

水稻根际土壤中汞的微生物循环过程

汪 恒^{1,2}, 袁 权^{1,*}

(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 550081;

2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:甲基汞(MeHg)是一种具有神经毒性的环境污染物。稻田土壤中在微生物作用下由无机汞转化产生的甲基汞,经水稻根系吸收后最终会富集于稻米中,由此造成人体的甲基汞暴露风险。水稻根际土壤在此过程中可能扮演着至关重要的作用。受水稻根系分泌的有机碳及氧气等的影响,根际土壤被视为稻田环境中的特殊生境,其间的微生物群落结构与丰度以及若干关键元素的循环过程与非根际土壤相比存在巨大差异。这一特殊生境会对无机汞(IHg)以及甲基汞在稻田环境中的命运产生重要影响。本文首先简要综述了稻田土壤环境中甲基汞产生与降解的微生物学过程研究进展,并进一步着重分析了水稻根际土壤中Fe、S、C、N和P等关键元素对汞的微生物循环过程的影响。深刻认识这些过程,有助于研究者准确评估汞污染区稻田土壤甲基汞的产生及向水稻体内的转移效率,这对未来选择适当的农业手段降低人体甲基汞暴露风险具有重要意义。文章最后提出了若干值得探索的研究方向,期望能为相关研究提供新思考。

关键词:根际土壤;无机汞;甲基汞;元素耦合循环

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2022)05-0767-09 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.007

作为一种有毒重金属,汞的元素地球化学循环过程长期以来受到人们的广泛关注。除了Hg(0),汞在环境中还有多种化学形态:Hg⁺、Hg²⁺及与其它元素或化合物的结合态等。由于具有很强的神经毒性,甲基汞(MeHg)被视为汞元素毒性最强的化学形态^[1]。人们对甲基汞环境危害性的关注,最早始于上世纪五十年代中期发生在日本的水俣病事件:由于当地居民长期食用富集了甲基汞的鱼类等海产品,从而导致上千人死亡^[2]。此后几十年中,又先后发生中国松花江及亚马逊河的汞污染事件^[3-4],这些事件同样导致污染区居民出现甲基汞中毒现象。二十世纪初,研究人员发现在汞矿区稻田中生长的水稻会大量地富集甲基汞,从而使大米成为新发现的甲基汞暴露来源^[5-6]。相较于沿海地区居民,内陆地区(例如中国西南汞矿区)居民的海产品甲基汞暴露风险较低,而大量食用的汞污染大米成为了最主要的甲基汞暴露途径^[6-7]。自此之后,科学界开展了大量的研究来探索稻田土壤产甲基汞的机理以及大米富集甲基汞的机理^[1,8-12],以

期降低水稻对土壤甲基汞的超富集水平。

随着近年来高通量测序技术的巨大进步,研究人员借助基因探针技术、宏基因组学、宏转录组学等手段,广泛地研究了环境样本中汞的微生物循环过程(主要指汞的甲基化及去甲基化过程)相关功能基因及物种的分布和多度,这无疑极大加深了人们对汞的生物地球化学循环的理解。学界也从农业生产的角度开展了大量研究,以评估农业实践活动对汞的环境行为的影响。本文将从综述稻田土壤甲基汞的产生与降解相关微生物学过程出发,以稻田生态系统中的特殊生态位-水稻根际土壤作为探讨对象,着重探讨汞的微生物循环过程及与其它关键元素的耦合过程,并进一步明晰相关研究的不足,以期为本领域的研究提供参考。

1 稻田土壤甲基汞产生与降解的微生物学过程

1.1 甲基汞产生

1969年,研究人员首次报道了沉积物中的微生物

收稿日期:2021-03-31; 改回日期:2021-09-01

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(XDB40020401)。

第一作者简介:汪 恒(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为环境生物地球化学。E-mail: wangheng@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者:袁 权(1982-),男,博士,研究员,研究方向为土壤微生物学和生物地球化学。E-mail: yuanquan@mail.gyig.ac.cn.

物可进行汞的甲基化过程^[13]。此后一系列的厌氧环境微生物被证实具有汞甲基化功能,其中多数可被归类至硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)、铁还原菌(iron-reduction bacteria, FeRB)和产甲烷菌(methanogens)中^[14]。此外一些与发酵、产酸和纤维素降解有关的微生物同样具有汞甲基化功能^[15]。截至目前,约100余种汞甲基化微生物被相继发现^[14]。虽然对汞的微生物甲基化过程的研究历史较长,不过直到2013年,Parks等^[16]才使用比较基因组学及结构生物学等手段鉴定了微生物汞甲基化的功能基因簇 *hgcAB*。基因簇中的 *hgcA* 基因编码假定的类咕啉蛋白, *hgcB* 基因编码 $2[4Fe-4S]$ 铁氧化还原蛋白,这两类蛋白都是微生物的汞甲基化关联过程-还原型乙酰辅酶A途径的重要部分^[16]。此功能基因簇的发现将有助于研究人员深入探索环境样本中汞甲基化相关基因及微生物的群落结构^[17],例如发现新的汞甲基化微生物以及评估特定环境中微生物的汞甲基化潜力^[8]。

基于此,Liu等^[18]设计了 *hgcAB* 基因的分子探针,并结合高通量测序技术,广泛研究了汞污染稻田土壤中汞甲基化微生物群落结构及功能。他们发现,稻田土壤 *hgcA* 基因的绝对丰度与土壤甲基汞含量呈显著正相关关系,且含有 *hgcA* 基因的物种主要来源于 *Deltaproteobacteria*、*Firmicutes*、*Chloroflexi* 及 *Euryarchaeota* 等纲或门^[18]。此外,稻田土壤 *hgcA* 基因主要来源于产甲烷菌(57%)及铁还原菌(34%),而硫酸盐还原菌来源的 *hgcA* 丰度相对较低(<3%)^[12]。然而在之后的研究中,他们发现稻田土壤中细菌 *hgcA* 基因拷贝数无法预测土壤甲基汞的含量,而古菌 *hgcA* 基因丰度与土壤甲基汞呈现出显著负相关关系^[19]。这意味着单独依赖 *hgcA* 基因丰度评估环境中汞的甲基化潜力时需相当谨慎,因为生态位和微生物群落组成的特异性将导致评估能力出现巨大差异^[19]。例如,Gilmour等^[20]发现一株具有 *hgcA* 基因的物种 *Methanococcoides methylutens* 并不能进行汞的甲基化。汞甲基化微生物之间的互作可导致单位微生物的汞甲基化效率提升2~9倍^[21]。因此只有综合考虑 *hgcAB* 基因丰度及其表达水平、微生物互作强度、汞的生物可利用性及土壤理化性质等时,才有可能较准确地评估特定环境的微生物汞甲基化潜力^[21-22]。

1.2 甲基汞降解

有关甲基汞的微生物降解过程的研究,与微生物

的汞甲基化研究历史发端于同一时期。Smith^[23]于1967年首次报道了大肠杆菌和沙门氏菌的R因子(R factor,微生物抗药性的游离基因群)具有重金属汞抗性,具体表现为对汞离子的耐受性。1969年,Furukawa等^[24]进一步报道了假单胞菌对有机汞的降解作用,并首次证明了将有机汞转化为无机汞是微生物发挥汞抗性的关键过程。之后十余年内,研究人员依次发现并定义了微生物R因子中的汞抗性基因簇 *mer operon*,包括 *merC*、*merT*、*merR*、*merB* 和 *merA*,这些基因分别编码并调控着有机汞在微生物体内的运移及还原等过程^[25-27]。其中,*merB* 编码的 MerB 蛋白负责将甲基汞去甲基化并氧化 Hg^+ ($CH_3Hg^+ \rightarrow Hg^{2+}$),而 *merA* 编码的 MerA 蛋白负责 Hg^{2+} 的汽化过程 ($Hg^{2+} \rightarrow Hg^0$),从而实现了甲基汞的降解^[28]。*mer operon* 在环境微生物中存在广泛的水平基因转移现象^[29],以至于各类环境样本的可培养的异养及好氧微生物中,大约1%~10%的物种含有 *mer operon* 的基因系统,这使得甲基汞降解微生物在环境中分布相当广泛^[30]。好氧微生物、厌氧微生物及兼性厌氧微生物中均发现具有此基因的物种^[31]。甚至部分硫酸盐还原菌和产甲烷菌都具有对甲基汞的氧化去甲基化作用^[28]。

虽然对微生物进行甲基汞降解的功能基因 *mer operon* 的发现早于汞的甲基化功能基因 *hgcAB* 近半个世纪,但在稻田土壤环境中,相较于无机汞的微生物甲基化过程,甲基汞的微生物去甲基化过程研究明显缺乏。Zhou等^[32]探索了稻田土壤环境中与甲基汞降解相关的微生物群落结构,发现 *Catenuliporaceae*、*Frankiaceae*、*Mycobacteriaceae* 及 *Thermomonosporaceae* 是影响土壤甲基汞降解过程的最重要微生物。此外,Ma等^[31]发现汞污染稻田的根际土壤中,无机汞含量越高时,*merA* 基因的基因拷贝数越高。Wu等^[33]报道了通过抑制土壤中产甲烷菌活性后,系统的甲基汞产量可增加达16.6倍,同时甲基汞的降解效率可被抑制77%,这说明产甲烷菌对土壤甲基汞的产生具有抑制作用。遗憾的是,这些研究均未能提供基于 *merA* 及 *merB* 基因证据的甲基汞降解微生物组成及丰度的描述。最新研究表明甲烷氧化菌也是一类重要的甲基汞降解微生物^[9]。研究者认为,甲烷氧化菌分泌的甲烷氧化菌素(methanobactin)首先与 CH_3Hg^+ 相结合,然后甲醇脱氢酶使 CH_3Hg^+ 中的 C-Hg 键断裂,从而实现甲基汞的裂解,不过具体机理有待深入研究^[9]。甲烷

氧化菌偏好于好氧-厌氧环境,例如水稻根际^[34],不过尚不清楚此环境中其对甲基汞降解的重要性。稻田土壤甲基汞的净产量是微生物对甲基汞的产生与降解相平衡的结果^[33],因此探索甲基汞的微生物降解过程同样重要,且这将有利于研究者使用微生物学手段降低水稻对甲基汞的富集水平。

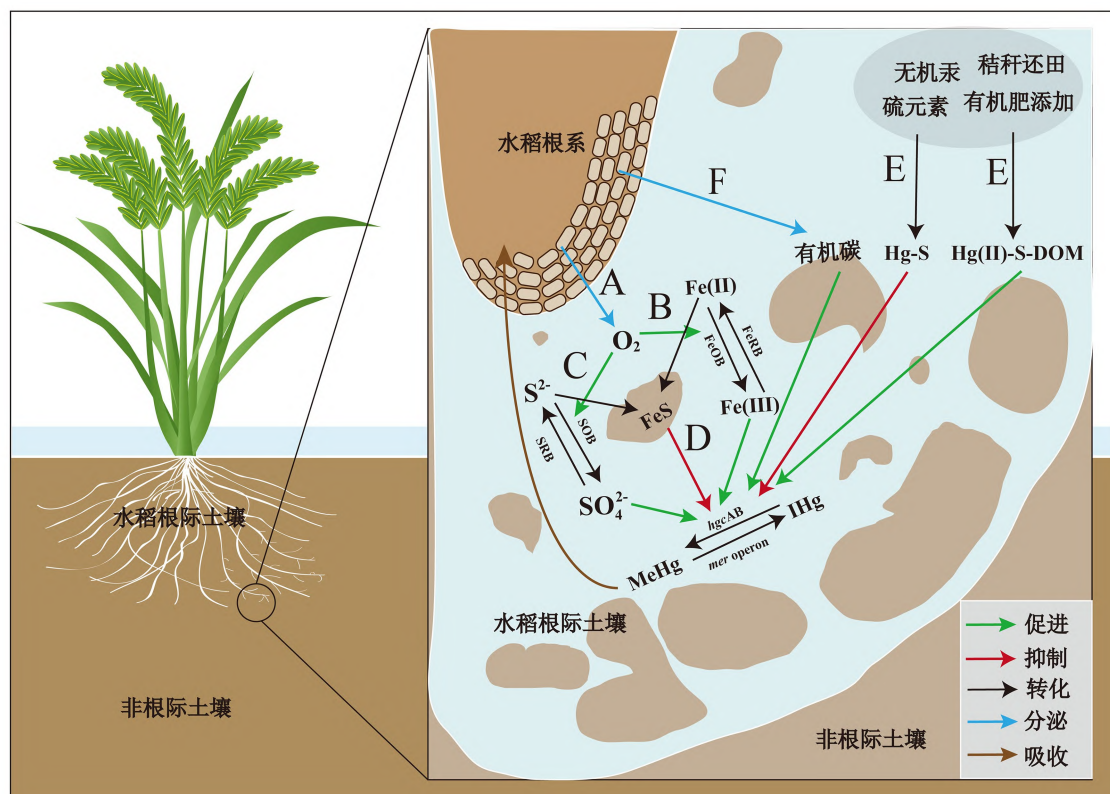
2 根际土壤中关键元素与汞微生物循环的耦合

2.1 水稻根际土壤-稻田土壤中的特殊生境

相较于非根际土 (bulk soil), 水稻根际土壤 (rhizosphere soil) 是一个特殊的生境。植物的根际一般定义为根系外 1~2 mm 的空间范围, 这一范围的土壤环境受到植物根系的强烈影响^[35] (图 1)。例如, 淹水稻田土壤一般处于缺氧环境, 而水稻根系会大量地分泌氧气并形成径向氧损失 (radial O₂ loss, ROL), 从而使根系周围变成相对富氧环境^[36]; 水稻根系分泌大量的醋酸和草酸等有机碳^[37], 使根际成为一个富营养的环境, 并为微生物的生长提供充足的碳源^[38]。因此与非根际土壤相比, 植物根际

土壤细菌的绝对丰度要高出 1~2 个数量级^[39], 且好氧微生物的相对丰度将显著上升^[35]。微生物群落组成是水稻根系定向选择的结果, 因此根际微生物群落结构存在显著的水稻品种间差异^[35]。水稻根际土壤的特异性将导致根际微生物生态位的分异, 并影响各类关键元素 (Fe、S、C、N、P 等) 的化学形态和环境行为^[40-41], 且这些元素的耦合循环远比非根际的单一厌氧环境更为复杂^[40]。

图 1 所示的主要生化过程以 A~F 字母进行区分。过程 A, 根系分泌的氧气促使根际土壤氧含量上升; 过程 B, 氧气促进 Fe(II) 向 Fe(III) 的转化。根际土壤氧气含量的增加, 为铁氧化细菌提供了电子受体, 从而促进了铁氧化菌的活性。Fe(III) 含量的增加, 又会促进铁还原菌的活性。其中, 含有 *hgcAB* 基因簇的铁还原菌是一类重要的汞甲基化微生物, 将促进无机汞向甲基汞的转变; 过程 C, 类似地, 氧气加快 S²⁻ 向 SO₄²⁻ 的转化。SO₄²⁻ 含量的增加将促进硫酸盐还原菌的活性。含有 *hgcAB* 基因簇的硫酸盐还原菌是一类重要的汞甲基化微生物, 能促进无机汞向甲基汞的转变; 过程 D, S²⁻ 与 Fe(II) 结合生成



SRB-硫酸盐还原菌; SOB-硫酸盐氧化菌; FeRB-铁还原菌; FeOB-铁氧化菌; MeHg-甲基汞; IHg-无机汞

图 1 水稻根际土壤中关键元素与汞微生物循环的耦合过程

Fig.1 Microbial coupling pathway between Hg and some key elements in rice rhizosphere soil

FeS,可吸附土壤中的汞离子,降低其生物可利用性,从而抑制汞的生物甲基化过程;过程E,秸秆还田与有机肥施加等农艺措施下,根际土壤中的Hg和S的结合方式也会影响汞的甲基化过程。倘若生成Hg-S结合物,将降低Hg的生物可利用性,抑制汞的微生物甲基化过程,若生成的是Hg(II)-S-DOM,Hg的生物可利用性将增加,促进无机汞向甲基汞的转化;过程F,根系分泌物中的有机碳,为微生物提供代谢碳源。因此其也将促进SRB、IRB和methanogens等微生物的汞甲基化效率。

2.2 水稻根际关键元素与汞的微生物循环的耦合关系

稻田土壤中Fe与S是与甲基汞产生和降解密切相关的两类元素,而C、N和P等元素与农业活动直接相关,这些元素均直接或间接地参与汞的微生物循环。因此梳理根际土壤中相关元素与汞的微生物循环的潜在耦合关系对于理解稻田土壤汞的环境行为至关重要。

(1) Fe和S元素

稻田土壤中Fe元素对甲基汞循环具有多方面的影响。例如铁还原菌参与汞的甲基化作用^[42-43]和铁元素参与的甲基汞光降解^[44]。此外,水稻根表面的氧化铁膜对根系吸收无机汞及甲基汞可能具有重要影响。铁膜的形成是水稻适应淹水环境的重要抗逆机制,也是水稻抵抗有毒重金属积累的重要屏障^[45]。植物根系分泌的氧气将Fe(II)氧化为Fe(III)并形成根际铁膜,并使得根际土壤中的Fe(III)含量相较于非根际土显著升高^[40](图1,A和B)。铁膜形成后可螯合土壤中的无机汞,从而抑制无机汞向水稻地上部的迁移^[46]。此外,充足的氧化态的Fe(III)可作为铁还原菌的底物^[45],促进根际土壤中铁还原微生物的活性^[47],这将导致根际土壤中铁还原菌占比细菌总数的12%,远高于非根际土中的<1%^[48]。如此高丰度的铁还原菌有可能加速甲基汞在根际的产生及在水稻体内的富集^[46,49]。水稻泌氧能力的提升会加速根际铁膜的形成^[50],并促进铁还原菌的活性,例如当根际土壤中铁还原菌*Geobacteraceae*基因拷贝数增加时,水稻甲基汞含量显著增加^[46]。有趣的是,虽然根表铁膜铁含量与铁膜中总汞以及稻米总汞含量呈显著正相关,但与铁膜中甲基汞以及稻米甲基汞含量间不存在显著相关关系^[46,51],这意味着铁膜铁影响的微生物汞甲基化过程需要进一步探索。

淹水稻田土壤中,S元素主要通过两种方式影响汞的甲基化效率。第一,还原态硫(S²⁻)可与无机汞(Hg²⁺)结合形成生物可利用性低的Hg-S复合物从而抑制汞的甲基化^[8](图1,A和C),或与还原态铁Fe(II)形成Fe-S复合物(图1,D),从而吸附土壤中的汞离子,降低其生物可利用性,并抑制汞的生物甲基化过程^[8]。腐殖质中含有的还原态S配体可与重金属阳离子形成高亲和力的化学键^[52],从而降低重金属的生物可利用性。此外,S/Hg比的增加将形成生物可利用性更低的Hg(II)-S-OM复合物^[52],从而抑制土壤甲基汞的产生^[53]。第二,硫酸盐可作为微生物硫酸盐还原过程的电子受体,促进汞的甲基化^[8]。在根际所处的好氧环境下,还原态硫被硫酸氧化菌(sulfur oxidizing bacteria,SOB)氧化为硫酸盐^[41],而硫酸盐反过来能够促进硫酸盐还原菌的活性并促进甲基汞的产生^[54](图1,A和C)。不过相对于IRB,根际土壤中的SRB绝对丰度并不高^[41],这意味着根际土壤中SRB对甲基汞产生的贡献率可能并不会很大。事实上,最近有研究表明根际土壤中的甲基汞含量与Fe²⁺含量呈显著正相关关系,而与SO₄²⁻含量无显著相关关系^[55],这说明Fe²⁺对土壤甲基汞生成的贡献应该更大。

(2) 有机碳

稻田土壤外源有机碳主要包括秸秆还田^[56]、有机肥施用^[57]及水稻根系碳沉积^[38]等。这些有机碳可影响土壤微生物活性以及汞元素的生物可利用性,进而影响甲基汞的产生与降解过程^[8,58]。溶解态有机质(dissolved organic matter,DOM)与HgS结合后形成的Hg(II)-S-DOM复合物可提升无机汞的生物可利用性,并显著提升微生物产甲基汞效率^[59-61](图1,E),而腐殖质中的有机质结合的硫汞复合物Hg(II)-S-OM可降低汞的生物活性并对汞的甲基化产生抑制^[53]。Tang等^[38]研究发现秸秆添加可加快稻田土壤甲基汞的产生及在水稻体内的富集效率,具体作用为:秸秆分解的DOM促进稻田土壤汞甲基化微生物的丰度与活性,将HgS活化为微生物可利用态汞,提升甲基汞的净产量;提升甲基汞的移动性,增加根系长度,进而增加甲基汞的吸收;提升甲基汞在水稻植株内的转移效率。Li等^[62]报道了有机肥(鸡粪和牛粪)施用提升了溶解态IHg的浓度、增加了土壤汞甲基化关键基因*hgcA*的基因拷贝数,从而导致土壤甲基汞和稻米甲基汞含量均显著增加。

水稻的根际碳沉积也是影响根际汞微生物循环效率的重要因子^[63]。水稻生长期间植株的根际碳沉积是稻田土壤有机碳的主要来源^[40]。水稻根系分泌的乙酸等小分子有机碳可作为汞甲基化微生物的电子受体,从而提升甲基汞的产生效率^[63](图1,F)。Zhao等^[63]发现根系分泌物可使根际土壤 *hgcA* 基因拷贝数增加4.1倍,这说明根际土壤中甲基汞的产生效率将远高于非根际土壤。此外,不同水稻品种分泌的有机酸含量差异,是水稻品种间根际土壤甲基汞生产效率显著不同的原因之一^[63],当水稻分泌有机酸含量增加时,稻米富集甲基汞的能力将显著提升^[46]。虽然根际充足的碳源为汞的微生物甲基化创造了良好的条件^[63],但是好氧环境也有利于甲基汞的微生物降解^[28],因此根际土壤中甲基汞产生与降解的平衡,将直接影响根际土壤甲基汞的净产率,并进一步影响水稻对甲基汞的富集效率。

外源有机碳的添加对土壤有机碳的矿化过程具有强烈的正向或负向激发效应,进一步调控土壤C、N等营养元素的释放,从而影响微生物的丰度和多样性^[64-65]。作为土壤微生物活动的热点区域,根际沉积物大量富集的根际土壤是土壤激发效应发生最为剧烈的部位^[65-66]。但是根际的激发效应对根际土壤汞循环(甲基汞产生与降解)微生物群落的潜在影响,以及对根际甲基汞的产量变化的影响尚未可知,而这或许是解释水稻品种间根际土壤甲基汞含量差异的潜在因素。

(3) N和P元素

氮和磷是促进水稻生长、确保稻谷产量的必要营养元素,因此施氮和施磷是重要的农艺手段^[67]。传统磷肥施用的同时,磷肥中含有的无机汞可能会成为稻田土壤的“新汞”^[68],不同于土壤中已经存在的“旧汞”,后者可能被腐殖质所结合并导致生物可利用性降低^[69],而前者可能会被微生物直接利用并产生甲基汞^[68]。生物体内的聚磷酸盐被发现具有较好的汞螯合效应,从而能降低汞的移动性^[70-71]。但是尚无研究探索土壤环境中的聚磷酸盐是否仍有此特点,这或许可以帮助研究者选择新型聚磷酸盐肥料作为传统磷肥的替代品以缓解汞的环境风险。

相较于 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} , NH_4^+ 对根际土壤微生物群落组成的影响更为重要^[31],但是其对汞循环微生物类群及功能多样性影响的重要性并不清楚。不过

目前的研究发现,氮元素可能至少通过如下几个途径影响汞的微生物循环过程。首先是氮循环微生物直接参与汞的甲基化。例如作为一类重要的硝化细菌^[72],海水环境中发现的硝化刺菌属相似物种(*Nitrospina-like*)最近被发现含有*hgcA*基因,因此其被看作是潜在的汞甲基化微生物^[73]。其次是直接影响汞元素的生物可利用性。Van等^[74]报道了海洋沉积物中添加N和P等营养元素可提升系统的甲基汞产生效率,他们认为这和汞与N、P元素结合后其生物可利用性增强有关。不过土壤腐殖质中的含氮官能团也能结合 $\text{Hg}(\text{II})$ 并降低汞的生物可利用性^[75]。最后是氮与铁等元素的耦合间接影响汞的微生物循环过程。水稻根系分泌的氧气能促进淹水稻田土壤中微生物对氨态氮的硝化作用^[66,76],而硝化作用的增强将抑制根际土壤中 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原作用^[77],从而可能影响铁还原菌介导的汞甲基化过程。

3 展望

根系分泌物(有机碳、氧气等)为根际土壤微生物提供了充足碳源的同时,也通过控制土壤的氧化还原条件,影响根际土壤中的Fe、S、C和N等元素与汞的微生物耦合循环过程,从而影响根际土壤中甲基汞的产生与降解效率。根际土壤作为水稻吸收甲基汞的主要来源(其次为大气甲基汞沉降吸收)^[78],其中的甲基汞净产量将显著影响大米甲基汞的含量。因此关注根际土壤中汞的微生物循环过程,并通过调控上述关键元素与汞微生物循环的耦合过程,进而降低大米甲基汞的富集水平,具有重要的现实意义。综合上文的讨论,如下两个方面的工作值得重点关注。

1) 根际微好氧环境为氮的微生物循环提供了理想场所,且这类循环过程对根际微生物类群的调控具有重要作用^[40],加之其它环境中发现氮循环微生物具有汞甲基化潜力。因此,探索水稻根际土壤中氮循环微生物的汞甲基化潜力,可拓宽对稻田土壤环境汞甲基化过程的认识。此外,水稻根际激发效应等根际效应带来的微生物的群落变化,将如何与关键元素的循环相耦合,并如何影响汞的微生物循环过程,仍需进一步探索。

2) 虽然Fe、S、C和N等元素均参与甲基汞的产生与降解过程,但是它们所关联的相关微生物对根际土壤甲基汞净产量的相对贡献度,以及对大米甲

基汞富集量的相对贡献度,尚未有深入研究。此外,这些关键元素及相关微生物的相互作用如何影响土壤甲基汞的产生和大气甲基汞的富集,相关过

程并不十分清楚。有关结论或将有助于研究人员选择合适的方式对关键元素涉及的微生物学过程进行定向调控,进而降低大气甲基汞的富集水平。

参 考 文 献

- [1] Meng B, Feng X B, Qiu G L, et al. The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(7): 2711-2717.
- [2] Harada M. Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution[J]. Critic Review of Toxicology, 1995, 25(1): 1-24.
- [3] 包礼平, 郭晓峰, 徐杰, 等. 大量间歇地吃松花江汞污染的鱼,引起慢性潜在型甲基汞影响[J]. 环境科学, 1982(1): 42-44.
- [4] M-B Quiro. 玻利维亚亚马孙河流域上贝尼河的汞污染[J]. AMBIO-人类环境杂志, 1999(4): 302-306.
- [5] Horvat M, Nolde N, Fajon V, et al. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2003, 304(1-3): 231-256.
- [6] Zhang H, Feng X B, Larssen T, et al. In inland China, rice, rather than fish, is the major pathway for methylmercury exposure [J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(9): 1183-1188.
- [7] Qiu G L, Feng X B, Li P, et al. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(7): 2465-2468.
- [8] Zhao L, Meng B, Feng X B. Mercury methylation in rice paddy and accumulation in rice plant: A review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 195:110462.
- [9] Lu X, Gu W Y, Zhao L D, et al. Methylmercury uptake and degradation by methanotrophs[J]. Science Advances 2017, 3(5).
- [10] Peng X Y, Liu F J, Wang W X, et al. Reducing total mercury and methylmercury accumulation in rice grains through water management and deliberate selection of rice cultivars[J]. Environmental Pollution, 2012, 162: 202-208.
- [11] Wang Z W, Sun T, Driscoll C T, et al. Mechanism of accumulation of methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) in a mercury mining area[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9749-9757.
- [12] Liu Y R, Johs A, Bi L, et al. Unraveling microbial communities associated with methylmercury production in paddy soils[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22): 13110-13118.
- [13] Jensen S, Jernelov A. Biological methylation of mercury in aquatic organisms [J]. Nature, 1969, 223(5207): 753-754.
- [14] Ma M, Du H X, Wang D Y. Mercury methylation by anaerobic microorganisms: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49(20): 1893-1936.
- [15] Gilmour C C, Podar M, Bullock A L, et al. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11810-11820.
- [16] Parks J M, Johs A, Podar M, et al. The Genetic basis for bacterial mercury methylation[J]. Science, 2013, 339(6125): 1332-1335.
- [17] Poulain A J, Barkay T. Cracking the mercury methylation code[J]. Science, 2013, 339(6125): 1280-1281.
- [18] Liu Y R, Yu R Q, Zheng Y M, et al. Analysis of the microbial community structure by monitoring an Hg methylation gene (*hgcA*) in paddy soils along an Hg gradient[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2014, 80(9): 2874-2879.
- [19] Liu Y R, Yang Z M, Zhou X Q, et al. Overlooked role of putative non-Hg methylators in predicting methylmercury production in paddy soils[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(21): 12330-12338.
- [20] Gilmour C C, Bullock A L, McBurney A, et al. Robust mercury methylation across diverse methanogenic archaea [J]. Mbio, 2018, 9(2) e02403-17.
- [21] Yu R Q, Reinfelder J R, Hines M E, et al. Syntrophic pathways for microbial mercury methylation[J]. The Isme Journal, 2018, 12(7): 1826-1835.
- [22] Christensen G A, Gionfriddo C M, King A J, et al. Determining the reliability of measuring mercury cycling gene abundance with correlations with mercury and methylmercury concentrations[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 8649-8663.
- [23] Smith D H. R factors mediate resistance to mercury, nickel, and cobalt [J]. Science, 1967, 156(3778): 1114-1116.
- [24] Furukawa K, Suzuki T, Tonomura K. Decomposition of organic mercurial compounds by mercury-resistant bacteria [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1969, 33(1): 128-130.
- [25] Barkay T, Olson B H. Phenotypic and genotypic adaptation of aerobic heterotrophic sediment bacterial communities to mercury stress [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1986, 52(2): 403-406.
- [26] Barrineau P, Summers A O. A second positive regulatory function in the mer (mercury resistance) operon[J]. Gene, 1983, 25(2-3): 209-221.
- [27] Barkay T, Fouts D L, Olson B H. Preparation of a DNA gene probe for detection of mercury resistance genes in gram-negative bacterial communi-

- ties[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1985, 49(3): 686–692.
- [28] Du H X, Ma M, Igarashi Y, et al. Biotic and abiotic degradation of methylmercury in aquatic ecosystems; A review[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 102(5): 605–611.
- [29] Osborn A M, Bruce K D, Strike P, et al. Distribution, diversity and evolution of the bacterial mercury resistance (*mer*) operon[J]. *Fems Microbiology Review*, 1997, 19(4): 239–262.
- [30] Boyd E S, Barkay T. The mercury resistance operon: From an origin in a geothermal environment to an efficient detoxification machine[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3(13): 349.
- [31] Ma M, Du H X, Sun T, et al. Characteristics of archaea and bacteria in rice rhizosphere along a mercury gradient[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 1640–1651.
- [32] Zhou X Q, Hao Y Y, Gu B, et al. Microbial communities associated with methylmercury degradation in paddy soils[J]. *Environmental science & technology*, 2020, 52: 13110–13118.
- [33] Wu Q, Hu H, Meng B, et al. Methanogenesis is an important process in controlling MeHg concentration in rice paddy soils affected by mining activities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54: 13517–13526.
- [34] Conrad R. Microbial ecology of methanogens and methanotrophs[J]. *Advances in Agronomy*, 2007, 96(7): 1–63.
- [35] Edwards J, Johnson C, Santos-Medellin C, et al. Structure, variation, and assembly of the root-associated microbiomes of rice[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(8): 911–920.
- [36] Ma K, Qiu Q F, Lu Y H, Microbial mechanism for rice variety control on methane emission from rice field soil[J]. *Global Change Biology*, 2010, 16(11): 3085–3095.
- [37] Aulakh M S, Wassmann R, Bueno C, et al. Characterization of root exudates at different growth stages of ten rice (*Oryza sativa* L.) cultivars[J]. *Plant Biology*, 2001, 3(2): 139–148.
- [38] Tang W L, Hintelmann H, Gu B H, et al. Increased methylmercury accumulation in rice after straw amendment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6144–6153.
- [39] Buee M, De Boer W, Martin F, et al. The rhizosphere zoo: An overview of plant-associated communities of microorganisms, including phages, bacteria, archaea, and fungi, and of some of their structuring factors[J]. *Plant Soil*, 2009, 321(1–2): 189–212.
- [40] Wei X M, Zhu Z K, Wei L, et al. Biogeochemical cycles of key elements in the paddy-rice rhizosphere: Microbial mechanisms and coupling processes[J]. *Rhizosphere*, 2019(10): 100145.
- [41] Lin H R, Shi J Y, Chen X N, et al. Effects of lead upon the actions of sulfate-reducing bacteria in the rice rhizosphere[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42(7): 1038–1044.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Sellers P, Kelly C A, Rudd J W M, et al. Photodegradation of methylmercury in lakes[J]. *Nature*, 1996, 380(6576): 694–697.
- [45] Zhu A, Cao D, Chen Y, et al. Influence of iron-mercury coupling on biogeochemical cycle of mercury in aquatic environment: A review of recent studies[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1431–1445.
- [46] Wang X, Tam N F Y, He H D, et al. The role of root anatomy, organic acids and iron plaque on mercury accumulation in rice[J]. *Plant Soil*, 2015, 394(1–2): 301–313.
- [47] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: Anaerobic microbial iron oxidation and reduction[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4(10): 752–764.
- [48] Weiss J V, Emerson D, Backer S M, et al. Enumeration of Fe(II)-oxidizing and Fe(III)-reducing bacteria in the root zone of wetland plants: Implications for a rhizosphere iron cycle[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 64(1): 77–96.
- [49] Si Y B, Zou Y, Liu X H, et al. Mercury methylation coupled to iron reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria[J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 206–212.
- [50] Wu C, Ye Z, Li H, et al. Do radial oxygen loss and external aeration affect iron plaque formation and arsenic accumulation and speciation in rice? [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2012, 63(8): 2961–2970.
- [51] Wang X, Li B, Tam N F Y, et al. Radial oxygen loss has different effects on the accumulation of total mercury and methylmercury in rice[J]. *Plant Soil*, 2014, 385(1–2): 343–355.
- [52] Hesterberg D, Chou J W, Hutchison K J, et al. Bonding of Hg(II) to reduced organic, sulfur in humic acid as affected by S/Hg ratio[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(13): 2741–2745.
- [53] Yin D L, He T R, Yin R S, et al. Effects of soil properties on production and bioaccumulation of methylmercury in rice paddies at a mercury mining area, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 68: 194–205.
- [54] Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, et al. Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou

- province, Southwest China[J]. Environmental Pollution, 2016, 215: 1–9.
- [55] Guo P, Du H X, Wang D Y, et al. Effects of mercury stress on methylmercury production in rice rhizosphere, methylmercury uptake in rice and physiological changes of leaves[J]. Science of the Total Environment, 2021, 765(3):142682.
- [56] Rui J P, Peng J J, Lu Y H. Succession of bacterial populations during plant residue decomposition in rice field soil[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2009, 75(14): 4879–4886.
- [57] Kimura M, Murase J, Lu Y H. Carbon cycling in rice field ecosystems in the context of input, decomposition and translocation of organic materials and the fates of their end products (CO₂ and CH₄) [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2004, 36(9): 1399–1416.
- [58] Liu Y R, Dong J X, Han L L, et al. Influence of rice straw amendment on mercury methylation and nitrification in paddy soils[J]. Environmental Pollution, 2016, 209: 53–59.
- [59] Graham A M, Cameron-Burr K T, Hajic H A, et al. Sulfurization of dissolved organic matter increases Hg-sulfide-dissolved organic matter bio-availability to a Hg-methylating bacterium[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(16): 9080–9088.
- [60] Graham A M, Aiken G R, Gilmour C C. Dissolved organic matter enhances microbial mercury methylation under sulfidic conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(5): 2715–2723.
- [61] Graham A M, Aiken G R, Gilmour C C. Effect of dissolved organic matter source and character on microbial Hg methylation in Hg-S-DOM solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5746–5754.
- [62] Li Y Y, He X C, Wang Y J, et al. Organic fertilizer amendment increases methylmercury accumulation in rice plants[J]. Chemosphere, 2020, 249(11):126166.
- [63] Zhao J Y, Ye Z H, Zhong H. Rice root exudates affect microbial methylmercury production in paddy soils[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 1921–1929.
- [64] Xiao D, Huang Y, Feng S Z, et al. Soil organic carbon mineralization with fresh organic substrate and inorganic carbon additions in a red soil is controlled by fungal diversity along a pH gradient[J]. Geoderma, 2018, 321: 79–89.
- [65] Sun Y, Xu X, Kuzyakov Y. Mechanisms of rhizosphere priming effects and their ecological significance[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2014, 38(1): 62–75.
- [66] Kuzyakov Y. Priming effects: Interactions between living and dead organic matter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2010, 42(9): 1363–1371.
- [67] Chen X P, Cui Z L, Vitousek P M, et al. Integrated soil-crop system management for food security[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(16): 6399–6404.
- [68] Tang Z Y, Fan F L, Wang X Y, et al. Mercury in rice (*Oryza sativa* L.) and rice-paddy soils under long-term fertilizer and organic amendment [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 150: 116–122.
- [69] Meng Q, Qian X, Chen M, et al. Biogeochemical cycle of mercury in rice paddy ecosystem: A critical review[J]. Chinese Journal of Ecology, 2018, 37(5): 1556–1573.
- [70] Nagata T, Morita H, Akizawa T, et al. Development of a transgenic tobacco plant for phytoremediation of methylmercury pollution[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 87(2): 781–786.
- [71] Pan-Hou H, Kiyono M, Kawase T, et al. Evaluation of ppk-specified polyphosphate as a mercury remedial tool[J]. Biological and Pharmaceutical Bulletin, 2001, 24(12): 1423–1426.
- [72] Liu Y R, Zheng Y M, Shen J P, et al. Effects of mercury on the activity and community composition of soil ammonia oxidizers[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2010, 17(6): 1237–1244.
- [73] Tada Y, Marumoto K, Takeuchi A. Nitrospina-like bacteria are potential mercury methylators in the mesopelagic zone in the East China Sea[J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 11:1369.
- [74] Van L N, Jonsson S, Skjllberg U, et al. Effects of nutrient loading and mercury chemical speciation on the formation and degradation of methylmercury in estuarine sediment[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6983–6990.
- [75] Skjllberg U, Bloom P R, Qian J, et al. Complexation of mercury(II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(13): 4174–4180.
- [76] Abedi T, Mojiri A. Arsenic uptake and accumulation mechanisms in rice species[J]. Plants-Basel, 2020, 9(2): 17.
- [77] Kumarathilaka P, Seneweera S, Meharg A, et al. Arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) is influenced by environment and genetic factors [J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 485–496.
- [78] Wang Z W, Sun T, Driscoll C T, et al. Mechanism of accumulation of methylmercury in rice (*Oryza sativa* L.) in a mercury mining area[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52: 9749–9757.

Microbial Cycle Processes of Mercury in Rice Rhizosphere Soil

WANG Heng^{1,2}, YUAN Quan¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: As a neurotoxic environmental pollutant, methylmercury (MeHg) could be produced from mercury-containing compounds in paddy soil with the participation of microorganisms, and then be assimilated by rice root and finally be enriched in rice grain, which could cause human health exposure risk to MeHg. Rice rhizosphere soil could play an essential role in this process. Influenced by the organic carbon and oxygen secreted by rice roots, rhizosphere soil is regarded as a special habitat for microorganisms in paddy environment, and the microbial community structure and abundance as well as the cycling process of some key elements in the rhizosphere soil are significantly different from those in bulk soil. This special habitat will have an important impact on the fate of IHg and MeHg in the paddy environment. In this review, the microbiological processes of the production and degradation of MeHg in paddy soil were briefly reviewed, and the effects of key elements such as Fe, S, C, N and P in rice rhizosphere soil on the microbial cycle of mercury were further discussed. A deep understanding of these processes will favor us to accurately assess the production capacity of MeHg in mercury-contaminated paddy soils and the transfer efficiency to different parts of rice plant, which are of great significance for choosing appropriate agricultural methods to reduce the risk of MeHg exposure in humans in the future. Finally, some research directions worth of exploring are put forward, hoping to provide new thinking for related researches.

Key words: rhizosphere soil; inorganic mercury; methylmercury; elements coupling cycle