

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.002

## 汞的微生物甲基化与去甲基化机理研究进展\*

谷春豪<sup>1,2</sup> 许怀凤<sup>3</sup> 仇广乐<sup>1\*\*</sup>

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 内蒙古自治区矿产实验研究所, 呼和浩特, 010031)

**摘要** 甲基汞具有强烈的生物毒性和生物积累性, 环境中甲基汞的产生主要与微生物相关, 同时微生物也能通过去甲基化作用使甲基汞转变为无机汞。然而, 目前国内外研究主要集中在汞的甲基化机理及影响因素, 对汞的微生物去甲基化研究甚少。本文综述了汞的微生物甲基化、去甲基化研究史, 以及微生物的主要作用机理, 并对相关研究进行了展望, 指出微生物酶促甲基化与氧化去甲基化机理研究将是以后工作的重点。

**关键词** 汞, 微生物, 甲基化与去甲基化, 机理。

汞是一种生物非必需的有毒重金属元素, 能以气态单质形态随大气环流长距离迁移, 已被定义为全球性污染物<sup>[1]</sup>, 引起了国内外的高度关注。汞的毒性与其形态密切相关, 甲基汞是毒性最强的汞形态。深入研究甲基汞形成与分解途径和机制, 对预测环境中甲基汞浓度和生物有效性非常重要。环境中汞的甲基化与去甲基化同时存在, 决定了甲基汞在环境中的浓度<sup>[2-3]</sup>。研究表明, 环境中甲基汞生成的主要机制是微生物主导的汞甲基化反应<sup>[4-7]</sup>, 同时, 微生物也能进行汞的去甲基化反应。虽然目前已有综述介绍了汞的微生物甲基化作用机理及影响因素<sup>[8-9]</sup>, 但对汞的甲基化与去甲基化涉及相对较少。文章在总结汞在环境中形态的主要转化方式和微生物甲基化与去甲基化研究史的基础上, 详细论述了汞的微生物甲基化与去甲基化机理, 并对今后的研究重点做出了展望。

### 1 环境中汞的形态转化

汞的环境地球化学反应能够改变环境中汞的形态, 影响其生物有效性、毒理学效应和汞的环境地球化学行为。通常汞在环境中存在形态分为两类: 无机汞和有机汞, 其中无机汞中最重要的形态包括零价汞( $\text{Hg}^0$ )、二价汞( $\text{Hg}^{2+}$ )等, 有机汞中最重要的形态是甲基汞( $\text{MeHg}$ )。在环境中各种因素综合作用下, 不同形态的汞发生形态转化及物质迁移等地球化学行为。在土壤、沉积物、水体表面附着生物膜等介质中,  $\text{Hg}^{2+}$ 的生物可利用性最高, 最容易发生甲基化反应生成甲基汞, 其它形态的汞须转化为 $\text{Hg}^{2+}$ 才能被微生物甲基化。而 $\text{Hg}^0$ 则容易被氧化生成 $\text{Hg}^{2+}$ , 同时也易于挥发, 从而发生沉积物/水体、土壤/大气、水体/大气等介质间的汞交换通量, 进而进入大气环流, 迁移至偏远地区。生态系统中无机汞的甲基化和甲基汞的去甲基化, 在汞形态转化过程中人们最为关注, 去甲基化使环境中甲基汞的含量降低, 减少了甲基汞的生态风险; 而甲基化与去甲基化的同时进行, 使得生态风险降至最低。汞在环境中形态的主要转化方式概述见表1。

#### 1.1 甲基化作用

自然界汞的甲基化主要是通过生物甲基化和非生物甲基化两种途径完成的<sup>[10]</sup>。通常认为, 硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)是主要的汞甲基化细菌<sup>[11-12]</sup>, 而铁还原菌和产甲烷菌是最近新发现的主要的汞甲基化细菌<sup>[13-15]</sup>。其它细菌, 如产气气杆菌 *Aerobacter aerogenes*<sup>[16]</sup>、粗糙脉孢霉 *Neurospora crassa* 和黑曲霉 *Aspergillus niger*<sup>[16-17]</sup>等, 虽然也能使汞发生甲基化反应, 但是甲基化能力相对较弱。

2013年1月4日收稿。

\* 国家重点基础研究发展计划(2013CB430000); 国家自然科学基金(41073098, 41173126, 41073062)资助。

\*\* 通讯联系人, E-mail: qiuguangle@vip.skleg.cn

表 1 汞在环境中主要形态转化方式概述

Table 1 Overview of main mechanisms of mercury speciation transformation

转化方式	转化过程	主要转化机制
Hg <sup>2+</sup> 甲基化	生物	在完全氧化硫酸盐还原菌中,通过乙酰辅酶 A 转移甲基至 Hg <sup>2+</sup> ,形成甲基汞;非完全氧化硫酸盐还原菌甲基化途径与之完全不同;其它途径
	非生物	通过氨基酸,有机酸,羧酸等完成甲基化;光化学甲基化;
MeHg 去甲基化	生物	还原去甲基化作用:在微生物汞还原酶(merA)、有机汞裂解酶(merB)还原去甲基化作用下,释放 CH <sub>4</sub> 和 Hg <sup>0</sup> 在某些微生物过程中,氧化去甲基化生成 CO <sub>2</sub> 和 Hg <sup>2+</sup>
	非生物	在 200—400 nm 波长下光致还原产生
Hg <sup>2+</sup> 还原	生物	水藻或微生物在避光或见光条件下通过汞还原酶完成以及其它的途径
	非生物	有机或无机自由基发生光化学反应或者暗反应;通过腐殖质作用完成;通过颗粒态矿物完成
Hg <sup>0</sup> 氧化	生物	动植物及微生物体内过氧化氢酶作用下发生氧化
	非生物	在不同氧化剂及自由基作用下光致氧化以及避光条件下氧气可能发生与其发生氧化反应

矿山环境、水体、海口及海洋等环境中所发生的活跃的甲基化反应可能由非生物作用引起,因为在高浓度硫化物存在的条件下,很难有活跃的生物甲基化反应<sup>[18-19]</sup>。另外,大气中发生的甲基化反应主要是光化学反应。Castro 等<sup>[20]</sup>从反应热力学和动力学的角度证明了对流层中 Hg<sup>0</sup>和 CH<sub>3</sub>X(X 为卤素原子)在光照条件下能进行甲基化反应,验证了 Hall 等<sup>[21]</sup>的发现,而且发现光照能使反应加快。

在非生物甲基化过程中,甲基供体有有机小分子如碘甲烷和醋酸及二甲基硫醚、有机大分子如腐殖酸,或有机金属化合物如甲基锡和甲基铅<sup>[20,22-23]</sup>。Gärdfeldt 等<sup>[18]</sup>研究发现,醋酸分子在水溶液中与汞结合,形成 4 种形态的络合物,其中 (CH<sub>3</sub>COOHg)<sup>+</sup>是甲基化过程的主要中间产物。

### 1.2 去甲基化作用

去甲基化作用在自然环境中广泛存在,分为生物作用(如硫酸盐还原菌、产甲烷菌的去甲基作用、水藻分解甲基汞作用等)和非生物作用(如光致还原反应)。在环境中,甲基化反应和去甲基化反应同时进行,最终表现为环境中甲基汞净产率。

生物去甲基化作用又可分为还原去甲基化和氧化去甲基化<sup>[24-25]</sup>。还原去甲基化作用主要与耐汞微生物汞还原酶(merA)和有机汞裂解酶(merB)有关<sup>[26]</sup>,而氧化去甲基化主要与产甲烷菌和硫酸盐还原菌相关<sup>[15,27-28]</sup>。

光致还原是非生物去甲基化作用的重要化学过程,主要驱动力来自于紫外线(UV-A 和 UV-B)照射<sup>[29]</sup>,而不同生态系统,甲基汞光致还原途径不同。Suda 等<sup>[30]</sup>通过添加单态氧、超氧阴离子自由基、过氧化氢自由基和羟基自由基等几种自由基的清除剂,发现单线态氧是海水生态系统中甲基汞和乙基汞光致还原的主要动力。另外有研究表明,源于光助芬顿反应的羟基自由基促进了北极地区湖泊甲基汞的光致还原<sup>[31]</sup>。在自然水体中,控制甲基汞光致还原的主要化学途径是甲基汞-溶解性有机质复合体的直接光降解<sup>[32]</sup>。

### 1.3 氧化作用

Hg<sup>0</sup>氧化可以发生在生物体内以及其它环境中,通过生物或非生物作用完成。

生物氧化主要包括微生物<sup>[33]</sup>、动物<sup>[34]</sup>和植物<sup>[4]</sup>的生物体内氢过氧化酶和过氧化氢酶等酶类催化进行 Hg<sup>0</sup>氧化。好氧土壤细菌,如芽孢杆菌、链霉菌等,具有较强的 Hg<sup>0</sup>氧化能力<sup>[33]</sup>。

非生物作用主要包括光催化、暗反应和小分子有机物所引发的反应。光催化的 Hg<sup>0</sup>氧化主要通过自由基<sup>[35-36]</sup>、臭氧<sup>[37]</sup>、巯基化合物<sup>[38]</sup>和过氧化氢酶<sup>[39]</sup>等进行。Hg<sup>0</sup>氧化的暗反应在有氯化物存在的条件下发生,可能与氧气有关<sup>[40]</sup>。Hg<sup>2+</sup>和羟基或(和)硫醇盐之间发生氧化反应,不涉及氧化还原醌类基团<sup>[41]</sup>。在避光厌氧条件下还原态有机质可以通过不同反应机理同时氧化和还原汞,其氧化反应主要由巯基功能基团的氧化络合反应控制<sup>[42]</sup>。

非生物作用 Hg<sup>0</sup>氧化可以在大气、土壤及自然水体发生。由于离子态 Hg<sup>2+</sup>容易吸附在雨雪里,Hg<sup>0</sup>的氧化提升了大气汞的沉降。

### 1.4 还原作用

Hg<sup>2+</sup>还原主要发生在水体和土壤中,通过生物或非生物作用完成。

被  $\text{Hg}^{2+}$  高度污染的环境中,耐汞细菌大量存在<sup>[43]</sup>,它们可以通过 *merA* 将  $\text{Hg}^{2+}$  还原<sup>[44,45]</sup>.另外,Wiatrowski 等<sup>[46]</sup>研究发现,异化金属还原菌可以不通过 *merA* 途径来进行  $\text{Hg}^{2+}$  的还原.除细菌还原外,一些藻类可以依靠光进行  $\text{Hg}^{2+}$  还原反应<sup>[47]</sup>,或避光条件下进行<sup>[48]</sup>,后者的转化可能是通过细胞外分泌物完成,而不是酶催化反应.

非生物的  $\text{Hg}^{2+}$  还原主要通过光化学反应或暗反应、腐殖质以及颗粒态矿物质进行.光还原反应主要是由溶解性有机碳<sup>[49]</sup>通过光分解而产生的有机自由基引起的.其它物质如溶解氧、有机碳复合体等<sup>[50]</sup>通过光分解反应而产生的有机自由基也可以引起  $\text{Hg}^{2+}$  的光还原反应.暗反应主要通过胡敏酸<sup>[51]</sup>和富里酸<sup>[52]</sup>自由基来完成. $\text{Hg}^{2+}$  能与含固相  $\text{Fe}^{2+}$  磁铁矿物反应,还原生成  $\text{Hg}^0$ <sup>[53]</sup>.另外,在少量还原胡敏酸存在下, $\text{Hg}^{2+}$  可以被还原成  $\text{Hg}^0$ <sup>[41]</sup>.如上节 1.3 所述,在避光厌氧条件下还原态有机质可以通过不同反应机理同时氧化和还原汞,其还原反应主要是由还原醌类引起的<sup>[42]</sup>.

$\text{Hg}^{2+}$  还原产物主要是  $\text{Hg}^0$ ,由于  $\text{Hg}^0$  溶解度很低 ( $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ),易于挥发(亨利常数 = 0.3),使得还原产物进入大气进行全球循环.

## 2 汞的微生物甲基化与去甲基化研究历史

### 2.1 汞的微生物甲基化研究历史

自上世纪 50 年代,日本水俣湾发生甲基汞中毒事件以来,生物作用甲基化受到了广泛关注,然而直至 1968 年,Wood 等<sup>[54]</sup>才首次发现在无机汞溶液中加入原核微生物提取物—甲基钴胺素可以使甲基汞.随后 1969 年, Jensen 和 Jernelov<sup>[55]</sup>在室内培养实验证实,消毒杀菌可以抑制沉积物中汞的甲基化进行,而对照组则甲基化现象明显,由此推测,沉积物中的微生物是使汞甲基化的主要原因.此后,人们陆续发现很多种类的微生物在纯培养条件下都能使汞甲基化<sup>[16-17,56]</sup>.在 1974 年,Wood<sup>[57]</sup>又发现,厌氧菌产甲烷菌合成的甲基钴胺素可以作为  $\text{Hg}^{2+}$  甲基化的供体,在有磷酸腺苷(ATP)和中等还原剂的条件下能把无机汞转化成甲基汞,自此人们一直认为产甲烷菌是甲基化的主要微生物.

但到了 1985 年,Compeau 和 Bartha<sup>[11]</sup>发现,河口厌氧沉积物中硫酸盐还原菌可以使汞甲基化,随之众多研究均显示硫酸盐还原菌在其它沉积物<sup>[58]</sup>、水体<sup>[59-60]</sup>及昆虫肠道<sup>[61]</sup>等环境中,在汞的甲基化过程中发挥了主要作用,证实了硫酸盐还原菌是一类主要的汞甲基化细菌,并显示出了多样性特征.但有研究表明,并非所有的硫酸盐还原菌都能使汞甲基化<sup>[62]</sup>,其在系统发育树中的分布与甲基化能力没有相关性<sup>[63]</sup>.

然而除硫酸盐还原菌以外,很多其它的微生物也能主导汞的甲基化.2006 年, Fleming 等人<sup>[13]</sup>发现一株铁还原菌 *Geobacter sp. strain cferr* 纯培养时其甲基化能力超过了已知具有甲基化能力的硫酸盐还原菌.2011 年, Hamelin 等<sup>[15]</sup>研究发现,在水生植物附着生物膜上,产甲烷菌而不是硫酸盐还原菌是主要的甲基化细菌.

### 2.2 汞的微生物去甲基化研究历史

微生物在使汞甲基化的同时,也能还原甲基汞生成  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Hg}^0$ .早在 1960 年, Moore<sup>[64]</sup>从医疗废物里分离到一株能还原有机汞为  $\text{Hg}^0$  的细菌——葡萄球菌噬菌体 *Staphylophage*,后来 Richmond 等<sup>[65]</sup>证实了在 *S. Aureus* 菌种中存在一种和汞抗性有关的具有运动性的基因成分(质粒).随后在 1969 年, Tonomura 和 Kanzaki<sup>[66]</sup>发现细菌 *Pseudomonas* 也能将有机汞还原成  $\text{Hg}^0$ .1974 年, Schottel 等<sup>[67]</sup>发现有些微生物能够还原有机汞为  $\text{Hg}^{2+}$ ,如: *Pseudomonas*, 有些却只能还原  $\text{Hg}^{2+}$  为  $\text{Hg}^0$ ,如: *E. Coli*、*Staphylococcus aureus* 和 *Pseudomonas aeruginosa*.前一种细菌被命名为广谱耐汞细菌,后一种则被称之为窄谱耐汞细菌<sup>[68]</sup>,其相应具有汞抗性的基因分别称为广谱汞抗性基因(MerB)和窄谱汞抗性基因(MerA),MerB 和 MerA 基因表达产物对应的酶分别称为有机汞裂解酶 *merB* 和汞还原酶 *merA*.广谱耐汞细菌还原甲基汞方式属于还原去甲基化作用.

在 1985 年, Compeau 和 Bartha<sup>[11]</sup>发现,向海相沉积物加入产甲烷菌抑制剂二溴乙基磺酸后,促进了甲基汞的合成,可能的原因是由于抑制剂抑制了产甲烷菌的去甲基化,结果表明,可能存在一条与还原去甲基化完全不同的生化去甲基化途径.1991 年, Oremland 等<sup>[27]</sup>研究表明,硫酸盐还原菌和产甲烷菌可能实行了与还原去甲基化相反的途径将甲基汞还原,并首先提出了氧化去甲基化途径.1998 年,

Marvin-DiPasquale 和 Oremland<sup>[28]</sup> 提出了氧化去甲基化的可能机制, 与一甲胺的降解机制类似. 同时, 厌氧菌和好氧菌都可以进行甲基汞的氧化去甲基化. 与还原去甲基化的深入研究相对比, 氧化去甲基化研究一直未取得理论上的突破.

土壤、水体、沉积物等环境都存在广谱耐汞细菌, 目前已经发现的耐汞细菌有好氧菌、兼性好氧菌、革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌等<sup>[69-75]</sup>, 这些细菌菌株的基因或者质粒中发现具有广泛的 DNA 相似性, 它们都能将  $Hg^{2+}$  还原为  $Hg^0$ , 部分能将有机汞还原成无机汞.

### 3 汞的微生物甲基化作用与去甲基化作用机理

微生物在使汞甲基化的同时, 也还原甲基汞为无机汞. 因此环境中甲基汞浓度反映的是净甲基化作用结果. 环境中甲基化作用与去甲基化作用之间为一动态过程. 一般而言, 土壤、沉积物等甲基汞浓度占总汞浓度低, 约为 0.1%, 最高可达 1.5%<sup>[76-77]</sup>.

#### 3.1 汞的微生物甲基化作用机理

微生物可以通过酶促反应或非酶促反应使汞甲基化. 酶促反应需要代谢活性的微生物, 非酶促反应则只需要活性代谢的甲基化产物.

在微生物细胞死亡后, 可能释放的酶有助于细胞内非酶促甲基化反应, 如果释放在环境中, 则可能提高胞外汞的甲基化<sup>[5]</sup>. 非酶促甲基化反应主要与以下几类微生物有关: 产甲烷菌、厌氧微生物、好氧微生物(如 *Pseudomonas spp.*, *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli* 和 *Enterobacter aerogenes*)、真菌(如 *Aspergillus niger*, *Scopulariopsis brevicaulis* 和 *Saccharomyces cerevisiae*). 在非酶促甲基化反应中, 某个组分在代谢过程被甲基化, 然后这个组分无论在细胞内还是细胞外, 都能起着甲基供体的作用. 环境中存在着大量的潜在甲基供体分子, 其中大部分是生物合成的, 如碘甲烷和甲基钴胺素. 甲基基团在没有酶的作用下被转移至  $Hg^{2+}$  从而生成甲基汞<sup>[78]</sup>.

如前所述, 硫酸盐还原菌是一类主要的汞甲基化细菌, 并显示出了多样性特征. 硫酸盐还原菌, 是指具有还原硫酸盐能力的一类原核微生物的总称<sup>[9, 79]</sup>. 根据营养代谢产物不同, SRB 可分为完全氧化型和不完全氧化型<sup>[80]</sup>: 前者利用乙酸盐, 并最终氧化为  $CO_2$  和  $H_2O$ , 如 *Desulfonema*; 不完全氧化型利用低分子量脂肪酸(如乳酸盐、丙酸盐、丁酸盐)和醇类, 并最终氧化为乙酸. *Desulfovibrio* 属的许多物种都属于不完全氧化型. 这两种硫酸盐还原菌在甲基化汞的过程中采取了不同的机制. 目前研究最多的菌株是不完全氧化硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio desulfuricans* LS 和 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132. 前者菌种已经丢失, 而后者与前者具有相似代谢性质(高甲基化能力), 因此后者成为最近些年汞的微生物甲基化与去甲基化主要研究对象.

Wood<sup>[57]</sup> 和 Landner<sup>[17]</sup> 研究结果显示, 甲基钴胺素是金属甲基化过程中甲基基团的重要生物来源, 并认为它是汞甲基化反应中最可能的甲基供体. 然而自从海岸盐沼地分离出一株硫酸盐还原菌不完全氧化细菌 *Desulfovibrio desulfuricans* LS 后<sup>[11]</sup>, 一种全新的甲基化机理在随后几年被揭示出来. 这种新的甲基化机制过程如图 1 所示, 该过程涉及到一氧化碳脱氢酶(CODH)<sup>[81]</sup>, 其甲基来源是 C-3 丝氨酸或者是甲酸盐<sup>[81]</sup>, 通过乙酰辅酶 A 途径把甲基从甲基-四氢吡喃转移到一种含有类咕啉的蛋白质, 然后进行一氧化碳脱氢酶催化的甲基化反应<sup>[82-84]</sup>. 在 *Desulfovibrio desulfuricans* LS 菌株中, 通过乙酰辅酶 A 途径合成甲基汞时, 甲基钴胺素蛋白复合体通常起着提供甲基供体的作用, 而  $Hg^{2+}$  只是一个甲基接受者的竞争者, 甲基从甲基钴胺素蛋白复合体转移至  $Hg^{2+}$  反应过程符合米氏动力学方程, 在 pH 为 7 时, 这个反应比非酶促的甲基转移速率快 600 倍<sup>[84]</sup>. 有学者认为, 产乙酸菌、产甲烷菌、完全氧化硫酸盐还原菌等细菌都通过乙酰辅酶 A 途径合成甲基汞<sup>[85]</sup>.

Ekstrom 等<sup>[86]</sup> 通过对 5 株非完全氧化硫酸盐还原菌和两株完全氧化菌 *Desulfobacter* 的研究发现, 在 SRB 中 CODH 酶与甲基化能力的关系只存在于完全氧化细菌中, 当加入氯仿(CODH 抑制剂)时, 若 SRB 是完全氧化菌则甲基化会被抑制, 反之则无影响. 非完全氧化菌的甲基化速率不因培养基上的甲基钴胺素的减少而有所变化, 而完全氧化菌也不能在缺少甲基钴胺素的培养基上生长<sup>[87]</sup>. 同时, 在缺乏生物有效态钴的情况下, 完全氧化菌的甲基化速率受到限制, 而非完全氧化菌则不受影响<sup>[87]</sup>, 说明非完全氧化菌采取了一条完全不同的甲基化途径, 它们不能利用乙酰辅酶 A 途径代谢或进行汞甲基化反

应<sup>[86]</sup>. 硫酸盐还原菌中完全氧化菌和非完全氧化菌的甲基化特征区别如表 2 所示.

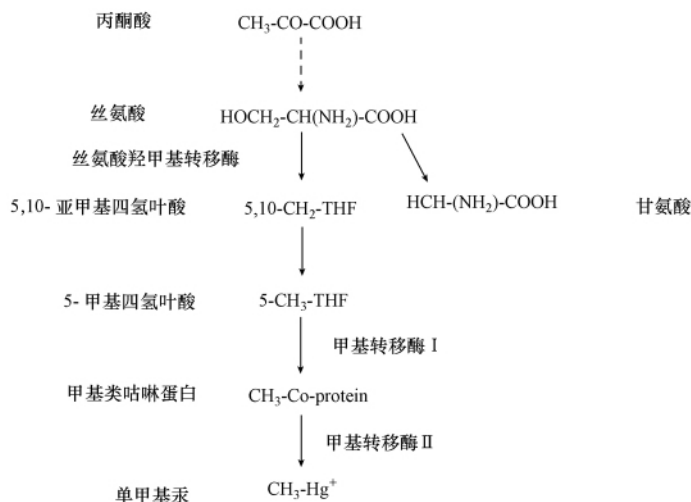


图 1 乙酰辅酶 A 途径的无机汞甲基化反应式<sup>[86]</sup>

Fig. 1 Methylation of ionic Hg by the acetyl-CoA pathway<sup>[86]</sup>

表 2 硫酸盐还原菌中完全氧化菌和非完全氧化菌的甲基化特征

Table 2 Methylation of mercury by complete and incomplete oxidizers of SRB

	完全氧化菌	非完全氧化菌	参考文献
微生物	如 <i>Desulfobacteriaceae spp.</i>	如 <i>Desulfovibrionaceae spp.</i>	[12, 86, 88-89]
特征	将碳源转化为 CO <sub>2</sub>	将碳源(如丙酮酸盐、乳酸盐)转化为醋酸盐而非 CO <sub>2</sub>	
甲基化方式	与乙酰辅酶 A 途径有关	与乙酰辅酶 A 和甲基钴胺素途径不同;	
影响甲基化的因素	三氯甲烷(乙酰辅酶 A 途径抑制剂)能抑制其生长及甲基化、甲基化依赖于维生素 B <sub>12</sub> 和钴	三氯甲烷没有抑制作用,在缺乏维生素 B <sub>12</sub> 和钴时,对甲基化速率无影响	

然而,矛盾的是,既然仅完全氧化硫酸盐还原菌利用乙酰辅酶 A 途径合成甲基汞<sup>[86]</sup>,而 *Desulfovibrio desulfuricans* strain LS 却被证明是不完全氧化硫酸盐还原菌<sup>[11]</sup>,这或许说明了不同微生物所采取的甲基化途径是不一样的<sup>[85]</sup>.

对于生物甲基化反应是否发生在细胞内,目前研究结果表明,酶促甲基化反应发生在细胞内,而非酶促甲基化反应则在细胞内、外都有发生,如不完全氧化硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio desulfuricans* LS 采取的乙酰辅酶 A 途径,是发生在细胞内的反应<sup>[84]</sup>,不完全氧化硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 甲基化反应也发生在细胞内,但甲基汞生成后会迅速逸出细胞<sup>[62]</sup>. Graham 等<sup>[90]</sup>通过测定一组脱硫弧菌属细菌-*Desulfovibrio species*,发现汞吸附/吸收速率的差异造成了不同脱硫弧菌的甲基化速率的差异,同时也发现甲基化反应发生在细胞内,甲基汞产生后就迅速逸出细胞.同时, Schasfer 等<sup>[91]</sup>研究发现 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 通过主动运输的方式摄入 Hg<sup>2+</sup>,其运输过程高度依赖于培养基中与 Hg<sup>2+</sup> 相连接的巯基特征,因为某些巯基能促进汞的摄入和甲基化,而另外一些则抑制这两个过程.由于甲基化速率与甲基汞逸出细胞的速率的显著相关性,可以推测这两个过程能尽量减少细胞内汞毒性的增加和积累<sup>[91]</sup>.目前, Brown 等<sup>[92]</sup>已经测出 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 基因序列,而控制汞甲基化的基因尚未见报道.

通过添加 SRB 活性抑制剂钼酸盐(MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>),结果却只抑制了淡水沉积物甲基化反应约一半,最终发现了一株铁还原菌 *Geobacter sp. strain cferb*,其甲基化能力可与 SRB 相比<sup>[13]</sup>.随后,在纯培养条件下,发现另外几株铁还原菌也能甲基化汞<sup>[14]</sup>.针对铁还原菌 *Geobacter sulfurreducens* 甲基化机理的研究,目前发现其摄入 Hg<sup>2+</sup> 通过主动运输方式进行,并依赖于培养基中巯基特征,与 SRB *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 相似<sup>[91]</sup>.另外发现 *Geobacter sp. strain cferb* 属于  $\delta$ -变形菌门,其在系统发育树上接近于 SRB<sup>[13]</sup>.

### 3.2 汞的微生物去甲基化作用机理

如前所述,耐汞微生物广泛存在于环境中,如长期生存在汞污染地区的微生物,能耐受高浓度汞,并对高毒性有机汞产生还原作用,从而降低有机汞的生态毒性<sup>[93]</sup>。与汞的微生物甲基化作用相反(只有部分细菌能使汞甲基化),汞的微生物去甲基化作用更为广泛<sup>[94]</sup>。根据还原产物的不同,汞的微生物去甲基化主要涉及到两种机制:还原去甲基化和氧化去甲基化(见表3)。还原去甲基化和氧化去甲基化的差别在于,前者还原产物为  $\text{Hg}^0$  和甲烷,后者还原产物为  $\text{Hg}^{2+}$ 、二氧化碳及少量甲烷<sup>[26, 95]</sup>。还原去甲基化作用与 Mer 基因有关,氧化去甲基化则与硫离子有关,自然界中还原去甲基化是最普遍的去甲基化途径。部分研究表明,单一菌株能使汞的甲基化与去甲基化作用同时发生,如 SRB *Desulfovibrio desulfuricans*<sup>[62, 96]</sup>。氧化去甲基化作用主要在厌氧条件下发生,相关微生物为 SRB 和产甲烷菌<sup>[27]</sup>,并且能在海相、河口、淡水沉积物中发生<sup>[26, 28, 97]</sup>。

表3 汞的还原去甲基化与氧化去甲基化作用

Table 3 Reductive de-methylation and oxidative de-methylation of mercury

	还原去甲基化作用	氧化去甲基化作用
微生物	携带 Mer 抗性基因的微生物,如 <i>Pseudomonas</i> spp.; 部分淡水藻类植物也能完成	硫酸盐还原菌和产甲烷菌,以及其它的部分厌氧微生物
发生环境	淡水,湖泊沉积物,土壤等	河流湖泊海相沉积物,湿地等
碳代谢产物	甲烷	二氧化碳及少量甲烷
汞还原产物	$\text{Hg}^0$ 或 $\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$

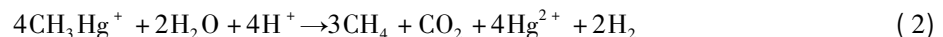
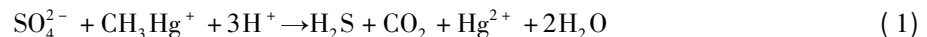
#### 3.2.1 氧化去甲基化作用

研究表明氧化去甲基化作用在厌氧及好氧条件下皆能发生<sup>[26-28, 98, 99]</sup>。氧化去甲基化作用现在机理仍不是很清楚,该过程主要涉及的细菌有 SRB<sup>[27, 100]</sup>、产甲烷菌<sup>[26-28]</sup>。

氧化去甲基化作用一定程度上与一碳化合物代谢所采用的生化途径有关,如甲醇<sup>[26-27]</sup>、甲胺和甲硫醚等,这类物质的加入,能大幅抑制甲基汞的去甲基化反应<sup>[27]</sup>。产甲烷菌还原甲基汞方式与一甲胺的降解方式相似,而 SRB 还原甲基汞方式与乙酸盐氧化方式相似<sup>[28]</sup>。由于氧化去甲基化是微生物代谢的一部分,甲基汞在其中是电子供体,因此氧化去甲基化作用不是微生物的主动解毒机制。

氧化去甲基化作用中,甲基汞主要被转变成二氧化碳、 $\text{Hg}^{2+}$ <sup>[71]</sup>和少量甲烷,不同微生物进行氧化去甲基化时,末端产物  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  比例和去甲基化速率是不同的<sup>[26, 97]</sup>。碳的最终产物则由最重要的呼吸过程所决定<sup>[27]</sup>,二氧化碳的产量可能主要决定于环境中脱氮菌、异化金属还原菌以及 SRB,而甲烷的产生很可能是由于氧化去甲基化作用由产甲烷菌进行的<sup>[101]</sup>。对于产甲烷菌,氧化去甲基化预期产物为  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ ,但这些却也是产甲烷菌的一碳代谢产物<sup>[97]</sup>。去甲基化最终产物  $\text{Hg}^{2+}$  可以作为底物再次甲基化<sup>[4]</sup>。产甲烷菌进行的氧化代谢中,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  为 3:1<sup>[97]</sup>,而  $\text{CO}_2$  仅在硫酸盐还原或其它厌氧电子受体呼吸作用下形成<sup>[97]</sup>。

以下方程(1)和方程(2)分别为 SRB 和产甲烷菌氧化去甲基化反应方程<sup>[28]</sup>。



#### 3.2.2 还原去甲基化作用

还原去甲基化作用是由一种具有汞抗性基因——操纵子(Mer operon)的微生物,通过去甲基化途径完成的<sup>[26]</sup>。汞操纵子位于质粒、染色体、转座子以及整合子上<sup>[4, 102-104]</sup>,它可以通过质粒、染色体、转座子以及整合子的运动进入其它微生物,导致了汞抗性基因广泛存在<sup>[105-106]</sup>,从而导致耐汞微生物的广泛存在。

不同细菌的汞操纵子并不完全相同,大部分 Mer 操纵子主要由结构基因、调节基因、操纵启动区域(O/P)组成。操纵启动区域控制基因的表达(转录)以及表达的起始时间和表达的程度;汞调节基因(MerR 和 MerD)控制着基因表达的效率,在同一种汞抗性结构基因条件下,汞抗性基因的表达效率决定了耐汞细菌的汞耐受强度;结构基因由编码汞裂解酶(merB)及还原酶(merA)组成,控制汞在细胞内的

迁移转化;汞摄入细胞转运基因( MerT 和 MerP) 控制汞进出细胞的方式.

还原去甲基化作用过程中,甲基汞被还原成  $\text{Hg}^0$ , 随后逸出细胞或在细胞内被氧化成无机汞. 在 merB 的作用下, 将 C—Hg 键切断, 此过程需要过量的还原剂存在, 如 L-半胱氨酸, 还原产物为  $\text{Hg}^{2+}$  和甲烷,  $\text{Hg}^{2+}$  随即被 merA 还原为  $\text{Hg}^0$  (如图 2).

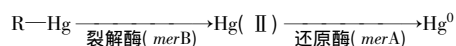


图 2 还原去甲基化还原途径

Fig. 2 The pathway of reductive de-methylation of mercury

研究表明, 还原去甲基化在好氧和高汞浓度条件下为去甲基化作用的主要途径, 厌氧低汞浓度环境下氧化去甲基化为主要途径<sup>[107]</sup>. 因此在缺乏汞抗性基因控制的过程中可能不存在一个没有净甲基汞生成的甲基化-去甲基化循环<sup>[107]</sup>, 存在耐汞细菌的情况下则严重影响高汞污染地区的甲基汞的产生<sup>[4]</sup>.

#### 4 展望

(1) 汞的酶促甲基化反应机理. 从发现汞的微生物甲基化作用, 至今 30 余年, 汞的微生物甲基化机理、汞的微生物甲基化的影响因素等方面内容, 已经受到越来越多的关注与研究, 但是更多的研究局限于对汞的微生物甲基化影响因素以及非生物甲基化机理, 而对于微生物甲基化机理, 特别是代谢过程的研究、微生物对汞的吸收与吸附机理的研究, 目前没有显著性的突破.

(2) 汞的微生物去甲基化反应机理. 微生物对甲基汞的去甲基化作用国内研究较少, 对于还原去甲基化, 国外研究比较深入, 已经找出相关的基因以及所对应表达的酶, 已经明晰酶催化去甲基化反应过程. 但对于氧化去甲基化, 目前国内外研究都不够深入, 氧化去甲基化所采用的生化途径, 同一种细菌如 SRB *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 既能进行汞的甲基化反应, 也能进行汞的去甲基化反应<sup>[62]</sup>, 是否是一种可逆反应? 甲基化反应和去甲基化反应是否采用的不同的机制, 以及其生理生化过程等等, 目前尚未可知.

(3) 特殊生态系统中微生物甲基化特征. 对不同的生态系统、不同的自然环境, 自然界存在多样化的微生物种类及代谢途径, 因此汞的微生物甲基化与去甲基化反应方式是多样化的. 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<sup>[108]</sup>, 稻田生态系统与一般的湿地生态系统存在明显的差别, 土壤淹水与干燥的交替, 有助于汞的甲基化反应<sup>[109]</sup>. 稻田土壤中甲基汞的产生, 是否因为生物或者非生物的作用而产生? 如果是微生物作用, 是哪一种微生物主要参与的? 该种微生物采取的何种途径进行甲基化, 稻田生态系统甲基化与去甲基化影响因素以及影响程度, 甲基化与去甲基化速率等, 尚未可知.

#### 参 考 文 献

- [1] Lindqvist O, Johansson K, Bringmark L, et al. Mercury in the swedish environment-recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. Water air and soil pollution, 1991, 55(1): 1-261
- [2] Monperrus M, Tessier E, Point D, et al. The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the thau lagoon. 2. evaluation of mercury methylation potential in both surface sediment and the water column[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 2007, 72(3): 485-496
- [3] Rodriguez MartIn-Doimeadios R C, Tessier E, Amouroux D, et al. Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes[J]. Marine Chemistry, 2004, 90(1/4): 107-123
- [4] Barkay T, Miller S M, Summers A O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2003, 27(2/3): 355-384
- [5] Eckley C S, Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of Lakes Across Canada[J]. Science of The Total Environment, 2006, 368(1): 111-125
- [6] Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, et al. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the mediterranean sea[J]. Marine Chemistry, 2007, 107(1): 49-63
- [7] Raposo J C, Ozamiz G, Etxebarria N, et al. Mercury biomethylation assessment in the estuary of bilbao (North of Spain) [J]. Environmental Pollution, 2008, 156(2): 482-488
- [8] 刘金玲, 丁振华. 汞的甲基化研究进展[J]. 地球与环境, 2007, 35(3): 215-222
- [9] 胡海燕, 冯新斌, 曾永平, 等. 汞的微生物甲基化研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(05): 874-882

- [10] Whalin L, Kim E H, Mason R. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 278–294
- [11] Compeau G C, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, 50(2): 498–502
- [12] King J K, Kostka J E, Frischer M E, et al. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, 66(6): 2430–2437
- [13] Fleming E J, Mack E E, Green P G, et al. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(1): 457–464
- [14] Kerin E J, Gilmour C C, Roden E, et al. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(12): 7919–7921
- [15] Hamelin S P, Amyot M, Barkay T, et al. Methanogens: Principal methylators of mercury in Lake Periphyton [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(18): 7693–7700
- [16] Vonk J, Sijpesteijn A. Studies on the methylation of mercuric chloride by pure cultures of bacteria and fungi [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 1973, 39(1): 505–513
- [17] Landner L. Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies *in vivo* with *Neurospora crassa* [J]. *Nature*, 1971, 230(5294): 452–454
- [18] Gärdfeldt K, Munthe J, Strömberg D, et al. A kinetic study on the abiotic methylation of divalent mercury in the aqueous phase [J]. *Science of The Total Environment*, 2003, 304(1/3): 127–136
- [19] Weber J H. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 1993, 26(11): 2063–2077
- [20] Castro L, Dommergue A, Larose C, et al. A theoretical study of abiotic methylation reactions of gaseous elemental mercury by halogen-containing molecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(22): 5602–5608
- [21] Hall B, Bloom N S, Munthe J. An experimental study of two potential methylation agents of mercury in the atmosphere:  $\text{CH}_3\text{I}$  and  $\text{DMS}$  [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 80(1/4): 337–341
- [22] Celo V, Lean D R S, Scott S L. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment [J]. *Science of The Total Environment*, 2006, 368(1): 126–137
- [23] Falter R. Experimental study on the unintentional abiotic methylation of inorganic mercury during analysis: Part 1: Localisation of the compounds effecting the abiotic mercury methylation [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(7): 1051–1073
- [24] Kim E H, Mason R P, Porter E T, et al. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study [J]. *Marine Chemistry*, 2006, 102(3/4): 300–315
- [25] Han S, Obraztsova A, Pretto P, et al. Biogeochemical factors affecting mercury methylation in sediments of the Venice lagoon, Italy [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 26(4): 655–663
- [26] Marvin-DiPasquale M, Agee J, McGowan C, et al. Methyl-mercury degradation pathways: A comparison among three mercury-impacted ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(23): 4908–4916
- [27] Oremland R S, Culbertson C W, Winfrey M R. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: Involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57(1): 130–137
- [28] Marvin-DiPasquale M C, Oremland R S. Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sediment [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(17): 2556–2563
- [29] Lehnerr I, St. Louis V L. Importance of ultraviolet radiation in the photodemethylation of methylmercury in freshwater ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5692–5698
- [30] Suda I, Suda M, Hirayama K. Degradation of methyl and ethyl mercury by singlet oxygen generated from sea water exposed to sunlight or ultraviolet light [J]. *Archives of Toxicology*, 1993, 67(5): 365–368
- [31] Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F. Iron-mediated photochemical decomposition of methylmercury in an Arctic Alaskan Lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6138–6143
- [32] Black F J, Poulin B A, Flegal A R. Factors controlling the abiotic photo-degradation of monomethylmercury in surface waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84(0): 492–507
- [33] Smith T, Pitts K, McGarvey J A, et al. Bacterial oxidation of mercury metal vapor,  $\text{Hg}(0)$  [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(4): 1328–1332
- [34] Magos L, Halbach S, Clarkson T W. Role of catalase in the oxidation of mercury vapor [J]. *Biochemical Pharmacology*, 1978, 27(9): 1373–1377
- [35] Ebinghaus R, Kock H H, Temme C, et al. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1238–1244
- [36] Lindberg S E, Brooks S, Lin C J, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(6): 1245–1256
- [37] Munthe J. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(8): 1461–1468
- [38] Yamamoto M. Possible mechanism of elemental mercury oxidation in the presence of SH compounds in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 1995, 31(2): 2791–2798



- [39] Seigneur C, Wrobel J, Constantinou E. A Chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(9): 1589-1597
- [40] Amyot M, Gill G A, Morel F M M. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3606-3611
- [41] Gu B, Bian Y, Miller C L, et al. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(4): 1479-1483
- [42] Zheng W, Liang L, Gu B. Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 46(1): 292-299
- [43] Barkay T, Turner R, VandenBrook A, et al. The relationships of Hg(II) volatilization from a freshwater pond to the abundance of mer genes in the gene pool of the indigenous microbial community[J]. *Microbial Ecology*, 1991, 21(1): 151-161
- [44] Siciliano S D, O'Driscoll N J, Lean D R S. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(14): 3064-3068
- [45] Freedman Z, Zhu C, Barkay T. Mercury resistance and mercuric reductase activities and expression among chemotrophic thermophilic aquificae[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78(18): 6568-6575
- [46] Wiatrowski H A, Ward P M, Barkay T. Novel reduction of mercury(II) by mercury-sensitive dissimilatory metal reducing bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(21): 6690-6696
- [47] Ben-Bassat D, Mayer A M. Light-induced hg volatilization and O<sub>2</sub> evolution in chlorella and the effect of DCMU and methylamine[J]. *Physiologia Plantarum*, 1978, 42(1): 33-38
- [48] Devars S, Avilés C, Cervantes C, et al. Mercury uptake and removal by *Euglena gracilis*[J]. *Archives of Microbiology*, 2000, 174(3): 175-180
- [49] Nriagu J O. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters[J]. *Science of the Total Environment*, 1994, 154(1): 1-8
- [50] Zhang H, Lindberg S E. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(5): 928-935
- [51] Skogerboe R K, Wilson S A. Reduction of ionic species by fulvic acid[J]. *Analytical Chemistry*, 1981, 53(2): 228-232
- [52] Allard B and Arsenie I. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system — an important process for the mercury cycle[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1991, 56(1): 457-464
- [53] Wiatrowski H A, Das S, Kukkadapu R, et al. Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5307-5313
- [54] Wood J M, Kennedy F S, Rosen C G. Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium[J]. *Nature*, 1968, 220(5163): 173-174
- [55] Jensen S, Jernelov A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms[J]. *Nature*, 1969, 223(5207): 753-754
- [56] Yamada M, Tonomura K. Formation of methylmercury compounds from inorganic mercury by clostridium cochlearium[J]. *Journal of Fermentation technology*, 1972, 50: 159-166
- [57] Wood J M. Biological cycles for toxic elements in the environment[J]. *Science*, 1974, 183(4129): 1049-1052
- [58] Compeau G C, Bartha R. Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1987, 53(2): 261-265
- [59] Kuhl M, Jorgensen B B. Microsensor measurements of sulfate reduction and sulfide oxidation in compact microbial communities of aerobic biofilms[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(4): 1164-1174
- [60] Langer C S, Fitzgerald W F, Visscher P T, et al. Biogeochemical cycling of methylmercury at barn island salt marsh, stonington, Ct, USA[J]. *Wetlands Ecology and Management*, 2001, 9(4): 295-310
- [61] Branfireun B A, Roulet N T, Kelly C A, et al. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(3): 743-750
- [62] Gilmour C C, Elias D A, Kucken A M, et al. Sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77(12): 3938-3951
- [63] Fröhlich J, Sass H, Babenzien H D, et al. Isolation of *Desulfovibrio intestinalis* sp. nov. from the hindgut of the lower termite *Mastotermes darwiniensis*[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1999, 45(2): 145-152
- [64] Moore B. A new screen test and selective medium for the rapid detection of epidemic strains of staph. aureus[J]. *The Lancet*, 1960, 276(7148): 453-458
- [65] Richmond M H, John M. Co-transduction by a staphylococcal phage of the genes responsible for penicillinase synthesis and resistance to mercury salts[J]. *Nature*, 1964, 202(4939): 1360-1361
- [66] Tonomura K, Kanzaki F. The reductive decomposition of organic mercurials by cell-free extract of a mercury-resistant pseudomonad[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -General Subjects*, 1969, 184(1): 227-229
- [67] Schottel J, Mandal A, Clark D A N, et al. Volatilisation of mercury and organomercurials determined by inducible r-factor systems in enteric bacteria[J]. *Nature*, 1974, 251(5473): 335-337
- [68] Clark D L, Weiss A A, Silver S. Mercury and organomercurial resistances determined by plasmids in pseudomonas[J]. *Journal of bacteriology*, 1977, 132(1): 186-196
- [69] Bruce K D, Hiorns W D, Hobman J L, et al. Amplification of DNA from native populations of soil bacteria by using the polymerase chain

- reaction[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(10): 3413–3416
- [70] Osborn A M, Bruce K D, Strike P, et al. Distribution, diversity and evolution of the bacterial mercury resistance (Mer) operon[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 1997, 19(4): 239–262
- [71] Yurieva O, Kholodii G, Minakhin L, et al. Intercontinental spread of promiscuous mercury-resistance transposons in environmental bacteria[J]. *Molecular Microbiology*, 1997, 24(2): 321–329
- [72] Chen B, Wang T, Yin Y, et al. Methylation of inorganic mercury by methylcobalamin in aquatic systems[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2007, 21(6): 462–467
- [73] Chatziefthimiou A, Crespo-Medina M, Wang Y, et al. The isolation and initial characterization of mercury resistant chemolithotrophic thermophilic bacteria from mercury rich geothermal springs[J]. *Extremophiles*, 2007, 11(3): 469–479
- [74] Ramond J B, Berthe T, Lafite R, et al. Relationships between hydrosedimentary processes and occurrence of mercury-resistant bacteria (merA) in estuary mudflats (Seine, France) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(6): 1168–1176
- [75] Soge O O, Beck N K, White T M, et al. A Novel transposon, Tn6009, composed of a tn916 element linked with a staphylococcus aureus mer operon[J]. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2008, 62(4): 674–680
- [76] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2001, 31(3): 241–293
- [77] Avramescu M L, Yumvihoze E, Hintelmann H, et al. Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St. Lawrence River in Cornwall, Ontario, Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(5): 968–978
- [78] Neujahr H Y, Bertilsson L. Methylation of mercury compounds by methylcobalamin[J]. *Biochemistry*, 1971, 10(14): 2805–2808
- [79] Rudolf K, Thauer E S, Hamilton W A, Barton L L. Energy metabolism and phylogenetic diversity of sulphate-reducing bacteria // w. a. h. l. l. barton, sulphate-reducing bacteria: environmental and engineered systems[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007: 1
- [80] Konhauser K. Introduction to geomicrobiology[M]. Oxford U. K: Blackwell publishing, 2007: 74
- [81] Berman M, Chase T Jr, Bartha R. Carbon flow in mercury biomethylation by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, 56(1): 298–300
- [82] Choi S C, Chase T Jr, Bartha R. Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans* Ls[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994b, 60(11): 4072–4077
- [83] Choi S C, Bartha R. Cobalamin-mediated mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* Ls [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, 59(1): 290–295
- [84] Choi S C, Chase T Jr, Bartha R. Enzymatic catalysis of mercury methylation by desulfovibrio desulfuricans Ls [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60(4): 1342–1346
- [85] Drott A. Chemical speciation and transformation of mercury in contaminated sediments // Faculty of Forest Sciences Department of Forest Ecology and Management Umeå[M]. Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences, Doctoral thesis, 2009: 22
- [86] Ekstrom E B, Morel F M M, Benoit J M. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme a pathway in sulfate-reducing bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(9): 5414–5422
- [87] Ekstrom E B, Morel F M. Mercury methylation by sulfate-reducing bacteria independent of vitamin B12 [J]. *Materials and Geoenvironment*, 2004, 51: 968–970
- [88] Benoit J M, Mason R P, Gilmour C C, et al. Constants for mercury binding by dissolved organic matter isolates from the florida everglades [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(24): 4445–4451
- [89] Ekstrom E B, Morel F M M. Cobalt limitation of growth and mercury methylation in sulfate-reducing bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 93–99
- [90] Graham A M, Bullock A L, Maizel A C, et al. A detailed assessment of the kinetics of Hg-cell association, Hg methylation, and MeHg degradation in several desulfovibrio species[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012
- [91] Schasfer J, Rocks S, Zheng W, et al. Active transport, substrate specificity, and methylation of Hg(II) in anaerobic bacteria [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(21): 8714–8719
- [92] Brown S D, Gilmour C C, Kucken A M, et al. Genome sequence of the mercury-methylating strain *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 [J]. *Journal of bacteriology*, 2011, 193(8): 2078–2079
- [93] Nascimento A M, Chartone-Souza E. Operon mer: Bacterial resistance to mercury and potential for bioremediation of contaminated environments [J]. *Genetics and molecular research: GMR*, 2003, 2(1): 92–101
- [94] Susana S, Dias T, Ramalhosa E. Mercury methylation versus demethylation: main processes involved // Clampet A P. Methylmercury: Formation, sources and health effects 2011 [M]. New York: Nova Science Publishers: 123–166
- [95] Merritt K A, Amirbahman A. Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments — A Critical Review [J]. *Earth-Science Reviews*, 2009, 96(1/2): 54–66
- [96] Bridou R, Monperrus M, Gonzalez P R, et al. Simultaneous determination of mercury methylation and demethylation capacities of various sulfate-reducing bacteria using species-specific isotopic tracers [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(2): 337–344
- [97] Oremland R S, Miller L G, Dowdle P, et al. Methylmercury oxidative degradation potentials in contaminated and pristine sediments of the carson river, nevada [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(7): 2745–53
- [98] Hines M E, Faganeli J, Adatto I, et al. Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija mercury mine, Slovenia [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(11): 1924–1939

- [99] Hines M E , Horvat M , Faganeli J , et al. Mercury biogeochemistry in the Idrija river , slovenia , from above the mine into the gulf of trieste [J]. *Environmental Research* , 2000 , 83( 2 ) : 129–139
- [100] Hines M E , Poitras E N , Covelli S , et al. Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments ( Marano and Grado lagoon , italy) [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science* , 2012 , 113: 85–95
- [101] Warner K A , Roden E E , Bonzongo J C. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions [J]. *Environmental Science & Technology* , 2003 , 37( 10 ) : 2159–2165
- [102] Inoue C , Sugawara K , Kusano T. The merR regulatory gene in *thiobacillus ferrooxidans* is spaced apart from the Mer structural genes [J]. *Molecular Microbiology* , 1991 , 5( 11 ) : 2707–2718
- [103] Liebert C A , Wireman J , Smith T , et al. Phylogeny of mercury resistance ( Mer) operons of gram-negative bacteria isolated from the fecal flora of primates [J]. *Applied and Environmental Microbiology* , 1997 , 63( 3 ) : 1066–1076
- [104] Ng S , Davis B , Palombo E , et al. A Tn5051-like Mer-containing transposon identified in a heavy metal tolerant strain *Achromobacter* sp. Ao22 [J]. *BMC Research Notes* , 2009 , 2( 1 ) : 38
- [105] Zawadzka A , Crawford R , Paszczynski A. Pyridine-2  $\beta$ -Bis( thiocarboxylic acid) produced by *Pseudomonas stutzeri* KC reduces chromium ( VI) and precipitates mercury , cadmium , lead and arsenic [J]. *BioMetals* , 2007 , 20( 2 ) : 145–158
- [106] Petrovski S , Blackmore D W , Jackson K L , et al. Mercury( II) -resistance transposons Tn502 and Tn512 , from *Pseudomonas clinical* strains , are structurally different members of the Tn5053 Family [J]. *Plasmid* , 2011 , 65( 1 ) : 58–64
- [107] Schaefer J K , Letowski J , Barkay T. Mer -mediated resistance and volatilization of Hg( II) under anaerobic conditions [J]. *Geomicrobiology Journal* , 2002 , 19( 1 ) : 87–102
- [108] 仇广乐 , 冯新斌 , 王少锋. 贵州汞矿区不同位置土壤中总汞和甲基汞污染特征的研究 [J]. *环境科学* , 2006 , 27( 3 ) : 550–554
- [109] Rothenberg S E , Feng X. Mercury cycling in a flooded rice paddy [J]. *Journal of Geophysical Research* , 2012 , 117( G3 ) : G03003

## The progress in research on mechanism of microbial mercury methylation and de-methylation

GU Chunhao<sup>1 2</sup> XU Huai Feng<sup>3</sup> QIU Guangle<sup>1\*</sup>

( 1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang , 550002 , China; 2 University of Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100049 , China; 3 Inner Mongolia Mineral Experiment Research Institute , Hohhot , 010031 , China)

### ABSTRACT

Methyl mercury has a strong bio-toxicity to livings and bioaccumulates in the food chain. The environmental process of mercury methylation mainly related to microorganisms , which could also degrade methyl mercury to inorganic mercury through de-methylation. However , current researches on mercury microorganism interactions mainly focus on mercury methylation mechanism and its affecting factors , and little attends to the microbial methyl mercury reduction. This manuscript reviewed the progress and mechanism of microbial methylation and de-methylation. In the future , mechanisms of microbial enzymatic methyl mercury methylation and oxidative methyl mercury de-methylation should be emphasized.

**Keywords:** methyl mercury , microorganism/bacteria , methylation and de-methylation , mechanism.