评述

中国知名大学及研究院所专栏 中国科学院烟台海岸带研究所专辑

微生物在地球化学铁循环过程中的作用

陈蕾^①, 张洪霞^{①②}, 李莹^{①②}, 郑世玲^①, 刘芳华^{①*}^① 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带生物学与生物资源利用重点实验室, 烟台 264003;^② 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: fhliu@yic.ac.cn

收稿日期: 2016-01-07; 接受日期: 2016-02-03; 网络版发表日期: 2016-08-22

中国科学院重点部署项目(批准号: KZZD-EW-14)、华东师范大学河口与海岸学国家重点实验室开放课题(批准号: SKLEC-KF201412)、中国科学院战略性先导科技专项(批准号: XDA11020403)和国家自然科学基金(批准号: 41371257, 41401285, 41573071)资助

摘要 铁元素虽然只在地壳含量中位列第 4, 但却是地球上分布最广的变价金属元素之一, 微生物介导的铁循环及其与生源要素碳、氮、氧和硫等耦合的氧化还原反应是微生物地球化学循环的重要驱动力. 由于铁循环过程中氧化态三价铁 Fe(III) 在环境 pH 条件下大多以不溶状态存在, 因而由其参与的地球化学循环进程通常较为缓慢. 研究表明, 微生物在铁元素的地球化学循环过程中起着举足轻重的作用, 并在该过程中参与矿物的生成与转化. 近年来的最新研究发现, 参与地球化学铁循环的微生物之间, 微生物与矿物之间, 以及矿物介导的微生物之间存在着多样的相互作用, 而含铁矿物介导的微生物胞外电子传递机制是其中最受瞩目的研究热点. 本文综述了微生物介导的地球化学铁循环过程的类型及其过程中的主导微生物, 并针对铁还原过程中已知的微生物胞外电子传递机制做了介绍. 文中涉及的微生物地球化学铁循环过程中的各种相互作用, 已经成为相关研究领域的热点问题, 最新研究结果将为进一步阐明微生物地球化学铁循环过程、机制及其环境效应提供重要的理论依据和研究基础.

关键词 微生物介导的铁循环过程, 异化铁还原菌, *Geobacter*, *Shewanella*, 微生物胞外电子传递, 含铁矿物

铁是地壳中含量第 4 丰富的元素, 却是地球作为一个整体而言含量最为丰富、同时维持生命的重要元素之一. 铁的存在形态以及生物可利用性受周围的氧化还原条件所限制.

1 地球化学铁循环

在环境中通常以两种状态存在: 处于氧化态的

三价铁 Fe(III), 在环境 pH 条件下大多处于不溶状态, 可以被还原; 而处于还原态的二价铁 Fe(II), 通常是可溶性的离子, 因而更容易被生物所利用, 可以被氧化. Fe(III)-Fe(II) 的氧化还原电位处于碳、氮、氧和硫形成的氧化还原键的氧化还原电位之间, 因此铁与碳、氮、氧和硫的氧化还原反应驱动了全球的生物地球化学循环, 同时与重金属、生物和光等存在着互相关联与耦合^[1].

引用格式: 陈蕾, 张洪霞, 李莹, 等. 微生物在地球化学铁循环过程中的作用. 中国科学: 生命科学, 2016, 46: 1069–1078

Chen L, Zhang H X, Li Y, et al. The role of microorganisms in the geochemical iron cycle. Sci Sin Vitae, 2016, 46: 1069–1078. doi: 10.1360/N052016-00064

在众多生态系统中, 滨海生态系统分布于河口、潮滩及滨海湿地, 具有典型的原生性、脆弱性、稀有性, 还具有独特的陆海两种属性, 是与人类活动相互作用最频繁、最活跃的生态过渡带。在河口及近海陆架区, 不同界面交互作用, 导致其生态与环境多样、空间格局明显。铁是滨海生态系统中的主要氧化还原物质, 例如, 滨海湿地干湿交替引起的氧化还原变化是湿地中最为典型、普遍的现象, 因此滨海湿地铁循环在湿地土壤形成、湿地植物的生理生态、湿地的物质循环、环境指示等方面也发挥着重要效应^[2]。

2 微生物介导的地球化学铁循环过程

2.1 微生物介导的地球化学铁氧化过程

微生物介导的铁的氧化过程主要包括: 利用 O_2 氧化 $Fe(II)$ 、生物矿化、光化学过程以及利用硝酸盐的氧化等(图 1)。

(1) 微生物利用 O_2 氧化 $Fe(II)$ 。在酸性或近中性环境中微生物都可以利用氧气来氧化 $Fe(II)$ ^[3,4]。(i) 酸性条件下 O_2 对 $Fe(II)$ 的氧化。酸性 pH 条件下, $Fe(II)$ 更容易进行生物氧化而不易发生化学氧化。常见的能在酸性条件下介导铁氧化的微生物是氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)^[5]。(ii) 中性条件下 O_2 对 $Fe(II)$ 的氧化。中性 pH 时, 微需氧的无机营养菌通过微生物细胞外膜上的 $Fe(II)$ 氧化蛋白, 形成难溶解的氢氧化物形式的 $Fe(III)$ ^[5]。能够进行这种

氧化过程的细菌常见于 α -、 β -和 γ -变形菌门, 包括淡水类纤发菌属(*Leptothrix*)、嘉利翁氏菌属(*Gallionella*)、*Sideroxydans* 以及海杆菌属(*Mariprofundus*)^[6,7]。近中性条件下氧气对 $Fe(II)$ 的化学氧化非常迅速, 因此, $Fe(II)$ 主要进行化学氧化。而在低氧(微氧)环境中, 微需氧菌进行的铁氧化过程占主导^[8,9], 这类细菌主要存在河水底泥、湿地表层底泥以及根际底泥中^[10]。(iii) 氧气自由基($O_2 \cdot$)调节铁氧化还原反应。微生物产生的 $O_2 \cdot$ 可以氧化 $Fe(II)$ 为 $Fe(III)$ 和过氧化氢。 $Fe(III)$ 配合物解离后也可以与该离子发生还原反应, $Fe(III)$ 被还原为 $Fe(II)$, $O_2 \cdot$ 被氧化成氧气。或者 $Fe(III)$ 配合物直接与 $O_2 \cdot$ 发生反应, $Fe(III)$ 被还原。 ($O_2 \cdot$) 介导的 $Fe(III)$ 还原速率高于 $Fe(II)$ 氧化速率, 因此与该离子($O_2 \cdot$) 反应时, 主要进行 $Fe(III)$ 还原反应^[5]。

(2) 微生物矿化。作用于好氧-厌氧界面的微好氧微生物氧化 $Fe(II)$ 产生含 $Fe(III)$ 的矿物, 还影响环境中矿物的风化过程^[6]。在地球前寒武纪还没有可利用氧气的富铁($Fe(II)$) 环境中, 微生物对亚铁的氧化可能是较早的呼吸机制, 该过程产生了大量的含铁矿物, 如磁铁矿等^[7,10-12]。还有些属的微生物, 例如, 湿地纤毛菌属(*Leptothrix*) 和球衣细胞属(*Sphaerotilus*) 可以在氧化 $Fe(II)$ 和 $Mn(II)$ 过程中产生矿化的有机鞘, 以防止其被生成的铁矿沉积覆盖^[13]。

(3) 厌氧光能自养铁氧化菌的光合 $Fe(II)$ 氧化。光合铁氧化微生物主要生活在厌氧条件下, 生存需要光能和碳源, 以碳酸氢盐为电子受体, $Fe(II)$ 为唯一电子供体^[5], 生成水铁矿 $Fe(OH)_3$ 。这种营养型细菌利用光固定 CO_2 合成生物量^[10]。

常见的厌氧自养型铁氧化菌有: 绿菌属(*Chlorobium ferrooxidans*)、小红卵菌属(*Rhodovulum rubiginosum*)、红微菌属(*Rhodomicrobium vannielii*)、红假单胞菌属(*Rhodopseudomonas palustris*)、硫网菌属(*Thiodictyon*)。光营养型细菌的铁氧化受到光和矿物溶解度的限制, 这些菌的最佳 pH 范围都在 6.5~7.0, $Fe(III)$ 在这个 pH 范围通常以固态形式存在, 因此紫细菌和绿细菌等只能利用可溶性的 $Fe(II)$ 提供的电子而获得能量^[14,15], 利用光能将 $Fe(II)$ 氧化为弱结晶的铁氧化物, 再由其他铁氧化菌转化成结晶态的针铁矿和纤铁矿等^[15]。

(4) 厌氧硝酸盐还原调节 $Fe(II)$ 氧化。土壤中

图 1 微生物介导的地球化学铁循环(网络版彩图)

Fe(II)的化学氧化取决于周围环境的 pH 与氧气浓度. 在中性 pH 和厌氧条件下, 只有氧化锰和 NO_3^- 可以介导 Fe(II)的化学氧化, 而基于 $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ 的 Fe(II)的化学氧化需要高浓度的($>150 \mu\text{mol/L}$)溶解的 Cu(II)作为催化剂. 因此在没有铜的厌氧条件下, 厌氧铁氧化菌就成了 Fe(III)形成的关键驱动因素^[5].

厌氧条件下, 大部分硝酸盐还原菌氧化 Fe(II)需要利用乙酸为底物, 同时硝酸根还原为亚硝酸根, 亚硝酸盐是反硝化中间产物也能够有效氧化 Fe(II), 最终利用电子供体生成 NO , N_2O 和 N_2 ^[11,12,16], 是一个依赖硝酸盐还原来进行 Fe(II)的氧化反应的过程^[5]. 依赖于硝酸盐的铁氧化菌可以直接利用表面吸附的 Fe(II)^[17,18]和结晶态的铁矿(如菱铁矿、磁铁矿等)^[12,17].

常见的依赖于硝酸盐的铁氧化菌有食酸菌 (*Acidovorax ebreus*)^[16]、嗜热古菌 (*Ferroglobus placidus*)^[11]、脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*)^[19]、嗜中温 β -变形菌菌株^[20]等. 此外, 铁还原菌 (*Geobacter metallireducens*)也具有依赖于硝酸盐的铁氧化功能, 终产物是铵^[18].

依赖于硝酸盐的铁氧化菌广泛存在于各种环境中: 水稻土、池塘、河流、湿地和深海底泥^[6,12,16,17,21,22].

2.2 微生物介导的地球化学铁还原过程

最初认为微生物介导的 Fe(III)的还原是间接的(如通过改变 Eh 或 pH), 而且只有少数微生物在发酵过程中能够转移电子给 Fe(III)^[23]. 现在认为异化铁还原菌可以在氧化有机或无机物质过程中把电子传递给 Fe(III), 从而对地球化学过程产生影响^[24-26].

微生物还原铁是发生在厌氧沉积物及淹水土壤中重要的微生物学过程. 多种古细菌和真细菌都能在厌氧条件下通过将 Fe(III)还原成 Fe(II)而获得能量, 通常把这些细菌叫做异化铁还原细菌. 在厌氧条件下, 利用 Fe(III)作为呼吸链末端电子受体, 在铁还原酶催化下实现呼吸链上的电子传递, 进而转化为生物能够利用并代谢的能量, 所以 Fe(III)还原通常也叫 Fe(III)呼吸^[27]. 铁还原菌通常生存在土壤、河流底泥、入海口沉积物、石油流层、地下水和温泉等自然环境. 在没有硫化物的底泥环境中, Fe(III)氧化物的还原主要受 Fe(III)还原菌的控制(图 1)^[28].

(1) 异化铁还原微生物的多样性. 异化铁还原微生物广泛分布于细菌和古菌中: 细菌域中的 8 个门

(栖热袍菌门(Thermotogae)、热脱硫杆菌门(Thermodesulfobacteria)、异常球菌-栖热菌门(Deinococcus-Thermus)、铁还原杆菌门(Deferribacteres)、变形杆菌门(Proteobacteria)、厚壁菌门(Firmicutes)、放线菌门(Actinobacteria)、酸杆菌门(Acidobacteria))以及古生菌域的 7 个目(热变形菌目(thermoproteales)、硫还原古球菌目(Desulfurococcales)、硫化叶菌目(Sulfolobales)、甲烷球菌目(Methanococcales)、热球菌目(Thermococcales)、古生球菌目(Archaeoglobales)、甲烷嗜高温菌目(Methanopyrales))^[28].

(2) 重要的铁还原菌属——地杆菌属(*Geobacteraceae*). 最早发现地杆菌属能够氧化有机物, 同时用 Fe(III)作为单一电子受体介导铁的异化还原过程^[29].

Geobacter 除了能利用常规的有机物外, 还能够利用芳香烃类化合物、含氯化合物^[24-26]作为电子供体. 利用断链脂肪酸或苯或氢气为电子供体还原水铁矿为磁铁矿. 因此在含芳香烃类、氯化合物污染的环境修复中起着重要的作用.

Geobacter sulfurreducens 中的胞外的电子传递过程亦即异化还原固态 Fe(III)氧化物或者氢氧化物过程, 主要由 C-型细胞色素 OmcE 和 OmcS 介导, 其中 *G. sulfurreducens* 分泌的细胞外细胞色素 OmcS 与导电菌毛纳米线相连, 沿导线调节电子传导并作为铁矿还原的连接点, 这个铁还原过程除了细胞色素还需要外膜孔蛋白 OmpJ^[30-32].

Geobacter 家族的微生物主要存在于淡水沉积物、砂质含水土层、石油和铀污染沉积物、垃圾填埋厂等环境中^[33-36].

(3) 重要的铁还原菌属——希瓦氏菌属(*Shewanella*). 异化铁还原菌中 *Shewanella* 家族也被研究较多, 特别是 *Shewanella oneidensis* MR-1, 可以利用 H^+ 、甲酸盐、丙酮酸盐或乳酸还原铁^[24].

希瓦氏菌属微生物还可以还原 U(VI)等重金属, 因此 *Shewanella* 家族的铁还原菌常在重金属污染的沉积物和矿物质丰富的湿地环境中发现^[37].

Shewanella oneidensis MR-1 菌醌醇脱氢酶家族 NapC/NirT 的同源物 C-型细胞色素 CymA, 质膜 C-型细胞色素 MtrA、外膜 MtrB 以及外膜 C 型细胞色素 MtrC 和 OmcA, 共同形成一个系统从醌醇转移电子到质膜, 再到外膜 MtrC 和 OmcA, 直接转移电子

到固体 Fe(III)氧化物的表面. MtrC 和 OmcA 也能够通过转移电子到核黄素(flavin)整合的 Fe(III)或者由氧化的核黄素直接还原 Fe(III)氧化物^[38]. 该细胞色素同系物在变形菌门几个门类中比较保守, 除了希瓦氏菌属(*Shewanella*)和地杆菌属(*Geobacteraceae*)外还有红假单胞菌属(*Rhodopseudomonas*). *S. oneidensis* 和 *G. sulfurreducens* 电子传递过程的组分相似, 但其电子传递途径不同.

(4) 其他具有铁还原能力的菌属. (i) 嗜酸铁还原菌. 化能自养型或者异养型的微生物(细菌和古菌)能够利用 Fe(III)的还原产生能量, 而且一些细菌的嗜酸铁还原作用并不要求严格厌氧, 有些甚至在微好氧的条件下, 反应速度更快^[39]. 对 *Acidiphilium* sp. SJH 细菌的研究发现, 在不同的 Fe(III)中, 该细菌对溶解态 Fe(III)的还原速度最快, 同时对弱结晶态铁氧化物(水合铁矿)的还原要比对结晶态铁氧化物(针铁矿)的还原要快得多^[40]. *Acidiphilium* sp. SJH 的细胞和固态 Fe(III)的直接接触不会造成 Fe(III)的还原, 而可能会分泌一些胞外物质来溶解固态 Fe(III)^[40]. (ii) 超嗜热菌 (*Hyperthermophilic*). 多数超嗜热菌 (*Hyperthermophiles*) 包括 *Thermotoga maritima*^[41], *Geothermobacterium ferrireducens*^[42], *Pyrobaculum islandicum*^[43] 和 *Ferroglobus placidus*^[44,45] 都可以利用 H₂ 异化还原 Fe(III). 利用 Fe(III)作为电子受体时一些异化铁还原菌的代谢能力比利用其他电子受体(如硫)时的代谢能力强, 例如, S₀ 作为电子受体, *Thermotoga maritima* 只能向 S₀ 传递部分电子且 S₀ 缺少时生物量增加不明显, 而 Fe(III)作为电子受体时, *T. maritima* 在利用 H₂ 还原 Fe(III)的同时生物量也增加了^[41]. 超嗜热菌 *Ferroglobus placidus* 和 *Geoglobus ahangari* 在异化还原 Fe(III)过程中可以利用各种的电子供体, 包括乙酸盐和芳香烃类化合物等^[44,45]. 有些超嗜热菌利用 Fe(III)作为单一电子受体, 例如, *Geogemma barossii* 在 121℃ 下生长, 130℃ 下存活, 利用 Fe(III)作为单一电子受体^[42,46].

3 微生物地球化学铁循环过程中的相互作用

土壤微生物与微生物, 以及与矿物的互作是地球表层系统中重要的生态过程, 通过直接或者间接地参与含铁矿物的溶解和沉淀, 以及诸多元素(C, S, O, N, Mn 等)的地球化学循环, 影响着地球表面元素

的地球化学循环, 进而对环境产生重要的影响^[47].

3.1 含铁矿物与微生物之间的相互作用

铁还原细菌的广泛分布和 Fe(III)的普遍存在是分不开的. 尽管 Fe(III)在近中性条件下很难溶解, 但是 Fe(III)仍然是主要的电子受体. Fe(III)还原细菌大概有 5 种对策实现电子从细胞到难溶电子受体表面的转移(图 2): 通过铁螯合剂分泌和释放来增加 Fe(III)的溶解, 细胞表面附属物与 Fe(III)的黏附作用, 铁还原酶和细胞色素参与的与含铁矿物的直接互作, 电子穿梭子协助从细胞到 Fe(III)的电子转移^[28]以及依靠生物膜中存在的辅酶因子实现与含铁矿物的互作.

(1) 通过螯合剂的分泌和释放增加 Fe(III)的溶解. 产甲烷菌在以 H₂/CO₂ 或甲醇为底物时, 能够还原绿脱石矿物中的 Fe(III), 并通过生理活动溶解矿物铁产生蒙脱石和硅^[48].

(2) 微生物通过细胞附属物的黏附与含铁矿物的直接相互作用. *Geobacter metallireducens* 可通过鞭毛和纤毛的趋化运动附着在含铁矿物表面, 形成特殊结构^[49,50]. *G. metallireducens* 对 Fe(III)和 Mn(II)离子有化学趋向性, 这一过程与细胞壁上的鞭毛、菌毛等附属物有密切关系^[50]. *Geobacter metallireducens* 产生的菌毛也可以是传递电子的生物纳米电线(biological nanowire)^[51]. *Geobacter sulfurreducens* DL1 的菌毛直径通常为 3~5 nm, 长 10~20 μm, 具有

图2 微生物到矿物的电子传递机制^[51](网络版彩图)

导电性的聚合蛋白微丝, 被称为“纳米纤维”或者“微生物纳米导线”(microbial nanowires)^[51]. Gorby 等人^[52]证实, *Shewanella oneidensis* MR-1, *Synechocystis* PCC6803 和 *Pelotomaculum thermopropionicum* 均可产生类似的长达数十微米, 直径约 100 nm 的生物导线. 菌毛也可在地杆菌和希瓦氏菌的胞外电子传递中起作用^[38]. 由此推测, 纳米导线机制可能是厌氧环境中细菌-细菌间、细菌-矿物间进行胞外电子传递的普遍策略. Ball^[53]进一步大胆地推测, 地表中可能存在着无数个纳米导电网络(nanowire networks)构成“天然微生物燃料电池”(biogeobattery). 另有研究表明, 纳米磁铁矿与微生物互作增加生物膜与电极表面的导电率, 同时促进产 H_2 的 *Desulfovibrio paquesii* 的生物阴极的电催化活性^[54].

(3) 铁还原酶和细胞色素参与的 Fe(III)矿物的还原. C 型细胞色素由于其组成成分血红素中心的铁具有变价功能, 因而具有传递电子的功能.

Shewanella putrefaciens MR-1 可以通过将细胞色素定位在外膜上而还原不可溶的 Fe(III)氧化物^[55]. *Shewanella oneidensis* MR-1 外膜的 C-型细胞色素 MtrC 和 OmcA 以及 *Geobacter sulfurreducens* 中的 OmcE 和 OmcS 都能介导胞外的电子传递过程异化还原固态 Fe(III)氧化物或者氢氧化物^[38]. OmcS 是 Fe(III)氧化物的还原过程中必需的, 而 OmcS 蛋白专一性地附着在 IV 型菌毛上, 没有 OmcS 的细胞不能还原 Fe(III)氧化物, 同时菌毛和 Fe(III)氧化物之间进行直接电子传递也会因此而存在着屏障. 因此, OmcS 在菌毛和 Fe(III)氧化物之间有可能起着桥梁作用, 帮助电子从菌毛末端传递至胞外 Fe(III)氧化物^[30-32], 但这个观点与 Shi 等人^[38]的观点不同, 关于菌毛和 C-型细胞色素在电子传递过程中的作用主次是一直争论的热点, 至今仍未有确切的定论. 另有研究表明, 河海底泥微生物种间电子传递所必需的组件尤其关键组分细胞色素 C 或者菌毛基因缺失会引起的导电能力下降, 而这种下降可以通过磁铁矿的添加被部分得补偿^[56].

(4) 通过微生物分泌的以及环境中的具有氧化还原活性的电子穿梭子实现电子传递. 通过介体实现电子传递首先将电子传递给“电子穿梭子”, 然后“电子穿梭子”扩散到含铁矿物表面, 将从微生物中获得的电子传递给的 Fe(III). 同时还原态的“电子穿梭子”得到氧化. 土壤和沉积物中大量存在着氧化还

原活性的有机物(如可溶性的或者固态的腐殖酸、醌类、抗生素等)都可以作为“电子穿梭子”^[57].

在 Fe(III)含量低的环境中, *Shewanella oneidensis* 能分泌氧化还原活性电子穿梭子(如黄素), 在细胞和铁矿中传递电子. 或者利用 Fe(III)螯合剂, 促进 Fe(III)作为电子受体的利用^[38].

Shewanella 也可将电子由脱氢酶转移至醌类(MQ), 然后从醌类传给细胞质膜上的周质细胞色素(CymA)^[55,58], CymA 再向周质细胞色素传递, 在功能蛋白(MtrA)的作用下把电子由周质传向外膜, 最后由细胞外膜的末端还原酶把电子交给 Fe(III)氧化物, 完成对 Fe(III)氧化物的异化还原^[59].

Shewanella decolorationis S12 和纤铁矿相互作用过程中, 氧化还原介体 2-磺酸钠蒽醌(anthraquinone-2-sulfonic acid, AQS)起着重要作用, 在加入 AQS 后纤铁矿的微生物还原程度得到加强^[60]. 水稻土微生物中添加水铁矿能够抑制甲烷的产生, 而 AQDS、赤铁矿、磁铁矿的添加能够促进甲烷的产生; 在水铁矿、赤铁矿、磁铁矿中添加 AQDS 相对于不添加 AQDS 的培养物中甲烷的产生提高了 4.1, 1.3 和 0.9 倍, 说明铁氧化物在自然湿地厌氧条件下可能影响碳循环过程^[61].

(5) 依靠生物膜中存在的辅酶因子实现与含铁矿物的互作. 生物膜中存在的具有氧化还原活性的辅酶因子, 可以在微生物胞外电子传递过程中实现多步的电子跃迁, 这种方式比较适合长距离的传递与互作^[5].

3.2 含铁矿物介导微生物之间的相互作用

微生物 Fe(III)呼吸是一个多机制协同作用的过程, 厌氧环境中 Fe(III)还原菌并非孤立存在, 而是在种群或群落水平上与同种或其他微生物之间相互作用, 这种相互作用的结果会对 Fe(III)还原菌的铁还原作用产生影响.

常见的铁循环过程微生物的共生关系包括细菌和细菌共生、细菌和古菌共生.

在厌氧条件下, *Geobacter sulfurreducens* 和 *Thiobacillus denitrificans* 的共培养物在加入纳米颗粒磁铁矿后, 乙酸氧化和硝酸盐还原的协同过程被加快, 同时微生物种间的电子传递也被促进^[62]. 产甲烷菌和异化铁还原菌 *Geobacter* 共生时能促进四方纤铁矿还原. *Clostridium* spp. 纯培养可以还原四方纤铁矿

并利用乙酸产生氢气, 而氢气又可作为继续产甲烷的电子供体, 因此 *Clostridia* 与氢营养型产甲烷菌共生也在与铁矿互作中起到重要作用^[63]. *Clostridium* 属铁还原菌 FGH 与硫酸盐还原菌 RU4 共培养时, 发现铁氧化物还原的速率被显著提高, 其中的铁还原程度可能是受三种机制协同作用: FGH 及 RU4 的生物作用; FGH 在呼吸过程中产生 H_2 抑制菌的生长及铁的还原; 而同时 H_2 能够刺激 RU4 与硫化物反应, 进而促进铁氧化物的化学还原^[64].

由于铁还原菌也可以利用产甲烷菌常用的电子供体(如乙酸、氢气)还原 $Fe(III)$, 从而铁还原菌与产甲烷菌会由于竞争电子供体使甲烷的产生受抑制^[65]; 也有报道产甲烷菌可以利用细胞外醌类或腐殖酸等类似的电子穿梭子进行 $Fe(III)$ 还原而不再产生甲烷, 因此在铁还原细菌以及产甲烷菌同时存在的环境中, 二者竞争还原 $Fe(III)$, 甲烷的产生受到了抑制^[66].

在 *Geobacter* 和 *Methanosarcina* 共培养体系中, 纳米颗粒的赤铁矿(hematite)和磁铁矿(magnetite)的加入能够促进二者之间的电子交换^[67]. 不具有铁还原能力的异养菌通常通过其代谢作用降低体系的 Eh, 同时释放的铁载体、有机螯合剂等小分子能够被 *Geobacter* 所利用, 提高 *Geobacter* 对 $Fe(III)$ 的利用效率, 促进 *Geobacter* 对水合氧化铁等含铁矿物的还原^[68].

3.3 多样的含铁矿物与多样的微生物之间的相互作用

微生物与铁氧化型矿物以及氢氧化物作用产生磁铁矿是属于胞外诱导合成磁铁矿的过程. 通过不同种类的微生物直接或者间接地与不同种类的铁矿相互作用, 可产生不同类型的铁矿.

胞外的磁铁矿颗粒作为细菌铁元素还原的副产物, 大小和形状以及相应的磁性特征通常取决于很多因素, 例如, 细菌类型以及培养条件^[69]. 铁还原细菌能够与铁矿物相互作用, 产生各种含 $Fe(II)$ 的矿物, 包括菱铁矿、蓝铁矿、 $Fe(II)/Fe(III)$ 混合铁矿(如

磁铁矿和绿锈)^[70]. 异化铁还原菌中嗜热细菌 TOR-39 产生的晶体大小和形态类似于趋磁细菌胞内产生的粒子. 嗜中温细菌 *Geobacter metallireducens* GS-15 能够在厌氧条件下产生细颗粒顺磁铁矿直径 10~50 nm 的晶体颗粒^[71,72]. 海洋中深海热泉水底分离到的一株耐寒的异化铁(III)还原菌 *Shewanella* sp. strain PV-4, 能够利用金属离子 $Fe(III)$, $Co(III)$, $Cr(VI)$, $Mn(IV)$ 和 $U(VI)$ 作为电子受体, 它不像嗜中温的异化铁还原菌产生 <35 nm 的超顺磁的磁铁矿, 而是在 18°C~37°C 产生结构均匀的 >35 nm 的单畴磁铁矿^[73]. 在 *Shewanella oneidensis* MR-1 对针铁矿、磁铁矿、赤铁矿的还原过程中, 生成的 $Fe(II)$ 离子比例分别为 79.2%, 81.1% 和 80.1% 的铁矿^[74].

不同类型的铁矿物中占优势的铁还原菌也有所不同, 水铁矿为电子供体时, 其中 *Geobacter* spp. 占很大比例; 而结晶态铁氧化物针铁矿存在时, *Anaeromyxobacter* spp. 及非铁还原菌 *Dechloromonas* 等占很大比重^[75].

4 展望

研究微生物地球化学铁循环过程中的相互作用有重要科学和实践意义, 尤其是在滨海区域开展相关研究的需求更为迫切. 滨海区域在我国社会经济发展中占有举足轻重的地位, 同时也是生态、环境和资源可持续发展的敏感区, 气候变化和人类活动的双重胁迫使我国滨海区域的生态脆弱性更加凸显. 因此, 研究滨海区域土壤铁循环微生物的多样性、分布特征及其受全球增暖的影响; 基于对铁循环微生物种类多样性研究, 探究高浑浊度及不同盐分梯度下土壤微生物对碳、氮、铁等生源要素转化的各种途径及转化机理; 揭示全球变化影响下的河口及滨海湿地土壤微生物地球化学铁循环过程, 以及全球变化对该过程的影响机理和环境效应, 将为滨海区域的可持续发展提供重要的理论基础.

参考文献

- 1 贾国东, 钟佐荣. 铁的环境地球化学综述. 环境科学进展, 1999, 7: 74-84
- 2 姜明, 吕宪国, 杨青, 等. 湿地铁的生物地球化学循环及其环境效应. 土壤学报, 2006, 43: 493-499
- 3 Ghiorse W C. Biology of iron-depositing and manganese-depositing bacteria. Annu Rev Microbiol, 1984, 38: 515-550
- 4 Sobolev D, Roden E E. Suboxic deposition of ferric iron by bacteria in opposing gradients of $Fe(II)$ and oxygen at circumneutral pH. Appl Environ Microbiol, 2001, 67: 1328-1334

- 5 Melton E D, Swanner E D, Behrens S, et al. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle. *Nat Rev Microbiol*, 2014, 12: 797–808
- 6 Edwards K J, Rogers D R, Wirsén C O, et al. Isolation and characterization of novel psychrophilic, neutrophilic, Fe-oxidizing, chemolithoautotrophic α - and γ -proteobacteria from the deep sea. *Appl Environ Microbiol*, 2003, 69: 2906–2913
- 7 Emerson D, Weiss J V. Bacterial iron oxidation in circumneutral freshwater habitats: findings from the field and the laboratory. *Geomicrobiol J*, 2004, 21: 405–414
- 8 Davison W, Seed G. The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 67–79
- 9 Emerson D. Microbial oxidation of Fe(II) and Mn(II) at circumneutral pH. In: Lovley, D K. ed. *Environmental Microbimineral Interactions*. Washington: American Society for Microbiology Press, 2000. 53–78
- 10 Widdel F, Schnell S, Heising S, et al. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature*, 1993, 362: 834–836
- 11 Hafenbradl D, Keller M, Dirmeyer R, et al. *Ferroglobus placidus* gen. nov., sp. nov., a novel hyperthermophilic archaeum that oxidizes Fe^{2+} at neutral pH under anoxic conditions. *Arch Microbiol*, 1996, 166: 308–314
- 12 Chaudhuri S K, Lack J G, Coates J D. Biogenic magnetite formation through anaerobic biooxidation of Fe(II). *Appl Environ Microbiol*, 2001, 67: 2844–2848
- 13 Fleming E J, Langdon A E, Martinez-Garcia M, et al. What's new is old: resolving the identity of *Leptothrix ochracea* using single cell genomics, pyrosequencing and FISH. *PLoS One*, 2011, 6: 1–10
- 14 Ciana A, Gossa K, Schwarzenbach R. Light penetration in soil and particulate minerals. *Eur J Soil Sci*, 2005, 53: 561–574
- 15 Kappler A, Newman D K. Formation of Fe(III)-minerals by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1217–1226
- 16 Straub K L, Benz M, Schink B, et al. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62: 1458–1460
- 17 Weber K A, Picardal F W, Roden E E. Microbially catalyzed nitrate-dependent oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1644–1650
- 18 Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nat Rev Microbiol*, 2006, 4: 752–764
- 19 Beller H R. Anaerobic, nitrate-dependent oxidation of U(IV) oxide minerals by the chemolithoautotrophic bacterium *Thiobacillus denitrificans*. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71: 2170–2174
- 20 Weber K A, Urrutia M M, Churchill P F, et al. Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms. *Environ Microbiol*, 2006c, 8: 100–113
- 21 Kluber H D, Conrad R. Effects of nitrate, nitrite, NO and N_2O on methano-genesis and other redox processes in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiol Ecol*, 1998, 25: 301–318
- 22 Ratering S, Schnell S. Nitrate-dependent iron(II) oxidation in paddy soil. *Environ Microbiol*, 2001, 3: 100–109
- 23 Lovley D. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol Rev*, 1991, 55: 259–287
- 24 Lovley D R, Chapelle F H. Deep subsurface microbial processes. *Rev Geophys*, 1995, 33: 365–381
- 25 Sung Y, Fletcher K E, Ritalahti K M, et al. *Geobacter lovleyi* sp. nov. strain SZ, a novel metal-reducing and tetrachloroethene-dechlorinating bacterium. *Appl Environ Microbiol*, 2006, 72: 2775–2782
- 26 Amos B K, Sung Y, Fletcher K E, et al. Detection and quantification of *Geobacter lovleyi* strain SZ: implications for Bioremediation at tetrachloroethene and uranium-impacted sites. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 6898–6904
- 27 张天娇, 汤佳, 庄莉. 干湿交替条件下不同晶型铁氧化物对水稻土甲烷排放的影响. *环境科学*, 2014, 35: 901–907
- 28 Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Adv Microb Physiol*, 2004, 49: 219–286
- 29 Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Appl Environ Microbiol*, 1988, 54: 1472–1480
- 30 Mehta T, Coppi M V, Childers S E, et al. Outer membrane c-type cytochromes required for Fe (III) and Mn (IV) oxide reduction in *Geobacter sulfurreducens*. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71: 8634–8641
- 31 Leang C, Qian X, Mester T, et al. Alignment of the c-type cytochrome OmcS along pili of *Geobacter sulfurreducens*. *Appl Environ Microbiol*, 2010, 76: 4080–4084
- 32 Lovley D R. Live wires: direct extracellular electron exchange for bioenergy and the bioremediation of energy-related contamination. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4896–4906

- 33 Stein L Y, La Duc M T, Grundl T J, et al. Bacterial and archaeal populations associated with freshwater ferromanganous micronodules and sediments. *Environ Microbiol*, 2001, 3: 10–18
- 34 Snoeyenbos-West O L, Nevin K P, Lovley D R. Stimulation of dissimilatory Fe(III) reduction results in a predominance of *Geobacter* species in a variety of sandy aquifers. *Microbial Ecol*, 2000, 39: 153–167
- 35 Holmes D E, O'Neil R A, Vrionis, H A, et al. Subsurface clade of *Geobacteraceae* that predominates in a diversity of Fe(III)-reducing subsurface environments. *ISME J*, 2007, 1: 663–677
- 36 Roling W F M, van Breukelen B M, Braster M, et al. Relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer. *Appl Environ Microbiol*, 2001, 67: 4619–4629
- 37 Todorova, S G, Costello A M. Design of *Shewanella* specific 16S rRNA primers and application to analysis of *Shewanella* in a minerotrophic wetland. *Environ Microbiol*, 2006, 8: 426–432
- 38 Shi L, Richardson D J, Wang Z, et al. The roles of outer membrane cytochromes of *Shewanella* and *Geobacter* in extracellular electron transfer. *Environ Microbiol Rep*, 2009, 1: 220–227
- 39 Johnson D, Ghauri M, McGinness S. Biogeochemical cycling of iron and sulphur in leaching environments. *FEMS Microbiol Rev*, 1993, 11: 63–70
- 40 Bridge T, Johnson D. Reductive dissolution of ferric iron minerals by *Acidiphilium* SJH. *Geomicrobiol J*, 2000, 17: 193–206
- 41 Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris E L, et al. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early earth. *Nature*, 1998, 395: 65–67
- 42 Kashefi K, Holmes D E, Reysenbach A L, et al. Use of Fe(III) as an electron acceptor to recover previously uncultured hyperthermophiles: isolation and characterization of *Geothermobacterium ferrireducens* gen. nov., sp. nov. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 1735–1742
- 43 Kashefi K, Lovley D R. Reduction of Fe(III), Mn(IV), and toxic metals at 100°C by *Pyrobaculum islandicum*. *Appl Environ Microbiol*, 2000, 66: 1050–1056
- 44 Tor J M, Kashefi K, Lovley D R. Acetate oxidation coupled to Fe(III) reduction in hyperthermophilic microorganisms. *Appl Environ Microbiol*, 2001, 67: 1363–1365
- 45 Tor J M, Lovley D R. Anaerobic degradation of aromatic compounds coupled to Fe(III) reduction by *Ferroglobus placidus*. *Environ Microbiol*, 2001, 3: 281–287
- 46 Kashefi K, Lovley D R. Extending the upper temperature limit for life. *Science*, 2003, 301: 934
- 47 Hazen R M, Papineau D, Bleeker W, et al. Mineral evolution. *Am Mineral*, 2008, 93: 1693–1720
- 48 Liu D, Dong H, Bishop M E, et al. Reduction of structural Fe (III) in nontronite by methanogen *Methanosarcina barkeri*. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 1057–1071
- 49 Das A, Caccavo F Jr. Dissimilatory Fe(III) oxide reduction by *Shewanella* alga BrY requires adhesion. *Curr Microbiol*, 2000, 40: 344–347
- 50 Childers S E, Ciufo S, Lovley D R. *Geobacter metallireducens* accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 2002, 416: 767–769
- 51 Reguera G, McCarthy K D, Mehta T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 2005, 435: 1098–1101
- 52 Gorby Y A, Yanina S, McLean J S, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other micro-organisms. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 11358–11363
- 53 Ball P. Bacteria may be wiring up the soil. *Nature*, 2007, 449: 388–388
- 54 Gacitua M A, González B, Majone M, et al. Boosting the electrocatalytic activity of *Desulfovibrio paquesii* biocathodes with magnetite nanoparticles. *Int J hydrogen Energy*, 2014, 39: 14540–14545
- 55 Myers C R, Myers J M. Cloning and sequence of *cymA*, a gene encoding a tetraheme cytochrome c required for reduction of iron(III), fumarate, and nitrate by *Shewanella putrefaciens* MR-1. *J Bacteriol*, 1997, 179: 1143–1152
- 56 Liu F, Rotaru A E, Shrestha P M, et al. Magnetite compensates for the lack of a pilin-associated *c*-type cytochrome in extracellular electron exchange. *Environ Microbiol*, 2015, 17: 648–655
- 57 Marsili E, Baron D B, Shikhare I D, et al. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 3968–3973
- 58 Myers J M, Myers C R. Role of the tetraheme cytochrome *CymA* in anaerobic electron transport in cells of *Shewanella putrefaciens* MR-1 with normal levels of menaquinone. *J Bacteriol*, 2000, 182: 67–75
- 59 Myers J M, Myers C R. MtrB is required for proper incorporation of the cytochromes *omcA* and *omcB* into the outer membrane of *Shewanella putrefaciens* MR-1. *Appl Environ Microbiol*, 2002, 68: 5585–5594

- 60 朱维晃, 么婷婷, 黄廷林. 纤铁矿微生物异化还原过程的动力学特征及其影响因素. 环境科学学报, 2002, 32: 1348–1356
- 61 Zhou S, Xu J, Yang G, et al. Methanogenesis affected by the co-occurrence of iron(III) oxides and humic substances. FEMS Microbiol Ecol, 2014, 88: 107–120
- 62 Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals. Proc Natl Acad Sci USA, 2012, 109: 10042–10046
- 63 Jiang S, Park S, Yoon Y, et al. Methanogenesis facilitated by geobiochemical iron cycle in a novel syntrophic methanogenic microbial community. Environ Sci Technol, 2013, 47: 10078–10084
- 64 Shah M, Lin C C, Kukkadapu R, et al. Syntrophic effects in a subsurface clostridial consortium on Fe (III)-(oxyhydr) oxide reduction and secondary mineralization. Geomicrobiol J, 2014, 31: 101–115
- 65 Lovley D R, Phillips E J P. Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. Appl Environ Microbiol, 1987, 53: 2636–2641
- 66 Bond D R, Lovley D R. Reduction of Fe (III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones. Environ Microbiol, 2002, 4: 115–124
- 67 Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals. Environ Microbiol, 2012, 14: 1646–1654
- 68 Straub K L, Schink B. Ferrihydrite reduction by *Geobacter* species is stimulated by secondary bacteria. Arch Microbiol, 2004, 182: 175–181
- 69 Vali H, Weiss B, Li Y L, et al. Formation of tabular single-domain magnetite induced by *Geobacter metallireducens* GS-15. Proc Natl Acad Sci USA, 2004, 101: 16121–16126
- 70 Lovley D R, Phillips E J P, Lonergan D J. Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments. Environ Sci Technol, 1991, 25: 1062–1067
- 71 Lovley D R, Stolz J F, Nord G L, et al. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. Nature, 1987, 330: 252–254
- 72 Gorby Y A, Lovley D R. Electron transport in the dissimilatory iron reducer, GS-15. Appl Environ Microbiol, 1991, 57: 867–870
- 73 Roh Y, Gao H, Vali H, et al. Metal reduction and iron biomineralization by a psychrotolerant Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella* sp. strain PV-4. Appl Environ Microbiol, 2006, 72: 3236–3244
- 74 丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀, 等. 微生物还原铁氧化物矿物的电化学研究. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30: 299–303, 310
- 75 Hori T, Müller A, Igarashi Y, et al. Identification of iron-reducing micro-organisms in anoxic rice paddy soil by ^{13}C -acetate probing. ISME J, 2009, 4: 267–278

The Role of Microorganisms in the Geochemical Iron Cycle

CHEN Lei¹, ZHANG HongXia^{1,2}, LI Ying^{1,2}, ZHENG ShiLing¹ & LIU FangHua¹

1 Key Laboratory of Coastal Biology and Bioresource Utilization, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Iron, the fourth most abundant element in Earth's crust, is also one of the most abundant variable valence metal elements. Redox reactions of Fe with C, N, O, and S drive the global biogeochemical cycles. Because of the limited solubility of ferric Fe in the environment, the speed of cycles involving ferric Fe is usually slow. Numerous results have shown that microbes play a significant role in the iron biogeochemical cycles including the formation and transformation of iron minerals. Recently, various interactions between microbes and iron minerals have been reported, especially the interplay between microbes in the presence or absence of iron minerals. Among them, the most dramatic topic is the study focusing on the microbial extracellular electron transfer mediated by iron minerals. In this review, we discuss different kinds of microbial geochemical iron cycles and the representative microbial species during the cycling. We also present the mechanism of microbial extracellular electron transfer, in the currently best-known form. The interactions between microbes and iron minerals, as a fascinating topic for this review, cast new light on further mechanisms and potential environmental effects of the microbial geochemical iron cycles.

microbial geochemical iron cycles, dissimilatory iron reducing bacteria, *Geobacter*, *Shewanella*, microbial extracellular electron transfer, iron minerals

doi: 10.1360/N052016-00064