

产甲烷古菌介导(类)金属转化的研究进展

黄馨,李冠慧,梁艳萍,闫震*

山东大学 环境科学与工程学院,山东省水环境污染控制与资源化重点实验室,山东 青岛

黄馨, 李冠慧, 梁艳萍, 闫震. 产甲烷古菌介导(类)金属转化的研究进展[J]. 微生物学报, 2025, 65(6): 2433-2448. HUANG Xin, LI Guanhui, LIANG Yanping, YAN Zhen. Advances and prospects in metal(loid) transformation driven by methanogenic archaea[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2025, 65(6): 2433-2448.

要:产甲烷古菌是缺氧环境中碳循环的核心驱动者。近年的研究表明,产甲烷古菌还参与 摘 了(类)金属的生物地球化学循环,但其介导的金属转化机制尚未得到系统的总结。本文综合了最 新的研究成果,重点解析了产甲烷古菌对铁(Fe)、汞(Hg)、钒(V)、铬(Cr)、镉(Cd)、砷(As)、硒 (Se)等典型(类)金属的氧化、还原、甲基化及去甲基化过程。(1) Fe(III)还原对甲烷生成具有双向 调控作用,当胞外Fe(III)还原不能耦合能量代谢时,会显著抑制产甲烷古菌的生长及产甲烷过 程,例如巴氏甲烷八叠球菌(Methanosarcina barkeri);而当胞外 Fe(III)还原耦合能量代谢时,则会 促进产甲烷古菌的生理代谢活性,例如噬乙酸甲烷八叠球菌(Methanosarcina acetivorans); (2)在汞甲 基化机制方面,产甲烷古菌通过 hgcAB 基因簇编码的甲基转移酶实现 Hg(II)向甲基汞 (methylmercury, MeHg)的转化,且部分菌株,如卢米尼甲烷马赛球菌(Methanomassiliicoccus luminvensis)的甲基化活性与死细胞释放的酶活性相关; (3) 砷转化机制呈现多样性, M. acetivorans 通过 As(III)S-腺苷甲硫氨酸甲基转移酶(arsenic methyltransferase, ArsM)催化 As(III)甲基化,同时可 利用砷酸盐还原酶(arsenate reductase, ArsC)还原 As(V)为 As(III), 而稻田古菌群落还表现出有机胂 的去甲基化能力; (4) 硒的生物转化具有双重性, 低浓度硒纳米颗粒(selenium nanoparticles, SeNPs) 能够促进产甲烷活性并诱导有机硒合成,而高浓度则会引发氧化应激。在环境效应方面,(类)金 属通过改变氧化还原电位、竞争电子受体或诱导毒性胁迫,显著影响产甲烷古菌的代谢活性与群 落结构。本文系统地揭示了产甲烷古菌在(类)金属循环中的多功能性,并提出未来需要结合宏组 学与代谢组学技术解析关键酶的分子机制,同时探索基于产甲烷古菌的(类)金属污染生物修复新 策略。

关键词:产甲烷古菌;(类)金属转化;还原;甲基化;去甲基化

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (42477232, 22008142), the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022YQ31), and the Taishan Scholars Project of Shandong Province (tsqn202310123). *Corresponding author. E-mail: yanzhen@email.sdu.edu.cn

资助项目: 国家自然科学基金(42477232, 22008142); 山东省自然科学基金(ZR2022YQ31); 泰山学者青年专家基金 (tsqn202310123)

Received: 2025-04-09; Accepted: 2025-05-09; Published online: 2025-05-21

Advances and prospects in metal(loid) transformation driven by methanogenic archaea

HUANG Xin, LI Guanhui, LIANG Yanping, YAN Zhen^{*}

Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao, Shandong, China

Abstract: Methanogenic archaea are pivotal drivers of carbon cycling in anoxic environments. Growing evidence shows that they also participate in the biogeochemical cycling of metal(loid)s, yet the underlying transformation mechanisms have not been systematically summarized. This review integrates the latest findings to dissect how methanogenic archaea oxidize, reduce, methylate, and demethylate representative metal(loid)s, including iron (Fe), mercury (Hg), vanadium (V), chromium (Cr), cadmium (Cd), arsenic (As), and selenium (Se). The research findings are summarized as follows: (1) Fe(III) reduction exerts bidirectional control over methanogenesis. When extracellular Fe(III) reduction is not coupled to energy metabolism, it markedly suppresses the growth and methane production of methanogenic archaea (e.g., Methanosarcina barkeri). Conversely, when extracellular Fe(III) reduction is coupled to energy metabolism, it stimulates the physiological and metabolic activities of methanogenic archaea (e.g., Methanosarcina acetivorans). (2) For mercury methylation, methanogenic archaea convert Hg(II) to methylmercury (MeHg) via a methyltransferase encoded by the hgcAB gene cluster. In some species (e.g., Methanomassiliicoccus luminyensis), the observed methylation activity is associated with enzymes released from lysed cells. (3) Arsenic transformation runs with diverse mechanisms. Methanosarcina acetivorans methylates As(III) via the arsenic methyltransferase (ArsM) and concurrently reduces As(V) to As(III) through arsenate reductase (ArsC), whereas archaeal communities in paddy soils are capable of demethylating organic arsine. (4) Selenium biotransformation exhibits dual effects: low concentrations of selenium nanoparticles (SeNPs) enhance methanogenic activity and induce organoselenium synthesis, whereas high concentrations trigger oxidative stress. Environmentally, metal (loid)s markedly affect the metabolic activity and community structure of methanogenic archaea by altering redox potential, competing for electron acceptors, or imposing toxic stress. This review highlights the multifunctionality of methanogenic archaea in metal (loid) cycling and proposes that future work should combine meta-omics and metabolomics approaches to elucidate enzyme-level mechanisms, while exploring methanogenic archaea-based strategies for the bioremediation of metal (loid) contamination.

Keywords: methanogenic archaea; metal(loid) transformation; reduction; methylation; demethylation

作为地球上最古老的生命形式之一,产甲 烷古菌在碳的生物地球化学循环中发挥着重要 作用^[1]。越来越多的研究证实,产甲烷古菌能够 参与多种(类)金属的生物转化过程。这一发现表明,产甲烷古菌不仅在碳的生物地球化学循环中,同时在某些(类)金属的生物地球化学循环中

也扮演着关键角色^[2]。尤为重要的是,其介导的 (类)金属转化过程展现出独特的代谢特征和生态 功能。其中最显著的特征在于(类)金属转化过程 与产甲烷代谢形成直接的能量偶联。具体而言, 在环境暴露或生物转化过程中,产甲烷古菌的 生理功能可能通过多种途径受到调控,进而影 响缺氧环境中的甲烷排放通量。这一作用不仅 会改变局部生态系统的碳循环,还可能干扰全 球甲烷收支平衡,进而对温室气体排放产生多 尺度的深远环境影响。此外,与假单胞菌 (Pseudomonas)、希瓦氏菌(Shewanella)等常见好 氧或兼性厌氧微生物不同,产甲烷古菌在深层 沉积物、湿地等严格厌氧环境,以及陆地热泉、 深海热液等极端环境中仍能维持较高的(类)金属 转化活性[3],这一特性为开发针对极端环境(类) 金属污染的生物修复技术提供了新思路。本研 究通过系统整合最新研究进展,重点综述了产 甲烷古菌对多种(类)金属的转化机制(图 1),同 时探讨了(类)金属暴露及其生物转化过程对产甲 烷古菌自身的影响,以期为该领域的深入研究 提供理论基础,并对未来研究方向提出展望。

2435

1 产甲烷古菌类群

甲烷(CH4)在全球碳和能量循环中起着重要 作用^[4]。直接参与 CH₄ 生产的微生物属于古菌域 (archaea),称为产甲烷古菌^[3]。系统发育学上, 常规的产甲烷古菌均属于古菌域广古菌门 (*Eurvarchaeota*)中的7个目^[5-6]:甲烷杆菌目 (*Methanobacteriales*) 甲 烷 球 南 Ħ (Methanococcales) 甲 煷 微 南 目 (Methanomicrobiales)、 甲 烷 八 叠 球 菌 目 甲烷火球菌 (Methanosarcinales) 目 (Methanopyrales)、甲烷胞菌目(Methanocellales) 和 Methanoplasmatales。随着对产甲烷古菌研 究的不断深入, 2012年, Dridi 等^[7]发现了 属于 Euryarchaeota 的 第 8 目 —— Methanomassiliicoccales; 随后 2018 年, Sorokin 等^[8] 报道了属于该门的第9目—— Methanonatronarchaeales; 2019 年, Borrel 等^[9] 又发现了第 10 目——Methanoliparales。2021 年, Rinke 等^[10]提出了基因组分类法的标准化古菌 分类法,将产甲烷古菌的10个目重新划分至 3 个门 (Methanobacteriota, Halobacteriota,



图1 产甲烷古菌对多种(类)金属的转化机制



Thermoplasmatota)中,而根据 2023 年 NCBI 数据库的分类标准,产甲烷古菌则存在于 *Euryarchaeota、Ca.* Thermoplasmatota 以及 TACK 超门中^[11]。

产甲烷古菌是目前已知的唯一大量产甲烷 的微生物,广泛存在于地球上各种缺氧环境中, 如稻田土壤、海洋沉积物、湿地甚至热泉等极 端环境^[3,12],在地球主要元素的生物化学循环过 程中扮演关键角色^[13]。根据代谢底物差异,其 产甲烷途径大致可分为3类(图2)^[14]: (1) H₂/ CO_2 途径^[15],又称还原 CO_2 途径,以 H_2 或甲酸 为电子供体还原 CO2产 CH4, 是大多数产甲烷 古菌的主要代谢方式。(2)甲基营养途径^[12],通 过甲基化合物本身的歧化作用或 H2还原甲基化 合物中的甲基来产生 CH4。(3) 乙酸途径^[16],裂 解乙酸通过其中的甲基还原和羧基氧化牛成 CH4和CO2。直到2016年,日本研究团队报道 了一种新的产甲烷涂径——甲氧基型产甲烷涂 径[17],打破了对产甲烷古菌仅能利用简单碳氢 氧化合物的固有认知。2021年, Zhou 等^[18]提出





了第5种产甲烷途径——烷基型产甲烷途径。 证实了产甲烷古菌也具备利用复杂有机化合物 进行产甲烷代谢的能力^[19]。

2 产甲烷古菌对金属的转化

2.1 铁

铁是地球上最丰富的过渡金属元素,其 Fe(III)/Fe(II)氧化还原循环产生电子跃迁为地球 表层系统提供了丰富的能量通量^[20]。多种原生 和次生铁矿物(如水铁矿、针铁矿和赤铁矿等)普 遍存在于缺氧土壤、自然湿地和沉积物中^[21], 同时这种缺氧环境也为产甲烷古菌的生长提供 了良好的基质和环境条件,使得产甲烷古菌与 Fe(III)矿物存在着密切的共存关系。此外,含铁 黏土矿物在土壤、沉积物和沉积岩中也无处不 在^[22-23],黏土矿物中结构铁价态的变化会影响 其物理和化学性质^[24],从而对营养循环、植物 生长、污染物迁移和石油生产等许多环境过程 产生影响^[22-23,25]。

研究表明,多种产甲烷古菌介导无定形铁 还原从而抑制甲烷生成^[26-28]。Bond 等^[26]研究了 5 种产甲烷古菌在不同底物条件下还原 Fe(Ⅲ)氧 化物的能力,巴氏甲烷八叠球菌 (Methanosarcina barkeri) MS 和沃氏甲烷球菌 (Methanococcus voltae) A3 利用 H2作为电子供体 显著还原 Fe(Ⅲ),其生长和甲烷生成受到抑制; 当以甲醇为底物时, Methanosarcina barkeri MS 还原 Fe(Ⅲ)的能力大大降低;由于 CH₄产生和 Fe(Ⅲ)还原同时进行,部分电子被分流用于 Fe(Ⅲ)还原,因此,含Fe(Ⅲ)培养物产生的甲烷 比对照组产生的甲烷少;当以乙酸盐为电子供 体时, Methanosarcina barkeri MS 的 CH4 产生、 细胞生长和 Fe(Ⅲ)还原均受到完全抑制; 兔甲烷 球形菌(Methanosphaera cuniculi) 1R7 只能通过 以H2为电子供体的甲醇还原来产甲烷,其在还 原 Fe(Ⅲ)时未检测到甲烷的产生,细胞无活性, 生长受到抑制;利用 H2 和二级醇作为电子供体

的沼泽甲烷杆菌(Methanobacterium palustre)F未 表现出任何显著的 Fe(Ⅲ)还原,该菌株也不能产 生 CH4; 同样地, 瓦尔肯甲烷叶菌(Methanolobus vulcani) PL-12/M 也未观察到显著的 Fe(Ⅲ)还原, 其在 Fe(Ⅲ)存在下生长不良^[26]。随后, van Bodegom 等^[27]发现添加无定形 Fe(OH)3 能够直 接抑制产甲烷古菌产生 CH4, 且以 H2/CO2 为底 物生长的亨氏甲烷螺菌(Methanospirillum hungatei) 和 Methanosarcina barkeri 对 Fe(III)的敏感性高于 以乙酸盐为底物生长的索氏产甲烷丝菌 (Methanothrix soehngenii) 和 Methanosarcina barkeri。当以 H₂/CO₂ 或甲醇为底物时, Methanosarcina barkeri 还显示出还原 Fe(Ⅲ)的能 力^[27]。也有研究表明, Methanosarcina barkeri 在接近自然条件(无H2且底物受限)情况下,也 会迅速从产甲烷过程转变为 Fe(OH),还原^[28]。

此外,产甲烷古菌还可还原铁矿物中的结 构 Fe(Ⅲ)。Liu 等^[29]发现,以H₂为唯一底物, Methanosarcina barkeri 能够还原针铁矿中的结 构 Fe(Ⅲ), 但极大地抑制了其生长和甲烷生成。 Eliani-Russak 等^[30]研究了 Methanosarcina barkeri 在接近自然条件下对 3 种天然氧化铁的还原能 力,证实了其不仅可以还原高反应性的无定形 铁,还可以还原低反应性的磁铁矿和赤铁矿; 其中,无定形铁还原程度最高,磁铁矿次之, 赤铁矿最低,而甲烷产量则呈现相反趋势, Fe(Ⅲ)的还原抑制了甲烷的产生。此外, Liu 等^[31]研究表明, Methanosarcina barkeri 还可以 还原黏土矿物绿脱石(nontronite NAu-2)中的结 构 Fe(Ⅲ)。他们利用 3 种底物进行实验,发现 Methanosarcina barkeri 在 H2/CO2 或甲醇为底物 时可以还原 NAu-2 中的 Fe(Ⅲ), 但乙酸盐为底 物时不具备还原能力;此外,在H₂/CO₂培养 条件下 Fe(Ⅲ)还原抑制了甲烷生成, 而以甲醇 为底物培养时,虽然前期甲烷生成受到了抑 制,但最终产量较无 NAu-2 对照组甚至有所 提升,由于结构 Fe(Ⅲ)的生物还原, NAu-2 部 分溶解,形成了高电荷蒙脱石和生物二氧化

硅^[31]。随后, Zhang 等^[25]发现索氏产甲烷丝菌 (Methanosarcina mazei)能够还原多种黏土矿物中 的结构 Fe(Ⅲ), 将 Methanosarcina mazei 暴露于 4 种不同的黏土矿物(富铁蒙脱石 NAu-2、伊利 石-蒙脱石混合层矿物 RAr-1 和 ISCz-1、伊利石 IMt-1)中,均发现 Fe(Ⅲ)被还原,其还原程度与 每种黏土矿物中的蒙脱石比例呈正相关,蒙脱 石中的 Fe(Ⅲ)最易还原,伊利石最难;所有矿物 中 Fe(Ⅲ)的生物还原均抑制了甲烷生成,但程度 不同; 该过程同时诱导了生物源伊利石-蒙脱石 混合层矿物、二氧化硅和蓝铁矿的形成。随 后,该团队发现嗜热产甲烷古菌热自养甲烷热 杆菌(Methanothermobacter thermautotrophicus)以 H₂/CO₂为底物,能够还原富铁蒙脱石(绿脱石 NAu-2)和贫铁蒙脱石(怀俄明蒙脱石 SWy-2)中 的 Fe(Ⅲ), 其中 NAu-2 的生物还原程度更高; 当通过添加产甲烷抑制剂 2-溴乙烷磺酸盐 (2-bromoethane sulfonate, BES) 抑制甲烷生成 时,NAu-2和SWy-2的生物还原程度都有所 降低,表明 Fe(Ⅲ)生物还原和甲烷生成是互惠互 利的;这可能是由于 Fe(Ⅲ)生物还原降低了系统 的还原电位,从而有利于甲烷生成,而甲烷生 成又反向刺激了产甲烷古菌的生长,从而增强 了 Fe(Ⅲ)的生物还原^[32]。与以前使用相同粒径 NAu-2 的报道^[25,31]相比, Methanothermobacter thermautotrophicus 的 NAu-2 初始生物还原速率 比 Methanosarcina barkeri 高出近1个数量级, 几乎是 Methanosarcina mazei 还原速率的 2 倍。 除 Methanothermobacter thermautotrophicus 外, 嗜热产甲烷古菌坎氏甲烷火菌(Methanopyrus kandleri)和热自养产甲烷热球菌 (Methanothermococcus thermolithotrophicus)也被 报道可以利用 H2作为电子供体对柠檬酸铁进行 生物还原^[20]。然而,当时尚未研究其还原不溶 性 Fe(Ⅲ)矿物的能力及 Fe(Ⅲ)对甲烷生成的影 响。2014年, Yamada 等^[33]进一步研究了3种嗜 热产甲烷 古菌 [Methanothermococcus thermolithotrophicus、 热 嗜 醋 产 甲 烷 丝 菌 (Methanothrix thermoacetophila)、嗜热甲烷八叠 球菌(Methanosarcina thermophila)]还原水铁矿的 能力,研究表明只有在底物中存在 H₂时,水铁 矿才能被这3种嗜热产甲烷古菌还原,虽然添 加水铁矿导致3种产甲烷古菌完全抑制或抑制 甲烷生成,但其对水铁矿的还原部分减轻了该 抑制作用。

从这些研究来看,学者们提出了 2 种 Fe(Ⅲ) 矿物抑制产甲烷作用的潜在机制:(1) 在胞外 Fe (Ⅲ)存在条件下,电子流从 CO₂ 还原(CH₄ 生成) 转向 Fe(Ⅲ)还原^[26-27,31]。(2) 水铁酸盐的存在会 导致其周围环境的氧化还原电位增加^[25,27,33]。由 于产甲烷古菌作为专性厌氧菌需要生长在较低 的氧化还原电位中,环境氧化还原电位的升高 会严重抑制其生长和甲烷生成^[34-35]。

与上述铁氧化物还原抑制甲烷生成的报道 不同,陆雅海团队发现从青藏高原天然湿地分 离的产甲烷古菌 Methanosarcina mazei zm-15 能 够还原 Fe(Ⅲ),并显著促进甲烷生成^[36-38]。在乙 酸型产甲烷过程中,磁铁矿(nanoFe₃O₄)的添加 显著促进了 CH₄生成,这与矿物中结构 Fe(Ⅱ)/ Fe(Ⅲ)的氧化还原循环相关。培养初期 Methanosarcina mazei zm-15 和对照组的 Fe(Ⅱ)/ Fe(Ⅲ)比率均增加,随后对照组趋于稳定,而实 验组呈现先降后升趋势,其中 Fe(Ⅱ)氧化期与 CH4产量的快速增加相对应,表明磁铁矿的这种 氧化还原循环与产甲烷的促进作用相一致[36]。同 样利用乙酸盐作为底物时,柠檬酸铁和水铁矿的 还原也显著促进了 Methanosarcina mazei zm-15 生长,且无定形的柠檬酸铁比水铁矿更容易还原, 磁铁矿是水铁矿的主要还原产物^[38]。在甲基营养 型产甲烷过程中, Methanosarcina mazei zm-15还 原水铁矿能力较强,并显著促进其生长和甲烷生 成,但该菌株不能还原高结晶度的针铁矿和赤铁 矿, 蓝铁矿是水铁矿的主要还原产物^[37]。

此外,部分产甲烷古菌还能通过耦合呼吸 代谢过程进行 Fe(Ⅲ)的还原。在乙酸型产甲烷过 程中,如噬乙酸甲烷八叠球菌(Methanosarcina

acetivorans)能够通过细胞色素 c 进行依赖 Fe(Ⅲ) 还原的呼吸代谢,显著促进了其生长和甲烷产 量,而细胞膜结合的多血红素细胞色素 c (multiheme c-type cytochrome, MHC)可能在这一 途径中发挥了重要作用^[39]。MHC 广泛分布于具 有 Fe(Ⅲ)还原能力的细菌(如 Shewanella)中,由 于血红素或铁卟啉的存在, MHC 可能参与电子 向可溶性或不溶性 Fe(Ⅲ)转移的过程中。Song 等^[40]发现从 Methanosarcina acetivorans 膜组分分 离的吡咯喹啉醌(pyrroloquinoline quinone, PQQ)可 以显著提高产甲烷古菌胞外电子传递效率,揭 示了 MHC 或许并不是唯一的膜电子传递载体, 为(类)金属与产甲烷古菌的呼吸性还原提供了新的 可能性。Yan 等⁴¹通过 Methanosarcina acetivorans 的膜体外实验证实,还原性铁氧还蛋白对可溶 性柠檬酸铁的还原与跨膜形成的 Na⁺梯度相结合, 促进了 ATP 的合成,可能通过能量代谢和胞内氧 化还原物质的转化来逆转甲烷生成和甲烷氧化生 长。随后,该团队进一步通过体内实验证实, Methanosarcina acetivorans C2A 能够通过 Fe(Ⅲ) 还原进行呼吸驱动的 CH4 营养生长, 主要表现 为蛋白质产量增加和 CH4 消耗,水铁矿的还原表 现为 Fe(Ⅱ)增加和磁铁矿特有的磁性颗粒的积累, 并通过另一株海洋产甲烷古菌 Methanococcoides orientis 验证了上述研究的普适性^[4]。

Wang 等^[36]和 Fu 等^[42]还发现,纳米磁铁矿 (nanoFe₃O₄)添加均促进了 *Methanosarcina mazei* 和 *Methanosarcina barkeri*的乙酸型产甲烷过程。 此外,Shang 等^[43]在 *Methanosarcina barkeri*的 培养体系中添加水铁矿后,除已被报道的还原 产物 Fe(II)外,还发现了零价铁矿物(zero-valent iron, ZVI)的存在。这一发现为铁金属保护及 ZVI 的绿色合成方法提供了新思路。也有一些研 究表明,氧化铁矿物作为天然电极可能发挥作 用,以产生独特的共养相互作用,促进甲烷的 产生^[44-45]。黄铁矿(FeS₂)是地壳中最丰富的硫化 物矿物^[46],但 FeS₂在低温下是稳定的,并且在 无氧气的条件下具备生物不可利用性^[47-48]。研 究报道,从海洋和淡水环境中分离的产甲烷古 菌 *Methanococcus voltae* A3 和 *Methanosarcina barkeri* MS 都可以在低温(≤38 °C)下催化 FeS₂ 的 还原溶解,并利用溶解产物来满足细胞代谢对 Fe 和 S 的需求^[48]。

氧化铁矿物和产甲烷古菌无处不在,并在 缺氧环境中共存。Fe(III)还原对甲烷生成具有双 向调控作用。当胞外 Fe(III)还原不能耦合能量代 谢时,产甲烷古菌的生长及产甲烷过程受到显 著抑制;而当胞外 Fe(III)还原耦合能量代谢时, 则会促进产甲烷古菌的生理代谢活性。此外, 产甲烷古菌介导的铁转化过程多样,在铁的生 物地球化学循环中发挥重要作用,并可能对全 球甲烷通量产生重要影响。

2.2 汞

汞(Hg)是一种剧毒重金属,对人类和环境健康具有严重危害^[49]。自然环境中的汞可分为无机汞和有机汞两类,其中无机汞主要以0、+1、+2价存在,而有机汞主要包括甲基汞、乙基汞和苯基汞等^[50]。一般认为,汞甲基化是一种天然的微生物过程,可以将无机的Hg(II)转化为毒性最强的甲基汞(methylmercury, MeHg)^[51-52],这一过程是汞生物地球化学循环中的重要环节。

早在1968年,产甲烷古菌就被提出可以进行 汞甲基化^[53],因为产甲烷古菌*Methanobacterium* bryantii 的细胞提取物被发现可以将 Hg(II)转化 为 MeHg。然而,后来报道了硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB)能够主导汞甲基 化后,产甲烷古菌的汞甲基化似乎被忽视了。 直到 2011年,Hamelin等^[54]报道淡水湖周丛植 物生物膜的汞甲基化是由产甲烷古菌主导的, 因为当他们添加产甲烷抑制剂 2-溴乙烷磺酸(2bromoethane sulfonic acid, BESA)后,发现汞甲 基化过程被显著抑制了。随后,Yu等^[55]发现, 产甲烷古菌 *Methanospirillum hungatei* JF-1 在无 硫化物培养基中汞甲基化速率与某些 SRB 和铁 还原菌(iron-reducing bacteria, IRB)相当,且产率 更高,这是产甲烷古菌纯培养物对汞甲基化的

首次报道。HgcAB (编码汞甲基化的基因)可以调 控微生物的汞甲基化过程,是汞甲基化微生物 的标志性基因^[56]。2013年, Gilmour 等^[57]发现, 2种具有 hgcAB 近缘同源基因的产甲烷古菌荷兰 食甲基甲烷菌(Methanomethylovorans hollandica) 和廷达尔角甲烷叶菌(Methanolobus tindarius)可 以进行汞甲基化。紧接着, Podar 等^[58]报道, 从 人类粪便分离出的产甲烷古菌卢米尼甲烷马赛 球菌(Methanomassiliicoccus luminyensis)也具有 hgcAB,能够进行汞甲基化,且其甲基化速率与 Methanomethylovorans hollandica 相似,远高于 Methanolobus tindarius^[57]。Gilmour 等^[59]还从已 知的 19 种携带 hgcAB 基因的产甲烷古菌中选取了 9种,进行了甲基汞生成能力的定量测定与比较, 发现其中有8种产甲烷古菌能够产生比对照组更多 的 MeHg, 证实了大多数携带 hgcAB 基因的产甲 烷古菌能够进行汞甲基化。此外,除了大量研究报 道的产甲烷古菌具有汞甲基化能力外,产甲烷古菌 可能也参与了 MeHg 去甲基化过程^[52,60]。

微生物介导的甲基化过程是无机汞生物转 化的主要途径。然而,在过去很长一段时间, SRB 和 IRB 被认为是主要的汞甲基化微生物。 上述研究表明,产甲烷古菌在汞甲基化过程中 同样发挥重要作用,其参与沉积物、水体和土 壤等多种环境中的汞甲基化过程,同时还参与 了有机汞的去甲基化过程,极大地拓展了对汞 生物地球化学循环的认知。

2.3 镉

镉(Cd)是一种剧毒的非必需重金属,在自然 环境中仅以+2 价形式稳定存在。广泛存在于土 壤、海洋、湖泊、河流等自然环境中^[61],由于 人类活动和不恰当的处置方法,已经成为土壤 和水体的严重污染物^[61-62]。

据报道^[63-64],在甲基型产甲烷过程中,低 浓度(100 μmol/L)镉的添加不会改变 *Methanosarcina acetivorans*的生长和甲烷生成, 而利用乙酸盐为底物时,此过程被略微促进; 更高浓度(500 μmol/L)镉对细胞具有毒性,完全 抑制了其生长和甲烷产生。然而进一步研究发现,经过长期低浓度(50 µmol/L) Cd(II)预适应的 Methanosarcina acetivorans 能够耐受更高浓度 (0.8 mmol/L) 镉^[65]。 值 得 一 提 的 是 , Methanosarcina acetivorans 能够通过与含硫分子 偶联在胞内积累 Cd(II),从而在一定程度上去除 培养基中的镉^[63]。

2.4 钒和铬

钒是一种过渡金属元素,自然环境中一般 以+3、+4、+5价存在^[66]。铬是一种重要的金属 元素,一般以+3、+6价2种稳定的形式存 在^[67]。钒和铬在环境中的毒性和迁移性随其价 态的升高而增加。钒酸盐形式的V(V)毒性和迁 移性最强,而V(VI)毒性较小,且在中性 pH 条 件下不溶于水^[68];类似地,Cr(VI)被认为是一种 剧毒物质,而Cr(Ⅲ)在水中溶解度低、流动性 差、毒性小^[69]。

自 20 世纪 70 年代以来,多种细菌或真菌 [如奥奈达湖希瓦氏菌(Shewanella oneidensis)]对 钒的生物还原能力被陆续报道^[70],然而古菌是 否有该能力尚未见报道^[71]。直到 2015 年, Zhang 等^[72]发现嗜温产甲烷古菌 Methanosarcina mazei 和嗜热产甲烷古菌 Methanothermobacter thermautotrophicus 在生长和非生长条件下均具 有还原 V(V)的能力,还原速率和程度取决于不 同的底物和 V(V)浓度,V(V)的生物还原发生在 胞外,并伴随着无定形 V(IV)沉淀的形成;同 时,V(V)的还原抑制了甲烷的生成,这可能是 由于部分电子从甲烷生成转移到了钒酸盐还原。 此外,以甲烷为电子供体,在添加了钒酸盐的 厌氧污泥生物反应器中也观察到了产甲烷古菌 丰度的增加^[68]。

以 H₂/CO₂ 作为底物, Methanothermobacter thermautotrophicus 还被报道能够还原 Cr(Π), 在 0.2 mmol/L 和 0.4 mmol/L 低浓度下能达到完 全还原, 在较高浓度下则能实现 3.7%-43.6% 的 还原, 这可能是由于高浓度铬对产甲烷古菌产生 了毒性; 还原态铬主要以氢氧化物或氧化物样的 无定形固体形式存在,并含有一定比例的可溶性 Cr(Ⅲ),其甲烷生成也受到了不同程度抑制,可 能是由于 Cr(Ⅵ)具有细胞毒性,也可能由于部分 电子从甲烷生成转移到了铬还原^[73]。

将高毒性、迁移性的 V(V)和 Cr(VI)还原为 较低的氧化态,被认为是一种从受污染地下水 等环境去除钒和铬的修复方法,而产甲烷古菌 介导的 V(V)和 Cr(VI)的生物还原在缺氧环境污 染修复上展现出重要应用潜力。截至目前,关 于其具体还原机制与调控网络仍不清楚,还需 进一步深入探究。

3 产甲烷古菌对类金属的转化

3.1 砷

砷(As)是一种广泛存在于自然界的剧毒元 素^[74],其环境中的化学形态多样,且不同形态 对生物体的毒性差异显著^[75]。一般而言,As(Ⅲ) 的毒性和迁移性均高于As(V),而+3价有机胂 的毒性甚至超过无机砷,+5价有机胂则相反^[76]。 微生物能够介导多种砷形态的转化,包括As(V) 和As(Ⅲ)之间的氧化还原反应,以及砷化合物 的甲基化和去甲基化过程等^[75],直接或间接影 响其在环境中的迁移转化。其中,产甲烷古菌 在砷的生物地球化学循环中扮演着关键角色^[77]。

研究表明^[78-79],产甲烷古菌 Methanosarcina mazei 具有砷甲基化能力,但这主要通过与产甲烷过程的核心辅因子反应相耦合,并不依赖于(类)金属特异性甲基转移酶,产甲烷古菌是否存在砷甲基化的酶促途径尚不清楚。直到 2014年,朱永官团队首次从产甲烷古菌 Methanosarcina acetivorans C2A 中鉴定并表征了 As(III)S-腺苷甲硫氨酸甲基转移酶 (arsenic methyltransferase, ArsM),证实了该菌株具有将无机砷转化为有机胂的能力^[80]。Viacava 等^[81]评估了编码活性ArsM 的7种微生物的砷甲基化能力,发现产甲烷 古 菌 (Methanosarcina mazei Gö1 和 Methanosarcina acetivorans C2A)相较于其他厌氧

微生物具有更好的甲基化效率,并进一步证实 了这些产甲烷古菌的甲基化可能不是由于活细 胞进行的主动代谢, 而是由于在稳定期从死细 胞释放的与甲烷生成相关的甲基转移酶、辅因 子或 ArsM (如果表达)所介导的被动事件,为产 甲烷古菌的砷甲基化提供了另一种解释。Wang 等^[82]在富含硫化物的温泉沉积物富集培养物中, 检测到了唯一产甲烷古菌属甲烷八叠球菌属 (Methanosarcina), 并利用该属中的纯菌株 *Methanosarcina thermophila* TM-1 进一步验证, 发现其确实可以使砷甲基化,并且甲基化后的 产物在富含硫的环境中发生非生物硫醇化反应, 生成了毒性更高的甲基化硫代砷酸盐。近期, Liang 等^[83]也证实,产甲烷古菌 Methanosarcina acetivorans C2A 可以利用 ArsM 催化 As(Ⅲ)转化 为一甲基胂(monomethylarsine, MMA), 若底物 条件和电子供体充足,还可以进一步催化生成 二甲基胂 (dimethylarsine, DMA) 和三甲基胂 (trimethylarsine, TMA)。值得一提的是, 该团队 还首次报道了 Methanosarcina acetivorans C2A 可以利用砷酸盐还原酶(arsenate reductase, ArsC) 催化 As(V)还原为 As(Ⅲ),并且低浓度 As(V)的 添加促进了其生长和产气,高浓度 As(V)的添加 则显著抑制了该过程^[83]。

与上述研究不同的是,产甲烷古菌还被报 道能够使稻田土壤中的有机胂去甲基化^[84-85]。 Chen 等^[84]发现,水稻土富集培养物中的产甲烷 古菌能催化 DMA(Ⅲ)去甲基化,研究利用¹³C 标记等手段,首次揭示了甲基化砷能被甲基营 养型产甲烷古菌去甲基化。随后,该团队在富 集培养物中分离出了能够去甲基化 DMA(Ⅲ)的 H₂ 依 赖 性 甲 基 营 养 型 产 甲 烷 古 菌 *Methanomassiliicoccus luminyensis* CZDD1^[85]。

这些研究表明产甲烷古菌在砷的甲基化、 还原、去甲基化过程中均发挥了关键作用,产 甲烷古菌介导砷的转化呈现多样性,同时最新 的报道也阐明了产甲烷古菌不同于细菌的砷转 化机制,为理解砷的生物地球化学循环提供了 新的理论依据。

3.2 硒

硒是一种微量元素,既是生物体必需的营养 元素,也是一种环境毒物^[86-87]。硒的毒性和生物 利用度与其价态密切相关^[88]。自然环境中,硒以 4种不同的价态(-2、0、+4、+6)存在,包括多种 无机(硒酸盐、亚硒酸盐、元素硒、硒化物)和有 机(氨基酸、甲基化化合物)形式^[89]。其中,硒酸 盐和亚硒酸盐在高浓度下具有生物毒性,解毒可 以通过甲基化挥发来实现^[90]。硒纳米颗粒 (selenium nanoparticles, SeNPs)是硒的一种单质形 式^[91],其细胞毒性低于硒酸盐和亚硒酸盐。

在古菌中,只有甲烷球菌属(Methanococcus)、 甲烷热球菌属(Methanocaldococcus)和甲烷火菌 属(Methanopyrus)可以合成硒蛋白,它们仅通过 甲烷生成的氢营养途径保存能量以供生长^[92-93]。 绝大多数古菌硒蛋白都参与了产甲烷代谢过程, 以模式产甲烷古菌海沼甲烷球菌(Methanococcus maripaludis) JJ 为例,其9种硒蛋白中有7种都 直接参与这一代谢途径[94],但在培养过程中, 如果硒被剥夺或硒蛋白合成途径被破坏,它们 可以被含半胱氨酸的亚型取代,从而进行不依 赖于硒的生长^[95]。据报道,甲烷球菌属 (Methanococcus)能够利用 2 种形态的硒: 亚硒酸 钠和二甲基硒(dimethylselenide, DMSe)^[90]。然而 最新研究发现, 该属的 Methanococcus maripaludis 除了能利用这 2 种形态的硒外, 部 分硒源(如硒氰酸盐)的利用效率与亚硒酸盐相当 甚至更高,而硒酸盐和硒代氨基酸需在非生理 性高浓度下才能被利用, 二苯基二硒和硒脲则 完全无法被利用^[96]。值得注意的是,对于一些 依赖含硒酶进行核心代谢的生物, 硒必不可少。如 当培养基中硒缺乏时,会导致超嗜热产甲烷古菌詹 氏甲烷热球菌(Methanocaldococcus jannaschii)无 法生长^[97], Methanococcus voltae 生长速率降 低^[98-99]。然而, Niess 等^[90]报道 Methanococcus voltae 可能含有一个参与 DMSe 去甲基化过程的 基因簇 sdmAC, 在硒缺乏条件下能够诱导该蛋 白簇的高效表达, SdmA和 SdmC两种不同的甲基转移酶可能参与了 DMSe 的逐步去甲基化, 二甲基硒化物的去甲基化也为 Methanococcus voltae 的正常生长开辟了另一种硒源。

近期,Liu 等^[91]发现,当产甲烷古菌 Methanosarcina acetivorans C2A 暴露于低浓度的 SeNPs 时,显著促进了其生长和 CH4产生,这可 能由于低浓度的 SeNPs 促进了离子转运和氨基酸 合成,而在较高浓度下,SeNPs 会诱导氧化应激, 破坏代谢过程并抑制生长和 CH4产生;此外,该 研究还证实了 SeNPs 能够被 Methanosarcina acetivorans C2A 转化为多种有机硒和无机硒化 物,体现了 SeNPs 的生物可用性;令人惊喜的 是,还检测到了挥发性硒物种——DMSe、二甲 基二硒化物(dimethyldiselenide, DMDSe)和二甲 基硒酮(dimethylselenone, DMSeO₂),表明该菌株 具有催化 SeNPs转化为挥发性硒的特殊代谢途 径,这种策略可能用于硒解毒。

上述研究表明,产甲烷古菌在硒的利用、 去甲基化等过程中均发挥了关键作用,同时其 对 SeNPs 的生物转化具有双重性:低浓度 SeNPs 会促进产甲烷活性并诱导有机硒合成,而 高浓度则引发氧化应激。这些发现对进一步解 析硒的生物地球化学循环及其环境影响具有重 要的研究价值。

本文汇总整理了上述多种产甲烷古菌对(类) 金属的转化情况及其生长代谢受到的影响,详 见表1。

表1 (类)金属对产甲烷古菌产甲烷影响及其转化产物

 Table 1
 Transformation products of metal(loid)s by methanogenic archaea and the impact of these elements on methane production

Organism	Substrate	Types of metal(loid)s	Methanogenesis	Main transformation products	References
Methanosarcina barkeri	H_2/CO_2	Amorphous Fe(OH) ₃ /goethite/ nontronite NAu-2	Inhibition	Fe(II)	[26-27, 29,31]
Methanosarcina barkeri	Methanol	Amorphous Fe(OH) ₃	Inhibition	Fe(II)	[26-27]
Methanosarcina barkeri	Acetate	Amorphous Fe(OH) ₃	Inhibition	Fe(III)	[26-27]
Methanosarcina barkeri	Acetate	Nontronite NAu-2	-	Fe(III)	[31]
Methanosarcina barkeri	Methanol	Nontronite NAu-2	Inhibit initially but enhance ultimately	Fe(II)	[31]
Methanosarcina barkeri	Close to natural conditions	Amorphous Fe(OH) ₃ / hematite/magnetite	Inhibition	Fe(II)	[28,30]
Methanosarcina barkeri	Acetate	NanoFe ₃ O ₄	Enhancement	Fe(II)	[42]
Methanosarcina barkeri	H_2/CO_2	Ferrihydrite	-	Fe(II) and ZVI	[43]
Methanosarcina mazei	Methanol	Clay minerals (nontronite NAu- 2/mixed-layer illite-smectite RAr-1 and ISCz-1/illite IMt-1)	Inhibition	Fe(II)	[25]
Methanosarcina mazei	Acetate	NanoFe ₃ O ₄	Enhancement	Redox cycling of Fe(II) and Fe(III)	[36]
Methanosarcina mazei	Acetate	Ferric citrate/ferrihydrite	Enhancement	Fe(II)	[38]
Methanosarcina mazei	Methanol	Ferrihydrite	Enhancement	Fe(II)	[37]
Methanosarcina mazei	Methanol	Goethite/hematite	No impact	Fe(III)	[37]
Methanococcus voltae	H_2/CO_2	Amorphous Fe(OH) ₃	Inhibition	Fe(II)	[26]
Methanospirillum hungatei	H ₂ /CO ₂ / acetate	Amorphous Fe(OH) ₃	Inhibition	-	[27]
Methanothrix soehngenii	Acetate	Amorphous Fe(OH) ₃	Inhibition	-	[27]
Methanothermobacter thermautotrophicus	H ₂ /CO ₂	Clay minerals (nontronite NAu-2/wyoming montmorillonite SWy-2)/ ferrihydrite	Inhibition	Fe(II)	[32-33]

					(续表1)
Organism	Substrate	Types of metal(loid)s	Methanogenesis	Main transformation products	References
Methanothrix thermoacetophila	Acetate	Ferrihydrite	Inhibition	Fe(III)	[33]
Methanothrix thermoacetophila (high- density cultures)	H_2/CO_2	Ferrihydrite	-	Fe(II)	[33]
Methanothrix thermoacetophila (high- density cultures)	Acetate and H_2/CO_2	Ferrihydrite	Inhibition	Fe(II)	[33]
Methanosarcina thermophila	Methanol and H_2/CO_2	Ferrihydrite	Little inhibition	Fe(II)	[33]
Methanosarcina thermophila	H_2/CO_2	Ferrihydrite	-	Fe(II)	[33]
Methanosarcina thermophila	Acetate/ methanol	Ferrihydrite	Inhibition	Fe(III)	[33]
Methanopyrus kandleri	H_2/CO_2	Ferric citrate	_	Fe(II)	[20]
Methanothermococcus thermolithotrophicus	H_2/CO_2	Ferric citrate	-	Fe(II)	[20]
Methanosarcina barkeri	Methanol	Pyrite	-	$Fe(II)$ (reductive dissolution of FeS_2)	[48]
Methanococcus voltae	Formate	Pyrite	-	$Fe(II)$ (reductive dissolution of FeS_2)	[48]
Methanosarcina acetivorans	Acetate	Ferrihydrite	Enhancement	Fe(II)	[39]
Methanospirillum hungatei	Na-formate	HgCl ₂	-	MeHg	[55]
Methanomethylovorans hollandica	Methanol	Inorganic Hg	-	MeHg	[57]
Methanolobus tindarius	Methanol	Inorganic Hg	-	MeHg	[57]
Methanomassiliicoccus luminyensis	-	Inorganic Hg	-	MeHg	[58]
Methanosarcina acetivorans	Methanol	CdCl ₂	No impact	-	[63]
Methanosarcina acetivorans	Acetate	CdCl ₂	Enhancement	-	[63]
Methanosarcina mazei	Methanol	NaVO ₃	Inhibition	V(IV)	[72]
Methanosarcina mazei	Acetate	NaVO ₃	Inhibition	V(IV)	[72]
Methanosarcina mazei	H_2/CO_2	NaVO ₃	Inhibition	V(IV)	[72]
Methanothermobacter thermautotrophicus	$\rm H_2/CO_2$	NaVO ₃	Inhibition	V(IV)	[72]
Methanothermobacter thermautotrophicus	$\rm H_2/CO_2$	$K_2Cr_2O_7$	Inhibition	Cr(III)	[73]
Methanosarcina thermophila	-	Arsenite	-	Methylated thioarsenates	[82]
Methanosarcina acetivorans	Methanol	As(III)	-	MMA	[80,83]
Methanomassiliicoccus luminyensis	Methanol	DMA(III)	-	As(III)	[85]
Methanosarcina acetivorans	Methanol	SeNPs	Concentration- dependent promotion and inhibition	Inorganic selenium and organic selenium species	[91]

4 总结与展望

产甲烷古菌是生物产甲烷过程的关键微生物,在全球碳循环和生物能源生产中发挥着重要作用。近年来,产甲烷古菌在(类)金属生物地球化学循环中的重要作用已被广泛报道。本文系统梳理了产甲烷古菌对部分(类)金属——Fe、Hg、V、Cr、Cd、As、Se的转化机制,并阐述了该转化过程对产甲烷古菌自身生长和产气的影响。

然而,目前关于产甲烷古菌对(类)金属的转 化机制其实还缺乏更为深入的研究。例如,产 甲烷古菌是通过何种机制进行钒和铬的还原? 产甲烷古菌对于有机胂的去甲基化又是如何实 现的?因此未来研究应重点关注以下方向:首 先,需要结合新型实验技术和方法,深入探究 产甲烷古菌对(类)金属的转化机理。考虑到不同 产甲烷古菌的代谢底物和电子传递途径可能存 在显著差异,可整合比较基因组学、转录组分 析等高通量技术,并结合基因敲除等分子生 物学手段,以阐明这些转化行为背后的分子 机制。其次,应进一步探究复杂环境基质中 多种(类)金属的协同转化规律,开发基于产甲 烷古菌的(类)金属污染生物修复技术。此外, 还需综合运用元素通量模型、同位素示踪与 指纹分析、长期监测与大数据整合等手段, 系统评估此类转化过程对全球元素循环的贡 献,研究重点包括:量化局部环境中的(类)金 属形态转化速率、结合地球化学模型(如 Geochemist's Workbench)解析(类)金属转化对 碳-硫耦合循环的影响、预测未来气候变化下 的生物转化趋势,从而为环境治理和可持续 发展提供创新的生物技术策略支持。

作者贡献声明

黄馨:论文撰写和修改;李冠慧:图表绘制;梁艳萍:参与论文讨论;闫震:论文构思 与修改。 作者声明不存在任何可能会影响本文所报 告工作的已知经济利益或个人关系。

参考文献

- ROTHMAN DH, FOURNIER GP, FRENCH KL, ALM EJ, BOYLE EA, CAO CQ, SUMMONS RE. Methanogenic burst in the end-Permian carbon cycle[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(15): 5462-5467.
- [2] MEYER J, MICHALKE K, KOURIL T, HENSEL R. Volatilisation of metals and metalloids: an inherent feature of methanoarchaea[J]. Systematic and Applied Microbiology, 2008, 31(2): 81-87.
- [3] STARR MP, STOLP H, TRÜPER HG, BALOWS A, SCHLEGEL HG. The Prokaryotes: a Handbook on Habitats, Isolation and Identification of Bacteria[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013: 6-662.
- [4] YAN Z, DU KF, YAN YF, HUANG R, ZHU FP, YUAN XZ, WANG SG, FERRY JG. Respiration-driven methanotrophic growth of diverse marine methanogens[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120(39): e2303179120.
- [5] WOESE CR, KANDLER O, WHEELIS ML. Towards a natural system of organisms: proposal for the domains archaea, bacteria, and eucarya[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1990, 87(12): 4576-4579.
- [6] 方晓瑜,李家宝,芮俊鹏,李香真.产甲烷生化代谢途径研究进展[J].应用与环境生物学报,2015,21(1):1-9. FANG XY, LI JB, RUI JP, LI XZ. Research progress in biochemical pathways of methanogenesis[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2015, 21(1):1-9 (in Chinese).
- [7] DRIDI B, FARDEAU ML, OLLIVIER B, RAOULT D, DRANCOURT M. *Methanomassiliicoccus luminyensis* gen. nov., sp. nov., a methanogenic archaeon isolated from human faeces[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2012, 62(Pt 8): 1902-1907.
- [8] SOROKIN DY, MERKEL AY, ABBAS B, MAKAROVA KS, RIJPSTRA WIC, KOENEN M, SINNINGHE DAMSTÉ JS, GALINSKI EA, KOONIN EV, van LOOSDRECHT MCM. Methanonatronarchaeum *Thermophilum* gen. nov., sp. nov. and "*Candidatus* Methanohalarchaeum thermophilum", extremely halo (natrono)philic methyl-reducing methanogens from hypersaline lakes comprising a new euryarchaeal class *Methanonatronarchaeia* classis nov. [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2018, 68(7): 2199-2208.
- [9] BORREL G, ADAM PS, McKAY LJ, CHEN LX, SIERRA-GARCÍA IN, SIEBER CMK, LETOURNEUR Q, GHOZLANE A, ANDERSEN GL, LI WJ, HALLAM SJ, MUYZER G, de OLIVEIRA VM, INSKEEP WP,

BANFIELD JF, GRIBALDO S. Wide diversity of methane and short-chain alkane metabolisms in uncultured archaea[J]. Nature Microbiology, 2019, 4(4): 603-613.

- [10] RINKE C, CHUVOCHINA M, MUSSIG AJ, CHAUMEIL PA, DAVÍN AA, WAITE DW, WHITMAN WB, PARKS DH, HUGENHOLTZ P. A standardized archaeal taxonomy for the genome taxonomy database[J]. Nature Microbiology, 2021, 6(7): 946-959.
- [11] 任师杰, 孔令豆, 刘骏, 李乐, 张勍, 陈集双, 周俊. 产甲 烷古菌的分类及代谢途径研究进展[J]. 中国生物工程 杂志, 2024, 44(9): 100-112.
 REN SJ, KONG LD, LIU J, LI L, ZHANG Q, CHEN JS, ZHOU J. Advances in classification and metabolic pathways of methanogenic archaea[J]. China Biotechnology, 2024, 44(9): 100-112 (in Chinese).
- [12] LIU YC, WHITMAN WB. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2008, 1125(1): 171-189.
- [13] OFFRE P, SPANG A, SCHLEPER C. Archaea in biogeochemical cycles[J]. Annual Review of Microbiology, 2013, 67: 437-457.
- [14] 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 ZZ, WANG C, ZHANG H. Recent advances in methanogens[J]. Microbiology China, 2016, 43(5): 1143-1164 (in Chinese).
- [15] LEADBETTER JR, BREZNAK JA. Physiological ecology of *Methanobrevibacter cuticularis* sp. nov. and *Methanobrevibacter curvatus* sp. nov., isolated from the hindgut of the termite *Reticulitermes flavipes*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(10): 3620-3631.
- [16] FERRY JG. Enzymology of one-carbon metabolism in methanogenic pathways[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 23(1): 13-38.
- [17] MAYUMI D, MOCHIMARU H, TAMAKI H, YAMAMOTO K, YOSHIOKA H, SUZUKI Y, KAMAGATA Y, SAKATA S. Methane production from coal by a single methanogen[J]. Science, 2016, 354(6309): 222-225.
- [18] ZHOU Z, ZHANG CJ, LIU PF, FU L, LASO-PÉREZ R, YANG L, BAI LP, LI J, YANG M, LIN JZ, WANG WD, WEGENER G, LI M, CHENG L. Non-syntrophic methanogenic hydrocarbon degradation by an archaeal species[J]. Nature, 2021, 601(7892): 257-262.
- [19] 易悦, 周卓, 黄艳, 承磊. 我国产甲烷古菌研究进展与展望[J]. 微生物学报, 2023, 63(5): 1796-1814.
 YI Y, ZHOU Z, HUANG Y, CHENG L. Methanogen research in China: current status and prospective[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2023, 63(5): 1796-1814 (in Chinese).
- [20] VARGAS M, KASHEFI K, BLUNT-HARRIS EL, LOVLEY DR. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early earth[J]. Nature, 1998, 395(6697): 65-67.
- [21] KAPPLER A, BRYCE C, MANSOR M, LUEDER U, BYRNE JM, SWANNER ED. An evolving view on

biogeochemical cycling of iron[J]. Nature Reviews Microbiology, 2021, 19(6): 360-374.

- [22] STUCKI JW, KOSTKA JE. Microbial reduction of iron in smectite[J]. Comptes Rendus Geoscience, 2006, 338(6/7): 468-475.
- [23] DONG H, JAISI DP, KIM J, ZHANG G. Microbe-clay mineral interactions[J]. American Mineralogist, 2009, 94(11/12): 1505-1519.
- [24] STUCKI JW, LEE K, ZHANG L, LARSON RA. Effects of iron oxidation states on the surface and structural properties of smectites[J]. Pure and Applied Chemistry, 2002, 74(11): 2145-2158.
- [25] ZHANG J, DONG HL, LIU D, FISCHER TB, WANG S, HUANG LQ. Microbial reduction of Fe(III) in illitesmectite minerals by methanogen *Methanosarcina mazei*[J]. Chemical Geology, 2012, 292: 35-44.
- [26] BOND DR, LOVLEY DR. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones[J]. Environmental Microbiology, 2002, 4(2): 115-124.
- [27] van BODEGOM PM, SCHOLTEN JCM, STAMS AJM. Direct inhibition of methanogenesis by ferric iron[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 49(2): 261-268.
- [28] SIVAN O, SHUSTA SS, VALENTINE DL. Methanogens rapidly transition from methane production to iron reduction[J]. Geobiology, 2016, 14(2): 190-203.
- [29] LIU D, WANG HM, DONG HL, QIU X, DONG XZ, CRAVOTTA CA. Mineral transformations associated with goethite reduction by *Methanosarcina barkeri*[J]. Chemical Geology, 2011, 288(1/2): 53-60.
- [30] ELIANI-RUSSAK E, TIK Z, UZI-GAVRILOV S, MEIJLER MM, SIVAN O. The reduction of environmentally abundant iron oxides by the methanogen *Methanosarcina barkeri*[J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 14: 1197299.
- [31] LIU D, DONG HL, BISHOP ME, WANG HM, AGRAWAL A, TRITSCHLER S, EBERL DD, XIE SC. Reduction of structural Fe(III) in nontronite by methanogen *Methanosarcina barkeri*[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75(4): 1057-1071.
- [32] ZHANG J, DONG HL, LIU D, AGRAWAL A. Microbial reduction of Fe(III) in smectite minerals by thermophilic methanogen *Methanothermobacter thermautotrophicus*[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 106: 203-215.
- [33] YAMADA C, KATO S, KIMURA S, ISHII M, IGARASHI Y. Reduction of Fe(III) oxides by phylogenetically and physiologically diverse thermophilic methanogens[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2014, 89(3): 637-645.
- [34] HIRANO S, MATSUMOTO N, MORITA M, SASAKI K, OHMURA N. Electrochemical control of redox potential affects methanogenesis of the hydrogenotrophic methanogen *Ethanothermobacter thermautotrophicus*[J]. Letters in Applied Microbiology, 2013, 56(5): 315-321.
- [35] FETZER S, CONRAD R. Effect of redox potential on methanogenesis by *Methanosarcina barkeri*[J]. Archives of Microbiology, 1993, 160(2): 108-113.
- [36] WANG H, BYRNE JM, LIU PF, LIU J, DONG XZ, LU YH. Redox cycling of Fe(II) and Fe(III) in magnetite

accelerates aceticlastic methanogenesis by *Methanosarcina mazei*[J]. Environmental Microbiology Reports, 2020, 12(1): 97-109.

- [37] GUO CJ, LU YH. Cometabolism of ferrihydrite reduction and methyl-dismutating methanogenesis by *Methanosarcina mazei*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2025, 91(3): e0223824.
- [38] YANG Z, LU YH. Coupling methanogenesis with iron reduction by acetotrophic *Methanosarcina mazei* zm-15[J]. Environmental Microbiology Reports, 2022, 14(5): 804-811.
- [39] PRAKASH D, CHAUHAN SS, FERRY JG. Life on the thermodynamic edge: respiratory growth of an acetotrophic methanogen[J]. Science Advances, 2019, 5(8): eaaw9059.
- [40] SONG YX, HUANG R, LI L, DU KF, ZHU FP, SONG C, YUAN XZ, WANG MY, WANG SG, FERRY JG, ZHOU SG, YAN Z. Humic acid-dependent respiratory growth of *Methanosarcina acetivorans* involves pyrroloquinoline quinone[J]. The ISME Journal, 2023, 17(11): 2103-2111.
- [41] YAN Z, JOSHI P, GORSKI CA, FERRY JG. A biochemical framework for anaerobic oxidation of methane driven by Fe(III)-dependent respiration[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1642.
- [42] FU L, ZHOU T, WANG JY, YOU LX, LU YH, YU LP, ZHOU SG. NanoFe₃O₄ as solid electron shuttles to accelerate acetotrophic methanogenesis by *Methanosarcina barkeri*[J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 10: 388.
- [43] SHANG HT, DAYE M, SIVAN O, BORLINA CS, TAMURA N, WEISS BP, BOSAK T. Formation of zerovalent iron in iron-reducing cultures of *Methanosarcina barkeri*[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(12): 7354-7365.
- [44] KATO S, HASHIMOTO K, WATANABE K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi)conductive iron-oxide minerals[J]. Environmental Microbiology, 2012, 14(7): 1646-1654.
- [45] JIANG SH, PARK S, YOON Y, LEE JH, WU WM, DAN NP, SADOWSKY MJ, HUR HG. Methanogenesis facilitated by geobiochemical iron cycle in a novel syntrophic methanogenic microbial community[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(17): 10078-10084.
- [46] BERNER RA. Sedimentary pyrite formation: an update[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48(4): 605-615.
- [47] CANFIELD DE, HABICHT KS, THAMDRUP B. The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen[J]. Science, 2000, 288(5466): 658-661.
- [48] PAYNE D, SPIETZ RL, BOYD ES. Reductive dissolution of pyrite by methanogenic archaea[J]. The ISME Journal, 2021, 15(12): 3498-3507.
- [49] YU RQ, BARKAY T. Advances in Applied Microbiology[M]. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2022: 31-90.
- [50] 陶少洋,杨婧铱,高峻,董洪哲,刘丽红,何滨,毛宇翔, 胡立刚,江桂斌.产甲烷菌中汞甲基化研究进展与展

望[J]. 环境化学, 2024, 43(7): 2153-2165.

TAO SY, YANG JY, GAO J, DONG HZ, LIU LH, HE B, MAO YX, HU LG, JIANG GB. Research progress and prospect of mercury methylation in methanogens[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(7): 2153-2165 (in Chinese).

- [51] GILMOUR CC, ELIAS DA, KUCKEN AM, BROWN SD, PALUMBO AV, SCHADT CW, WALL JD. Sulfatereducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(12): 3938-3951.
- [52] MA M, DU HX, WANG DY. Mercury methylation by anaerobic microorganisms: a review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 49(20): 1893-1936.
- [53] WOOD JM, KENNEDY FS, ROSEN CG. Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium[J]. Nature, 1968, 220(5163): 173-174.
- [54] HAMELIN S, AMYOT M, BARKAY T, WANG YP, PLANAS D. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(18): 7693-7700.
- [55] YU RQ, REINFELDER JR, HINES ME, BARKAY T. Mercury methylation by the methanogen *Methanospirillum hungatei*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(20): 6325-6330.
- [56] PARKS JM, JOHS A, PODAR M, BRIDOU R, HURT RA Jr, 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.
- [57] GILMOUR CC, PODAR M, BULLOCK AL, GRAHAM AM, BROWN SD, SOMENAHALLY AC, JOHS A, HURT RA Jr, BAILEY KL, ELIAS DA. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20): 11810-11820.
- [58] PODAR M, GILMOUR CC, BRANDT CC, SOREN A, BROWN SD, CRABLE BR, PALUMBO AV, SOMENAHALLY AC, ELIAS DA. Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation[J]. Science Advances, 2015, 1(9): e1500675.
- [59] GILMOUR CC, BULLOCK AL, McBURNEY A, PODAR M, ELIAS DA. Robust mercury methylation across diverse methanogenic archaea[J]. mBio, 2018, 9(2): e02403-17.
- [60] OREMLAND RS, CULBERTSON CW, WINFREY MR. 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.
- [61] CHENG SP. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, 10(3): 192-198.
- [62] SIMPSON WR. A critical review of cadmium in the

marine environment[J]. Progress in Oceanography, 1981, 10(1): 1-70.

- [63] LIRA-SILVA E, SANTIAGO-MARTÍNEZ MG, HERNÁNDEZ-JUÁREZ V, GARCÍA-CONTRERAS R, MORENO-SÁNCHEZ R, JASSO-CHÁVEZ R. Activation of methanogenesis by cadmium in the marine archaeon *Methanosarcina acetivorans*[J]. PLoS One, 2012, 7(11): e48779.
- [64] JASSO-CHÁVEZ R, LIRA-SILVA E, GONZÁLEZ-SÁNCHEZ K, LARIOS-SERRATO V, MENDOZA-MONZOY DL, PÉREZ-VILLATORO F, MORETT E, VEGA-SEGURA A, TORRES-MÁRQUEZ ME, ZEPEDA-RODRÍGUEZ A, MORENO-SÁNCHEZ R. Marine archaeon *Methanosarcina acetivorans* enhances polyphosphate metabolism under persistent cadmium stress[J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 10: 2432.
- [65] LIRA-SILVA E, SANTIAGO-MARTÍNEZ MG, GARCÍA-CONTRERAS R, ZEPEDA-RODRÍGUEZ A, MARÍN-HERNÁNDEZ A, MORENO-SÁNCHEZ R, JASSO-CHÁVEZ R. Cd²⁺ resistance mechanisms in *Methanosarcina acetivorans* involve the increase in the coenzyme M content and induction of biofilm synthesis[J]. Environmental Microbiology Reports, 2013, 5(6): 799-808.
- [66] HUANG JH, HUANG F, EVANS L, GLASAUER S. Vanadium: global (bio)geochemistry[J]. Chemical Geology, 2015, 417: 68-89.
- [67] ZHONG JW, YIN WZ, LI YT, LI P, WU JH, JIANG GB, GU JJ, LIANG H. Column study of enhanced Cr(VI) removal and longevity by coupled abiotic and biotic processes using Fe⁰ and mixed anaerobic culture[J]. Water Research, 2017, 122: 536-544.
- [68] ZHANG BG, JIANG YF, ZUO KC, HE C, DAI YR, REN ZJ. Microbial vanadate and nitrate reductions coupled with anaerobic methane oxidation in groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 382: 121228.
- [69] LI WQ, LI MX, YIN WZ, ZHANG WN, ZHONG JW, LI P, DENG H, WU JH. Effects of electron donors and acceptors on Cr(VI) removal in biotic Fe0 columns preloaded with microorganisms[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2022, 233(12): 483.
- [70] CARPENTIER W, SANDRA K, de SMET I, BRIGÉ A, de SMET L, BEEUMEN JV. Microbial reduction and precipitation of vanadium by *Shewanella oneidensis*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6): 3636-3639.
- [71] REHDER D. Is vanadium a more versatile target in the activity of primordial life forms than hitherto anticipated[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2008, 6(6): 957-964.
- [72] ZHANG J, DONG HL, ZHAO LD, McCARRICK R, AGRAWAL A. Microbial reduction and precipitation of vanadium by mesophilic and thermophilic methanogens[J]. Chemical Geology, 2014, 370: 29-39.
- [73] SINGH R, DONG HL, LIU D, ZHAO LD, MARTS AR, FARQUHAR E, TIERNEY DL, ALMQUIST CB, BRIGGS BR. Reduction of hexavalent chromium by the thermophilic methanogen *Methanothermobacter thermautotrophicus*[J]. Geochimica et Cosmochimica

Acta, 2015, 148: 442-456.

- [74] ABERNATHY CO, THOMAS DJ, CALDERON RL. Health effects and risk assessment of arsenic[J]. The Journal of Nutrition, 2003, 133(5): 1536S-1538S.
- [75] ZHU YG, YOSHINAGA M, ZHAO FJ, ROSEN BP. Earth abides arsenic biotransformations[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2014, 42: 443-467.
- [76] AKTER KF, OWENS G, DAVEY DE, NAIDU R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, 184: 97-149.
- [77] ZHAO FJ, MA YB, ZHU YG, TANG Z, McGRATH SP. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(2): 750-759.
- [78] THOMAS F, DIAZ-BONE RA, WUERFEL O, HUBER B, WEIDENBACH K, SCHMITZ RA, HENSEL R. Connection between multimetal(loid) methylation in methanoarchaea and central intermediates of methanogenesis[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(24): 8669-8675.
- [79] WUERFEL O, THOMAS F, SCHULTE MS, HENSEL R, DIAZ-BONE RA. Mechanism of multi-metal(loid) methylation and hydride generation by methylcobalamin and cob(I)alamin: a side reaction of methanogenesis[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2012, 26(2): 94-101.
- [80] WANG PP, SUN GX, ZHU YG. Identification and characterization of arsenite methyltransferase from an archaeon, *Methanosarcina acetivorans* C2A[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(21): 12706-12713.
- [81] VIACAVA K, MEIBOM KL, ORTEGA D, DYER S, GELB A, FALQUET L, MINTON NP, MESTROT A, BERNIER-LATMANI R. Variability in arsenic methylation efficiency across aerobic and anaerobic microorganisms[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(22): 14343-14351.
- [82] WANG LX, GUO QH, WU G, YU ZC, NININ JML, PLANER-FRIEDRICH B. Methanogens-driven arsenic methylation preceding formation of methylated thioarsenates in sulfide-rich hot springs[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(19): 7410-7420.
- [83] LIANG YP, YAN YF, SHI LL, WANG MY, YUAN XZ, WANG SG, YE L, YAN Z. Molecular basis of thioredoxin-dependent arsenic transformation in methanogenic archaea[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(1): 443-453.
- [84] CHEN C, LI LY, HUANG K, ZHANG J, XIE WY, LU YH, DONG XZ, ZHAO FJ. Sulfate-reducing bacteria and methanogens are involved in arsenic methylation and demethylation in paddy soils[J]. The ISME Journal, 2019, 13(10): 2523-2535.
- [85] CHEN C, LI LY, WANG YF, DONG XZ, ZHAO FJ. Methylotrophic methanogens and bacteria synergistically demethylate dimethylarsenate in paddy soil and alleviate rice straighthead disease[J]. The ISME Journal, 2023, 17(11): 1851-1861.

- [86] RAYMAN MP. Selenium and human health[J]. The Lancet, 2012, 379(9822): 1256-1268.
- [87] FAN TWM, TEH SJ, HINTON DE, HIGASHI RM. Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California[J]. Aquatic Toxicology, 2002, 57(1/2): 65-84.
- [88] AMWEG EL, STUART DL, WESTON DP. Comparative bioavailability of selenium to aquatic organisms after biological treatment of agricultural drainage water[J]. Aquatic Toxicology, 2003, 63(1): 13-25.
- [89] ASTRATINEI V, van HULLEBUSCH E, LENS P. Bioconversion of selenate in methanogenic anaerobic granular sludge[J]. Journal of Environmental Quality, 2006, 35(5): 1873-1883.
- [90] NIESS UM, KLEIN A. Dimethylselenide demethylation is an adaptive response to selenium deprivation in the archaeon *Methanococcus voltae*[J]. Journal of Bacteriology, 2004, 186(11): 3640-3648.
- [91] LIU XY, MA JY, WANG Y, DUAN JL, FENG LJ, ZHU FP, SUN XD, YAN Z, YUAN XZ. Chemical dynamics of selenium nanoparticles in archaeal systems[J]. ACS Nano, 2024, 18(24): 15661-15670.
- [92] STOCK T, SELZER M, ROTHER M. In vivo requirement of selenophosphate for selenoprotein synthesis in archaea[J]. Molecular Microbiology, 2010, 75(1): 149-160.
- [93] ROTHER M, RESCH A, WILTING R, BÖCK A. Selenoprotein synthesis in archaea[J]. BioFactors, 2001, 14(1/2/3/4): 75-83.

- [94] POEHLEIN A, HEYM D, QUITZKE V, FERSCH J, DANIEL R, ROTHER M. Complete genome sequence of the *Methanococcus maripaludis* type strain JJ (DSM 2067), a model for selenoprotein synthesis in archaea[J]. Genome Announcements, 2018, 6(14): e00237-18.
- [95] QUITZKE V, FERSCH J, SEYHAN D, ROTHER M. Selenium-dependent gene expression in *Methanococcus maripaludis*: involvement of the transcriptional regulator HrsM[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -General Subjects, 2018, 1862(11): 2441-2450.
- [96] FUNKNER K, POEHLEIN A, JEHMLICH N, EGELKAMP R, DANIEL R, von BERGEN M, ROTHER M. Proteomic and transcriptomic analysis of selenium utilization in *Methanococcus maripaludis*[J]. mSystems, 2024, 9(5): e0133823.
- [97] MUKHOPADHYAY B, JOHNSON EF, WOLFE RS. Reactor-scale cultivation of the hyperthermophilic methanarchaeon *Methanococcus jannaschii* to high cell densities[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65(11): 5059-5065.
- [98] BURGGRAF S, FRICKE H, NEUNER A, KRISTJANSSON J, ROUVIER P, MANDELCO L, WOESE CR, STETTER KO. *Methanococcus igneus* sp. nov., a novel hyperthermophilic methanogen from a shallow submarine hydrothermal system[J]. Systematic and Applied Microbiology, 1990, 13: 263-269.
- [99] WHITMAN WB, ANKWANDA E, WOLFE RS. Nutrition and carbon metabolism of *Methanococcus voltae*[J]. Journal of Bacteriology, 1982, 149(3): 852-863.