径把甲基从甲基四氢叶喃转移到一种蛋白质, 然后进行酶甲基化 (Choi et al., 1994 b); 不完全氧化菌使汞甲基化是通过另外一条完全不同于乙酰 CoA 的反应途径 (Ekström et al., 2003; Ekström & Morel, 2004)。

显然, 汞甲基化的生物和生化途径的多样性还存在大量未知的、值得研究的领域。

### 3 汞微生物甲基化研究的主要技术方法

#### 3.1 原位培养技术

原位培养是完整培养原始介质 (如土壤、沉积物、水体等), 最大程度的保持原始环境条件和微生物活性的前提下, 通过改变某一特定因素来研究甲基化作用。利用原位培养技术, Jensen 和 Jernelov (1969) 在实验室中培养灭菌和未灭菌的沉积物, 发现汞的甲基化主要是微生物引起的。同样, Fleming 等 (2006) 发现铁还原菌的甲基化能力。原位培养技术保持了原始生境的真实性, 原位培养下的甲基化速率。

#### 3.2 纯培养技术

微生物进行纯培养是证明微生物对汞甲基化的直接证据, 也是测定汞甲基化速率的必要步骤。上文中列出的所有具有甲基化功能的菌株的甲基化能力及其甲基化速率都是通过纯培养实验得来的。由于纯培养时, 条件已知而且便于控制, 有利于研究单一因素对甲基化的影响, 也有利于研究甲基化机制。

#### 3.3 汞同位素示踪技术

汞同位素示踪技术在甲基汞研究方面的应用主要是研究甲基化和去甲基化速率, 例如往沉积物中加入一定量的  $^{199}Hg(NO_3)_2$  和  $CH_3^{202}Hg^+$  后, 利用 GC/ICPMS 测定不同时间段形成的  $CH_3^{199}Hg^+$  的量和减少的  $CH_3^{202}Hg^+$  的量。监测同一样品环境甲基汞浓度的变化, 两者进行比较。利用该方法, Hintelmann 等 (2000) 测定了沉积物中汞甲基化和去甲基化速率; Lambertsson 等 (2001) 证明了新加入的无机汞比环境中的无机汞甲基化速率更快, 表明加入的  $Hg^{2+}$  更容易被转化利用, 而加入的和环境中的甲基汞降解速率相似, 而且得出沉积物中甲基汞的半衰

期是 1.7 d。利用该技术, 还可以测定不同汞化合物甲基化反应的利用性, 已有研究表明 (Ullrich et al., 2001), 相对于  $Hg(NO_3)_2$ , 黄腐酸汞  $Hg-fulvate$  的可利用性更低, 新沉积的  $HgS$  也很难被利用。同位素追踪技术常常与原位培养技术或纯培养技术相结合, 研究汞在自然界的甲基化和去甲基化速率, 以及汞的地球化学循环。

## 4 展望

### 4.1 特定生态系统中的汞甲基化微生物种类

从表 1 可以看出, 目前共有 30 多个种近 40 个菌株被报道具有汞甲基化能力, 其中大多数属于硫酸盐还原菌。然而, 不同的生态系统具有不同的微生物群落结构以及作为电子受体的化学物质组成, 汞甲基化的主要微生物也很可能不同。例如, 仇广乐等 (2006) 研究表明, 汞矿区的稻田土甲基汞含量明显高于相同地区菜地和旱地土壤, 水稻田是一种特殊的生态系统, 其季节性的淹水灌溉势必会影响土壤中的微生物组成以及土壤条件, 究竟是哪些微生物在汞甲基化过程中起主要作用值得研究。另外, 如今报道的甲基化微生物大多属于细菌, 只有早期的研究报道过几个真菌的甲基化作用 (Landner 1971; Vonk & Sijpesteijn 1973; 1974; Yannai et al., 1991)。

然而, 尽管大多数生态系统中细菌数量多于真菌, 由于真菌具有菌丝, 故两者的生物量是相当的, 不同的生态系统中它们对汞甲基化的贡献究竟如何呢? 这些未知的知识有待更深入的研究。

### 4.2 汞的微生物甲基化机制

对于汞的微生物甲基化机制至今还没有定论, 主要原因是微生物对汞的甲基化是一个复杂的过程。然而, 只有深入了解汞甲基化机制, 才能了解汞甲基化的过程, 发现更多的汞甲基化微生物种类, 为甲基汞污染的修复提供坚实的理论依据。

### 4.3 甲基化过程中的去甲基化过程

微生物使汞甲基化的同时, 还存在相反的去甲基化 (demethylation) 过程, 理论上二者的共同作用决定了环境中甲基汞产率的变化。这在微生物纯培养 (Pak & Bartha 1998; Perrot et al., 2009) 和在沉积物中原位培养 (Ormland et al., 1991; Martín-Doimeadios et al., 2004) 时都同时观察到甲基化和去甲基化作用。但以往的研究忽视了后者而只关注甲基汞的净增量, 忽略了对这 2 种作用过程的认识。

#### 4.4 汞微生物甲基化过程中发生的汞同位素分馏

研究显示,微生物使汞甲基化的过程中,能导致汞同位素发生分馏,微生物优先使轻同位素甲基化(RodríguezGonzález et al., 2009)。随着汞同位素示踪技术的发展,这一发现将有利于我们更深入的研究微生物对汞的甲基化作用以及微生物在汞的生物地球化学循环中的作用。

#### 参考文献

- 何天容,冯新斌,郭艳娜,等. 2008 红枫湖水体中活性汞和溶解气态汞的分布特征及其控制因素. 环境科学学报, **29**(7): 1768—1774
- 仇广乐,冯新斌,王少锋,等. 2006 贵州汞矿矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究. 环境科学, **27**(3): 550—554
- 任南琪,王爱杰. 2004 厌氧生物技术原理与应用. 北京: 化学工业出版社.
- 于常荣,王炜,梁冬梅,等. 1994 松花江水体总汞与甲基汞污染特征的研究. 长春地质学院学报, **24**(1): 102—109
- Madigan MT, Martinko J, Parker J (杨文博译). 2001 微生物生物学. 北京: 科学出版社.
- Akieszsek JJ, Hajnes TA. 1981. Mercury in the muscle tissue of fish from three northern Maine lakes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **27**: 201—208
- Babgh SJ, Nollet YH. 2008. Mercury mass balance at a wastewater treatment plant employing sludge incineration with off-gas mercury control. Science of the Total Environment **389**: 125—131.
- Bakay T, Gillman M, Tumer RR. 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. Applied and Environmental Microbiology **63**: 4267—4271
- Bakay T, Wagner-Dobler L. 2005. Microbial transformations of mercury: Potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. Advances in Applied Microbiology **57**: 1—52
- Belliveau BH, Trevors JT. 1989. Transformation of *Bacillus cereus* vegetative cells by electroporation. Applied and Environmental Microbiology **55**: 1649—1652
- Benoit M, Mason RP, Gilmour CC et al. 2001. Constants for mercury binding by dissolved organic carbon isolates from the Florida everglades. Geochimica et Cosmochimica Acta **65**: 4445—4451.
- Beman M, Chase T, Bartha R. 1990. Carbon flow in mercury biomethylation by *Desulfovibrio desulfuricans*. Applied and Environmental Microbiology **56**: 298—300
- Bisogni JJ, Lawrence AW. 1975. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. Journal of Water Pollution Control Federation **47**: 135—152
- Blum JE, Bartha R. 1980. Effect of salinity on methylation of mercury. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **25**: 404—408
- Bodaly RA, Rudd JWM, Fudge RJP et al. 1993. Mercury concentration in fish related to size of remote Canadian shield lakes. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic

- Sciences **50**: 980—987.
- Callister SM, Winfrey MR. 1986. Microbial methylation of mercury in upper Wisconsin River sediments. Water, Air, and Soil Pollution **29**: 453—465.
- Cep V, Lean DR, Scott SL. 2006. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. Science of the Total Environment **368**: 126—137.
- Choi SC, Bartha R. 1993. Cobalamin-mediated mercury methylation by *desulfovibrio desulfuricans* LS. Journal of Plant Nutrition **16**: 865—880
- Choi SC, Chase T, Bartha R. 1994a. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. Applied and Environmental Microbiology **60**: 1342—1346
- Choi SC, Chase T, Bartha R. 1994b. Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans* LS. Applied and Environmental Microbiology **60**: 4072—4077.
- Clarkson TW. 1997. The toxicology of mercury. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences **34**: 369—403
- Clarkson TW. 2002. The three modern faces of mercury. Environmental Health Perspectives **110**: 11—23
- Coates JD, Anderson RT, Woodward JC et al. 1996. Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificial iron-reducing conditions. Environmental Science and Technology **30**: 2784—2789.
- Compeau GC, Bartha R. 1984. Methylation and demethylation of mercury under controlled redox, pH, and salinity conditions. Applied and Environmental Microbiology **48**: 1203—1207
- Compeau GC, Bartha R. 1985. Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. Applied and Environmental Microbiology **50**: 498—502
- Compeau GC, Bartha R. 1987. Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments. Applied and Environmental Microbiology **53**: 261—265
- Craig PJ, Moreton PA. 1986. Total mercury, methylmercury and sulfide levels in British estuarine sediments. Water Research **20**: 1111—1118
- Devereux R, Winfrey MR, Winfrey J et al. 1996. Depth profile of sulfate-reducing bacterial ribosomal RNA and mercury methylation in an estuarine sediment. FEMS Microbiology Ecology **20**: 23—31.
- Driscoll CT, Blette V, Yan C et al. 1995. The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. Water, Air, and Soil Pollution **80**: 499—508
- Ekstrom EB, Morel FMM. 2004. Mercury methylation independent of vitamin B-12 in sulfate-reducing bacteria. Abstracts of the General Meeting of the American Society for Microbiology **104**: 374
- Ekstrom EB, Morel FMM, Benoit M. 2003. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria. Applied and Environmental Microbiology **69**: 5414—5422
- Fitzgerald WF, Engstrom DR, Mason RP et al. 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Environmental Science and Technology **32**: 1—7.

- Fjeld E, Røgnrud S. 1993. Use of path analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*Salmo trutta*) in Norway and the influence of environmental factors. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **50**: 1158—1167.
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, et al. 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate inhibited fresh water sediment and iron reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* **64**: 457—464.
- Furumani A, Rudd JWM. 1980. Measurement of mercury methylation in lake water and sediment samples. *Applied and Environmental Microbiology* **40**: 770—776.
- Gilmour CC, Henry EA, Mitchell R. 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environmental Science and Technology* **26**: 2281—2287.
- Gilmour CC, Riedel GS, Coates J, et al. 1996. Mercury methylation by iron(III) reducing bacteria. 96th General Meeting of the American Society for Microbiology, New Orleans, LA, May 19 through 23. Abstract (98) O-15: 356.
- Hamdy MK, Noyes OR. 1975. Formation of methylmercury by bacteria. *Applied Microbiology* **30**: 424—432.
- Hintemann H, Koppel Jones K, Evans RD. 2000. Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**: 2204—2211.
- Hintemann H, Wilken RD. 1995. Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: Influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Science of the Total Environment* **166**: 1—10.
- Holboway M, Goldhaber MB, Scow KM, et al. 2009. Spatial and seasonal variations in mercury methylation and microbial community structure in a historic mercury mining area, Yorb County, California. *Chemical Geology* **267**: 85—95.
- Hudson RM, Shade CW. 2004. The chemical form of mercury in fish. *Science* **303**: 763.
- Jackson RM, Gelpi JL, Cortes A, et al. 1992. Construction of a stable dimer of *Bacillus stearothermophilus* lactate dehydrogenase. *Biochemistry* **31**: 8307—8314.
- Jacobs IW, Keeney DR. 1974. Methylmercury formation in mercury treated river sediments during in situ equilibration. *Journal of Environmental Quality* **3**: 121—126.
- Jay JA, Murray KJ, Gilmour CC, et al. 2002. Mercury methylation by *Desulfobacter desulfuricans* ND132 in the presence of polysulfides. *Applied and Environmental Microbiology* **68**: 5741—5745.
- Jensen S, Jemelva A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* **223**: 753—754.
- Kelly CA, Rudd JWM, Boda V, RA, et al. 1997. Increases in fluxes of greenhouse gases and methylmercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology* **31**: 1334—1344.
- Kerin EJ, Gilmour CC, Roden E, et al. 2006. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **72**: 7919—7921.
- King K, Kostka JE, Frischer ME, et al. 2000. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and marine sediment. *Applied and Environmental Microbiology* **66**: 2430—2437.
- King JE, Kostka JE, Frischer ME, et al. 2001. A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environmental Science and Technology* **35**: 2491—2496.
- Konhals EJ, Winfrey MR. 1987. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake. *Applied and Environmental Microbiology* **53**: 2397—2404.
- Konik J, Horvat M, Fajon V, et al. 2002. Mercury in small freshwater lakes: A case study, Lake Velenje, Slovenia. *Water, Air, and Soil Pollution* **134**: 319—339.
- Kuo TH, Chang CF, Uha A, et al. 2006. Atmospheric gaseous mercury in northern Taiwan. *Science of the Total Environment* **368**: 10—18.
- Lambertsson L, Lundberg E, Nilsson M, et al. 2001. Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and demethylation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**: 1296—1301.
- Landner L. 1971. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo with *Neurospora crassa*. *Nature* **230**: 452—454.
- Lawson NM, Mason RP, Laporte M. 2001. The fate and transport of mercury methylmercury and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Water Research* **35**: 501—515.
- Lee YH, Hultheg H. 1990. Methylmercury in some Swedish surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**: 833—841.
- Lovley DR. 2004. Potential role of dissimilatory iron reduction in the early evolution of microbial respiration. *Origins, Genesis, Evolution and Diversity of Life* **6**: 301.
- Macalady JL, Mack EE, Nelson DC, et al. 2000. Sediment microbial community structure and mercury methylation in mercury-polluted Clear Lake, California. *Applied and Environmental Microbiology* **66**: 1479—1488.
- Martin Doinead B, RCR, Tessier E, Amouroux D, et al. 2004. Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Marine Chemistry* **90**: 107—123.
- Matilainen T, Verta M, Korhonen H, et al. 2001. Behavior of mercury in soil profiles: Impact of increased precipitation, acidity and fertilization on mercury methylation. *Water, Air, and Soil Pollution* **125**: 105—119.
- Miskim B, Rudd JWM, Kelly CA. 1992. Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **49**: 17—22.
- Nielsen JL, Juretschko S, Wagner M, et al. 2002. Abundance and phylogenetic affiliation of iron reducers in activated sludge as assessed by fluorescence in situ hybridization and microautoradiography. *Applied and Environmental Microbiology* **68**: 4629—4636.

- NRC (National Research Council). 2000. Toxicological Effects of Methylmercury. Washington DC: National Academy Press.
- Olson BH, Cooper RC. 1976. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco Bay sediments. *Water Research* **10**: 113—116.
- Orenland RS, Culbertson CW, Winfrey MR. 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures. Involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. *Applied and Environmental Microbiology* **57**: 130—137.
- Pak KR, Bartha R. 1998. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* **64**: 1013—1017.
- Pan-Hou HS, Hosono M, Mura N. 1980. Plasmid-controlled mercury biotransformation by *Clostridium cochlearium* T-2. *Applied and Environmental Microbiology* **40**: 1007—1011.
- Pan-Hou HS, Mura N. 1982. Physiological role of mercury methylation in *Clostridium cochlearium* T-2C. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **29**: 290—297.
- Perrot V, Bridou R, Tessier F, et al. 2009. Investigation of mercury methylation routes combining species-specific isotopic tracers and isotopic fractionation measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**: A1015.
- Ram Lal PS, Kelly CA, Rudd JWM, et al. 1993. Sites of methylmercury production in remote Canadian shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **50**: 972—979.
- Ranchou-Peyruse M, Monperrus M, Bridou R, et al. 2009. Overview of mercury methylation capacities among anaerobic bacteria including representatives of the sulfate reducers. Implications for environmental studies. *Geomicrobiology Journal* **26**: 1—8.
- Raposo JC, Ozmiz G, Etxebarria N, et al. 2008. Mercury bi-methylation assessment in the estuary of Bilbao (North of Spain). *Environmental Pollution* **156**: 482—488.
- Rodriguez-Gonzalez P, Epov VN, Bridou R, et al. 2009. Species-specific stable isotope fractionation of mercury during Hg(II) methylation by an anaerobic bacteria (*Desulfobulbus propionicus*) under dark conditions. *Environmental Science and Technology* **43**: 9183—9188.
- Ryuba JJ, Enderlin DA. 1999. California Division of Mines and Geology. London. Special Publication.
- Scheider WA, Cox C, Hayton A, et al. 1998. Current status and temporal trends in concentrations of persistent toxic substances in sport fish and juvenile forage fish in the Canadian waters of the Great Lakes. *Environmental Monitoring and Assessment* **53**: 57—76.
- Stoichev T, Amouroux D, Wasserman JC, et al. 2004. Dynamics of mercury species in surface sediments of a macrotidal estuarine-coastal system (Adour River Bay of Biscay). *Estuarine Coastal and Shelf Science* **59**: 511—521.
- Sunderland EM, Gobas FAPC, Branfireun BA, et al. 2006. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Marine Chemistry* **102**: 111—123.
- Ullrich SM, Tanton TW, Abdurshatova SA. 2001. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **31**: 241—293.
- Vonk SW, Sijpesteijn AK. 1974. Increase of fungitoxicity of mercuric chloride by methionine, ethionine and S-methylcysteine. *Antonie van Leeuwenhoek* **40**: 393—400.
- Vonk SW, Sijpesteijn AK. 1973. Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi. *Antonie van Leeuwenhoek* **39**: 505—513.
- Wamer KA, Roden EE, Bonzongo J. 2003. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environmental Science and Technology* **37**: 2159—2165.
- Webster H. 1993. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment. *Chemosphere* **26**: 2063—2077.
- Wesbo G. 1966. Determination of methylmercury compounds in foodstuffs. I. Methylmercury compounds in fish identification and determination. *Acta Chemica Scandinavica* **20**: 2131—2133.
- Wood M, Scott Kennedy F, Rosen CG. 1968. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* **220**: 173—174.
- Wood M. 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* **183**: 1049—1052.
- Xun L, Campbell NER, Rudd JWM. 1987. Measurements of specific rates of net methylmercury production in the water column and surface sediment of acidified and circumneutral lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **44**: 750—757.
- Yamada M, Tomura K. 1972. Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by *Clostridium cochlearium*. *Journal of Fermentation Technology* **50**: 159—166.
- Yannai S, Berdichevsky I, Duek L. 1991. Transformations of inorganic mercury by *Candida albicans* and *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied and Environmental Microbiology* **57**: 245—247.

作者简介 胡海燕,女,1983年生,博士研究生,主要从事应用的生物地球化学研究。E-mail: hhyh818@yahoo.com.cn  
责任编辑 魏中青