

微氧生物亚铁氧化及其重金属固定效应研究进展

李嘉惠¹, 童辉^{2,3*}, 陈曼佳², 刘承帅³, 姜琪², 易秀^{1*}

1. 长安大学水利与环境学院/旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 陕西 西安 710054;

2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广东 广州 510650; 3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081

摘要: 铁的生物地球化学循环对于多种环境过程至关重要, 如碳封存、温室气体排放以及营养元素和有毒金属的迁移和转化。近年来, 随着分离培养方式及分子生物学方法的发展, 作为铁循环的重要组成部分的微氧生物铁氧化的研究取得了显著的进展。微氧型亚铁氧化菌广泛分布于近中性环境中, 其分离栖息地从地下水、湿地、溪流延展至深海环境。微氧生物亚铁氧化成矿过程主要发生在细胞表面, 生成比表面积较大的无定型铁氧化物。大部分微氧型亚铁氧化菌通过形成鞘状或螺旋柄状结构的胞外多聚物吸附生成的铁氧化物, 防止自身被铁氧化物包埋, 导致无法正常代谢而死亡。亚铁氧化成矿过程可吸附和共沉淀重金属元素, 降低重金属的移动性和生物可利用性, 从而缓解重金属的污染, 为治理环境污染提供新的思路。文章主要总结了近年来国内外对嗜中性微氧型亚铁氧化菌的研究进展, 包括其代谢特征、种类及分布、以及亚铁氧化菌的成矿机制和成矿过程对重金属迁移转化的影响。最后对如何快速有效地分离微氧型亚铁氧化菌、明确成矿过程中的特殊结构的形成机制等问题进行了讨论和展望。

关键词: 微氧型亚铁氧化菌; 铁还原菌; 亚铁氧化; 铁氧化物; 重金属; 微氧环境

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2024.02.015

中图分类号: X172

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2024) 02-0310-11

引用格式: 李嘉惠, 童辉, 陈曼佳, 刘承帅, 姜琪, 易秀, 2024. 微氧生物亚铁氧化及其重金属固定效应研究进展[J]. 生态环境学报, 33(2): 310-320.

LI Jiahui, TONG Hui, CHEN Manjia, LIU Chengshuai, JIANG Qi, YI Xiu, 2024. Formation of Fe(III) minerals by microaerophilic Fe(II)-oxidizing bacteria and its effect on immobilization of heavy metals: A review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 33(2): 310-320.

铁(Fe)是地表上广泛存在的过渡金属元素, 同时也是氧化还原活性最高的元素之一(Kappler et al., 2005)。它参与着许多重要的生命活动过程, 如光合作用、产甲烷作用、氧气的传输、基因调节作用及脱氧核糖核苷酸的合成等(Andrews et al., 2003)。在这些过程中, 微生物能够利用铁作为电子受体或供体参与反应, 产生能量供自身生长。Fe(II)在中性有氧环境下, 能迅速被氧气氧化形成Fe(III), 因此, 中性环境中Fe(II)氧化过程长期被认为是化学氧化作用。近年来, 由于培养技术及检测方法的发展, 越来越多的研究表明Fe(II)在有氧环境中也能发生生物氧化, 且当溶解氧浓度降到一定值($<50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 微生物Fe(II)氧化速率能超过化学氧化作用, 从而主导Fe(II)氧化过程(Straub et al., 1996; Emerson et al., 1997; Druschel et al., 2008; Chan et al., 2016)。这些Fe(II)氧化微生物对

氧气分压敏感, 只有在低氧浓度下才能进行活跃的Fe(II)氧化作用, 因此被称为微氧型亚铁氧化菌(microaerophilic Fe(II)-oxidizing bacteria, mFeOB)。微氧型亚铁氧化菌广泛分布于近中性富铁地下水、湿地及海洋等生境中含氧环境向缺氧环境过渡的区域, 且大部分属于变形菌门(Chan et al., 2016)。微氧亚铁生物氧化过程主要形成结晶度较差的无定型铁氧化物, 这些铁氧化物容易被铁还原菌作为电子受体利用, 从而促进铁的生物地球化学循环(Roden et al., 2004; Emerson, 2009)。同时, 形成的铁氧化物由于具有较大的比表面积及较高的活性, 对环境中重金属及有机污染物的迁移转化也有着重要影响(Singh et al., 2018)。因此, 研究微氧亚铁氧化过程、铁氧化菌种类及分布对近中性环境中铁元素耦合其他元素循环具有重要意义。

在地质成因和人类活动加剧的双重作用下, 各

基金项目: 国家自然科学基金项目(42177238; 41977291); 广东省农业科技创新及推广项目(2023KJ1112)

作者简介: 李嘉惠(1999年生), 女, 硕士研究生, 主要从事湿地土壤铁氧化物的环境效应。E-mail: 2021129064@chd.edu.cn

*通讯作者: 童辉。E-mail: huitong@soil.gd.cn

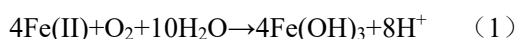
易秀。E-mail: yixiu@chd.edu.cn

收稿日期: 2023-09-20

种金属元素, 如砷、镉、汞、铅等被释放到环境中, 造成严重的环境污染。在重金属污染治理过程中, 各种物理化学处理方法, 如电化、热解析、絮凝、离子交换等常被使用, 但其存在操作成本高、容易造成水-土二次污染、破坏土壤结构等问题。因此, 探索重金属污染治理方式中, 需要易操作、代价小及环境更为友好的修复措施, 达到可持续的治理目标。研究表明, 近中性环境中微生物亚铁氧化过程能有效地将亚铁氧化与重金属固定结合起来, 达到富铁环境中铁及其他金属元素协同固定的效果 (Katsoyiannis et al., 2004, 2006; Wu et al., 2022)。如在治理砷 (As) 污染的水体时, 微氧型亚铁氧化菌形成的铁氧化物不仅可以吸附砷, 还可以形成次生矿物铁-砷复合物, 将砷从水体中去除; 同时, 水体中的 As(III) 可能被微氧型亚铁氧化菌氧化, 形成毒性小、移动性差的 As(V), 且在中性条件下, 铁氧化物对 As(V) 具有更强的吸附性能, 因此铁氧化菌驱动的变价金属氧化还原过程可能更有利于金属从水体中去除。适应微氧型亚铁氧化菌生长的好氧-缺氧过渡带广泛存在于地表水、沉积物、地下水、深海热泉等环境中 (Chan et al., 2016), 因此, 全面理解微氧型亚铁氧化菌的栖息环境、成矿过程及其与重金属的相互作用对重金属污染治理有着重要的意义。本文综述了近中性环境中微氧生物亚铁氧化的生物学特征、成矿机制及其对重金属的迁移转化作用。

1 亚铁氧化的化学与生物过程

自然界中, 铁的氧化还原活性较高, Fe(II) 通常存在于酸性或缺氧的环境中。在中性条件下, 一旦暴露于空气中, Fe(II) 极易被氧气氧化为 Fe(III) (方程 1), 并以氢氧化物 (Fe(OH)₃)、羟基氧化物 (FeO(OH)) 或氧化物 (如 Fe₂O₃ 或 Fe₂O₃·nH₂O) 等形式沉淀。其化学氧化速率如方程 (2) 所示 (Stumm and Morgan, 1996)。



$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = k[\text{Fe(II)}][\text{O}_2]/[\text{H}^+]^2 \quad (2)$$

其中:

k ——氧化速率常数;

$[\text{Fe(II)}]$ ——亚铁浓度;

$[\text{O}_2]$ ——亚铁存在的环境中氧气浓度。Fe(II) 氧化速率与 $[\text{H}^+]$ 浓度平方负相关, 即环境 pH 增加, Fe(II) 氧化速率也增加。但当 pH 大于 7.5 时, Fe(II) 在几秒钟内发生氧化并形成沉淀, 无法被铁氧化菌利用 (St Clair et al., 2019)。因此, 本文所涉及的生物 Fe(II) 氧化作用均发生在近中性环境中。Fe(II)

的化学氧化速率与 O₂ 浓度呈正相关, 这是区分生物氧化与化学氧化的一个重要因素。如在饱和氧环境中, 50 μmol·L⁻¹ Fe(II) 的半衰期仅几分钟, 当溶解氧含量降到 1 μmol·L⁻¹ 时, 其半衰期可达 167 d (Roden et al., 2004)。只有当铁的半衰期延缓至少 300 倍, 铁的生物氧化作用才能显现出来, 此时氧气的浓度很低, 导致化学氧化速率极慢 (Emerson et al., 2010)。由于此类微生物对溶解氧浓度的要求很低 (<50 μmol·L⁻¹), 因此被称为微氧型亚铁氧化微生物。环境中, 水体表面溶解氧向沉积物扩散过程中, 由于扩散限制及 Fe(II) 和其他还原剂对 O₂ 的消耗, 在水体中可形成逆向扩散梯度的 O₂ 和 Fe(II) 的氧化还原界面, 使得 Fe(II) 化学氧化速度变慢, 微氧生物 Fe(II) 氧化速率超过化学氧化速率, 生物亚铁氧化起到主要作用 (Emerson et al., 1997; Rentz et al., 2007; Chan et al., 2016)。但氧气含量降到 1 μmol·L⁻¹ 以下时, 微氧型亚铁氧化菌生长也受到一定抑制, 使得生物亚铁氧化速率也同时降低 (Maisch et al., 2019a)。与传统稳定同位素, 如碳、氮和硫在发生氧化还原过程中产生较强的同位素分馏现象不同, 铁的生物氧化还原过程并未发生明显的同位素分馏现象, 导致无法使用同位素来区分生物和化学铁氧化速率 (Crosby et al., 2005; Kappler et al., 2010)。现有研究主要利用生物和非生物处理中 Fe(II)、Fe(III) 及 O₂ 浓度随时间的变化来反应微氧型亚铁氧化菌对环境的适应性和 Fe(II) 氧化的贡献 (Emerson et al., 2010; Chan et al., 2016)。如利用已分离的微氧型亚铁氧化菌进行室内模拟培养, 发现其生物亚铁氧化速率为灭菌对照组的 1.4—2.1 倍 (Neubauer et al., 2002; Druschel et al., 2008)。在野外原位实验中, 环境中生物亚铁氧化速率明显高于微氧亚铁氧化菌的纯培养实验, 最高可达非生物氧化的 8 倍 (Emerson et al., 1994; James et al., 2004; St Clair et al., 2019)。野外环境中微氧型亚铁氧化菌可能种类丰富, 同时环境能提供更多的电子供体供其生长, 使微生物在数量上占据一定优势, 从而加速了生物亚铁氧化速率。通过纯培养和野外样品数据计算, 微氧生物亚铁氧化可占到总亚铁氧化的 30%—89% (表 1)。表 1 总结了目前已有微氧环境中不同接种物的 Fe(II) 氧化动力学特征, 生物与非生物的铁氧化速率比大部分超过 1, 说明在低氧浓度条件下, 微氧生物亚铁氧化起到的主要作用。在该过程中, 制约 Fe(II) 氧化速率的关键因素是微氧型亚铁氧化菌的类型和丰度 (Rentz et al., 2007; Chan et al., 2016)。因此, 建立微氧条件下的生物亚铁氧化模型 (包括菌种、氧气浓度、亚铁浓度等因素) 对研究亚铁的化学与生物氧化过

表1 不同环境中亚铁氧化动力学
Table 1 Summary of studies on Fe(II) oxidation kinetics under micro-aerobic conditions

样品类型	来源	pH	O ₂ 浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe(II)浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	氧化速率比 (生物: 非生物)	培养环境	参考文献
纯培养	<i>Sideroxydans paludicola</i> BrT	6.5	2.5–5	10–100	1.4–2.1	实验室中长期培养	Neubauer et al., 2002
纯培养	<i>Sideroxydans lithotrophicus</i>	6.2	9–50	25	1.6	利用电化学方法监测	Druschel et al., 2008
纯培养	<i>Mariprofundus ferrooxydans</i>	—	~80	0.34	>1	监测阴极电流的变化	Summers et al., 2013
纯培养	<i>Sideroxydans</i> spp.	6.8	1–30	550–800	<1	控制不同条件培养	Maisch et al., 2019b
铁絮环境	含铁地下水渗出处	6.8–7.1	5–40	60–120	1.8–4.9	原位分析	Emerson et al., 1994
铁絮环境	含铁地下水渗出处	—	—	59	2.6	控制铁离子的浓度	James et al., 2004
铁絮环境	含铁絮的溪水	6.35	38–290	116	1.4–4	未控制氧气浓度	Rentz et al., 2007
铁絮环境	含铁絮的温泉及湖泊	5.7–7.5	3.4–343	0.2–166	0.8–8.9	原位分析结合实验培养	ST Clair et al., 2019

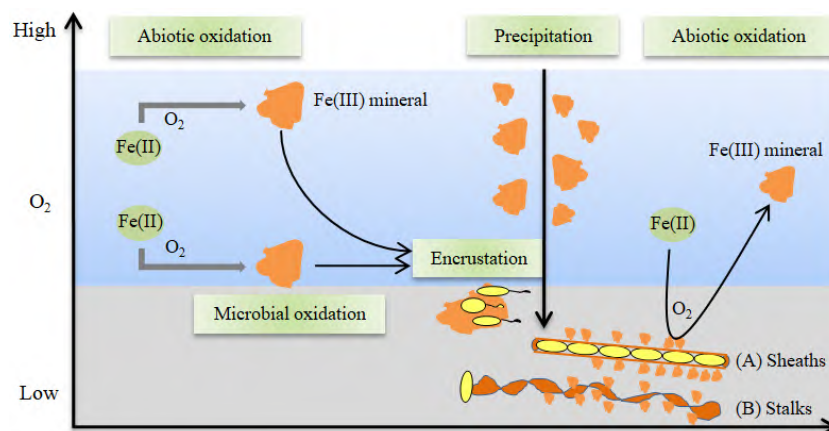
—: 表示未检测或未报道

程具有重要意义。

2 微氧型亚铁氧化菌的类型及特征

微氧型亚铁氧化菌广泛分布于各种环境中, 如地下水、温泉、湿地、淡水湖泊、深海热泉等, 但由于生物作用下形成的含铁矿物结构与非生物作用下形成的没有明显的区别, 导致其经常被忽略。此时, 微氧型亚铁氧化菌的形态学及生态学特征成了主要的辨别手段, 如第一株微氧型亚铁氧化菌 *Gallionella ferruginea* 在铁氧化过程中形成特殊的螺旋柄状胞外聚合物(图1, Ehrenberg, 1837)。直到1950年, 这株亚铁氧化菌才被成功培养出来, 同时被证明其偏好于Fe(II)/O₂形成的反向梯度环境(氧化还原过渡区)中生长(Kucera et al., 1957)。随着培养和检测方法的发展, 研究人员利用Fe(II)/O₂梯度管富集并分离到多株典型的微氧型亚铁氧化菌, 且大部分菌株属于无机自养型微生物。但由于其生境的特殊性, 纯培养条件下微氧型亚铁氧化菌产生的生物量仍然较少, 扩大培养具有一定

困难(Emerson et al., 2005; Ward et al., 2017)。分析已分离菌株的序列, 发现微氧型亚铁氧化菌均属于变形菌门(Proteobacteria), 主要分布于 *Alphaproteobacteria*、*Betaproteobacteria* 和 *Zetaproteobacteria* 纲(表2)。其中, 从淡水环境中分离的铁氧化菌主要分布在 *Betaproteobacteria* 纲, 包括 *Gallionella*、*Leptothrix*、*Sideroxydans*、*Ferriphaselus* 和 *Ferritrophicum* 属。*Gallionella* 和 *Leptothrix* 属在进行Fe(II)氧化的同时, 能形成典型的螺旋形柄状物或鞘状特殊胞外结构(图1, 林超峰等, 2012), 这两种结构均能防止Fe(II)氧化过程中在细胞外或细胞内形成的铁氧化物将细胞包裹结壳, 阻断营养物质的循环, 造成细胞的死亡。其中柄状物为覆盖羟基铁氧化物的细纤维束, 鞘状结构可能为弹性纤维骨架, 为铁氧化物的沉淀提供场所(图1, Hallbeck et al., 1993; Chan et al., 2011)。*Sideroxydans* 属同时含有形成螺旋形柄状物和不形成特殊结构的亚铁氧化菌种(Krepeski et al., 2012; Emerson et al., 2013)。相对于前面3个属,



图中, 黄色椭圆形表示微氧型亚铁氧化菌, 棕黄色不规则形状表示铁氧化物; (A) 和 (B) 表示形成的鞘状和螺旋杆状特殊结构

图1 有氧环境中铁的化学和生物氧化作用

Figure 1 The chemical and microbial Fe(II) oxidation under aerobic conditions

表 2 已分离培养的微氧型亚铁氧化菌
Table 2 Representative neutrophilic, microaerophilic FeOB from different environments

分类	微生物	GenBank 号	形成柄/鞘	来源	参考文献
Alphaproteobacteria	<i>Bradyrhizobium</i> sp.22	563438928	否	地下水, 美国	Benzine et al., 2013
	<i>Bradyrhizobium</i> sp.wssl4	381351228	否	湿地土壤、地下水, 美国	Shelobolina et al., 2012
	<i>Dechlorospirillum</i> sp. M1	255709709	否	含有铁氧化物的淡水溪流, 美国	Picardal et al., 2011
	<i>Ochrobractrum</i> sp. EEELCW01	2696486	否	砷污染的根际水稻土, 中国	Luo et al., 2021
Betaproteobacteria	<i>Beta proteobacterium</i> TW2	20799634	否	淡水沉积物, 美国	Sobolev et al., 2001
	<i>Cupriavidus necatar</i> ss1-6-6	563438932	否	湿地土壤、地下水, 美国	Shelobolina et al., 2012
	<i>Ferrigenium kumadai</i> An22	894215544	否	水稻土, 日本	Khalifa et al., 2018
	<i>Ferriphaseus amincola</i>	387762392	是	地下水, 日本	Kato et al., 2013
	<i>Ferritrophicum radicolica</i> CCJ	90992749	否	酸性矿山废水周围的根际土, 美国	Weiss et al., 2007
	<i>Gallionella ferruginea</i>	1171632	是	饮用水井, 60 m 深, 瑞典	Hallbeck et al., 1993
	<i>Gallionella</i> sp. R-1	343175302	是	富铁地下水温泉, 美国	Krepski et al., 2012
	<i>Leptothrix cholodnii</i> SP-6	444304199	是	排水管道周围的絮状物, 美国	Siering et al., 1996
	<i>Leptothrix ochracea</i> SCGC	310706513	是	水渗出地表周围形成的矿物, 美国	Fleming et al., 2011
	<i>Ralstonia solanacearum</i> in4ss52	381351227	是	湿地土壤、地下水, 美国	Shelobolina et al., 2012
	<i>Sideroxyarcus emersonii</i>	2764705	是	湿地土壤, 日本	Kato et al., 2022
	<i>Sideroxydans lithotrophicus</i> ES-1	444439416	否	地下水渗出处, 美国	Emerson et al., 2013
<i>Sideroxydans paludicola</i> BrT	90992751	是	湿地根际周围, 美国	Weiss et al., 2007	
Zetaproteobacteria	<i>Mariprofundus erugo</i> strain P3	11634928	是	河流入河口, 美国	Garrison et al., 2019
	<i>Mariprofundus ferrooxydans</i> GSB2	314909558	是	海湾中富铁的絮状物, 美国	McBeth et al., 2011
	<i>Mariprofundus ferrooxydans</i> PV-1	145226685	是	深海热液, 美国	Singer et al., 2011
	<i>Mariprofundus micogutta</i> ET2	1093294039	是	深海沉积物, 日本	Makita et al., 2017
	Unclassified	LT575232	是	滨海沉积物, 丹麦	Laufer et al., 2017

Ferriphaseus 和 *Ferritrophicum* 属仅含少量几株微氧型亚铁氧化菌种, 且在 Fe(II)氧化过程中, 均未检测到类似于柄鞘状的特殊结构 (林超峰等, 2012; Khalifa et al., 2018), 因此, 这类微氧型亚铁氧化菌调控细胞周围铁氧化物的沉淀以及自身被包埋时保持代谢活性的作用机制尚不清楚。*Zetaproteobacteria* 纲只含有分离自海洋环境的微氧型亚铁氧化菌 *Mariprofundus* 种, 均来源于深海热液或海水浸泡的钢铁腐蚀物 (Emerson et al., 2010; McAllister et al., 2019)。与 *Gallionella* 类似, 该类细菌可在细胞周围形成柄状物, 防止细胞被成矿过程形成的铁氧化物包裹而死亡。这一结构的特殊性也导致前期认为能形成此类柄状物结构的微氧亚铁氧化菌均属于 *Gallionella* 属的错误认知, 从而推迟了海洋微氧型亚铁氧化菌的发现时间。*Alphaproteobacteria* 纲中含有的少数几株微氧型亚铁氧化菌, 如 *Bradyrhizobium* 和 *Dechlorospirillum* 并非专性需铁, 它们在贫铁环境中可以利用有机物作为碳源进行生长 (Picardal et al., 2011; Benzine et al., 2013)。不同类型微氧亚铁氧化菌株的发现说明在含铁量较低的环境中, 某些微生物可以表现出兼性需铁, 因此, 环境中微氧型亚铁氧化菌的种类可能更丰富, 且生存环境更多样化。

3 微氧型亚铁氧化菌的氧气偏好及成矿机制

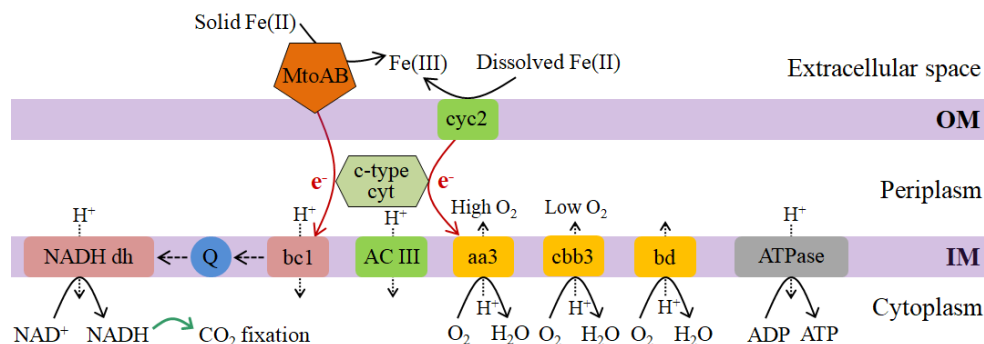
微氧生物铁氧化过程中, O_2 浓度是决定微生物作用大小的关键因素。微氧型亚铁氧化菌氧化成矿过程中形成的絮状物 (主要由微生物、铁氧化物和有机质组成), 俗称微生物垫 (microbial mats), 其内部 O_2 浓度均小于 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 最低的甚至只有不到 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Chan et al., 2016)。尽管周围环境 O_2 浓度较高, 在 Fe(II)氧化活性较高的区域, 微氧亚铁氧化菌为维持呼吸作用的正常运行 (即生物铁氧化作用超过化学氧化), 仍需将 O_2 浓度控制在较低水平。形成的微生物垫区域中, 生物 Fe(II)氧化速率越高, 形成的 Fe(II)和 O_2 的浓度梯度越陡, 反应区域越窄, 如在 Loihi 海域的铁微生物垫区域, 溶解氧浓度小于 $3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Glazer et al., 2009); 在淡水环境中形成的微生物垫, 其溶解氧浓度小于 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Druschel et al., 2008)。但另一项研究中发现以 *Leptothrix* 属为主的铁微生物垫中, 其溶解氧浓度偏高, 而以 *Gallionella* 属为主的铁微生物垫中, 其溶解氧浓度较低, 表明不同铁氧化菌对氧气的耐受程度不同 (Emerson et al., 1994)。Fleming et al. (2014) 在研究美国缅因州湖泊周边富集铁微生物垫的小溪流中发现, 随着季节的变化, 其微生物群落结构由 *Gallionella* 属为主转向由 *Leptothrix* 属为主。在 *Gallionella* 属为主的微生物垫中, 溶解

氧浓度由表层的 $60-220 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 迅速下降到检测下限（传感器的检测限小于 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）；而以 *Leptothrix* 属为主的微生物垫中，则可在溶解氧浓度为 $70-90 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的环境中保持活性；即使在微生物垫下面 5 cm 的环境中，溶解氧浓度仍然可达到 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ （Fleming et al., 2014）。不同菌属对氧气耐受程度的差异可能源自于环境中铁形态的不同。在以 *Leptothrix* 属为主环境中，水体中可溶性有机物（dissolved organic matter, DOM）浓度较高，Fe(II)与 DOM 形成 DOM-Fe(II)络合物，保证了 Fe(II)的稳定，降低了 Fe(II)的化学氧化作用，因此，*Leptothrix* 属在氧化亚铁过程中，能够忍耐较高的氧气浓度。而 *Gallionella* 和 *Mariprofundus* 属只有在符合典型的低氧环境才能竞争过化学铁氧化作用，形成有效的生物铁氧化作用；其生存环境中 DOM 浓度较低，无法对 Fe(II)的化学氧化起到保护作用（Fleming et al., 2014; Chan et al., 2016）。

环境中多种因素影响生物亚铁氧化过程，从而导致微氧型亚铁氧化菌对氧气的耐受范围较大。在分离纯培养过程中，由于影响因素单一，铁的化学氧化作用强烈，使得亚铁氧化菌的生长对氧气异常敏感。Hanert (1968) 从淡水中分离亚铁氧化菌时，首次报道 *Gallionella* 在溶解氧浓度为 $3-6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 下可以较好地生存并进行亚铁氧化作用。现阶段，微氧亚铁氧化菌的分离主要采用 Kucera 和 Wolfe 提出的硫化铁梯度管法，在 Fe(II)和 O_2 扩散过程中形成反向 Fe(II)/ O_2 浓度梯度，当 O_2 和 Fe(II)浓度达到适合范围时，微氧型亚铁氧化菌在这一区域富集生长并形成环状铁氧化带（Kucera et al., 1957; Emerson et al., 2005; Tong et al., 2021）。实验证明绝大多数活跃的微氧型亚铁氧化菌均能生长在

铁氧化带的周围，其溶解氧浓度在 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下（Emerson et al., 1997; Krepski et al., 2013; Nakagawa et al., 2020）。但在这一特定的 O_2 浓度范围内，微氧亚铁氧化菌生长的最适宜 O_2 浓度以及亚铁氧化速率与 O_2 浓度关系的研究较少。Druschel et al. (2008) 利用伏安法研究 Fe(II)氧化动力学时发现，当溶解氧浓度低于 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，*S. lithotrophicus* ES-1 的 Fe(II)氧化速率明显快于化学氧化速率，且最大生物 Fe(II)氧化速率出现在溶解氧浓度为 $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在利用微电极定点监测 Fe(II)氧化过程中溶解氧浓度的变化中发现（测定氧化还原界面溶解氧的浓度），微氧型亚铁氧化菌的适合生长浓度为 $5-20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，过低的氧气浓度会抑制微氧型亚铁氧化菌的生长，而氧气浓度过高则会加速 Fe(II)的化学氧化作用（Maisch et al., 2019a）。这些研究对于微氧型亚铁氧化菌的适宜氧气范围有一定的参考价值，但仍需针对不同类型亚铁氧化菌进行动力学反应的研究，探明亚铁氧化菌与溶解氧的制约关系，揭示亚铁氧化菌的氧气耐受机制。

目前研究表明，微氧型亚铁氧化菌氧化 Fe(II)的途径主要有两种，即铁氧化酶（MtoAB）和外膜细胞色素 c 蛋白（cyc2）反应路径（图 2, Zhou et al., 2022a）。MtoAB 的功能类似于铁还原酶（MtraAB），可直接与固态 Fe(II)接触，将其氧化并实现电子的转移；而 cyc2 主要氧化可溶解态的 Fe(II)（图 2）。针对已分离的微氧型亚铁氧化菌的研究，在 Fe(II)氧化过程中 cyc2 的表达量明显要高于 MtoAB，说明 cyc2 的电子传递功能在亚铁氧化过程中起着主要的作用（Mühling et al., 2016; He et al., 2017; Zhou et al., 2022b）。微氧型亚铁氧化菌通过氧化 Fe(II)将电子由外膜蛋白 cyc2 传入膜周质空间的细



OM: outer membrane; IM: inner membrane; NADH dh: NAD dehydrogenase; Q: quinonepool; cyc: cytochrome c; bc1: cytochrome bc1 complex; ACIII: alternative complex III; aa3: aa3-type cytochrome c oxidase; cbb3: cbb3-type cytochrome c oxidase; bd: cytochrome bd complex

该图来源于下列文献: Emerson et al., 2013; Kato et al., 2015; Mühling et al., 2016; Blackwell et al., 2020; Chen et al., 2022; Zhou et al., 2022b

图 2 微氧型亚铁氧化菌驱动的铁氧化过程及电子传递示意图

Figure 2 Schematic of Fe(II) oxidation and electron transport driven by microaerophilic FeOB

胞色素, 并以此为电子流支点, 在 O_2 浓度较高时, 电子通过 *cyt-aa3* 跨膜复合物路径驱动氧还原产生质子动力 (proton motive force, PMF); 在 O_2 浓度较低时, 通过 *cyt-cbb3* 路径驱动氧还原产生质子动力 (图 2)。两种不同的电子传递途径可能是由于菌属对 O_2 耐受能力不同造成的, 从而导致其生物亚铁氧化速率的差别。在 PMF 作用下, H^+ 通过三磷酸腺苷 (adenosine triphosphate, ATP) 合成酶及跨膜运输进入细胞; 同时, PMF 还可以为电子传递到烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide, NAD^+) 提供能量, 其能量通过 *cyt-bc1-NADH dh* 跨膜复合物再传递入胞内将 NAD^+ 还原为还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 ($NADH$)。形成的 ATP 和 $NADH$ 都可参与卡尔文循环 (Calvin-Benson-Bassham, CBB) 固定二氧化碳 (CO_2), 其中复合物 AC III 可能主要起到电子传递的功能, 并为 CO_2 的固定提供还原当量。在整个 $Fe(II)$ 氧化过程中, CO_2 是维持氧化还原平衡的重要电子汇。在电子传递过程中, 细胞周质中的胞色素起着主导作用, 其电子传递给 NAD^+ 的途径称为上行途径 (uphill), 而传递到 O_2 则称为下行途径 (downhill), 通过调节周质中的胞色素的表达类型及含量, 可以改变电子的传递路径, 最终平衡 NAD^+ 、 CO_2 和 O_2 的还原。最终 $Fe(II)$ 被氧化生成无定型铁氧化物, 形成典型的螺旋形柄状物和鞘状特殊胞外结构或者分散细胞的周围 (图 1)。

4 微氧生物亚铁氧化耦合重金属固定

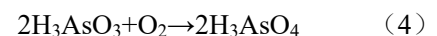
微氧型亚铁氧化菌在 $Fe(II)$ 氧化成矿过程中, 主要形成结晶度较差的无定型铁氧化物 (Emerson

et al., 1997; Emerson et al., 2015)。同时, 微生物利用 CO_2 合成有机物, 并分泌胞外聚合物, 形成有机物-铁氧化物的复合体 (Swanner et al., 2015)。这些产物由于具有高孔隙率、较大比表面积及高活性表面, 对环境中重金属有强烈的吸附作用, 在污染修复方面有广阔的应用前景 (图 3)。本文主要以类金属砷为例, 探讨微氧型亚铁氧化菌对重金属的转化及固定作用。Sowers et al. (2017) 发现近中性环境中微生物作用下形成的铁氧化物对 $As(V)$ 的吸附能力是合成水铁矿的 3 倍。Katsoyiannis et al. (2004) 研究铁氧化菌 *Gallionella ferruginea* 和 *Leptothrix ochracea* 对砷的固定作用, 发现铁氧化菌形成的铁氧化物能有效去除饮用水中的 $As(III)$ 和 $As(V)$ ($50-200 \mu g \cdot L^{-1}$), 其中 $As(V)$ 的去除效果更佳。这是由于在近中性条件下, 无定型铁氧化物对 $As(V)$ 的吸附能力明显高于 $As(III)$, 砷的氧化有助于铁氧化物对砷的固定 (Dixit and Hering, 2003)。微氧生物亚铁氧化过程中砷的固定反应, 主要涉及以下 3 个方程 (方程 3-5):

$As(III)$ 吸附作用:



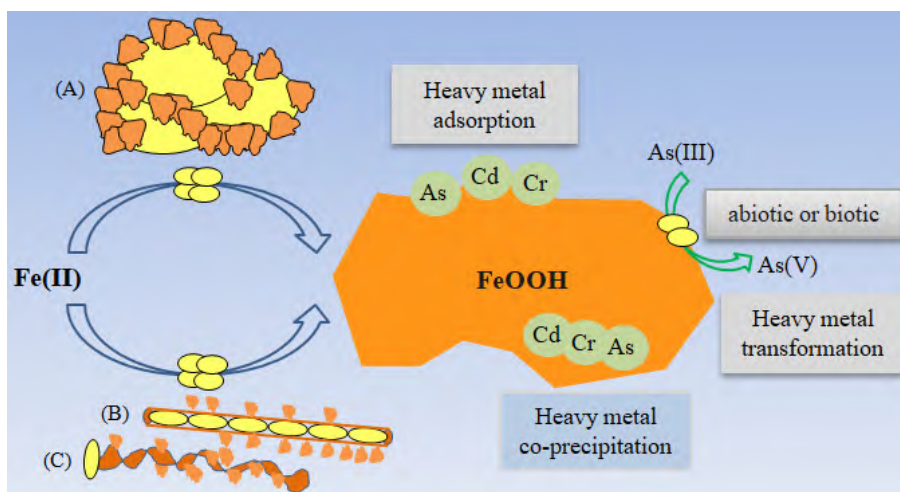
铁氧化菌氧化 $As(III)$:



$As(V)$ 吸附作用:



上述方程简单体现了微氧生物亚铁氧化过程中砷的变化, 即砷的氧化和吸附作用 (Katsoyiannis et al., 2004)。有氧情况下, 游离态 $Fe(II)$ 和 $As(III)$



(A) 为结壳作用, (B) 和 (C) 为形成的鞘状或螺旋杆状结构

图 3 微氧生物亚铁氧化成矿过程对重金属的转化及固定作用

Figure 3 Heavy metals transformation and immobilization of $Fe(II)$ mineralization processes driven by microaerophilic $Fe(II)$ -oxidizing bacteria

吸附在铁氧化物表面形成 Fe-As-矿物配合物,具有较强的氧化性,将吸附的 As(III)氧化 (Amstaetter et al., 2010)。同时,多项研究表明,在砷氧化体系中砷氧化基因 *aioA* 有较高的表达量,其与细菌总拷贝数的比值 (*aioA*/16S ratio) 最大可达 0.25 (Mitsunobu et al., 2013; Fernandez-Rojo et al., 2017; Tong et al., 2019, 2021), 说明微生物氧化在砷的形态转变中起着重要的作用。随着矿物结构表征手段的发展,生物 Fe(II)氧化形成的铁氧化物对砷的吸附机理也得到进一步的明确。通过 X 射线吸收精细结构谱表征发现 As(III)和 As(V)的吸附方式存在较大的差别,如 As(III)的吸附通过均匀分布的单齿和双齿表面络合模式,而 As(V)则通过双齿双核表面络合模式与铁氧化物结合 (Sowers et al., 2017)。除了铁氧化物的表面吸附作用,部分砷可能与无定型铁氧化物共沉淀或者取代部分结构态铁形成砷-铁二次矿物,从而更好地从水体中去除 (Fernandez-Rojo et al., 2017; Tian et al., 2017)。

在地下水砷含量较高的东南亚地区,砷的氧化和吸附过程被广泛用于砷的去除,使其达到饮用水标准。由于操作简单和维护方便,砂滤 (sand filter) 作为砷固定的核心方法在东南亚地区被广泛采用 (Muehe et al., 2014; Dangeti et al., 2020)。砂滤净水过程中主要起到两方面的作用,一是地下水温度较低 (5—10 °C), 导致 Fe(II)化学氧化变慢 (Gülay et al., 2018); 二是缺氧的地下水进入砂滤体系中容易在砂滤表层形成缺氧-有氧的氧化还原界面,促进微氧亚铁氧化菌的生长 (Nitzsche et al., 2015a)。这两方面都使得生物 Fe(II)氧化速率可能超过化学氧化速率,快速形成蓬松的生物铁氧化物,对过滤水体中的砷起到去除作用。研究人员在快速砂滤 (rapid sand filter) 和慢速砂滤 (slow sand filter) 中均发现微氧型亚铁氧化菌为过滤层中的主要微生物 (Demir et al., 2016; Gülay et al., 2018)。通过砂滤形成的特殊环境,微氧亚铁氧化菌氧化 Fe(II)形成无定型铁氧化物,能有效吸附地下水中的砷,使其达到世界卫生组织的饮用水标准 ($<10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Nitzsche et al., 2015a; Nitzsche et al., 2015b)。在铁氧化菌起作用的同时,研究人员发现在砂滤的中下部富集了较多的铁还原菌,这些铁还原菌在一定程度上可还原形成的铁氧化物,形成新的 Fe(II)供微氧型亚铁氧化菌使用 (Hassan et al., 2015; Nitzsche et al., 2015a)。

除了 Fe(II)/O₂ 反向梯度迁移形成的微氧氧化还原界面,湿地或稻田土壤中存在另外一类微氧区域,即氧气通过植物茎管在根际周围释放,形成根系泌氧 (radial oxygen loss) (Armstrong, 1971)。

Maisch et al. (2019b) 利用原位测试手段表征水稻生长过程中根际周围氧气浓度的变化时,发现在水稻根表面 10—25 mm 能够形成明显的 Fe(II)/O₂ 梯度,可为微氧型亚铁氧化菌的生长提供理想的环境。Naruse et al. (2019) 分析水稻生长的不同时期的根际土壤微生物群落组成,发现根际土壤中主要的铁氧化菌类群为典型的微氧型亚铁氧化菌 *Gallionellaceae*, *Ferrigenium kumadai* 和 *Ferriphaseelus amnicola*。富铁土壤中,铁氧化菌作用下形成的铁氧化物松散的分布在根际周围,能有效吸附周围环境中的游离态砷,从而抑制水稻通过根际对砷的吸收 (Yu et al., 2017)。Tong et al. (2019, 2021) 利用梯度管研究淹水期水稻土中微氧型亚铁氧化菌对砷的固定作用,发现微氧型亚铁氧化菌驱动的铁氧化过程能有效吸附外源加入的砷,固定效率可达 98%。同时,它们兼具砷氧化功能,能将 As(III)氧化为 As(V),促进砷在铁氧化物表面的吸附固定。近期研究人员将微氧型亚铁氧化菌 *Ochrobactrum EEELCWO1* 接种在水稻土中,发现接种后不仅降低了土壤中砷的生物可利用性,也减少了砷在水稻组织中的积累 (Qian et al., 2022; Wu et al., 2022)。亚铁氧化菌的接种改变了土壤微生物群落组成和代谢途径,增加了土壤中铁氧化菌的总体丰度,促进了砷的生物转化过程 (Qian et al., 2022)。

微氧型亚铁氧化菌通常分布在富铁环境的氧化还原过渡带,其氧化成矿形成的无定型铁氧化物通过沉降作用进入还原环境 (厌氧区域),可为异化铁还原过程提供理想的电子受体 (Straub et al., 2004)。同时,微氧生物亚铁氧化过程产生的有机物,如多糖、饱和脂肪、小分子酸等,可为异化铁还原微生物提供碳源,促进微氧-厌氧过渡区的铁循环过程。研究发现,微氧型亚铁氧化菌和铁还原菌共存于湿地、渗漏地下水、植物根际等各种环境的厌氧-微氧过渡区域 (Blöthe et al., 2009; Nitzsche et al., 2015a; Ward et al., 2017; Dong et al., 2024)。该区域中,铁还原菌驱动无定型铁氧化物还原生成亚铁,同时释放铁氧化物表面吸附或者形成共沉淀的砷。还原产生的大量游离态亚铁不仅可以促进铁氧化物的晶相转变,还能吸附在铁氧化物表面形成反应活性较高的次生矿物 (Fredrickson et al., 2001; Notini et al., 2018; 刘亚楠等, 2018)。研究表明,在亚铁催化铁氧化物晶相转变过程中,铁氧化物晶体中被取代的砷可随着铁氧化物结构转变被释放,释放出来的砷可重新通过化学成键吸附或取代新的铁氧化物中的部分铁位,被固定/稳定在新生成的矿物结构中 (Karimian et al., 2017; Zhao et al.,

2021)。另外,形成活性较高的次生矿物过程中,体系会生成具有强氧化性能的过渡态 Fe(III)物种,可以将 As(III)氧化为活性较低的 As(V),从而更容易被其他矿物吸附固定(刘亚楠等,2018;Hua et al.,2022)。但是,异化铁还原诱导的次生矿物形成过程对砷的固定只是暂时的,如果厌氧时间延长或者次生成矿作用停止,异化铁还原作用将起主导作用,导致铁氧化物和次生矿物的溶解及砷的释放。因此,平衡氧化还原过渡带中铁循环微生物的丰度和需氧-厌氧交替频率对重金属的固定有着重要的意义。

5 展望

微氧型亚铁氧化菌在铁及其他元素的地球化学循环中起着重要的作用,研究其生境及成矿过程能更好地理解铁氧化菌与其生态功能的关系,例如其影响重金属的形态及转化过程。结合近年来国内外研究进展,本文通过综述了微氧生物亚铁氧化过程及其对重金属的固定作用,对微氧型亚铁氧化菌的类型、生境、氧化特征及环境意义进行了梳理。尽管目前在这一方面已经取得了一定的进展,但仍有许多问题需要我们进一步的研究:

1) 目前能纯培养的微氧型铁氧化菌数量较少,导致其生物多样性、Fe(II)氧化能力及形成活性铁氧化物种类的研究相对缺乏。因此开发新的分离方法获得代表性可培养新物种尤为重要,如结合稳定同位素核酸技术、拉曼光谱及单细胞技术在原位培养的基础上分离新物种。

2) 由于微氧型亚铁氧化菌生境的特殊性,导致其生长速率较慢,且形成的生物量较低,导致推广应用中出现困难。探索新的培养方式及适合的菌株载体,扩大培养体系,有助于推动微氧生物 Fe(II)氧化过程的发展及应用。

3) 微氧 Fe(II)氧化过程中,微生物可能被形成的铁氧化物包裹结壳,抑制其生长和代谢,也可能形成特殊的鞘状或螺旋杆状结构避免结壳,但这一过程的发生机制仍不明确,需在原位表征的技术上,结合矿物学、微生物学等学科做进一步的分析。

4) 微氧型亚铁氧化菌生长的氧气适应浓度范围较宽,在不同氧气浓度梯度中,其 Fe(II)氧化机制可能不同。现阶段主要针对一两株菌的基因组分析,提出了相应的假设路径,后续需要在实验室模拟工作的基础上,结合蛋白质组技术,明确微氧型亚铁氧化菌的氧耐受及电子传递机制。

5) 微氧生物 Fe(II)氧化过程形成的铁氧化物具有较大的比表面积,能有效的吸附环境中的重金属,降低其移动性和生物可利用性。但微生物在重

金属的代谢以及形成次生矿物过程中的贡献仍需进一步研究。

参考文献:

- AMSTAETTER K, BORCH T, LARESE-CASANOVA P, et al., 2010. Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite (α -FeOOH) [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(1): 102-108.
- ANDREWS S C, ROBINSON A K, RODRÍGUEZ-QUÍÑONES F, 2003. Bacterial iron homeostasis [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 27(2-3): 215-237.
- ARMSTRONG W, 1971. Radial oxygen losses from intact rice roots as affected by distance from the apex, respiration and waterlogging [J]. *Physiologia Plantarum*, 25(2): 192-197.
- BENZINE J, SHELOBOLINA E, XIONG M Y, et al., 2013. Fe-phylosilicate redox cycling organisms from a redox transition zone in Hanford 300 Area sediments [J]. *Frontiers in Microbiology*, 4: 388.
- BLACKWELL N, BRYCE C, STRAUB D, et al., 2020. Genomic insights into two novel Fe(II)-oxidizing Zetaproteobacteria isolates reveal lifestyle adaptation to coastal marine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 86(17): e01160-01120.
- BLÖTHE M, RODEN E E, 2009. Microbial iron redox cycling in a circumneutral-pH groundwater seep [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 75(2): 468-473.
- CHAN C S, EMERSON D, LUTHER G W III, 2016. The role of microaerophilic Fe-oxidizing microorganisms in producing banded iron formations [J]. *Geobiology*, 14(5): 509-528.
- CHAN C S, FAKRA S C, EMERSON D, et al., 2011. Lithotrophic iron-oxidizing bacteria produce organic stalks to control mineral growth: implications for biosignature formation [J]. *The ISME Journal*, 5: 717-727.
- CHEN Y, LI X, LIU T, et al., 2022. Metagenomic analysis of Fe(II)-oxidizing bacteria for Fe(III) mineral formation and carbon assimilation under microoxic conditions in paddy soil [J]. *Science of the Total Environment*, 851(1): 158068.
- CROSBY H A, JOHNSON C M, RODEN E E, et al., 2005. Coupled Fe(II)-Fe(III) electron and atom exchange as a mechanism for Fe isotope fractionation during dissimilatory iron oxide reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(17): 6698-6704.
- DANGETI S, MCBETH J M, ROSHANI B, et al., 2020. Microbial communities and biogenic Mn-oxides in an on-site biofiltration system for cold Fe(II)- and Mn(II)-rich groundwater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 710: 136386.
- DEMIR N M, ATCI E B, DEMIR S, 2016. Effects of varying inlet iron and manganese concentrations on slow sand filter performance [J]. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 34(4): 505-515.
- DIXIT S, HERING J G, 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implication for arsenic mobility [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4182-4189.
- DONG L H, CHEN M J, LIU C S, et al., 2024. Microbe interactions drive the formation of floating iron films in circumneutral wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 906: 167711.
- DRUSCHEL G K, EMERSON D, SUTKA R, et al., 2008. Low-oxygen and chemical kinetic constraints on the geochemical niche of neutrophilic iron(II) oxidizing microorganisms [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(14): 3358-3370.
- EHRENBERG C G, 1837. Remarks on the real occurrence of fossils infusoria and their extensive diffusion [J]. *Taylor's Scientific Memoirs*, 1: 400-413.

- EMERSON D, 2009. Potential for iron-reduction and iron-cycling in iron oxyhydroxide-rich microbial mats at Loihi Seamount [J]. *Geomicrobiology Journal*, 26(8): 639-647.
- EMERSON D, DE VET W, 2015. The role of FeOB in engineered water ecosystems: A review [J]. *Journal-American Water Works Association*, 107(1): E47-E57.
- EMERSON D, FIELD E K, CHERTKOV O, et al., 2013. Comparative genomics of freshwater Fe-oxidizing bacteria: Implications for physiology, ecology, and systematics [J]. *Frontiers in Microbiology*, 4: 254.
- EMERSON D, FLEMING E J, MCBETH J M, 2010. Iron-oxidizing bacteria: An environmental and genomic perspective [J]. *Annual Review of Microbiology*, 64(1): 561-583.
- EMERSON D, FLOYD M M, 2005. Enrichment and isolation of iron-oxidizing bacteria at neutral pH [J]. *Methods in Enzymology*, 397: 112-123.
- EMERSON D, MOYER C, 1997. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(12): 4784-4792.
- EMERSON D, REVSBECH N P, 1994. Investigation of an iron-oxidizing microbial mat community located near Aarhus, Denmark: field studies [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(11): 4022-4031.
- FERNANDEZ-ROJO L, HÉRY M, LE PAPE P, et al., 2017. Biological attenuation of arsenic and iron in a continuous flow bioreactor treating acid mine drainage (AMD) [J]. *Water Research*, 123: 594-606.
- FLEMING E J, CETINIĆ I, CHAN C S, et al., 2014. Ecological succession among iron-oxidizing bacteria [J]. *The ISME Journal*, 8: 804-815.
- FLEMING E J, LANGDON A E, MARTINEZ-GARCIA M, et al., 2011. What's new is old: resolving the identity of *Leptothrix ochracea* using single cell genomics, pyrosequencing and FISH [J]. *PIOS ONE*, 6(3): e17769.
- FREDRICKSON J K, ZACHARA J M, KUKKADAPU R K, et al., 2001. Biotransformation of Ni-substituted hydrous ferric oxide by an Fe(III)-reducing bacterium [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(4): 703-712.
- GARRISON C E, PRICE K A, FIELD E K, 2019. Environmental evidence for and genomic insight into the preference of iron-oxidizing bacteria for more-corrosion-resistant stainless steel at higher salinities [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 85(14): e00483-00419.
- GLAZER B T, ROUXEL O J, 2009. Redox speciation and distribution within diverse iron-dominated microbial habitats at Loihi Seamount [J]. *Geomicrobiology Journal*, 26(8): 606-622.
- GÜLAY A, ÇEKİÇ Y, MUSOVIC S, et al., 2018. Diversity of iron oxidizers in groundwater-fed rapid sand filters: evidence of Fe(II)-dependent growth by *Curvibacter* and *Undibacterium* spp [J]. *Frontiers in Microbiology*, 9: 2808.
- HALLBECK L, STHL F, PEDERSEN K, 1993. Phylogeny and phenotypic characterization of the stalk-forming and iron-oxidizing bacterium *Gallionella ferruginea* [J]. *Microbiology*, 139(7): 1531-1535.
- HANERT H, 1968. Untersuchungen zur Isolierung, Stoffwechselphysiologie und Morphologie von *Gallionella ferruginea* Ehrenberg [J]. *Archives of Microbiology*, 60: 348-376.
- HASSAN Z, SULTANA M, VAN BREUKELEN B M, et al., 2015. Diverse arsenic-and iron-cycling microbial communities in arsenic-contaminated aquifers used for drinking water in Bangladesh [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 91(4): fiv026.
- HE S, BARCO R A, EMERSON D, et al., 2017. Comparative genomic analysis of neutrophilic iron(II) oxidizer genomes for candidate genes in extracellular electron transfer [J]. *Frontiers in Microbiology*, 8: 1584.
- HUA J, FEI Y H, FENG C H, et al., 2022. Anoxic oxidation of As(III) during Fe(II)-induced goethite recrystallization: Evidence and importance of Fe(IV) intermediate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 421: 126806.
- JAMES R E, FERRIS F G, 2004. Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring [J]. *Chemical Geology*, 212(3): 301-311.
- KAPPLER A, JOHNSON C M, CROSBY H A, et al., 2010. Evidence for equilibrium iron isotope fractionation by nitrate-reducing iron (II)-oxidizing bacteria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10): 2826-2842.
- KAPPLER A, STRAUB K L, 2005. Geomicrobiological cycling of iron [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 59(1): 85-108.
- KARIMIAN N, JOHNSTON S G, BURTON E D, 2017. Antimony and arsenic behavior during Fe(II)-induced transformation of jarosite [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(8): 4259-4268.
- KATO S, CHAN C, ITOH T, et al., 2013. Functional gene analysis of freshwater iron-rich flocs at circumneutral pH and isolation of a stalk-forming microaerophilic iron-oxidizing bacterium [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 79(17): 5283-5290.
- KATO S, ITOH T, IINO T, et al., 2022. *Sideroxyarcus emersonii* gen. nov. sp. nov., a neutrophilic, microaerobic iron-and thiosulfate-oxidizing bacterium isolated from iron-rich wetland sediment [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 72(4): 005347.
- KATO S, OHKUMA M, POWELL D H, et al., 2015. Comparative genomic insights into ecophysiology of neutrophilic, microaerophilic iron oxidizing bacteria [J]. *Frontiers in Microbiology*, 6: 1265.
- KATSOYIANNIS I A, ZOUBOULIS A I, 2004. Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters [J]. *Water Research*, 38(1): 17-26.
- KATSOYIANNIS I A, ZOUBOULIS A I, 2006. Use of iron-and manganese-oxidizing bacteria for the combined removal of iron, manganese and arsenic from contaminated groundwater [J]. *Water Quality Research Journal*, 41(2): 117-129.
- KHALIFA A, NAKASUJI Y, SAKA N, et al., 2018. *Ferrigenium kumadai* gen. nov., sp. nov., a microaerophilic iron-oxidizing bacterium isolated from a paddy field soil [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 68(8): 2587-2592.
- KREPSKI S T, EMERSON D, HREDZAK-SHOWALTER P L, et al., 2013. Morphology of biogenic iron oxides records microbial physiology and environmental conditions: toward interpreting iron microfossils [J]. *Geobiology*, 11(5): 457-471.
- KREPSKI S T, HANSON T E, CHAN C S, 2012. Isolation and characterization of a novel biomineral stalk-forming iron-oxidizing bacterium from a circumneutral groundwater seep [J]. *Environmental Microbiology*, 14(7): 1671-1680.
- KUCERA S, WOLFE R, 1957. A selective enrichment method for *Gallionella ferruginea* [J]. *Journal of Bacteriology*, 74(3): 344-349.
- LAUFER K, NORDHOFF M, HALAMA M, et al., 2017. Microaerophilic Fe(II)-oxidizing Zetaproteobacteria isolated from low-Fe marine coastal sediments: Physiology and composition of their twisted stalks [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 83(8): e03118-16.
- LUO X H, JIANG X X, XUE S G, et al., 2021. Arsenic biomineralization by iron oxidizing strain (*Ochrobactrum* sp.) isolated from a paddy soil in Hunan, China [J]. *Land Degradation & Development*, 32(6): 2082-2093.
- MAISCH M, LUEDER U, KAPPLER A, et al., 2019b. Iron lung: how rice roots induce iron redox changes in the rhizosphere and create niches for microaerophilic Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. *Environmental*

- Science & Technology Letters, 6(10): 600-605.
- MAISCH M, LUEDER U, LAUFER K, et al., 2019a. Contribution of microaerophilic iron(II)-oxidizers to iron (III) mineral formation [J]. Environmental Science & Technology, 53(14): 8197-8204.
- MAKITA H, TANAKA E, MITSUNOBU S, et al., 2017. *Mariprofundus micogutta* sp. nov., a novel iron-oxidizing Zetaproteobacterium isolated from a deep-sea hydrothermal field at the Bayonnaise knoll of the Izu-Ogasawara arc, and a description of *Mariprofundales* ord. nov. and Zetaproteobacteria classis nov [J]. Archives of Microbiology, 199: 335-346.
- MCALLISTER S M, MOORE R M, GARTMAN A, et al., 2019. The Fe(II)-oxidizing Zetaproteobacteria: historical, ecological and genomic perspectives [J]. FEMS Microbiology Ecology, 95(4): fiz015.
- MCBETH J M, LITTLE B J, RAY R I, et al., 2011. Neutrophilic iron-oxidizing "Zetaproteobacteria" and mild steel corrosion in nearshore marine environments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 77(4): 1405-1412.
- MITSUNOBU S, HAMANURA N, KATAOKA T, et al., 2013. Arsenic attenuation in geothermal streamwater coupled with biogenic arsenic(III) oxidation [J]. Applied Geochemistry, 35: 154-160.
- MUEHE E M, KAPPLER A, 2014. Arsenic mobility and toxicity in South and South-east Asia—a review on biogeochemistry, health and socio-economic effects, remediation and risk predictions [J]. Environmental Chemistry, 11: 483-495.
- MÜHLING M, POEHLIN A, STUHR A, et al., 2016. Reconstruction of the metabolic potential of acidophilic *Sideroxydans* strains from the metagenome of an microaerophilic enrichment culture of acidophilic iron-oxidizing bacteria from a pilot plant for the treatment of acid mine drainage reveals metabolic versatility and adaptation to life at low pH [J]. Frontiers in Microbiology, 7: 2082.
- NAKAGAWA K, MURASE J, ASAKAWA S, et al., 2020. Involvement of microaerophilic iron-oxidizing bacteria in the iron-oxidizing process at the surface layer of flooded paddy field soil [J]. Journal of Soils and Sediments, 20: 4034-4041.
- NARUSE T, BAN Y, YOSHIDA T, et al., 2019. Community structure of microaerophilic iron-oxidizing bacteria in Japanese paddy field soils [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 65(5): 460-470.
- NEUBAUER S C, EMERSON D, MEGONIGAL J P, 2002. Life at the energetic edge: kinetics of circumneutral iron oxidation by lithotrophic iron-oxidizing bacteria isolated from the wetland-plant rhizosphere [J]. Applied and Environmental Microbiology, 68(8): 3988-3995.
- NITZSCHE K S, LAN V M, TRANG P T K, et al., 2015a. Arsenic removal from drinking water by a household sand filter in Vietnam—Effect of filter usage practices on arsenic removal efficiency and microbiological water quality [J]. Science of The Total Environment, 502: 526-536.
- NITZSCHE K S, WEIGOLD P, LÖSEKANN-BEHRENS T, et al., 2015b. Microbial community composition of a household sand filter used for arsenic, iron, and manganese removal from groundwater in Vietnam [J]. Chemosphere, 138: 47-59.
- NOTINI L, LATTA D E, NEUMANN, et al., 2018. The role of defects in Fe(II)-goethite electron transfer [J]. Environmental Science & Technology, 52: 2751-2759.
- PICARDAL F W, ZAYBAK Z, CHAKRABORTY A, et al., 2011. Microaerophilic, Fe(II)-dependent growth and Fe (II) oxidation by a *Dechlorospirillum* species [J]. FEMS Microbiology Letters, 319(1): 51-57.
- QIAN Z Y, WU C, PAN W S, et al., 2022. Arsenic transformation in soil-rice system affected by iron-oxidizing strain (*Ochrobactrum* sp.) and related soil metabolomics analysis [J]. Frontiers in Microbiology, 13: 794950.
- RENTZ J A, KRAIYA C, LUTHER G W, et al., 2007. Control of ferrous iron oxidation within circumneutral microbial iron mats by cellular activity and autocatalysis [J]. Environmental Science & Technology, 41(17): 6084-6089.
- RODEN E E, SOBOLEV D, GLAZER B, et al., 2004. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface [J]. Geomicrobiology Journal, 21(6): 379-391.
- SHELOBOLINA E, KONISHI H, XU H, et al., 2012. Isolation of phyllosilicate-iron redox cycling microorganisms from an illite-smectite rich hydromorphic soil [J]. Frontiers in Microbiology, 3: 134.
- SIERING P L, GHIORSE W C, 1996. Phylogeny of the *Sphaerotilus-Leptothrix* group inferred from morphological comparisons, genomic fingerprinting, and 16S ribosomal DNA sequence analyses [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 46(1): 173-182.
- SINGER E, EMERSON D, WEBB E A, et al., 2011. *Mariprofundus ferrooxydans* PV-1 the first genome of a marine Fe(II) oxidizing Zetaproteobacterium [J]. PLOS ONE, 6(9): e25386.
- SINGH V K, SINGH A L, SINGH R, et al., 2018. Iron oxidizing bacteria: insights on diversity, mechanism of iron oxidation and role in management of metal pollution [J]. Environmental Sustainability, 1: 221-231.
- SOBOLEV D, RODEN E E, 2001. Suboxic deposition of ferric iron by bacteria in opposing gradients of Fe(II) and oxygen at circumneutral pH [J]. Applied and Environmental Microbiology, 67(3): 1328-1334.
- SOWERS T D, HARRINGTON J M, POLIZZOTTO M L, et al., 2017. Sorption of arsenic to biogenic iron (oxyhydr) oxides produced in circumneutral environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 198: 194-207.
- ST CLAIR B, POTTENGER J, DEBES R, et al., 2019. Distinguishing biotic and abiotic iron oxidation at low temperatures [J]. ACS Earth and Space Chemistry, 3(6): 905-921.
- STRAUB K L, BENZ M, SCHINK B, et al., 1996. Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. Applied and Environmental Microbiology, 62(4): 1458-1460.
- STRAUB K L, SCHÖNHUBER W A, BUCHHOLZ-CLEVEN B E, et al., 2004. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling [J]. Geomicrobiology Journal, 21(6): 371-378.
- STUMM W, MORGAN J, 1996. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters [J]. Journal of Chemical Education, 73(11): A277.
- SUMMERS Z M, GRALNICK J A, BOND D R, 2013. Cultivation of an obligate Fe(II)-oxidizing lithoautotrophic bacterium using electrodes [J]. mBio, 4(1): 10-1128.
- SWANNER E D, WU W, SCHOENBERG R, et al., 2015. Fractionation of Fe isotopes during Fe(II) oxidation by a marine photoferrotothroph is controlled by the formation of organic Fe-complexes and colloidal Fe fractions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 165: 44-61.
- TIAN Z Y, FENG Y, GUAN Y Y, et al., 2017. Opposite effects of dissolved oxygen on the removal of As(III) and As(V) by carbonate structural Fe(II) [J]. Scientific Reports, 7: 17015.
- TONG H, LIU C S, HAO L K, et al., 2019. Biological Fe(II) and As(III) oxidation immobilizes arsenic in micro-oxic environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 265: 96-108.
- TONG H, ZHENG C J, LI B, et al., 2021. Microaerophilic oxidation of Fe(II) coupled with simultaneous carbon fixation and As(III) oxidation and sequestration in karstic paddy soil [J]. Environmental Science &

- Technology, 55(6): 3634-3644.
- WARD L M, IDEI A, TERAJIMA S, et al., 2017. Microbial diversity and iron oxidation at Okuoku-hachikuro Onsen, a Japanese hot spring analog of Precambrian iron formations [J]. *Geobiology*, 15(6): 817-835.
- WEISS J V, RENTZ J A, PLAIA T, et al., 2007. Characterization of neutrophilic Fe(II)-oxidizing bacteria isolated from the rhizosphere of wetland plants and description of *Feritrophium radicum* gen. nov. sp. nov., and *Sideroxydans paludicola* sp. nov. [J]. *Geomicrobiology Journal*, 24(7-8): 559-570.
- WU K K, WU C, JIANG X X, et al., 2022. Remediation of arsenic-contaminated paddy field by a new iron oxidizing strain (*Ochrobactrum* sp.) and iron-modified biochar [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 115: 411-421.
- YU H Y, WANG X Q, LI F B, et al., 2017. Arsenic mobility and bioavailability in paddy soil under iron compound amendments at different growth stages of rice [J]. *Environmental Pollution*, 224: 136-147.
- ZHAO Z W, MENG Y, YUAN Q K, et al., 2021. Microbial mobilization of arsenic from iron-bearing clay mineral through iron, arsenate, and simultaneous iron-arsenate reduction pathways [J]. *Science of the Total Environment*, 763: 144613.
- ZHOU N Q, KEFFER J L, POLSON S W, et al., 2022b. Unraveling Fe(II)-oxidizing mechanisms in a facultative Fe(II) oxidizer, *Sideroxydans lithotrophicus* strain ES-1, via culturing, transcriptomics, and reverse transcription-quantitative PCR [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 88(2): e01595-01521.
- ZHOU N, KUPPER R J, CATALANO J G, et al., 2022a. Biological oxidation of Fe(II)-bearing smectite by microaerophilic iron oxidizer *Sideroxydans lithotrophicus* using dual Mto and Cyc2 iron oxidation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 56(23): 17443-17453.
- 林超峰, 龚骏, 2012. 嗜中性微好氧铁氧化菌研究进展[J]. *生态学报*, 32(18): 5889-5899.
- LIN C F, GONG J, 2012. Recent progress in research on neutrophilic, microaerophilic iron(II)-oxidizing bacteria [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 32(18): 5889-5899.
- 刘亚楠, 陈曼佳, 童辉, 等, 2018. 亚铁驱动针铁矿晶相重组耦合砷氧化机制[J]. *矿物学报*, 39(5): 572-579.
- LIU Y N, CHEN M J, TONG H, et al., 2018. Oxidation mechanism of Fe(II)aq-induced crystalline phase reconstruction of goethite coupling with As(III) [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(5): 572-579.

Formation of Fe(III) Minerals by Microaerophilic Fe(II)-oxidizing Bacteria and Its Effect on Immobilization of Heavy Metals: A Review

LI Jiahui¹, TONG Hui^{2, 3*}, CHEN Manjia², LIU Chengshuai³, JIANG Qi², YI Xiu^{1*}

1. School of Water and Environment, Chang'an University/Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Ministry of Education, Xi'an 710054, P. R. China;

2. Institute of Eco-environmental Science and Technology, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China;

3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, P. R. China

Abstract: Biogeochemical cycling of iron is crucial to many environmental processes, such as carbon storage, greenhouse gas emissions, and the transformation of nutrients and toxic metals. As an important part of the iron cycle, the Fe(II) oxidation process driven by the microaerophilic Fe(II)-oxidizing bacteria (mFeOB) has made remarkable progress with the development of isolation and molecular biology methods in recent years. The mFeOB have frequently been found in redox transition zones at circumneutral pH, including groundwater seeps, wetland rhizosphere soils, creeks, and deep-sea hydrothermal vents. Fe(III) minerals are mainly produced on the cell surface, by forming amorphous iron oxides with a large specific surface area. Most mFeOB can form filamentous stalk or sheath structures to prevent the encrustation of FeOB, avoiding the cell death. In addition, Fe(II) oxidation process can adsorb and co-precipitate heavy metals which reduce their mobility and bioavailability, thereby alleviating the pollution of heavy metals and offering a new strategy for environmental protection. Here, we review recent findings regarding microbial Fe(II) oxidation under microaerobic and circumneutral pH conditions, including metabolism, species, and distribution of mFeOB, mechanism of microbial Fe(II) oxidation, and the effect of the Fe(II) oxidation process on the migration and transformation of heavy metals. Furthermore, we look forward to new methods for efficiently isolating mFeOB and identifying special structures during the Fe(II) oxidation process.

Keywords: microaerophilic Fe(II)-oxidizing bacteria; Fe(III)-reducing bacteria; Fe(II) oxidation; Fe(III) mineral; heavy metal; microaerobic conditions