



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Wirtschaft, Bildung und Forschung WBF
Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon ART
Umweltressourcen und Landwirtschaft

Quecksilber in Böden: Organische Quecksilberverbindungen

Landwirtschaftliche Bodennutzung

Juni 2013

Bericht im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Forschungsanstalt ART
Reckenholzstrasse 191, CH-8046 Zürich
Tel. +41 44 377 71 11, Fax +41 44 377 72 01
www.agroscope.ch

Impressum

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Boden und Biotechnologie, CH-3003 Bern
Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)

Auftragnehmer

Forschungsanstalt Agroscope Reckenholz-Tänikon ART, Reckenholz

Autoren

Denise Portmann, René Reiser, Reto Meuli (alle ART Reckenholz)

Begleitung BAFU

Christiane Wermeille, Roland von Arx, Christoph Reusser

Dieser Bericht wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Inhalt

Quecksilber in Böden: Organische Quecksilberverbindungen	1
1. Einleitung.....	4
2. Die Methylierung von Quecksilber	4
2.1 Einflussfaktoren und Mechanismen	4
2.2 Die mikrobielle Methylierung.....	6
2.3 Die abiotische Methylierung.....	6
3. Die Methylierung von Quecksilber im Boden.....	7
4. Pflanzenaufnahme von organischem Quecksilber	10
5. Diskussion und Schlussfolgerungen	11
6. Literatur	13

1. Einleitung

Im Bericht „Quecksilber in Böden: Herleitung eines Sanierungswertes nach AltIV und von Prüfwerten nach VBBö“ wurden Grenzwerte für den Totalgehalt von Quecksilber in Böden hergeleitet [1]. Im erwähnten Bericht wurde darauf hingewiesen, dass für die toxikologisch besonders kritischen organischen Quecksilberverbindungen (u.a. Methylquecksilberverbindungen), die Bestandteil des Totalgehaltes sein können, separate Grenzwerte festgelegt werden sollten.

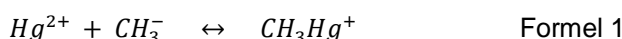
Vorarbeiten haben gezeigt, dass die Herleitung von separaten Grenzwerten für organische Quecksilberverbindungen nach der BUWAL-Publikation Umweltmaterialien Nr. 83 aufgrund der sehr dünnen und unsicheren Datenlage kaum möglich sein wird. Um trotzdem Anhaltspunkte über mögliche Gefährdungen durch den Risikopfad Boden-Pflanze-(Tier)-Mensch zu erhalten, wurde beschlossen, das Vorkommen und Verhalten von organischem Quecksilber in Böden mit Hilfe von Literaturdaten abzuschätzen. Dazu sollen gut untersuchte Umweltsysteme, wie Gewässer, Sedimente und Feuchtgebiete studiert und die Übertragbarkeit der Verhältnisse auf Agrarböden geprüft werden. Das Ziel ist, eine Entscheidungsgrundlage für das weitere Vorgehen hinsichtlich Grenzwerte für organische Quecksilberverbindungen in Böden zu schaffen.

Von den in der Umwelt vorkommenden organischen Quecksilberverbindungen ist das hochtoxische Methylquecksilber (MMHg) die bedeutendste und am meisten diskutierte. Dies deshalb, weil MMHg kaum als solches in die Umwelt ausgestossen wird, sondern dort nach Einträgen von anorganischem Quecksilber durch natürliche Prozesse gebildet wird, verhältnismässig stabil ist und sich in der Nahrungskette anreichert. Andere in der Umwelt vorkommende organische Quecksilberverbindungen sind Dimethylquecksilber, Ethylquecksilber, Thiomersal und aromatische Quecksilberverbindungen. Sie werden aber trotz ihrer hohen Toxizität als weniger bedenklich eingestuft. Dimethylquecksilber ist sehr flüchtig und lipophil und geht deshalb rasch in die Atmosphäre aus. Für Ethylquecksilber ist kein biologischer Bildungsprozess bekannt. Es wird in Form von Thiomersal (Ethylquecksilberthiosalicylat) in die Umwelt eingebracht und ist dort relativ instabil. (Thiomersal ist ein potentes Antibiotikum und wird ausserhalb Europas und den USA als Konservierungsmittel für Impfstoffe verwendet.) Aromatische (z.B. Phenylquecksilber) und Alkylquecksilberverbindungen wurden früher als Pestizide und Fungizide verwendet. Sie sind heute verboten, in der Umwelt jedoch noch immer auffindbar [2]. In der vorliegenden Studie wird deshalb schwergewichtig auf die Bildung und den Abbau von MMHg und dessen Aufnahme durch die Pflanzen eingegangen.

2. Die Methylierung von Quecksilber

2.1 Einflussfaktoren und Mechanismen

Die Methylierung beschreibt den Transfer von Methylgruppen innerhalb einer chemischen Reaktion vom einen Molekül zu einem anderen Molekül. Die Demethylierung beschreibt den Prozess bei dem eine Methylgruppe von einem Molekül abgelöst wird. In der Umwelt kommen meist beide Prozesse gleichzeitig vor und die Methylquecksilberkonzentration wird durch die Balance zwischen Methylierung und Demethylierung bestimmt (Formel 1) [3, 4]. Es scheint, dass zwischen den beiden Prozessen ein dynamisches Gleichgewicht entstehen kann, was zu einem praktisch konstanten MMHg Gehalt in Sedimenten führen kann. Dabei wird der Anteil von MMHg am Gesamtquecksilber im Sediment kaum höher als 1 bis 1.5% [5].



Unter natürlichen Bedingungen kann Methylquecksilber über zwei Pfade entstehen: durch mikrobielle oder durch abiotische Methylierung [5]. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die mikrobielle Methylierung die bedeutendere ist. Die Demethylierung kann ebenfalls biotisch und abiotisch ablaufen. Die biotische Demethylierung ist wie die Methylierung mikrobieller Natur, während die abiotische Demethylierung vorwiegend photochemisch durch UV-Strahlung induziert wird [4]. Hotspots für die Me-

thylierung von Spurenelementen sind Sedimente, überflutete Böden, Moore, Deponien, Meerestiere und die Phyllosphäre (Oberfläche von Blätter und Blattscheiden als Lebensraum für Mikroorganismen) [3].

Maximale Methylierungsraten werden meist an der Redoxgrenze zwischen Wasser und Sedimenten erreicht [5]. In ungesättigten Böden können die Redoxzustände extrem heterogen verteilt sein [6]; d.h. die Böden enthalten eine Vielzahl von Redoxgrenzen schon auf kleinstem Raum, an denen vermutlich zahlreiche bodenchemische Prozesse ablaufen [7]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass diese Redoxgrenzen auch die Methylierung in ungesättigten Böden begünstigen. Chemisch reduzierende Zonen in landwirtschaftlich genutzten Böden treten in nassen Böden während der Vegetationsperiode auf [8].

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylierung bzw. Demethylierung ist von den Umweltbedingungen abhängig und liegt in einem relativ weiten Bereich. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylierung hängt stark ab davon, in welcher Form das anorganische Quecksilber vorliegt [9]. In Laborstudien wurden Unterschiede von bis zu zwei Größenordnungen gemessen (0.0012 d^{-1} und 0.12 d^{-1} für HgS bzw. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) [10]. Tjerngren et al. [11] haben die Methylierungs- und Demethylierungsraten sowie deren Geschwindigkeitskonstanten in sieben Feuchtgebieten Schwedens ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Methylierung und der Demethylierung lagen zwischen 0.0014 und 0.064 d^{-1} bzw. zwischen 0.011 und 0.17 d^{-1} . Unter der Annahme einer Reaktionskinetik 1. Ordnung ergibt sich die Halbwertszeit der Methylierung (Zeit bis die Hälfte des methylierbaren Hg^{2+} in MMHg umgewandelt ist) zwischen 11 und knapp 500 Tagen. Entsprechend lag für die Demethylierung die Halbwertszeit (Zeit bis die Hälfte des vorhandenen MMHg abgebaut ist) zwischen 4 und 63 Tagen. Aus anderen Studien lässt sich ein noch grösserer Bereich der Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten. Die längste der in der vorliegenden Studie gefundenen Halbwertszeiten der Methylierungsreaktion, wurde in marinen Sedimenten bestimmt und lag bei 6 Jahren, während die kürzeste Halbwertszeit aus einem Süßwasserfeuchtgebiet in Kalifornien stammt und knapp 2 Tage beträgt. Für die Demethylierung liegt dieser Bereich zwischen 1.5 Tagen (Süßwasser Sedimente in Kanada) und knapp 100 Tagen (Süßwasserfeuchtgebiet Everglades in Florida) [11]. Zu Methylierungs- und Demethylierungsraten von Quecksilber in landwirtschaftlich genutzten Böden konnten keine Daten gefunden werden.

Die Methylierungsrate von Quecksilber hängt auch von der Verfügbarkeit von Quecksilber für die Methylierung ab. Gelöster organischer Kohlenstoff formt starke Komplexe mit Quecksilber und kann so die Verfügbarkeit reduzieren. Eisen kann ebenfalls als Quecksilbersenke wirken indem Eisenoxide Quecksilber absorbieren. Zudem kann Schwefel unter reduzierenden Bedingungen Quecksilber durch die Bildung von schwerlöslichen Quecksilbersulfiden immobilisieren [12].

Im Allgemeinen werden folgende Einflussfaktoren für die Methylierung von Quecksilber genannt: Mikrobielle Aktivität, Temperatur, Boden pH, Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs, Redoxpotential, die Totalkonzentration von Quecksilber sowie die Schwefel- und Eisenkonzentration (Skylberg et al. 2003, DeLaune et al. 2004, Feyte et al. 2006 zitiert in [12], [2-5]) und Salinität:

- Mikrobielle Aktivität: Die mikrobielle Aktivität hängt ab von der Struktur und Aktivität der einzelnen mikrobiellen Gemeinschaften. Anaerobe Aktivität ist ein wichtiger Faktor. Weiter ist die Verfügbarkeit von Quecksilber und Nährstoffen, sowie das Vorhandensein von Elektronenakzeptoren ($\text{Fe}(\text{III})$, SO_4^{2-}) entscheidend.
- Temperatur: Im Feld werden im Sommer die höchsten Methylierungsraten gemessen, da mit steigender Temperatur, die mikrobielle Aktivität ansteigt. Die Demethylierung ist eher bei höheren Temperaturen reduziert, und bei tieferen Temperaturen erhöht.
- pH:
 - o Im Wasser und auf der Grenzschicht zwischen Wasser und Sedimenten: Mit sinkendem pH nimmt die Methylierung zu. In anaeroben Sedimenten nimmt die Methylierung mit sinkendem pH ab.
 - o In Böden gilt, dass mit sinkendem pH die Verfügbarkeit von Schwermetallen steigt, so auch die von Quecksilber [13]. Die höhere Verfügbarkeit begünstigt die Methylierung.

- Mit sinkendem pH nimmt die Verdampfung von elementarem Quecksilber ab, die Hg Methylierung steigt und die Bildung von volatilem Dimethyl-Hg sinkt. Zudem sinkt die Demethylierung mit sinkendem pH. Sie ist aber generell weniger stark vom pH beeinflusst als die Methylierung.
- Organisches Material: Die MMHg Konzentrationen nehmen im Wasser, in Sedimenten und in Fischen mit steigendem Gehalt an organischem Kohlenstoff im methylierenden Medium häufig zu, da die organischen Nährstoffe einen stimulierenden Effekt auf die Mikroorganismen haben. Andererseits wird die Mobilität von MMHg durch die Bildung von Komplexen mit gelöstem organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) erhöht, wodurch die Verfügbarkeit von Quecksilber für Methylierer erhöht, aber auch durch Bildung von DOC-Hg-Komplexen vermindert werden kann. Der Nettoeffekt ist je nach Situation verschieden.
- Redox-Bedingungen: Die Hg-Methylierung kommt in aeroben und anaeroben Umgebungen vor, wobei anaerobe Bedingungen deutlich wichtiger sind. Unter anaeroben Bedingungen sind sowohl Methylierung, als auch die Stabilität von Methylquecksilber erhöht. Im Gegensatz dazu ist die Demethylierung unter aeroben Bedingungen erhöht. Die höchsten MMHg-Konzentrationen werden auf leicht anaeroben Oberflächen gefunden.
- Sulfide: Sulfide reduzieren die Verfügbarkeit von Quecksilber für die Methylierung. Es werden schwerlösliche HgS Verbindungen gebildet. Auch hier gibt es widersprüchliche Befunde, wonach in anoxischen stark sulfidhaltigen Gewässern die Löslichkeit und damit die Verfügbarkeit von anorganischem Quecksilber auch erhöht sein kann [2].
- Salinität: Süßwasser-Sedimente weisen eine höhere Methylierungsrate auf als Marine- und Flussmündungs-Sedimente.

2.2 Die mikrobielle Methylierung

Die biotische Methylierung von Quecksilber wurde das erste Mal in den 60er Jahren gezeigt. Wood konnte die Methylierung von anorganischem Quecksilber in Sedimenten durch ein Methylkobalamin verwendendes methanogenes Bakterium nachweisen [4, 14]. Seither wurde die Methylierung von Quecksilber durch Mikroorganismen aus unterschiedlichen taxonomischen Gruppen unter Laborbedingungen gezeigt. Einige Studien deuten an, dass hauptsächlich sulfat- aber auch eisenreduzierende Bakterien an der Methylierung von Quecksilber beteiligt sind [2, 4, 12]. Allerdings scheint es auch für andere Organismen, wie aerobe Bakterien, Pilze und Seetang, möglich Quecksilber zu methylieren. Dies wurde unter tropischen Bedingungen und in Mangroven-Feuchtgebieten angedeutet [5, 12]. Das Potential für die mikrobielle Methylierung von Quecksilber scheint unter anaeroben Bedingungen grösser zu sein und sulfatreduzierende Bakterien wurden als die Hauptmethylierer in anaeroben Sedimenten identifiziert. Jüngere Studien haben gezeigt, dass manche Sulfatreduzierer tolerant sind gegenüber Sauerstoff, was ihnen die Methylierung auch in oxischen Umgebungen ermöglicht [2].

Quecksilberverbindungen sind toxisch für Mikroorganismen, aber viele Bakterien scheinen Mechanismen zur Resistenz entwickelt zu haben. Die Verflüchtigung von Quecksilber durch Mikroorganismen wird als möglichen Entgiftungsprozess beschrieben, wobei die Methylierung von Quecksilber ein zufälliger Prozess zu sein scheint. Interessanterweise demethylieren die gleichen Bakterien Quecksilber, die auch Hg methylieren. In Süßwasser- und Flussmündungssedimenten sind sulfatreduzierende und methanogene Bakterien die wichtigsten Demethylierer [5].

2.3 Die abiotische Methylierung

Mehrere Autoren haben gezeigt, dass Quecksilber abiotisch methyliert werden kann (Craig, 1986, Ebinghaus und Wilken, 1993, Weber 1993, Falter und Wilken, 1998 → Alle aus [4]). Aufgrund der hohen Vorkommnisse von Methylquecksilber in Sedimenten, Organismen und im Wasser geht man davon aus, dass neben biotischen Prozessen auch abiotische Prozesse von Bedeutung sein müssen. Zudem ist die Sulfatkonzentration in den Meeren mit ca. 28 mM zu hoch für die Methylierung von Quecksilber durch sulfatreduzierende Bakterien. Diese Bakterien produzieren am meisten Methylquecksilber bei Sulfatkonzentrationen um 0.3 mM, ab ca. 5 mM stoppt die Methylierung komplett. So-

mit kann das Methylquecksilber im Meer nicht nur durch den biotischen Pfad entstanden sein [4, 15]. Dies zeigt sich auch in Bezug auf den pH. Studien zur Methylierung von Quecksilber in Süßwasser zeigten, dass bei tieferem Wasser-pH die Methylierungsrate und Produktion von Methylquecksilber ansteigt, während die Respirationsrate durch Mikroorganismen abnimmt. Zudem ist Methylquecksilber auch an Orten vorhanden, wo wenig bis gar keine mikrobielle Aktivität erwartet wird, wie in der Atmosphäre und den polaren Regionen [4].

Für die abiotische Methylierung von Quecksilber braucht es ausreichend verfügbare Methylendonoren. Auch wenn diese Donoren Produkte aus biotischen Prozessen sind, gilt die Methylierung von Quecksilber durch diese Stoffe als ein abiotischer Prozess. Stoffe, welche möglicherweise Quecksilber methylieren können, sind kleine organische Stoffe wie Methyljodid und Dimethylsulfid, sowie grössere organische Verbindungen wie Huminstoffe und Fulvinsäure. Transmethylierungsreaktionen mit organometallischen Komplexen wie Methylcobalamin (eine Form von Vitamin B12) sowie Methylblei und Methylzinn (anthropogene Schadstoffe) wurden ebenfalls bereits als möglichen Pfad für die abiotische Methylierung von Quecksilber vorgeschlagen [4].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die abiotische Methylierung von Quecksilber möglich ist. Man geht davon aus, dass die mikrobielle Methylierung der weitaus wichtigere Prozess in der Bildung von Methylquecksilber ist. Berman und Bartha (zitiert in [5]) zeigten zum Beispiel, dass experimentell bestimmte Methylquecksilbergehalte aus abiotischer Methylierung ungefähr eine Zehnerpotenz geringer sein können, als diese aus mikrobieller Methylierung.

3. Die Methylierung von Quecksilber im Boden

Die Methylierung von Quecksilber wurde vor allem in aquatischen Systemen untersucht und nur einzelne Untersuchungen befassen sich mit der Methylierung von Quecksilber in Böden. Es wird aber davon ausgegangen, dass in terrestrischen Systemen die gleichen Methylierungs- und Demethylierungsprozesse aktiv sind (Abbildung 1). Die MMHg-Konzentration im Boden ist die Summe aus Methylierung und Demethylierung und ist je nach Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Prozesse zeitlich und örtlich variabel. Unter anaeroben Bedingungen kann sich HgS bilden und Quecksilber somit schwerlöslich binden. Wenn der Boden aerob wird, kann HgS zu Sulfat oxidiert werden wodurch Quecksilber, als Hg^{2+} wieder für die Methylierung verfügbar wird. Zudem zeigt die Abbildung 1, dass elementares Quecksilber sowie Dimethylquecksilber aus dem Boden ausgasen und Dimethylquecksilber in der Atmosphäre zudem durch Photolyse demethyliert werden kann [16, 17].

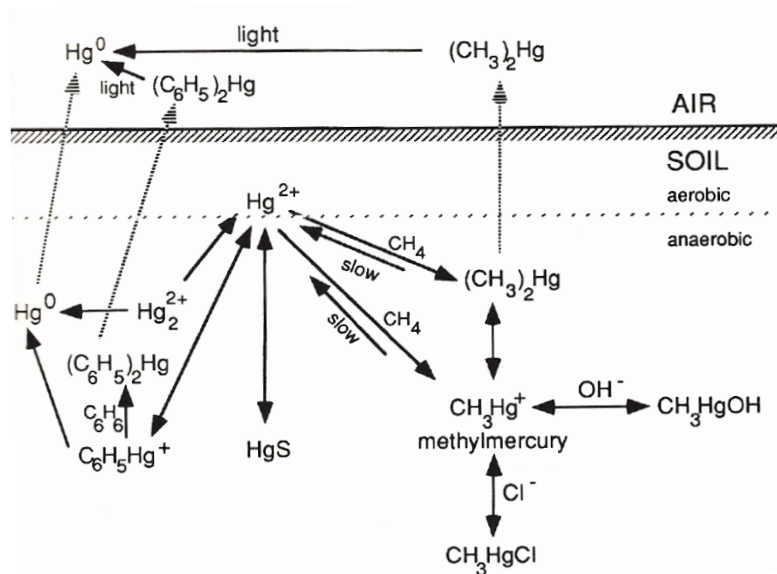


Abbildung 1: Biologische und chemische Transformation von Quecksilber in Böden [17].

Beckert et al. [18] postulierten im Jahr 1974 die Methylierung von Quecksilber aus anorganischem Quecksilber in landwirtschaftlichen Böden. Sie versetzten kleine Ackerflächen mit radioaktiv markiertem Quecksilbernitrat (sandiger Lehmboden, pH 8.5) und wiesen das entstandene Methylquecksilber mit Dünnschichtchromatografie nach. Mehr als ein Drittel der radioaktiven Aktivität fanden sie als Methylquecksilbers nach der chromatografischen Trennung wieder [18].

Schlüter [16] verfasste im Jahr 1993 eine umfassende Literaturstudie zu Quecksilber in Böden. Dabei erläuterte er auch die Methylierung von Quecksilber. Er hält fest, dass die mikrobielle Methylierung von Quecksilber mit unterschiedlichen Mikroorganismen, welche aus Böden isoliert wurden, unter aeroben und anaeroben Bedingungen gezeigt wurde, so zum Beispiel durch Rogers in [19].

In den 70er-Jahren untersuchte Rogers [19] die Methylierung von Quecksilber in unterschiedlichen landwirtschaftlichen Böden. Er sterilisierte die Böden und fügte einem sandigen Boden, einem Lehmboden und einem tonigen Boden je 25 mg anorganisches Quecksilber als $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ pro 50 g Boden zu und inkubierte diese aerob. Als Kontrolle wurden die gleichen aber nicht sterilen Böden mit 25 mg Hg versetzt und inkubiert. Interessanterweise produzierten alle sterilisierten Böden mehr (MMHg) als die mikrobiell aktiven Böden. Wurden die nicht-sterilen Böden zusätzlich mit Glucose versetzt um die mikrobiologische Aktivität zu erhöhen, nahm die MMHg-Konzentration noch stärker ab. Der Autor vermutete, dass in den sterilen Proben MMHg abiotisch gebildet wurde, welches in den mikrobiologisch aktiven durch biologische Prozesse wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Dieser Verlust (laut Autor Demethylierung oder Verflüchtigung) war umso effektiver je höher die Bodenfeuchte, d.h. desto günstiger die Bedingungen für die Bodenorganismen war. Unter wassergesättigten Bedingungen, hingegen, war die MMHg-Konzentration bis zu 10fach höher als in den ungesättigten Varianten; d.h. unter anaeroben Bedingungen zeigte die MMHg-Bildung tatsächlich die Charakteristik von Feuchtgebieten. Interessant scheint auch die Temperaturabhängigkeit. Nach einer Woche Inkubationszeit unter aeroben Bedingungen verhielt sich die die MMHg-Konzentration, wie erwartet, proportional zur Inkubationstemperatur (4, 24 bzw. 36°C). Nach drei Wochen jedoch verhielten sich die MMHg-Konzentration invers zur Temperatur. Bei 24 und 36°C nahmen die Konzentrationen von der ersten bis zur dritten Woche wieder ab und nahm nur bei 4°C weiter zu. Vermutlich setzte der Verlust verzögert ein. Bei 4°C überwog die Methylierung den Verlust (Demethylierung?) nach drei Wochen noch immer. Der tonige Boden enthielt am meisten MMHg, gefolgt vom lehmigen und vom sandigen. Allerdings könnte dies auch der Effekt des in gleicher Reihenfolge abnehmenden Humusgehaltes gewesen sein.

Der Einfluss des Boden-pHs wurde am Beispiel eines Lehmbodens gezeigt. Unter sauren Bedingungen war die MMHg-Konzentration höher als unter alkalischen Bedingungen. Dies wahrscheinlich aufgrund der erhöhten Verfügbarkeit von Hg^{2+} Ionen. Daher scheint es wahrscheinlich, dass die Methylierungsaktivität von der Verfügbarkeit von Hg^{2+} für den entsprechenden Methylierungsprozess abhängig ist [16]. Obwohl eine zu hohe Verfügbarkeit des Hg^{2+} Ions der Methylierung auch entgegenwirken könnte, da es die notwendigen biologischen und abiotischen Prozesse hemmen kann. Verfügbares Quecksilber heisst hier nicht zwingend freies Quecksilber, da zum Beispiel Quecksilber, dass an Humin- oder Fulvinsäure gebunden ist, methyliert werden kann [16].

Obige Untersuchungen zur Methylierung von Quecksilber in Böden wurden unter Laborbedingungen durchgeführt. Dabei wurde meistens mit stark erhöhten Quecksilberkonzentrationen und Monokulturen der Mikroorganismen gearbeitet. Deshalb ist es schwierig, von den Resultaten dieser Untersuchungen auf die Bedeutung der unterschiedlichen Prozesse und deren Reaktion auf Veränderungen im Boden unter Feldbedingungen zu schliessen. Ausserdem sind die aus den 70er Jahren stammenden Arbeiten mit Vorsicht zu interpretieren, weil die früheren Extraktionstechniken für MMHg zu unabsichtlichen MMHg-Bildungen führen können, was bei den Hohen Hg-Konzentrationen zu erheblichen Artefakten führen kann [20]. Welche Rolle der abiotischen Methylierung in landwirtschaftlich genutzten Böden tatsächlich zukommt, kann hier nicht beurteilt werden. Hingegen zeigen neue Untersuchungen eindeutig, dass Quecksilber in Böden auch unter oxischen Bedingungen methyliert werden kann und zwar im Verdauungstrakt von Regenwürmern. Dies zeigten jüngst Rieder et al. mit Waldböden unter kontrollierten Laborbedingungen [21]. In sterilisierten Böden, die mit 6 mg/kg Hg^{2+} versetzt wurden, akkumulierten Regenwürmer ca. sechsmal mehr MMHg als in Böden ohne zugesetztes Hg^{2+} . Es ist deshalb denkbar, dass hohe Regenwurmaktivitäten in kontaminierten Böden wesentlich zur Hg-Methylierung

beitragen können. Die Autoren zeigten in dieser Studie auch, dass in den sterilen Böden ohne Regenwürmer MMHg abiotisch abgebaut wurde.

Studien unter Feldbedingungen sind uns nur in Feuchtgebieten bekannt. Zum Beispiel wurde in Schweden in acht Feuchtgebieten während vier Jahren der Export aus dem Einzugsgebiet und die Input und Output Massenbilanzen für organisches und anorganisches Hg, sowie für DOC und Sulfat bestimmt. Sieben dieser Feuchtgebiete waren eine Quelle für MMHg und ein Feuchtgebiet war eine signifikante Senke. Die höchste MMHg Nettoproduktion (Methylierung abzüglich Demethylierung) wurde unter leicht sauren Bedingungen (pH~5) und bei einem C/N Verhältnis von ca. 20 beobachtet (Abbildung 2).

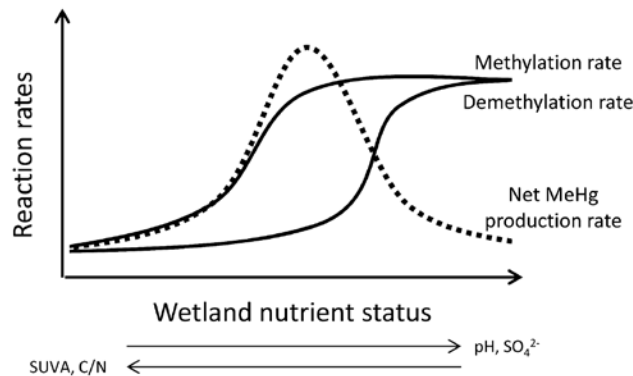


Abbildung 2: Methylierungs- und Demethylierungsrate von Quecksilber abhängig von pH und dem Nährstoffstatus in Feuchtgebieten Schwedens. Aus der Methylierungs- und der Demethylierungsrate ergibt sich die Netto-Methylquecksilber (MeHg) Produktionsrate [22].

Die Autoren schliessen aus ihren Resultaten, dass ein erhöhter Nährstoffstatus und ein steigender pH bis zu einem mittleren Niveau die Methylierung gegenüber der Demethylierung begünstigen, aber gegen die höheren Nährstoffniveaus bzw. pH-Werte holt die Demethylierung die Methylierung ein, wodurch die Nettomethylierungsrate sinkt (Abbildung 2). Die Methylierungs- und Demethylierungsrate scheinen stark von pH und der Verfügbarkeit von Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren abzuhängen [22].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass davon auszugehen ist, dass Quecksilber in landwirtschaftlichen Böden methyliert werden kann. Ob Quecksilber in einem Boden methyliert resp. demethyliert wird, scheint stark von der Art (aerob vs. anaerob) und Intensität der mikrobiellen Aktivität und der Verfügbarkeit von Quecksilber abzuhängen. Weitere Faktoren wie die Temperatur, der Wassergehalt, der Humus- und Tongehalt dürften ebenfalls Einfluss haben. Die MMHg-Konzentration dürfte deshalb saisonal und witterungsbedingt schwanken, wobei Maxima eher während der Vegetationsperiode auftreten dürften. Wie hoch die MMHg-Konzentration ausfällt, wird durch die Nettomethylierung (Methylierung minus Demethylierung) bestimmt. Diese ist schwierig zu vorherzusagen, da beide Prozesse von den gleichen Faktoren abhängen. Es ist zu vermuten, dass während und nach längeren Feuchtperioden im Sommer und/oder nach Gaben von leicht abbaubarem organischem Dünger (z.B. Gülle), also wenn anaerobe Zonen entstehen, in denen MMHg gebildet wird, Maxima auftreten. Nach der Rückkehr zu aeroben Bedingungen dürfte das entstandene MMHg wieder demethyliert werden. Ob diese Prozesse bedeutend sind, hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Ist die Methylierungsrate zu langsam, reichen kurzzeitige anaerobe Phasen nicht aus, um relevante Mengen MMHg zu produzieren. Im Vergleich zu gemessenen Perioden reduzierender Bedingungen in Böden [8] liegen die schnellsten der publizierten Methylierungsraten (Halbwertszeiten im Bereich von Tagen) durchaus in einem Bereich, in dem die Entstehung von relevanten MMHg-Konzentrationen nicht mehr ausgeschlossen werden kann. Gemessene Konzentrationen von organischem Quecksilber im Oberboden liegen zwischen 1 und 3% der totalen Quecksilberkonzentration [23], wobei der Anteil selten grösser als 1% ist. In Hot-Spots von Feuchtgebieten wurden auch schon MMHg-Anteile von >10% gefunden (Mitteilung von Jan Wiederhold, ETH Zürich). Der Beitrag von Hg-methylierenden Regenwürmern ist schwierig abzuschätzen. Es

ist aber zu bedenken, dass die Methylierung durch Regenwürmer nicht auf anoxische Perioden und Zonen beschränkt ist.

4. Pflanzenaufnahme von organischem Quecksilber

Methylquecksilber ist mobil und wird von Organismen leicht aufgenommen. Dies gilt auch für Pflanzen (5 Studien zitiert in [24]). Kitagishi und Yamane haben das Verhalten von Quecksilber in kontaminierten Böden im Nassreisbau untersucht. Sie zeigten, dass anorganische Quecksilberverbindungen gut an Humus und teilweise an Ton gebunden werden. Organische Verbindungen wie Methyl-, Ethyl- und Phenylquecksilber werden teilweise abgebaut oder in der Bodenmatrix gebunden. Sie sind aber gut verfügbar für Pflanzen und werden von diesen leicht aufgenommen. Methylquecksilber war am besten verfügbar, während Phenylquecksilber ähnlich wie in Sulfid gebundenes anorganisches Quecksilber am wenigsten verfügbar war [24].

Schwesig und Krebs [25] untersuchten die Pflanzenaufnahme von Quecksilber und Methylquecksilber in der Krautvegetation von Wäldern mittels Gefässversuchen im Gewächshaus. Sie zeigten, dass sowohl Hg^{2+} als auch Methyl-Hg von den Wurzeln aufgenommen werden. Die Wurzelaufnahme betrug zwischen 0.18 bis 1.5% für anorganischen und organisches Quecksilber. Von den zugegebenen Mengen an anorganischem Quecksilber und MMHg im Substrat verflüchtigten sich 70-95% und gaben in die Atmosphäre aus. Bei allen Pflanzen wurde der grössten Anteil des aufgenommenen anorganischen Quecksilbers in der Wurzel akkumuliert (>80%), während das organische Quecksilber mehr in der Pflanze verteilt wurde. Für das anorganische Quecksilber war je nach Pflanzenart und Pflanzenteile die Wurzelaufnahme oder die Aufnahme aus der Atmosphäre bedeutender. Das organische Quecksilber stammte in allen Pflanzen und allen Pflanzenteilen grösstenteils aus dem Substrat, d.h. es wurde über die Wurzel aufgenommen. Daraus folgerten die Autoren, dass sich die Wurzelaufnahme und Translokation in der Pflanze zwischen Methylquecksilber und anorganischem Quecksilber unterscheiden aber dass sich beide Quecksilberspezies von Pflanzenart zu Pflanzenart stark unterschiedlich verhalten [25]. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Quecksilberspezies fanden auch Fay und Gustin [26] in einer Untersuchung mit Breitblättrigem Rohrkolben in wechselfeuchten Parzellenversuchen. Die Methyl-Hg Konzentration in den Pflanzenblättern korrelierte mit der Methyl-Hg Konzentration im Bodenwasser. Letzteres wiederum zeigte saisonale Schwankungen und war am höchsten unmittelbar nach der Flutung nach einer Trockenphase.

Cappon [27] untersuchte die Quecksilber und Selen Aufnahme von Gemüsen, die auf Klärschlamm gedüngten Flächen wuchsen. Der Prozentanteil an MMHg am Gesamtquecksilber im Gemüse war mit durchschnittlich 14.6%, gegenüber 4.4% auf den Kontrollflächen, erhöht. Im Allgemeinen fand er höhere Quecksilberkonzentrationen (>10 ppb) und höhere Anteile an MMHg (>20%) in Blatt- und Kohlgemüse, während Früchte die tiefsten Hg Konzentrationen (<5ppb) und die tiefsten Anteile an MMHg (<10%) aufwiesen. Cappon folgerte, dass das Methylquecksilber entweder durch die Pflanzen aufgenommen oder anorganisches Hg in den Pflanzen methyliert wurde.

Die Anteile von Methylquecksilber am Gesamtquecksilber in Pflanzen können sich stark unterscheiden. Dies scheint von der Pflanzenart, den Quecksilberkonzentrationen und wahrscheinlich auch von Umweltfaktoren abzuhängen. Feng et al. [28] untersuchten die Quecksilber und MMHg Aufnahme von Gemüsepflanzen in einem Gebiet, das durch Goldminen mit Hg kontaminiert ist. Die Gemüse enthielten nur geringe Konzentrationen an MMHg (0.04 – 0.5 mg/kg) und der Anteil zum gesamten Quecksilber lag bei ca. 0.1%, obwohl der Boden zwischen 1 und 10 mg/kg Quecksilber enthielt [28]. Horvat et al. [29] fanden auch eine relativ geringe Quecksilberaufnahme (0.01 bis 1.5 mg/kg in den Pflanzen) durch Reispflanzen bei Bodenkonzentrationen zwischen 8 und 300 mg/kg mit einem MMHg Anteil von <0.03%. Aber entgegen den Resultaten von Feng et al. fanden sie sehr hohe Methylquecksilberanteile in den Reispflanzen. Die Anteile variierten zwischen 1 und 98% (Median: 39%). Rothenberg et al. [30] untersuchten ebenfalls die Quecksilberaufnahme in Reispflanzen aus Nassreiskulturböden. Auch sie zeigten einen Anteil von MMHg am Gesamtquecksilber in der Reispflanze von ca. 10%. In beiden Fällen kann eine Gefährdung der Menschen durch die Aufnahme von Quecksilber durch das Essen von diesem Reis nicht ausgeschlossen werden. Horvat et al. [29] meint, dass mit diesen hohen Anteile

len an MMHg in den Reispflanzen für die lokale Bevölkerung Reis als Hauptquelle von Methylquecksilber gilt und nicht - wie normalerweise - Fisch.

In keiner dieser Studie korrelierte die Quecksilberkonzentrationen (Total und MMHg) im Boden mit den Konzentrationen in den Pflanzen [27-30]. Dies zeigt, dass die Pflanzenaufnahme von Quecksilber von weiteren Faktoren als nur von der Totalkonzentration im Boden abhängt.

Kabata-Pendias und Mukherjee [23] postulierten, dass die Pflanzenaufnahme von Methylquecksilber über den Boden nicht bestätigt sei und anorganisches Quecksilber in den Pflanzen methyliert werde. Göthberg und Greger [31] untersuchten die Methylierung und Demethylierung von Quecksilber in Wasserspinatpflanzen. Anorganisches Quecksilber und organisches Quecksilber wurde von der Wurzel aufgenommen. Anorganisches Quecksilber reichert sich in den Wurzeln an, während sich das organische Quecksilber in der Pflanze verteilte. Dies stimmt mit den Untersuchungen von Schwesig und Krebs [25] überein. Die MMHg Konzentration stieg in den Pflanzen weiter an, auch als die Pflanzen nach vier Tagen Quecksilberexposition während weiteren vier Tagen in einer Lösung, welche kein Quecksilber enthielt, gehalten wurden. Zudem erhöhte sich der Prozentanteil von Methylquecksilber am gesamten Quecksilber, was beides Anzeichen für die Methylierung von Hg in der Pflanze sein könnten. Da sich die MMHg Konzentration vor allem in neuen Sprossen und Blättern erhöhte, gehen Göthberg und Greger davon aus, dass die Transformation von Hg besonders im jungen Geweben stattfindet, welches eine hohe metabolische Rate aufweist. Sie erklären, dass der Methylierungsprozess sowohl in der Pflanze selbst als auch in endophytischen Bakterien oder abiotisch stattfinden könnte, wobei sie die Methylierung durch Bakterien in ihrem Fall ausschliessen, da ein Teil der Pflanzen und Nährstofflösungen bakterienfrei war [31]. In Laborexperimenten mit Luzerne, die in mit anorganischem Quecksilber (HgCl_2) versetzter Nährlösung gezogen wurden, fanden Carrasco-Gil et al. [32] Methyl-Hg Anteile von >20% des Gesamtquecksilbers im Spross der Pflanzen. Die Autoren vermuteten jedoch, dass das Methylquecksilber schon in der Nährlösung entstanden sei. Angesichts der oben geschilderten der Befunde anderer Autoren, scheint es auch in diesem Fall möglich, dass das Quecksilber erst in der Pflanzen methyliert wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es durchaus möglich ist, dass Nahrungspflanzen relevante Konzentrationen bzw. Anteile an Methylquecksilber enthalten können, wenn sie Quecksilber in irgendeiner Form aufgenommen haben. Dies zeigte sich vor allem in Reispflanzen, welche auf reduzierenden Böden wachsen. Aber auch in Kulturpflanzen auf ungesättigten Böden muss mit grösseren Anteilen von MMHg gerechnet werden. Auch hier gibt es Grund zur Annahme, dass Quecksilber in der Pflanze methyliert werden kann. Aber es wurde im Rahmen dieser Recherche nicht klar, welche Mechanismen daran beteiligt sind. Ist der Anteil an MMHg in den Pflanzen tatsächlich so hoch, wie in den zitierten Studien (bis gegen 20%), dann ist der Beitrag des über die Wurzeln aufgenommenen MMHg vernachlässigbar, d.h. der MMHg-Gehalt im Boden hätte wenig Einfluss auf den Gehalt in der Pflanze und würde diesbezüglich eine untergeordnete Rolle spielen. In diesem Fall müsste davon ausgegangen werden, dass bei der Grenzwertabschätzung für Quecksilber in Böden [1] mit zu geringen Toxizitäten gerechnet wurde.

5. Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Festlegung von Grenzwerten für organische Quecksilberverbindungen in Böden auf der Basis von Boden- und Pflanzenkonzentrationen nach der BUWAL-Publikation Nr. 83, Boden ist momentan nicht möglich. Einerseits gibt es unseres Wissens (und auch seitens der Befragten Experten) keine Daten. Andererseits muss damit gerechnet werden, dass MMHg-Konzentrationen in den Pflanzen nicht nur mit den MMHg-Konzentrationen im Boden zusammenhängen, weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass zusätzlich zum aufgenommenen auch MMHg in den Pflanzen gebildet werden kann.

Die Forschung zum Thema organische Quecksilberverbindungen in der Umwelt, insbesondere zu MMHg, lag in den vergangenen Jahrzehnten schwergewichtig auf aquatischen Systemen und Feuchtgebieten. Studien auf landwirtschaftlichen Produktionsflächen sind die Ausnahme, ausser es handle sich um Nassreiskulturen. Werden die Befunde von Seen, Sedimenten und Feuchtgebieten auf die landwirtschaftliche Produktion der Schweiz übertragen, lassen sich bestenfalls Hypothesen aufstellen.

In diesem Sinne scheint es wahrscheinlich, dass unter bestimmten Bedingungen in mit Quecksilber kontaminierten Böden MMHg entstehen kann, am wahrscheinlichsten während der Vegetationsperiode und bei Nässe. Deshalb dürfte die MMHg-Konzentration sowohl zeitlich als auch örtlich variieren. Der Anteil am Gesamtquecksilber dürfte im räumlichen Mittel aber selten grösser als 1% sein; in Hot-Spots hingegen schon. Es scheint auch wahrscheinlich, dass der Boden-Pflanzen-Transfer von MMHg grösser ist als von anorganischem Quecksilber, insbesondere auf den Pflanzenspross bezogen. So gesehen dürfte der MMHg-Anteil im Spross höchstens einige Prozente betragen, was auf die Grenzwerte im Boden noch keinen allzu grossen Einfluss haben würde, auch wenn man mit einer im Vergleich zu anorganischem Quecksilber 2.5-fach höheren Toxizität von organischem Quecksilber (WHO-PTWI 1.6 µg/kg vs. 4 µg/kg [33, 34]) rechnet.

Gesetzt den Fall, dass die Methylierung in Pflanzen vorkommt, kann eine Beurteilung folgendermassen aussehen: Unter der „worst-case“ Annahme, dass 20% des Quecksilbers in der Pflanze als MMHg vorliegt und der MMHg-Grenzwert in Nahrungspflanzen wegen der höheren Toxizität 2.5-fach tiefer liegt, kann der „Mischgrenzwert“ nach dem gewichteten (20/80) harmonischen Mittel¹ berechnet werden, was einen um den Faktor 0.77 reduzierten Nahrungspflanzengrenzwert ergibt. Auch in diesem Fall scheint die Auswirkung nicht sonderlich dramatisch.

Bezüglich Gewährleistung der Bodenfruchtbarkeit schlagen Rieder und Frey [35] aufgrund der Effekte auf die mikrobiellen Bodenorganismen einen Grenzwert von 12 µg/kg MMHg im Boden vor. Diese entsprechen 2.4% des VBBö-Richtwertes für totales Quecksilber (0.5 mg/kg). Daraus kann gefolgert werden, dass der VBBö-Richtwert auf der sicheren Seite liegt, sofern der Anteil von MMHg tatsächlich selten >1% ist.

Im Falle der Direktaufnahme durch Tiere ist momentan nicht klar wie die Situation beurteilt werden soll. Der angegebene Futtermittelgrenzwert in der EU Verordnung (EU) Nr. 574/2011 von 0.1 mg/kg bezieht sich auf den Totalgehalt an Quecksilber. Wie sich MMHg zum Beispiel im Rind über seine Lebensdauer anreichert und ob dieser Risikopfad im Futtermittelgrenzwert berücksichtigt ist, ist uns im Moment nicht bekannt. Ebenso unklar ist, ob Quecksilber im Verdauungstrakt von Wiederkäuern methyliert wird und zusätzlich zur MMHg-Akkumulation im Tier beiträgt. In der Nahrungskette von aquatischen Systemen, zum Beispiel, ist die Anreicherung von MMHg dramatisch. Eine Anreicherung von Quecksilber in Raubfischen in Bezug auf die Wasserphase liegt im Bereich von 10⁶ bei einer Zunahme des MMHg-Anteils von 5-10% auf >95% [2]. Allerdings geht dort die Anreicherungskette über mehrere Stufen (Wasser-Plankton-Fisch-Raubfisch).

Die Unsicherheiten bei all diesen Beurteilungen und Abschätzungen sind gross. Letztere können nur als Näherungen und Hypothesen betrachtet werden, weil die herangezogenen Publikationen zum Teil Jahrzehnte alt sind und die experimentellen Techniken sich seither entwickelt haben. Die neueren Erkenntnisse sind mehr oder weniger systemfremd; d.h. der Übertrag der Verhältnisse in aquatischen oder wassergesättigten Systemen auf Schweizer Agrarböden ist spekulativ. Deshalb ist es empfehlenswert, die Annahme der geringen MMHg-Anteile am Gesamtquecksilber in den kontaminierten Böden durch Messungen zu prüfen. Gleichzeitig sollten auch die MMHg-Gehalte in den Kulturpflanzen gemessen werden. Die Techniken dazu sind da, wenn auch relativ aufwendig.

¹ Das gewichtete **harmonische** Mittel wurde hier verwendet, weil der Grenzwert der Mischung zweier Substanzen gegen Null streben muss, wenn einer der Grenzwerte gegen Null strebt. Würde das gewichtete **arithmetische** Mittel verwendet, würde bei sehr grossen Toxizitätsunterschieden die Wirkung der toxischeren Substanz massiv unterschätzt. Das gewichtete harmonische Mittel berechnet sich zu:

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

\bar{G}^h : gewichtetes harmonisches Mittel der Grenzwerte

G_1, G_2 : Grenzwert der Substanz 1 bzw. Substanz 2

w_1, w_2 : Mengenanteil der Substanz 1 bzw. Substanz 2

6. Literatur

1. Portmann, D., Reiser, R. und Meuli, R., Quecksilber in Böden: Herleitung eines Sanierungswertes nach AltIV und von Prüfwerten nach VBBo, 2013, Agroscope Reckenholz-Tänikon ART: Zürich.
2. Hintelmann, H., Organomercurials. Their Formation and Pathways in the Environment. *In* Metals Life Sci, Astrid Siegel, Helmut Siegel und Roland K.O. Sigel, Editoren. 2010, Springer Verlag: Berlin Heidelberg. p. 365-401.
3. Huang, J.-H., "Methylation" of trace elements in the environment (2010) ETH Vorlesung.
4. Celo, V., Lean, D. und Scott, S., Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment (2006) *Science of the Total Environment*, (368): p.126-137.
5. Ullrich, S.M., Tanton, T.W. und Abdrashitova, S.A., Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation (2001) *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 31(3): p.241-293.
6. Fiedler, S., In Situ Long-Term-Measurements of Redox Potential in Redoximorphic Soils. *In* Redox - Fundamentals, Processes and Applications, Joachim Schüring, Horst D. Schulz, Walter R. Fischer, Jürgen Böttcher und Wim H.M. Duijnsveld, Editoren. 2000, Springer: Berlin and Heidelberg. p. 81-94.
7. Bartlett, R.J., Characterizing soil redox behavior. *In* Soil Physical Chemistry, Donald L. Sparks, Editor. 1999, CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A. p. 371-397.
8. Reiser, R., Rek, J., Holpp, M., Oberholzer, H.-R., Keller, T. und Weisskopf, P., Soil Aeration and Redox Conditions Monitored in a Controlled Traffic Farming Field Trial, in 19th ISTRO Conference, 24-28 September 2012: Hotel Radison, Montevideo, Uruguay.
9. Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K.H., Zhang, T. und Deshusses, M.A., Mechanisms Regulating Mercury Bioavailability for Methylating Microorganisms in the Aquatic Environment: A Critical Review (2013) *Environmental Science & Technology*. 47(6): p.2441-2456.
10. Jonsson, S., Skyllberg, U., Nilsson, M.B., Westlund, P.O., Shchukarev, A., Lundberg, E. und Bjorn, E., Mercury Methylation Rates for Geochemically Relevant Hg-II Species in Sediments (2012) *Environmental Science & Technology*. 46(21): p.11653-11659.
11. Tjerngren, I., Karlsson, T., Björn, E. und Skyllberg, U., Potential Hg methylation and MeHg demethylation rates related to the nutrient status of different boreal wetlands (2012) *Biogeochemistry*, (108): p.335-350.
12. Frohne, T., Rinklebe, J., Langer, U., Du Laing, G., Mothes, S. und Wennrich, R., Biogeochemical factors affecting mercury methylation rate in two contaminated floodplain soils (2012) *Biogeosciences*, (9): p.493-507.
13. Adriano, D.C., Trace Elements in the Terrestrial Environment. 1986, Springer: New York.
14. Chamon, A.S., Gerzabek, M.H., Mondol, M.N., Ullah, S.M., Rahman, M. und Blum, W.E.H., Influence of cereal varieties and site conditions on heavy metal accumulations in cereal crops on polluted soils of Bangladesh (2005) *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 36(7-8): p.889-906.
15. Weber, J.H., Review of possible paths for abiotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment (1993) *Chemosphere*. 26(11): p.2063-2077.
16. Schlüter, K., EUR 14666 - Soil and groundwater research report IV - The fate of mercury in soil: A review of current knowledge, in Environment and quality of life series, European Communities - Commission, Editor 1993, Office for Official Publications of the European Communities: Luxembourg.
17. McBride, M.B., Environmental Chemistry of Soils. 1994, Oxford University Press: New York.
18. Beckert, W.F., Moghissi, A.A., Au, F.H.F., Bretthau, Ew und McFarlan, Jc, FORMATION OF METHYLMERCURY IN A TERRESTRIAL ENVIRONMENT (1974) *Nature*. 249(5458): p.674-675.
19. Rogers, R.D., METHYLATION OF MERCURY IN AGRICULTURAL SOILS (1976) *Journal of Environmental Quality*. 5(4): p.454-458.

20. Hintelmann, H., Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation (1999) *Chemosphere*. 39(7): p.1093-1105.
21. Rieder, S.R., Brunner, I., Daniel, O., Liu, B. und Frey, B., Methylation of Mercury in Earthworms and the Effect of Mercury on the Associated Bacterial Communities (2013) *PLOS ONE*. 8(4).
22. Tjerngren, I., Meili, M., Bjorn, E. und Skjallberg, U., Eight Boreal Wetlands as Sources and Sinks for Methyl Mercury in Relation to Soil Acidity, C/N Ratio, and Small-Scale Flooding (2012) *Environmental Science & Technology*. 46(15): p.8052-8060.
23. Kabata-Pendias, A. und Mukherjee, A.B., *Trace Elements from Soil to Human*. 2007, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
24. Kabata-Pendias, A. und Pendias, H., *Trace Elements in Soils and Plants*. 2001, CRC Press: Boca Raton, Florida.
25. Schwesig, D. und Krebs, O., The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem (2003) *Plant and Soil*, (253): p.445-455.
26. Fay, L. und Gustin, M.S., Investigation of mercury accumulation in cattails growing in constructed wetland mesocosms (2007) *Wetlands*. 27(4): p.1056-1065.
27. Cappon, C.J., Mercury and selenium content and chemical form in vegetable crops grown on sludge-amended soil (1981) *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, (10): p.673-689.
28. Feng, X., Dai, Q., Qiu, G., Li, G., He, L. und Wang, D., Gold mining related mercury contamination in Tongguan, Shaanxi Province, PR China (2006) *Applied Geochemistry*, (21): p.1955-1968.
29. Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Qu, L.Y., Faganeli, J. und Drobne, D., Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China (2003) *Science of the Total Environment*. 304(1-3): p.231-256.
30. Rothenberg, S.E., Feng, X., Zhou, W., Tu, M., Jin, B. und You, J., Environment and genotype controls on mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) cultivated along a contamination gradient in Guizhou, China (2012) *Science of the Total Environment*, (426): p.272-280.
31. Göthberg, A. und Greger, M., Formation of methyl mercury in an aquatic macrophyte (2006) *Chemosphere*, (65): p.2096-2105.
32. Carrasco-Gil, S., Siebner, H., LeDuc, D.L., Webb, S.M., Millan, R., Andrews, J.C. und Hernandez, L.E., Mercury Localization and Speciation in Plants Grown Hydroponically or in a Natural Environment (2013) *Environmental Science & Technology*. 47(7): p.3082-3090.
33. FAO/WHO, Evaluation of certain food additives and contaminants (Sixty-seventh JEFCA Report) (2007). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA), WHO Technical Report Series; 940:http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_940_eng.pdf.
34. FAO/WHO, Evaluation of certain contaminants in food (Seventy-second JEFCA Report) (2011). Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA), WHO Technical Report Series; 959:http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_959_eng.pdf.
35. Rieder, S.R. und Frey, B., Methyl-mercury affects microbial activity and biomass, bacterial community structure but rarely the fungal community structure (2013) *Soil Biology & Biochemistry*. 64: p.164-173.