

刘悦, 王灿, 刘红昌, 聂珍媛, 周雨行, 夏金兰. 汞的赋存形态及微生物转化研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2022, 28 (6): 1653-1662

Liu Y, Wang C, Liu HC, Nie ZY, Zhou YH, Xia JL. Research progress on occurrence forms and microbial transformation of mercury [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2022, 28 (6): 1653-1662

汞的赋存形态及微生物转化研究进展

刘悦¹ 王灿¹ 刘红昌^{1,2}✉ 聂珍媛^{1,2} 周雨行¹ 夏金兰^{1,2}

¹中南大学资源加工与生物工程学院 长沙 410083

²中南大学生物冶金教育部重点实验室 长沙 410083

摘要 汞是一种高毒性且具有持久性的重金属污染物,汞污染的治理与修复在近几十年一直是国内外研究热点。了解微生物对汞赋存形态的转化作用,对汞污染的治理与修复具有重要意义。总结汞的不同赋存形态、毒性及对应的常用分析方法,其中甲基汞(methyl mercury, MeHg)是毒性最强的汞形态之一。环境中汞的化学形态能发生转化,尤其以微生物驱动的汞的甲基化、MeHg的去甲基化和汞的氧化还原最为常见。依据汞转化类型将汞转化相关微生物分为汞甲基化、MeHg去甲基化、汞还原、汞氧化等类群,将对应的汞转化作用机制分为基于2+还原、胞内过氧化氢酶介导的Hg⁰氧化。微生物汞转化过程不仅受到pH和温度的显著影响,而且还受到汞的赋存形态和游离汞的浓度、微生物种/群结构与功能、矿物种类、中间体和次生产物及其交互作用的影响,基于此,提出正确客观表征汞的微生物转化过程需要综合分析微生物组和矿物组的变化规律及其交互作用的综合效应。针对酸性矿山废水(AMD)极端环境微生物汞转化研究的不足,未来的工作将聚焦结合多组学手段、同步辐射谱学和密度泛函理论(DFT)计算等分析技术研究汞赋存形态的微生物转化过程,分析和阐明汞转化中间体的键合作用方式和转化机制,从而为AMD汞污染的预防、治理和修复提供依据。(图2 表2 参107)

关键词 汞; 微生物; 汞转化; 甲基汞; mer操纵子

Research progress on occurrence forms and microbial transformation of mercury

LIU Yue¹, WANG Can¹, LIU Hongchang^{1,2}✉, NIE Zhenyuan^{1,2}, ZHOU Yuhang¹ & XIA Jinlan^{1,2}

¹ School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

² Key Laboratory of Biometallurgy of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract Mercury is a highly toxic metal pollutant. The treatment and remediation of mercury pollution have been a trending research topic in recent decades. In this study, the forms of occurrence, toxicity of mercury, and the corresponding common analysis methods are summarized. Methyl mercury (MeHg) is among the most toxic forms of mercury. Transformation of mercury occurs in the environment, especially mercury methylation, MeHg demethylation, and mercury redox reactions, which are driven by microorganisms. Mercury transformation-related microorganisms are classified into types of mercury methylation, MeHg demethylation, mercury reduction, and mercury oxidation, according to the type of mercury transformation. The corresponding mechanisms of mercury transformation are divided into mercury methylation based on the *hgcAB* gene, MeHg demethylation based on the *mer* operon gene, Hg²⁺ reduction, and intracellular catalase-mediated Hg⁰ oxidation. It was found that the microbial mercury conversion process was significantly affected by pH and temperature. Other related influencing factors include the formation of mercury and concentration of free mercury, the structure and function of microbial species/populations, mineral species, intermediates and secondary products, and the interactions between them. Therefore, to correctly and objectively characterize the microbial transformation process of mercury, it is necessary to comprehensively analyze the change law of the microbiome and mineralome, and the comprehensive effect of their interaction. Finally, faced with few studies on microbial mercury transformation in extreme environments of acid mine drainage (AMD), more research should be focused on using multi-omics methods, synchrotron radiation spectroscopy, and density functional theory (DFT) calculations in the future to analyze and clarify the bonding modes and conversion mechanisms of mercury intermediates and provide a basis for the prevention, treatment, and remediation of mercury pollution in AMD.

Keywords mercury; microbe; mercury transformation; methylmercury; *mer* operon

收稿日期 Received: 2021-08-18 接受日期 Accepted: 2021-12-08

国家自然科学基金项目(41830318, 51861135305, 51774342, 41802038)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (41830318, 51861135305, 51774342, 41802038)

✉通信作者 Corresponding author (E-mail: hchliu2050@csu.edu.cn)

重金属污染是全世界目前面临的重大环境问题,持续的
重金属污染对环境几乎所有生命形式都构成了潜在的
重大威胁^[1-2]。在环境的众多重金属元素中,汞是一种具有高
毒性、持久性、富集性和迁移性的污染物,可以无机形式(即
 Hg^{2+} 和 Hg^0)赋存,并可以在原位转化成甲基化形态。重金属
的不同形态存在着不同的毒性,决定着其环境行为及生物可
利用性^[3-8],其中有机态的汞,如甲基汞(MeHg)的毒性更大。
 MeHg 作为一种强效神经毒素,可以通过水生系统的食物链不
断积累并最终进入人体,1956年日本水俣病事件使人们更
深刻地认识到了 MeHg 对人体健康的严重危害,使得 MeHg 成
为了最受关注的有毒物质之一^[9]。

矿区开采是汞释放和迁移的重要途径,对矿区周边的土
壤和水域生态环境构成重大威胁。在汞污染发生和发展过
程中,矿区极端微生物(如极端嗜酸、嗜热、耐盐、耐重金属离
子)处于主生态位^[10-11],促进矿物-微生物-金属相互作用,
导致矿物的进一步溶解和/或转化,显著改变汞的赋存形态,
进而改变汞的毒性^[12-13]。例如,在酸性矿坑水环境中,化能自
养嗜酸铁硫氧化微生物氧化浸出硫化矿,以及化能异养微生
物代谢有机碳产生有机酸促进次生氧化矿物溶解,都能够导
致汞释放进入水体和土壤中造成汞污染^[14];有些厌氧微生物
(如铁还原菌)则可通过汞甲基化将游离汞转化为毒性强的
 MeHg ^[15]。

由于微生物在汞的化学形态转化和迁移中起着重要作
用,有关汞转化微生物及其汞迁移转化作用的研究已成为热
点。相关研究对汞污染预警及修复具有重要指导意义。因此,
本文就微生物作用下汞的形态转化相关研究进展进行综述,
分析和总结与汞转化相关的微生物类群、汞形态转化的微生
物作用机制及其相关影响因素,以期对环境汞污染的预防、治
理和修复提供重要参考。

1 环境中汞的赋存形态

汞是环境污染性最强的重金属元素之一,主要的汞污
染来自工业污染区,矿山活动产生的酸性矿山废水(acid
 mine drainage , AMD)、废气和废渣会释放大量 Hg^0 、水溶性
汞化合物和挥发性汞化合物,对环境造成污染。其中,AMD作
为重金属污染最为典型的例子之一,其成因为:在开采加工金
属矿石时黄铁矿(FeS_2)和/或其他硫化矿物暴露在氧气和水
中,在铁硫氧化微生物的氧化作用下,形成硫酸并释放重金属
离子,从而形成了富含重金属的酸性矿区排水水体^[2]。由于汞
具有特殊的物理化学性质,使其可以存在于土壤、水体和大气
中,通过食物链达到人体,对人体健康造成潜在的危害。在自
然环境中汞形态的分类如表1所示。

汞广泛存在于自然界中,尤其是煤矿中,其主要载体为黄

铁矿。Cao等人利用飞行时间二次离子质谱法(TOF-SIMS)对
两种不同风化程度的天然黄铁矿样品的化学特征进行表征,
发现黄铁矿在酸化风化过程中,黄铁矿中的汞形态由原始状
态硫化汞(HgS)转变为硫酸汞(HgSO_4),在黄铁矿的不同
结构部位分布有不同化学形态的汞^[17]。Manceau等人利用高
能量分辨率的X射线吸收近边结构(HR-XANES)光谱技术
识别煤、沉积岩和热液矿床中黄铁矿中的汞形态,发现二价汞
(Hg(II))赋存于煤黄铁矿的铁部位、沉积岩黄铁矿的泥质岩
型铁部位,AMD中硫铁矿氧化释放的 Hg^{2+} 、 HgS 纳米粒子和
 Hg^0 都能够以不同的途径进入环境中^[18]。

为了研究汞的赋存形态及其毒性,首先需要针对不同形态
的汞进行分离和定性定量分析。常用的分离方法有高效液相色
谱^[19]、气相色谱^[20]等,其对应的监测方法有原子荧光光谱^[21]、
原子吸收光谱^[22]和电感耦合等离子质谱^[23]等。其中电感耦合
等离子质谱由于可以同时分离分析多种不同形态的汞,应用较
多。Wang等人利用汞稳定同位素示踪铁还原菌吸收 Hg(II) 的
过程,其中采用了多接收器等离子体质谱(MC-ICP-MS)仪
器对同位素进行分析,测试了体系中不同位置汞的形态及其比
例,研究了 Hg(II) 在细胞内的运输^[24]。

然而使用上述常用方法测定汞形态,需要对样品进行预
处理。因而不可避免会导致汞的形态转化与样品损失,进而
对分析结果产生较大的误差。基于同步辐射的谱学分析方法
包括X射线光电子能谱(XPS)和X射线吸收光谱(XAS)等,
能够原位分析样品中元素赋存形态,不需要对样品进行类似
常规方法的预处理,因而在汞的化学形态原位分析中具有较
大的优势。Schiesaro等人利用同步辐射XPS和XAS,通过分
析功能化纳米银与金属离子形成的纳米配位化合物的局域化
学和电子结构,及其与纳米聚集体形状和形貌的关系,揭示
了 Ag/Hg 合金纳米颗粒的形成^[25]。Li等人利用同步辐射XAS对
汞污染土壤和硫处理后的汞污染土壤进行分析,发现原生土
壤中的汞大部分以谷胱甘肽汞(Hg(GS)_2)的形式存在,其次是
 HgS 和 Hg^{2+} ,硫的添加显著降低了土壤中活性汞的含量,表明
硫能促进水稻根表铁膜的形成,降低稻谷、稻草和根系中总
汞和 MeHg 的积累量^[26]。

2 环境中的汞转化微生物

微生物在汞的化学形态转化和迁移中起着重要的作
用^[27],其作用主要表现在参与汞的氧化还原、甲基化和去甲
基化,将 Hg(II) 还原为 Hg^0 、将 Hg^0 氧化为 Hg(II) 或甲基化为
 MeHg 。常见的汞转化微生物如表2所示。

2.1 汞甲基化微生物

2.1.1 硫酸盐还原菌 硫酸盐还原菌(sulfate-reducing
bacteria, SRB)是一类主要的汞甲基化细菌。SRB属于专性

表1 自然环境中常见汞形态的分类

Table 1 Classification of common mercury species in natural environment

汞分类 Classification of mercury	价态 Valence state	赋存形式 Mode of occurrence	毒性 Toxicity	环境来源 Environmental sources
元素汞 Elemental mercury	0	Hg^0	具有毒性 Toxic	大气 Atmosphere
	+1	Hg_2Cl_2	具有毒性 Toxic	矿物 Mineral
无机汞 Inorganic mercury	+2	HgCl_2	具有毒性 Toxic	大气、水体 Atmosphere and water
		Hg(OH)_2	具有毒性 Toxic	大气 Atmosphere
		HgS	具有毒性 Toxic	矿物 Mineral
有机汞 Organic mercury	+2	CH_3Hg^+	毒性高 Highly toxic	大气、水体、土壤 Atmosphere, water, and soil
		CH_3HgCH_3	毒性高 Highly toxic	大气、水体、土壤 Atmosphere, water, and soil

根据文献[16]总结。This table is made according to Ref [16].

表2 常见的汞转化微生物
Table 2 Typical mercury-transforming microorganisms

汞转化微生物 Mercury-transforming microorganism	典型菌株 Typical strains	参考文献 References
硫酸盐还原菌 Sulfate reducing bacteria	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND132	[28]
	<i>Geobacter sulfurreducens</i> PCA	[28]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> LS	[29]
	<i>Desulfovibrio</i> spp.	[30]
	<i>Desulfovibrio piger</i>	[30]
	<i>Desulfovibrio giganteus</i>	[30]
	<i>Desulfovibrio termitidis</i>	[30]
	<i>Desulfobulbus propionicus</i> 1pr3	[31]
	<i>Desulfococcus multivorans</i> 1be1	[31]
	<i>Geobacter hydrogenophilus</i>	[32]
	<i>Geobacter metallireducens</i> GS-15	[32]
	<i>Geobacter bemidjensis</i> Bem	[27]
	<i>Methanoregula formicicum</i>	[33]
	<i>Methanosphaerula palustris</i>	[33]
	<i>Methanomethylovorans hollandica</i>	[33]
产甲烷菌 Methanogens	<i>Methanobolus tindarius</i>	[33]
	<i>Methanospirillum hungatei</i> JF-1	[34]
	<i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b	[35]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> G200	[36]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> LS	[37]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND138	[37]
	<i>Methanococcus maripaludis</i> ATCC 4300	[37]
	<i>Pseudodesulfovibrio hydrargyri</i> BerOc1	[36]
	<i>Geobacter bemidjensis</i> Bem	[27]
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[38]
甲基汞 去甲基化微生物 Methylmercury demethylated microorganisms	<i>Pseudomonas putida</i>	[38]
	<i>Pseudomonas plecoglossicida</i>	[39]
	<i>Geobacter sulfurreducens</i> PCA	[40]
	<i>Thermus thermophilus</i> HB27	[41]
	<i>Stenotrophomonas</i> sp.	[42]
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	[43-44]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND132	[45-46]
	<i>Desulfovibrio alaskensis</i> G20	[45-46]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND132	[45-46]
	<i>Desulfovibrio alaskensis</i> G20	[45-46]
汞还原微生物 Mercury-reducing microorganisms	耐汞原核生物 Mercury-resistant prokaryotes	
	<i>Geobacter bemidjensis</i> Bem	[27]
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[38]
	<i>Pseudomonas putida</i>	[38]
	<i>Pseudomonas plecoglossicida</i>	[39]
汞氧化微生物 Mercury-oxidizing microorganisms	好氧微生物 Aerobe	
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND132	[45-46]
	<i>Desulfovibrio alaskensis</i> G20	[45-46]
	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ND132	[45-46]
	<i>Desulfovibrio alaskensis</i> G20	[45-46]

异养微生物，需要利用环境中的碳源来维持生长与代谢。SRB存在严格的专性厌氧型，也存在兼性厌氧型。对于兼性厌氧型，其所生存的环境氧气浓度越低，细菌的生长状况越好^[47]。SRB以硫酸盐作为电子最终受体，依据其电子供体的差异，分为3种类型，即醋酸利用型SRB（acetate-utilizing SRB）、乳酸利用型SRB（lactate-utilizing SRB）和丙酮酸利用型SRB（pyruvate-utilizing SRB）^[48]。研究表明，并非所有的SRB都能够使汞甲基化，其甲基化的能力取决于菌株。能够对汞甲基化的SRB中，醋酸利用型SRB的能力较强^[48]。SRB在陆地和水中广泛生存，是处理环境问题的重要生物修复菌种之一^[27]。在AMD极端酸性环境下，SRB能通过代谢调节pH值保护自身，即发生生物化学反应来消耗环境中的H⁺，产生HCO₃⁻等提高周围环境的pH值^[49]。例如，Dong等人针对AMD的特点，利用吸附和生物方法，将煤矸石与SRB相结合处理AMD，发现修复效果良好，重金属离子去除率较高^[50]。

2.1.2 铁还原菌 铁还原菌（iron-reducing bacteria, IRB）是一种能够利用Fe(III)作为最终电子受体，通过氧化有机物将Fe(III)还原为Fe(II)的细菌，广泛存在于细菌域和古细菌域中^[51]。Bravo等人利用16S rRNA和hgcA基因的高通量测序对北方湖泊中具有甲基化功能的微生物群落多样性进行了研究，结合汞同位素示踪剂和钼酸盐试验，发现只有38%到45%的汞甲基化是由硫酸盐还原作用引起的，超过一半的汞甲基化是由铁还原菌和产甲烷菌导致的^[52]。有研究指出，铁还原菌*Geobacter bemidjensis* Bem在厌氧条件下不仅能氧化还

原汞，还拥有对汞甲基化和去甲基化的能力^[27]。由此可见，铁还原菌在驱动汞的化学形态转化和MeHg沉积方面作出了很大贡献。

2.1.3 产甲烷菌 产甲烷菌（methanogens, MA）属于专性厌氧古菌，能够将乙酸、甲基类化合物、H₂或CO₂等作为底物合成甲烷，根据其代谢底物的不同，分为3种代谢途径，即乙酸途径、甲基裂解途径和CO₂还原途径^[53]。除了SRB和IRB，部分产甲烷菌也能将汞进行甲基化。早期研究表明MA产生的甲基钴胺素是Hg(II)甲基化唯一的甲基供体^[54-55]，但随着研究的深入，发现SRB也能够进行汞甲基化，于是在汞甲基化方面，SRB的重要性逐渐取代MA^[56-57]。Hamelin等人对圣劳伦斯河（加拿大魁北克省）沿岸一个浅河漫湖沉水植物上的生物膜中汞进行分析，使用¹⁹⁹HgO和Me²⁰⁰Hg稳定同位素作为示踪剂，在植物床中对微生物进行原位示踪培养，发现了汞转化微生物主要为产甲烷菌，首次明确表明了产甲烷菌在环境植物样品中汞甲基化的作用^[43]。

2.2 MeHg去甲基化微生物

MeHg可以通过微生物作用降解为Hg²⁺和Hg⁰^[58]，甲基化和去甲基化过程在环境中共存。微生物主要通过两种形式降解MeHg，即还原性去甲基化（reductive demethylation, RD）和氧化性去甲基化（oxidative demethylation, OD）。基于这两种降解形式，MeHg去甲基化微生物可分为耐汞原核生物和甲基营养微生物。前者长期生存于汞环境中，进化出了一套独特的抗汞操纵子基因系统——*mer*操纵子^[59]；后者为甲基营养

型厌氧细菌,如SRB、MA等。细菌对汞的甲基化/去甲基化能力具有菌株特异性,大部分汞甲基化细菌均能进行MeHg去甲基化^[60]。

2.3 汞还原和氧化微生物

参与汞还原的微生物主要是耐汞原核生物(mercury-resistant prokaryotes)如好氧异养细菌和古菌等,在环境中广泛存在;汞敏感型细菌(mercury-sensitive bacteria)如嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)等^[44, 57]。Bourdineaud等人从斯洛文尼亚的伊德里亚汞矿岩石中分离出一株抗汞细菌,该细菌属于假单胞菌属,对MeHg敏感而对Hg(II)具有抗性;通过对该菌株进行全基因组测序,发现其存在*mer*操纵子但没有有机汞裂解酶编码基因*merB*^[61]。

汞氧化微生物主要为好氧微生物,如芽孢杆菌、链霉菌等^[62]。由于一般情况下Hg⁰不易发生反应,所以研究相对较少。另外还存在与硝化和反硝化耦合的汞氧化现象,一般由红假单胞菌和亚硝化单胞菌等介导。有研究利用汞氧化细菌*Desulfovibrio desulphuricans* ND132、硝化细菌和反硝化细菌组成反硝化/硝化膜生物膜反应器,同时参与汞的氧化、硝化和反硝化作用去除汞和一氧化氮(NO)^[63]。

3 汞的微生物转化途径

自然界中一些微生物能够在含重金属的环境中生存,但无法耐受比较高浓度的重金属离子。为了应对高浓度重金属胁迫,微生物具备多种转化重金属的方式和途径,包括跨膜转运、细胞壁积累、细胞内外截留、形成络合物等^[64]。环境中存在汞时,除上述途径之外,微生物对汞的转化以甲基化、去甲基化以及氧化还原为主要方式。

3.1 汞的微生物甲基化

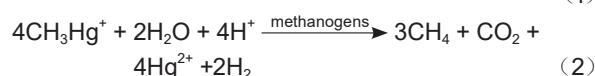
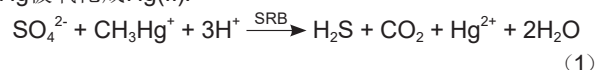
大量研究表明,SRB、IRB和MA是主要的汞甲基化功能菌,在这些汞甲基化的菌株中,绝大多数都携带介导微生物汞甲基化的*hgcAB*基因簇。在该基因簇中,*hgcA*基因编码的类咕啉蛋白功能类似于CO₂还原转化生成乙酰辅酶A途径中的钴铁硫蛋白^[29],其功能是将Hg(II)转化为CH₃Hg⁺,随后*hgcB*基因编码的铁氧化还原蛋白将类咕啉蛋白辅因子还原^[58](图1)。基于汞甲基化基因簇*hgcAB*,Yuan等人采用基于高通量测序的方法,对珠江、珠江口和南海沉积物中的汞甲基化微生物群落和基因(*hgcAB*簇)进行了大空间尺度的研究,结

果表明,SRB和IRB在珠江、珠江口和南海3个区域沉积物中均为汞甲基化的主导菌;珠江沉积物中汞甲基化群落的基因丰度和多样性均高于珠江口和南海沉积物,这与MeHg的空间分布^[65]相一致。这很可能是由于珠江沉积物中富含大量有机质,较高的有机物含量可以促进SRB和IRB中的异养汞甲基化微生物类群的生长,从而促进汞甲基化,并产生更多的MeHg^[66]。

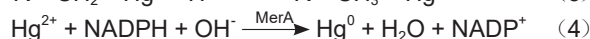
3.2 MeHg的微生物去甲基化

与汞的微生物甲基化相对应的是MeHg的微生物去甲基化,两者同时发生,决定了自然环境中的MeHg浓度平衡。MeHg的去甲基化主要通过光化学和微生物转化两种途径^[67]。微生物对MeHg的去甲基化作用又可以分为RD和OD^[68-69]。

OD是MA和SRB主要的去甲基化方式,如式(1-2)^[70],MeHg被氧化成Hg(II)。



RD与耐汞微生物基因编码的汞还原酶A(MerA)和有机汞裂解酶B(MerB)有密不可分的联系,如式(3-4)^[70]所示,MerB使C-Hg键裂解得到Hg(II),MerA将Hg(II)还原成挥发性Hg⁰并转移出细胞^[69, 71]。基于MeHg的去甲基化,Takanezawa等人设计了表达*merB*的HEK293和HeLa细胞系,催化MeHg的去甲基化过程,利用MerB评价细胞内MeHg去甲基化产生低浓度Hg²⁺的毒性,发现MeHg处理可显著诱导细胞内金属硫蛋白(MTs)和血红素氧合酶-1(HMOX-1)mRNA的表达,并适度表达了超氧化物歧化酶1(SOD1)^[72]。



还有研究认为,氧化性去甲基化是甲基营养菌的新陈代谢所致^[73]。研究发现汞甲基化菌*G. bemidjiensis* Bem同时具有MeHg去甲基化的能力,其去甲基化的能力取决于环境中MeHg和Hg(II)的比例,其在生长周期的不同阶段MeHg去甲基化能力强弱不同,如对数期与稳定期相比去甲基化能力较强^[27, 33, 74],该发现表明*G. bemidjiensis* Bem的甲基化与去甲基化的功能不但受到环境因素的影响,还受到自身生长代谢强度的影响。

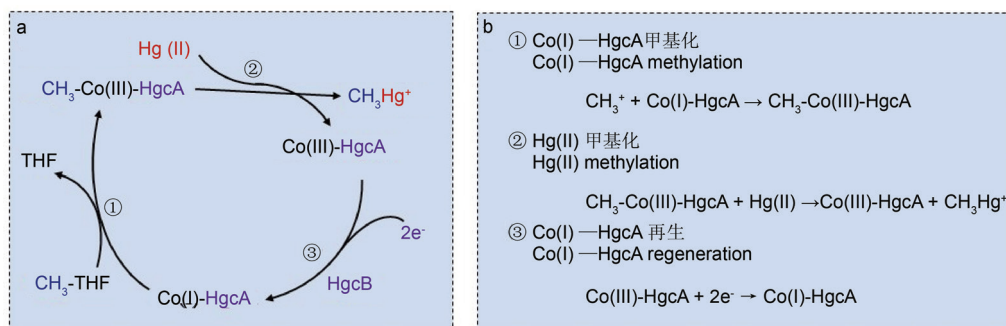


图1 自然环境中的汞甲基化微生物转化途径(a)和关键反应过程(b)(根据文献[29]和[58]总结)。图(a)中,Co-HgcA:钴胺素-HgcA;CH₃-Co(III)-HgcA:通过CH₃-THF将甲基传递给Co(I)-HgcA后形成;HgcA:类咕啉蛋白,由*hgcA*编码;HgcB:与类咕啉蛋白相关的铁氧蛋白,由*hgcB*编码;CH₃-THF:甲基四氢叶酸。图(b)中的反应式①-③分别对应图(a)中①-③所示的关键过程。

Fig. 1 Mercury methylated microbial transformation pathways in the natural environment (a) and key reaction processes (b) (according to Ref [29] and [58]). In Fig. a, Co-HgcA: Cobalamin-HgcA; CH₃-CO(III)-HgcA: Formed after CH₃-THF transmits methyl to Co(I)-HgcA; HgcA: Goldilind protein, encoded by *hgcA*; HgcB: Ferritin related to golimind protein, encoded by *hgcB*; CH₃-THF: Methyl tetrahydrofolic acid. The reaction equations ①-③ in Fig. b correspond to the key processes ①-③ shown in figure (a), respectively.

3.3 汞的微生物氧化与还原

汞的微生物氧化主要是微生物细胞内的过氧化氢酶等对 Hg^0 进行氧化,土壤中的好氧细菌如芽孢杆菌、链霉菌等都有较强的 Hg^0 氧化能力^[61, 75]。Huang等人利用汞氧化微生物群落制作了硝化/反硝化生物膜反应器,可以同时高效率去除 Hg^0 和NO,生物膜中优势菌种红假单胞菌和亚硝化单胞菌同时具备 Hg^0 氧化、硝化和反硝化功能^[63],这说明自然环境中应当优先考虑微生物群落功能,而不是单一菌种,并且细菌的 Hg^0 氧化功能可以与细菌的其他功能相互影响。不同来源的微生物对汞的氧化机制有别。Holm等人研究了细菌对 Hg^0 形态的转化,其中*Bacillus megaterium*在48 h内对 Hg^0 的氧化率最高,并且在48 h内未检测到MeHg生成^[76]。一般情况下, Hg^0 并不容易在厌氧条件下被氧化,但有研究认为,在黑暗且厌氧的条件下,*D. desulfuricans* ND132和*D. alaskensis* G20可以氧化 Hg^0 ,并且两者的氧化机制并不相同。*D. desulfuricans* ND132的细胞滤液不能氧化 Hg^0 ,可能是由于其细胞与 Hg^0 直接接触进行胞外氧化;而*D. alaskensis* G20的细胞滤液能够氧化 Hg^0 ,很大可能是因为其细胞中的某些物质与 Hg^0 发生氧化反应^[45-46]。Colombo等人通过研究发现厌氧条件下培养的*D. desulfuricans* ND132氧化 Hg^0 后,氧化产物 Hg(II) 与细胞内的巯基官能团共价结合,随后产生大量MeHg^[77],证实了*D. desulfuricans* ND132细胞氧化 Hg^0 的机制,也阐明了甲基化之前 Hg(II) 在胞内结合的形态。

MerA通过依赖NADPH的过程将 Hg(II) 还原为 Hg^0 ,表达MerA的基因*merA*位于细菌质粒的*mer*操纵子上,该操纵子存在于革兰氏阳性和阴性细菌中^[78]。Mer操纵子的结构包括表达调节蛋白基因、启动序列、转运蛋白基因、汞还原酶基因和有机汞裂解酶基因^[79],图2展示了微生物基于*mer*操纵子的汞耐受机制,其中,汞还原相关蛋白的表达受基因*merR*、*merD*的调控,转运蛋白由*merT*、*merP*、*merC*、*merE*、*merG*编码,

汞还原酶由*merA*编码,汞裂解酶由*merB*编码^[83-84]。Joshi等人^[85]在对7种深海汞还原细菌,包括假单胞菌属、芽孢杆菌属和假交替单胞菌属研究中发现,发现细菌可以通过细胞表面官能团有效键合 Hg(II) ,同时通过MerA有效还原 Hg(II) ,说明细菌通过胞外功能基团键合以及*mer*操纵子汞还原,可以对汞进行键合或氧化还原作用。该研究表明,通过调节微生物的种类和种群结构,优化细胞表面官能团的种类和数量,或改变微生物的遗传特性,提高其*mer*操纵子的功能,可以提高汞污染环境的生物修复效率和效果。

4 汞的微生物转化影响因素

环境中的微生物汞转化往往涉及多种微生物的共同作用,伴随着复杂的矿物转化。研究表明,汞的微生物转化过程明显受到pH、温度的影响,在一定pH和温度条件下,汞的赋存形态和游离汞的浓度、微生物种/群结构与功能、矿物种类及转化物间交互作用,对汞的微生物转化产生综合影响,其中微生物的铁硫氧化还原是上述交互作用的主要驱动力,对汞的微生物转化产生至关重要的影响。

4.1 pH

不同的pH会影响微生物对汞的氧化还原、甲基化与MeHg的去甲基化,但有研究发现,pH变化对微生物汞甲基化与MeHg去甲基化功能影响甚微。Pak等人研究不同pH条件下厌氧微生物对汞甲基化与去甲基化作用的影响,采集了湖泊中含汞沉积物和体内汞积累鱼类的样品,发现低pH下湖泊微生物基本停止了MeHg的合成^[37]。Ramlal^[86]和Steffan^[87]研究发现去甲基化对pH的变化相对不敏感,并进一步利用实验证实了pH对汞的甲基化以及去甲基化影响不大,继而解释了Pak等人的研究中湖泊中MeHg浓度下降的原因,是酸化后的 H_2S 和 Hg(II) 的吸附作用增强形成了 HgS ,使酸化沉积物中 Hg(II) 甲

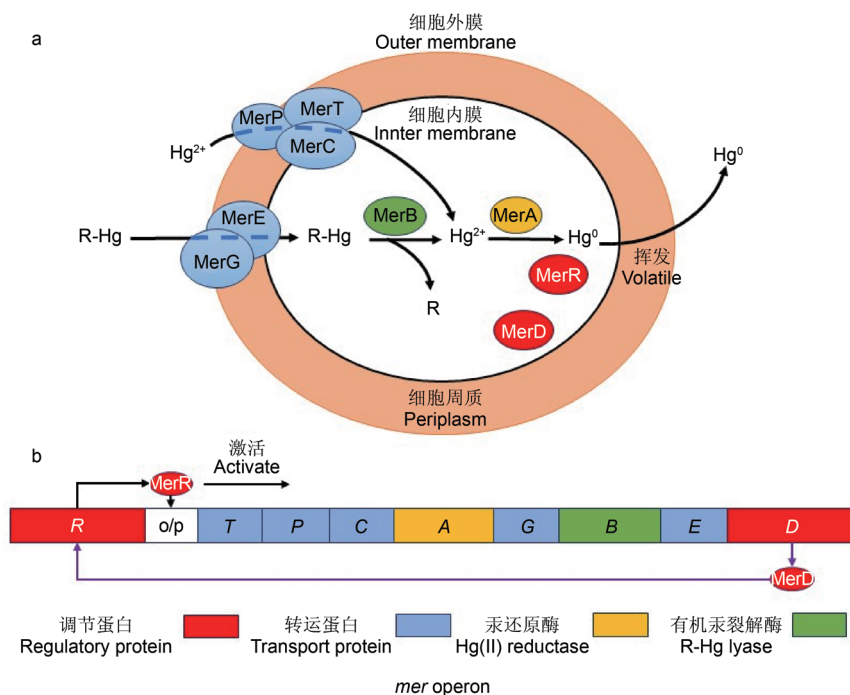


图2 微生物对汞的耐受性机制 (a) 和*mer*操纵子结构 (b) (根据文献[71], [80-82]总结)。图 (b) 中*mer*操纵子中*R*、*D*、*T*、*P*、*C*、*G*、*E*、*A*和*B*基因通过转录翻译分别得到图 (a) 中MerR、MerD、MerT、MerP、MerC、MerG、MerE、MerA和MerB。

Fig. 2 Mechanism of microbial tolerance to mercury (a) and *mer* operon structure (b) (according to Ref [71], [80-82]). The *R*, *D*, *T*, *P*, *C*, *G*, *E*, *A*, and *B* genes in the *mer* operon in fig. b are transcribed and translated to obtain MerR, MerD, MerT, MerP, MerC, MerG, MerE, MerA, and MerB in Fig. a, respectively.

基化可用性的降低。

低pH造成湖泊中酸化沉积物中可利用Hg(II)浓度降低,针对微生物对Hg(II)的吸附性,Inbaraj等人对胞外生物聚合物 γ -谷氨酸(γ -PGA)对Hg(II)的吸附性随环境因素变化的规律进行了研究,通过硝酸或盐酸调节pH值的蒸馏水作为解吸剂进行Hg(II)吸附试验,发现pH值 > 3时 γ -PGA对Hg(II)有明显的吸附,pH值 = 6时吸附值达到最大;相同pH下,与硝酸相比,盐酸作为解吸剂效果更好,这是由于在盐酸溶液中形成了更稳定的氯化汞(HgCl_2)^[88]。说明当环境pH较高时,微生物的胞外聚合物对Hg(II)的吸附性更强;当环境中存在较高的氯离子时,Hg(II)会与其生成更稳定的 HgCl_2 ,从而降低汞的生物利用效率。

4.2 温度

在微生物与汞相互作用的环境中,温度是极其重要的环境因素之一。温度不仅影响了细菌细胞内的酶活性,还与汞的物理形态和化学形态的变化有关。有研究表明,夏季水体沉积物中汞甲基化的效率最高^[89],而雪中沉积汞相对较少,通常以挥发性汞的形式释放到大气中^[90],并且积雪表面Hg(II)的半衰期较短,在紫外线照射下Hg(II)浓度会随着时间不断下降^[91]。Moller等人在北极高地雪原中分离出抗汞细菌,在限制光还原反应的较深积雪层研究了抗汞细菌对汞的转化,发现了细菌可以通过甲基化和去甲基化过程直接影响MeHg的产生,还可以控制甲基化底物Hg(II)的形成,将Hg(II)还原为 Hg^0 ,从而降低MeHg被纳入食物链的风险^[92]。

汞的微生物转化过程发生在土壤中时,温度对其影响较大。Kardena等人将土壤中分离出的3株抗汞菌株,在相同汞浓度和不同温度条件下进行培养观察,发现温度为45℃时土壤中汞的微生物转化效率最高,达到73.3%,该温度同抗汞菌株的酶活性最适温度有关,当温度升到45℃时对酶活性具有积极的影响^[93]。同样的,Dash等人将从奥里萨邦海岸分离的*Bacillus thuringiensis* PW-05在一定汞浓度下培养,培养温度为35℃时对汞的转化率达到最高,低于或高于该温度转化率均有一定的降低^[94]。以上表明,环境温度达到酶活性适宜温度时,抗汞菌株对汞的转化效率最高,并且不同菌株的最适温度不同。当多种微生物构成群落时,温度的高低决定了汞的化学形态转化与转化效率。

4.3 微生物铁硫氧化还原

微生物铁硫氧化还原受pH制约,低pH的酸性条件下往往发生微生物的铁硫氧化或异化铁还原耦合硫氧化,在中性及碱性条件下发生微生物的铁硫还原。微生物铁/硫氧化过程中产生 Fe^{3+} 和酸,导致矿物溶解与转化,形成次生矿物及矿物中间体,释放/固定汞及重金属离子,改变着汞及重金属离子的赋存形态及浓度,影响微生物的群落结构与功能,进而影响微生物的汞转化。微生物铁硫还原也有类似的作用过程。有关微生物铁硫氧化和微生物汞转化的相关性研究较少,而有关微生物铁硫还原与微生物汞转化相关性研究取得了明显进展。有研究表明,微生物铁硫还原与汞转化与溶液中铁硫形态及浓度显著相关。例如,较高浓度的硫酸盐可以促进SRB的汞甲基化活性,将 Hg^{2+} 转化为MeHg,然而高浓度的硫化物会导致形成难以透过细胞膜的HgS复合物,从而抑制MeHg的形成^[95];环境中高含量的Fe(III)可以通过络合作用降低Hg的生物可利用性,或通过Fe(III)的还原显著促进Hg的甲基化^[96]。

4.4 生物膜

生物膜(biofilm)是微生物重要的赋存形式,生物膜的形

成与发展不仅改变着生物膜本身的结构与组分,通过其表面的吸附和键合作用对汞及重金属的形态产生影响^[97-99],同时还驱动着矿物的溶解与转化,进而对微生物汞转化产生影响。生物膜主要通过其胞外聚合物(EPS)成分产生作用,Zhang等人在研究汞甲基化细菌生物膜EPS的主要成分时,发现其中丰富的芳烃生物分子通过内部桥联络合作用与HgS相互作用,导致其结构紊乱,显著干扰HgS的聚集和沉淀,形成可用于微生物甲基化的纳米级HgS,显著升高纳米汞被甲基化的电势^[100]。有研究指出,生物膜是MeHg产生和积累的潜在重要场所^[101-103]。比如硫酸盐还原菌*D. desulfuricans*在接触等量的无机汞后,从其生物膜中检测到的MeHg含量比其细胞周围要高得多^[103]。此外淡水生物膜中MeHg与总Hg的浓度比和甲基化率都明显高于周围水生环境^[101]。

4.5 微生物种群结构和游离汞浓度

普通微生物难以生存在富含汞的环境中,只有对汞有耐性机制的微生物才能够存活并生长代谢。Wang等人利用高通量测序的方法,分析了汞污染环境中微生物群落的丰富度和多样性,发现微生物群落丰富度随培养时间的延长而降低^[104]。在门水平上,变形杆菌对汞污染有较强的耐受能力,而酸杆菌、黑体菌和绿僵菌对汞污染有较强的敏感性,耐汞能力较强的菌分别为 β -变形杆菌纲(Betaproteobacteria)、溶菌杆菌纲(Lysobacter)的伯克霍尔德菌属(*Burkholderia*)、 γ -变形杆菌纲(Gammaproteobacteria)的黄体假单胞菌属(*Luteimonas*)均为革兰氏阴性细菌,其原因可能是其细胞壁薄且成分复杂,对污染应激反应迅速。

不同浓度的汞对微生物的生长活性和汞转化能力影响不同。在高汞浓度的环境下,微生物的多样性下降,Chen等人在评估珠江口沉积物中底栖生物和汞甲基化之间的关系时发现,总汞浓度最高处生物多样性水平较低,仅存在4种微生物,该地点沉积物中的微生物将汞转化为毒性更强的MeHg,从而累积到底栖生物体内,对底栖生物产生不良影响^[105]。进一步分析显示,沉积物中酸可挥发性硫化物浓度较高,表明存在活性SRB,该菌是MeHg形成的直接原因。一方面,由于水底沉积物为厌氧环境且汞浓度较高,影响了微生物群落结构的多样性,使微生物群落中的耐汞微生物丰度变大;另一方面,大量活跃的厌氧微生物对汞进行甲基化,也导致汞不断累积在沉积物及底栖生物体内,使水底总汞浓度不断升高。基于以上可以发现,汞浓度影响微生物群落的构成,不同的微生物又决定汞的化学形态转化,微生物群落结构-环境汞浓度-汞形态转化之间存在相互联系、互相影响的关系。

值得注意的是,由于环境中的汞转化过程受到多因素交互作用的影响,其正确客观的表征需要在综合分析各因素间可能存在的强的交互作用基础上,研究这些强的交互作用对微生物汞转化过程的综合效应。为此需要综合分析微生物组和矿物组的变化规律及其对汞的微生物转化过程的影响机制。Xia等人在生物浸出和酸性矿山废水(AMD)相关研究的基础上,提出了生物浸出和AMD环境中微生物-矿物相互作用(microbe-mineral interaction, MMI)表型组学的相关概念与方法,通过表型组学的概念说明了微生物组、矿物组(包括矿物基因组和矿物转化组)与MMI表型在不同环境条件下响应规律间的关系,其主要表征方法包括微生物组学方法、同步辐射(显微)谱学、常规表面分析技术及DFT计算^[106]。基于环境表型组学研究方法,能对复杂多因素影响条件下的微生物汞转化过程进行有效表征和分析。

5 结语与展望

本文综述了环境中汞的不同赋存形态、毒性及其相应的常用分析方法;总结了汞转化途径、汞转化微生物类群及相应的微生物转化作用机制;分析了微生物汞转化过程相关的主要影响因素,指出存在多因素交互作用的影响。目前有关土壤和河口等环境中微生物-汞相互作用研究取得较大进展,但是极端环境,尤其是极端嗜酸环境中相关研究依然较少。有关典型极端嗜酸环境微生物-汞相互作用与汞形态转化及生物毒性的相互关系及其影响机制的研究以及基于微生物-矿物相互作用的环境表型组学的研究与应用将是微生物汞转化研究的重要方向。未来研究的发展取向主要体现在以下两个方面:

(1) AMD作为典型的极端酸性环境和重要的汞污染源,主要受嗜酸微生物-矿物相互作用驱动,其中,微生物铁硫氧化作用可显著影响矿物的溶解与转化,进而影响汞的释放及

其对环境的毒性效应^[107]。因此,有关AMD环境汞转化相关微生物群落多样性,及其铁硫代谢与矿物溶解及汞释放相关性的研究将逐渐受到重视。

(2) AMD环境中的汞的赋存形态及毒性行为还受到微生物-矿物相互作用下的复杂铁硫汞形态转化、汞的生物甲基化及其耦合作用的多重影响。单一微生物组学研究方法具有一定局限性,难以客观准确地反映微生物铁硫循环与汞转化的关联性。因此,针对复杂的AMD极端环境,采用多组学手段研究和分析汞转化微生物的群落结构与功能演替,阐释AMD汞循环相关关键微生物种类及其关键代谢途径。同时,针对汞的微生物转化过程,从铁硫氧化还原入手,采用同步辐射(显微)谱学及常规表面分析技术及DFT计算分析汞转化中间体、次生产物及其与汞的赋存形态的耦合关系,以阐明其键合作用方式和转化机制。

参考文献 [References]

- Gall JE, Boyd RS, Rajakaruna N. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review [J]. *Environ Monit Assess*, 2015, **187** (4): 201
- Rodriguez-Galan M, Baena-Moreno FM, Vazquez S, Arroyo-Torralvo F, Vilches LF, Zhang Z. Remediation of acid mine drainage [J]. *Environ Chem Lett*, 2019, **17** (4): 1529-1538
- Baker BJ, Banfield JF. Microbial communities in acid mine drainage [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2003, **44** (2): 139-152
- Driscoll CT, Mason RP, Chan HM, Jacob DJ, Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **47** (10): 4967-4983
- Robert K, Judith ST, Martin M, Michael S. Bioremediation of mine water [J]. *Adv Biochem Eng Biot*, 2013, **141** (6): 109-172
- Zhu YG, Xue XM, Kappler A, Rosen BP, Meharg AA. Linking genes to microbial biogeochemical cycling: lessons from arsenic [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **51** (13): 7326-7339
- Huang LN, Kuang JL, Shu WS. Microbial ecology and evolution in the acid mine drainage model system [J]. *Trends Microbiol*, 2016, **24** (7): 581-593
- Ndu U, Barkay T, Schartup AT, Mason RP, Reinfelder JR. The effect of aqueous speciation and cellular ligand binding on the biotransformation and bioavailability of methylmercury in mercury-resistant bacteria [J]. *Biodegradation*, 2016, **27** (1): 29-36
- Lee CS, Fisher NS. Bioaccumulation of methylmercury in a marine copepod [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2017, **36** (5): 1287-1293
- Jackson TA, Vlaar S, Nguyen N, Leppard GG, Finan TM. Effects of bioavailable heavy metal species, arsenic, and acid drainage from mine tailings on a microbial community sampled along a pollution gradient in a freshwater ecosystem [J]. *Geomicrobiol J*, 2015, **32** (8): 724-750
- Ji HB, Zhang Y, Bararunyeretse P, Li HX. Characterization of microbial communities of soils from gold mine tailings and identification of mercury-resistant strain [J]. *Ecotoxicol Environ Safe*, 2018, **165**: 182-193
- 梁宗林, 秦亚玲, 王沛, 王保军, 刘征华, 尹华群, 刘双江, 姜成英. 云南省蒙自酸性矿山排水微生物群落结构和功能[J]. *生物工程学报*, 2019, **35** (11): 2035-2049 [Liang ZL, Qin YL, Wang P, Wang BJ, Liu ZH, Yin HQ, Liu SJ, Jiang CY. Microbial community structure and function in acid mine drainage from Mengzi, Yunnan Province [J]. *Chin J Biotechnol*, 2019, **35** (11): 2035-2049]
- Bindler R, Yu R, Hansson S, Classen N, Karlsson J. Mining, metallurgy and the historical origin of mercury pollution in lakes and watercourses in Central Sweden [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, **46** (15): 7984-7991
- Newsome L, Falagan C. The microbiology of metal mine waste: bioremediation applications and implications for planetary health [J]. *GeoHealth*, 2021, **5** (10): e2020GH000380-e002020GH000380
- Fleming EJ, Mack EE, Green PG, Nelson DC. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2006, **72** (1): 457-464
- Li WC, Tse HF. Health risk and significance of mercury in the environment [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2015, **22** (1): 192-201
- Cao Q, Qian Y, Liang HD, Li ZP, Chen SY, Yang L, Zhan Q. Mercury forms and their transformation in pyrite under weathering [J]. *Surf Interface Anal*, 2020, **52** (5): 283-292
- Manceau A, Merkulova M, Murdzek M, Batanova V, Baran R, Glatzel P, Saikia B K, Paktunc D, Lefticariu L. Chemical forms of mercury in pyrite: implications for predicting mercury releases in acid mine drainage settings [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52** (18): 10286-10296
- Ramalhosa E, Segade SR, Pereira E, Vale C, Duarte A. Simple methodology for methylmercury and inorganic mercury determinations by high-performance liquid chromatography-cold vapour atomic fluorescence spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, **448** (1-2): 135-143
- Gras R, Jim L, Shellie RA. Direct measurement of trace elemental mercury in hydrocarbon matrices by gas chromatography with ultraviolet photometric detection [J]. *Anal Chem*, 2015, **87** (22): 11429-11432
- Leng G, Chen W, Wang Y. Speciation analysis of mercury in sediments using ionic-liquid-based vortex-assisted liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography and cold vapor atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2015, **38** (15): 2684-2691
- Madden JT, Fitzgerald N. Investigation of ultraviolet photolysis vapor generation with in-atomizer trapping graphite furnace

- atomic absorption spectrometry for the determination of mercury [J]. *Spectrochim Acta Part B-Atomic Spectr*, 2009, **64** (9): 925-927
- 23 史俊稳, 王伟悦, 王萌, 张芳, 李柏, 汪冰, 朱墨桃, 柴之芳. 高效液相色谱-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法研究大鼠体内的汞结合蛋白[J]. 分析化学, 2007, **35** (6): 803-808 [Shi JW, Feng WY, Wang M, Zhang F, Li B, Wang B, Zhu MT, Chai ZF. Study on mercury-binding proteins in rats by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-isotope dilution-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2007, **35** (6): 803-808]
 - 24 Wang Y, Janssen SE, Schaefer JK, Yee N, Reinfelder JR. Tracing the uptake of Hg (II) in an iron-reducing bacterium using mercury stable isotopes [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, **7** (8): 573-578
 - 25 Schiesaro I, Burratti L, Meneghini C, Fratoddi I, Proposito P, Lim J, Scheu C, Venditti I, Iucci G, Battocchio C. Hydrophilic silver nanoparticles for Hg (II) detection in water: direct evidence for mercury-silver interaction [J]. *J Phys Chem C*, 2020, **124** (47): 25975-25983
 - 26 Li Y, Zhao J, Guo J, Liu M, Xu Q, Li H, Li YF, Zheng L, Zhang Z, Gao Y. Influence of sulfur on the accumulation of mercury in rice plant (*Oryza sativa* L.) growing in mercury contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2017, **182**: 293-300
 - 27 Lu X, Liu Y, Johs A, Zhao LD, Wang TS, Yang ZM, Lin H, Elias DA, Pierce EM, Liang LY, Barkay T, Gu BH. Anaerobic mercury methylation and demethylation by *Geobacter bemidjensis* Bem [J]. *Environ Sci Technol*, 2016, **50** (8): 4366-4373
 - 28 Jay JA, Murray KJ, Gilmour CC, Mason RP, Morel FMM, Roberts AL, Hemond HF. Mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 in the presence of polysulfides [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2002, **68** (11): 5741-5745
 - 29 Choi SC, Chase TJ, Bartha R. Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans* LS [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1994, **60** (11): 4072-4077
 - 30 Kaschak E, Knopf B, Petersen JH, Bings NH, König H. Biotic methylation of mercury by intestinal and sulfate-reducing bacteria and their potential role in mercury accumulation in the tissue of the soil-living *Eisenia foetida* [J]. *Soil Biol Biochem*, 2014, **69**: 202-211
 - 31 Ekstrom EB, Morel FMM, Benoit JM. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2003, **69** (9): 5414-5422
 - 32 Kerin EJ, Gilmour CC, Roden E, Suzuki MT, Coates JD, Mason RP. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2006, **72** (12): 7919-7921
 - 33 Gilmour CC, Podar M, Bullock AL, Graham AM, Brown SD, Somenahally AC, Johs A, Hurt RA, Bailey KL, Elias DA. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **47** (20): 11810-11820
 - 34 Yu RQ, Reinfelder JR, Hines ME, Barkay T. Mercury methylation by the methanogen *Methanospirillum hungatei* [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2013, **79** (20): 6325-6330
 - 35 Lu X, Gu W, Zhao L, Farhan UI Haque M, DiSpirito AA, Semrau JD, Gu, BH. Methylmercury uptake and degradation by methanotrophs [J]. *Sci Adv*, 2017, **3** (5): 1126
 - 36 Isaure MP, Albertelli M, Kieffer I, Tucoulou R, Petrel M, Gontier E, Tessier E, Monperrus M, Goni-Urriza M. Relationship between Hg speciation and Hg methylation/demethylation processes in the sulfate-reducing bacterium *Pseudodesulfovibrio hydrargyri*: evidences from HERFD-XANES and Nano-XRF [J]. *Front Microbiol*, 2020, **11**: 3389
 - 37 Pak KR, Bartha R. Mercury methylation and demethylation in anoxic lake sediments and by strictly anaerobic bacteria [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1998, **64** (3): 1013-1017
 - 38 Clark DL, Weiss AA, Silver S. Mercury and organomercurial resistances determined by plasmids in *Pseudomonas* [J]. *J Bacteriol*, 1977, **132** (1): 186-96
 - 39 杨文, 陈小敏, 朱保虎, 朱毅. 一株耐汞菌的分离鉴定及其去汞特性[J]. 环境工程学报, 2017, **11** (1): 602-607 [Yang W, Chen XM, Zhu BH, Zhu Y. Isolation of mercury-resistant strains and its characteristic for mercury-removed [J]. *Chin J Environ Eng*, 2017, **11** (1): 602-607]
 - 40 胡海燕, 顾宝华, 冯新斌. 厌氧微生物对汞的氧化、还原和甲基化作用[A]. 中国化学会环境化学专业委员会、中国环境科学学会环境化学分会.第七届全国环境化学大会摘要集-S12 重金属污染与修复[C]. 中国化学会环境化学专业委员会、中国环境科学学会环境化学分会:中国化学会, 2013: 1 [Hu HY, Gu BH, Feng XB. Oxidation, reduction and methylation of mercury by anaerobic microorganisms [A] Professional Committee of Environmental Chemistry, Chinese Society of Environmental Sciences, Chinese Society of Environmental Chemistry. Summary of the 7th National Environmental Chemistry Congress-S12 Heavy Metal Pollution and Remediation [C]. Professional Committee of Environmental Chemistry of The Chinese Chemical Society, Environmental Chemistry Branch of the Chinese Society for Environmental Sciences: Chinese Chemical Society, 2013: 1]
 - 41 Norambuena J, Miller M, Boyd J M, Barkay T. Expression and regulation of the *mer* operon in *Thermus thermophilus* [J]. *Environ Microbiol*, 2020, **22** (4): 1619-1634
 - 42 Pathak A, Agarwal M, Rathore RS, Chauhan A. Gene determinants for mercury bioremediation as revealed by draft genome sequence analysis of *Stenotrophomonas* sp. Strain MA5 [J]. *MRA*, 2019, **8** (17): e00130-19
 - 43 Hamelin S, Amyot M, Barkay T, Wang YP, Planas D. Methanogens: principal methylators of mercury in Lake Periphyton [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, **45** (18): 7693-7700
 - 44 Figueiredo NL, Canário J, Serralheiro ML, Carvalho C. Optimization of microbial detoxification for an aquatic mercury-contaminated environment [J]. *J Toxicol Env Heal A*, 2017, **80** (13-15): 1-9
 - 45 胡海燕. 厌氧微生物与汞的相互作用: 结合、氧化、还原和甲基化[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012 [Hu HY. Interactions of anaerobic microorganisms with mercury: binding, oxidation, reduction, and methylation [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012]
 - 46 Hu HY, Lin H, Zheng W, Tomanicek SJ, Johs A, Feng XB, Elias DA, Liang LY, Gu BH. Oxidation and methylation of dissolved elemental mercury by anaerobic bacteria [J]. *Nat Geosci*, 2013, **6** (9): 751-754
 - 47 Johnson D. Recent developments in microbiological approaches for securing mine wastes and for recovering metals from mine waters [J]. *Mineals*, 2014, **4** (2): 279-292
 - 48 King JK, Kostka JE, Frischer ME, Saunders FM. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66** (6): 2430-2437
 - 49 Ranchou-Peyruse M, Monperrus M, Bridou R, Duran R, Amouroux

- D, Salvado JC, Guyoneaud R. Overview of mercury methylation capacities among anaerobic bacteria including representatives of the sulphate-reducers: implications for environmental studies [J]. *Geomicrobiol J*, 2009, **26** (1): 1-8
- 50 Dong YR, Di JZ, Yang ZH, Zhang YL, Wang XJ, Guo XY, Li ZN, Jiang GL. Study on the effectiveness of sulfate-reducing bacteria combined with coal gangue in repairing acid mine drainage containing Fe and Mn [J]. *Energies*, 2020, **13** (4): 3390
- 51 Esther J, Sukla LB, Pradhan N, Panda S. Fe (III) reduction strategies of dissimilatory iron reducing bacteria [J]. *Korean J Chem Eng*, 2015, **32** (1): 1-14
- 52 Bravo AG, Peura S, Buck M, Ahmed O, Mateos-Rivera A, Ortega SH, Schaefer JK, Bouchet S, Tolu J, Bjorn E, Bertilsson S. Methanogens and iron-reducing bacteria: the overlooked members of mercury-methylating microbial communities in Boreal Lakes [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2018, **84** (23): 1128
- 53 承磊, 郑珍珍, 王聪, 张辉. 产甲烷古菌研究进展[J]. 微生物学通报, 2016, **43** (5): 1143-1164 [Cheng L, Zheng Z Z, Wang C, Zhang H. Recent advances in methanogens [J]. *Microbiol Chin*, 2016, **43** (5): 1143-1164]
- 54 Wood JM, Kennedy FS, Rosen CG. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium [J]. *Nature*, 1968, **220** (5163): 173-174
- 55 Wood J M. Biological cycles for toxic elements in the environment [J]. *Science*, 1974, **183** (4129): 1049-1052
- 56 Ullrich SM, Tanton TW, Abdrashitova SA. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation [J]. *Crit Rev Env Sci Tec*, 2001, **31** (3): 241-293
- 57 Barkay T, Wagner D, Bler I. Microbial transformations of mercury: potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment [J]. *Adv Appl Microbiol*, 2005, **57**: 1-52
- 58 Parks JM, Johs A, Podar M, Bridou R, Hurt RA, Smith SD, Tomanicek SJ, Qian Y, Brown SD, Brandt CC, Palumbo AV, Smith JC, Wall JD, Elias DA, Liang LY. The genetic basis for bacterial mercury methylation [J]. *Science*, 2013, **339** (6125): 1332-1335
- 59 Bystrom E. Assessment of mercury methylation and demethylation with focus on chemical speciation and biological processes [D]. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2008
- 60 Bridou R, Monperrus M, Gonzalez PR, Guyoneaud R, Amouroux D. Simultaneous determination of mercury methylation and demethylation capacities of various sulfate-reducing bacteria using species-specific isotopic tracers [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2011, **30** (2): 337-344
- 61 Bourdineaud J-P, Durn G, Rezun B, Manceau A, Hrenovic J. The chemical species of mercury accumulated by *Pseudomonas idrijaensis*, a bacterium from a rock of the Idrija mercury mine, Slovenia [J]. *Chemosphere*, 2020, **248**: 126002
- 62 Smith T, Pitts K, Mcgarvey JA, Summers AO. Bacterial oxidation of mercury metal vapor, Hg (0) [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1998, **64** (4): 1328-1332
- 63 Huang Z, Wei Z, Xiao X, Tang MR, Li BL, Zhang X. Nitrification/denitrification shaped the mercury-oxidizing microbial community for simultaneous Hg-0 and NO removal[J]. *Bioresource Technol*, 2019, **274**: 18-24
- 64 Ahemad M. Implications of bacterial resistance against heavy metals in bioremediation: a review [J]. *IIOABJ*, 2012, **3**: 39-46
- 65 Yuan K, Chen X, Chen P, Huang YS, Jiang J, Luan TG, Chen BW, Wang XW. Mercury methylation-related microbes and genes in the sediments of the Pearl River Estuary and the South China Sea [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2019, **185**: 109722
- 66 Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter-a review [J]. *Chemosphere*, 2004, **55** (3): 319-331.
- 67 Kim MK, Zoh KD. Effects of natural water constituents on the photo-decomposition of methylmercury and the role of hydroxyl radical [J]. *Sci Total Environ*, 2013, **449**: 95-101
- 68 Han S, Obratsova A, Pretto P, Choe KY, Gieskes J, Deheyn DD, Tebo BM. Biogeochemical factors affecting mercury methylation in sediments of the Venice Lagoon, Italy [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2007, **26** (4): 655-663
- 69 Kim EH, Mason RP, Porter ET, Soulen HL. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: a mesocosm study [J]. *Mar Chem*, 2006, **102** (3-4): 300-315
- 70 Du H, Ma M, Igarashi Y, Wang DY. Biotic and abiotic degradation of methylmercury in aquatic ecosystems: a review [J]. *B Environ Contam Tox*, 2019, **102** (5): 605-611
- 71 Nanda M, Kumar V, Sharma DK. Multimetal tolerance mechanisms in bacteria: the resistance strategies acquired by bacteria that can be exploited to 'clean-up' heavy metal contaminants from water [J]. *Aquat Toxicol*, 2019, **212**: 1-10
- 72 Takanezawa Y, Nakamura R, Matsuda H, Yagi T, Egawa Z, Sone Y, Uruguchi S, Adachi T, Kiyono M. Intracellular demethylation of methylmercury to inorganic mercury by organomercurial lyase (MerB) strengthens cytotoxicity [J]. *Toxicol Sci*, 2019, **170** (2): 438-451
- 73 Oremland RS, Culbertson CW, Winfrey MR. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: Involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1991, **57** (1): 130-137
- 74 鲁霞. 环境微生物与铀和汞的相互作用和机理[D]. 兰州: 兰州大学, 2016 [Lu X. Microbial transformation and interactions with uranium and mercury in the environment [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2016]
- 75 谷春豪, 许怀凤, 仇广乐. 汞的微生物甲基化与去甲基化机理研究进展[J]. 环境化学, 2013 (6): 926-936 [Gu CH, Xu HF, Qiu GL. The progress in research on mechanism of microbial mercury methylation and de-methylation [J]. *Environ Chem*, 2013 (6): 926-936]
- 76 Holm HW, Cox MF. Transformation of elemental mercury by bacteria [J]. *Appl Microbiol*, 1975, **29** (4): 491-494
- 77 Colombo MJ, Ha J, Reinfelder JR, Barkay T, Yee N. Anaerobic oxidation of Hg (0) and methylmercury formation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, **112**: 166-177.
- 78 Wagner-Dobler I, Lunsdorf H, Lubbehusen T, von Canstein HF, Li Y. Structure and species composition of mercury-reducing biofilms [J]. *Appl Environ Microbiol*, 2000, **66** (10): 4559-4563
- 79 陈丹丹, 林建强, 刘相梅, 林建群, 颜望明. 细菌抗汞分子机制与进化的研究及应用[J]. 微生物学通报, 2006, **33** (5): 129-133 [Chen DD, Lin JQ, Liu XM, Lin JQ, Yan WM. Study and application of bacterial mercury-resistance mechanism and evolution [J]. *Microbiol Chin*, 2006, **33** (5): 129-133]
- 80 Priyadarshanee M, Chatterjee S, Rath S, Dash HR, Das S. Cellular and genetic mechanism of bacterial mercury resistance and their role in biogeochemistry and bioremediation [J]. *J Hazard Mater*, 2022, **423**: 126985.1-126985.20
- 81 Osborn AM, Bruce KD, Strike P, Ritchie DA. Distribution, diversity and evolution of the bacterial mercury resistance (*mer*) operon [J].

- FEMS Microbiol Rev*, 1997, **19** (4): 239-262
- 82 Boyd ES, Barkay T. The mercury resistance operon: from an origin in a geothermal environment to an efficient detoxification machine [J]. *Front Microbiol*, 2012, **3**: 349
 - 83 Lund PA, Brown NL. Role of the *merT* and *merP* gene products of transposon Tn501 in the induction and expression of resistance to mercuric ions [J]. *Gene*, 1987, **52** (2-3): 207-214
 - 84 Hamlett NV, Landale EC, Davis BH, Summers AO. Roles of the Tn21 *merT*, *merP*, and *merC* gene products in mercury resistance and mercury binding [J]. *J Bacteriol*, 1992, **174** (20): 6377-6385
 - 85 Joshi G, Meena B, Verma P, Nayak J, Vinithkumar NV, Dharani G. Deep-sea mercury resistant bacteria from the Central Indian Ocean: a potential candidate for mercury bioremediation [J]. *Mar Pollut Bull*, 2021, **169**: 112549.1-112549.14
 - 86 Ramial PS, Rudd JWM, Furutani A, Xun L. The effect of pH on methylmercury production and decomposition in lake sediments [J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1985, **42** (4): 685-692
 - 87 Steffan RJ, Korthals ET, Winfrey MR. Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1988, **54** (8): 2003-2009
 - 88 Inbaraj BS, Wang JS, Lu JF, Siao FY, Chen BH. Adsorption of toxic mercury (II) by an extracellular biopolymer poly (γ -glutamic acid) [J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100** (1): 200-207
 - 89 阴皎阳, 尹大强, 王锐. 沉积物中汞的甲基化研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2014, **9** (5): 819-831 [Yin JY, Yin DC, Wang R. Research progress on mercury methylation in sediments [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2014, **9** (5): 819-831]
 - 90 St. Louis VL, Sharp MJ, Steffen A, May A, Barker J, Kirk JL, Kelly DJA, Arnott SE, Keatley B, Smol JP. Some sources and sinks of monomethyl and inorganic mercury on Ellesmere island in the Canadian high arctic [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39** (8): 2686-2701
 - 91 Dommergue A, Bahlmann E, Ebinghaus R, Ferrari C, Boutron C. Laboratory simulation of Hg-0 emissions from a snowpack [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, **388** (2): 319-327
 - 92 Moller AK, Barkay T, Abu Al-Soud W, Sorensen SJ, Skov H, Kroer N. Diversity and characterization of mercury-resistant bacteria in snow, freshwater and sea-ice brine from the High Arctic [J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2010, **75** (3): 390-401
 - 93 Kardena E, Panha Y, Helmy Q, Hidayat S. Application of mercury resistant bacteria isolated from artisanal small-scale gold tailings in biotransformation of mercury (II)-contaminated soil [J]. *Int J Geomate*, 2020, **19** (71): 106-114
 - 94 Dash HR, Mangwani N, Das S. Characterization and potential application in mercury bioremediation of highly mercury-resistant marine bacterium *Bacillus thuringiensis* PW-05 [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2014, **21** (4): 2642-2653
 - 95 Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP, Heyes A. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33** (6): 951-957
 - 96 Si YB, Zou Y, Liu XH, Si XY, Mao JD. Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Chemosphere*, 2015, **122**: 206-212
 - 97 Mikutta R, Baumgaertner A, Schippers A, Haumaier L, Guggenberger G. Extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis* associated with minerals modify the extent and rate of heavy metal sorption [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, **46** (7): 3866-3873
 - 98 Ha J, Gelabert A, Spormann AM, Brown GE. Role of extracellular polymeric substances in metal ion complexation on *Shewanella oneidensis*: batch uptake, thermodynamic modeling, ATR-FTIR, and EXAFS study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, **74** (1): 0-15
 - 99 Ueshima M, Ginn BR, Haack EA, Szymailowski JES, Fein FB. Cd adsorption onto *Pseudomonas putida* in the presence and absence of extracellular polymeric substances [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, **72** (24): 0-5895
 - 100 Zhang ZH, Si R, Lü JT, Chen WS, Guan WY, Cui YX, Zhang T. Effects of extracellular polymeric substances on the formation and methylation of mercury sulfide nanoparticles [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, **54** (13): 8061-8071
 - 101 Bouchet S, Goni-Urriza M, Monperrus M, Guyoneaud R, Fernandez P, Heredia C, Tessier E, Gassie C, Point D, Guedron S. Linking microbial activities and low-molecular-weight thiols to Hg methylation in biofilms and periphyton from high-altitude tropical lakes in the Bolivian Altiplano [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, **52** (17): 9758-9767
 - 102 Dranguet P, Le Faucheur S, Slaveykova VI. Mercury bioavailability, transformations, and effects on freshwater biofilms [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2017, **36** (12): 3194-3205
 - 103 Lin TY, Kampalath RA, Lin CC, Zhang M, Chavarria K, Lacson J, Jay JA. Investigation of mercury methylation pathways in biofilm versus planktonic cultures of *Desulfovibrio desulfuricans* [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, **47** (11): 5695-5702
 - 104 Wang L, Wang LA, Zhan XY, Huang YK, Wang J, Wang X. Response mechanism of microbial community to the environmental stress caused by the different mercury concentration in soils [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2020, **188**: 109906
 - 105 Chen L, Li F, Huang W, Li Z, Chen MG. Evaluation of mercury transformation and benthic organisms uptake in a creek sediment of Pearl River Estuary, China [J]. *Water*, 2019, **11** (6): 1308
 - 106 Xia JL, Liu HC, Nie ZY, Fan XL, Zhang DR, Zheng XF, Liu LZ, Pan X, Zhou YH. Taking insights into phenomics of microbe-mineral interaction in bioleaching and acid mine drainage: Concepts and methodology [J]. *Sci Total Environ*, 2020, **729**: 139005
 - 107 夏金兰, 刘红昌, 聂珍媛, 何环. 微生物-矿物相互作用表征及分子模拟[M]. 北京: 科学出版社, 2020 [Xia JL, Liu HC, Nie ZY, He H. Characterization and Molecular Simulation of Microbe-Mineral Interaction [M]. Beijing: The Science Publishing Company, 2020]