



硫氧化细菌的种类及硫氧化途径的研究进展

刘阳^{1,2}, 姜丽晶², 邵宗泽^{1,2*}

¹哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090

²国家海洋局第三海洋研究所, 海洋生物遗传资源重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 硫, 作为生物必需的大量营养元素之一, 参与了细胞的能量代谢与蛋白质、维生素和抗生素等物质代谢。自然界中, 硫以多种化学形态存在, 包括单质硫、还原性硫化物、硫酸盐和含硫有机物。硫氧化是硫元素生物地球化学循环的重要组成部分, 通常是指单质硫或还原性硫化物被微生物氧化的过程。硫氧化细菌种类繁多, 其硫氧化相关基因、酶和途径也多种多样。近几年, 相关方面的研究已取得很多进展, 但在不同层面仍存在一些尚未解决的科学问题。本文主要围绕硫氧化细菌的种类及硫氧化途径的研究进展进行了综述。

关键词: 硫氧化菌, 类群, 硫氧化途径

硫, 在自然界中广泛存在, 是构成生物有机体所必需的大量元素之一。硫原子最外层有 6 个电子(e⁻), 它们能以多种方式成键, 进而形成单质或多种化合价, 比如-2、0、+2、+4 和+6 价。常见的还原性硫化物包括 H₂S、硫化物、硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)和亚硫酸盐(SO₃²⁻)等。微生物参与的生物地球化学硫循环包括硫氧化和硫还原两个过程^[1], 本文将阐述细菌参与的硫氧化过程。硫氧化菌(Sulfur-oxidizing bacteria, SOB)通过氧化单质硫或还原性硫化物产生能量或者参与光合作用^[1]。目前, 多个类群的 SOB 已被分离和鉴定。这些 SOB 能够在不同温度、pH 和氧气浓度等条件下进行硫

氧化, 暗示 SOB 可能存在多种酶和硫氧化途径^[2]。为了获得更加清晰的认识和理解, 本文对硫氧化菌的种类及其硫氧化途径的研究进行了综述。

1 硫氧化细菌

SOB 是指将低价态的还原性硫化物或单质硫完全氧化为硫酸盐(SO₄²⁻)或部分氧化为更高价态的硫化物的类群。目前研究表明: SOB 不但种类多样, 而且分布广泛, 在海洋、热液口、冷泉、土壤、河流和湖泊等多种环境都有发现^[2]。本部分将重点介绍 4 类研究较为深入的 SOB, 依次为绿

基金项目: 国家自然科学基金(41672333); 中国大洋专项(DY135); 国家微生物资源平台项目(NIMR-2017-9)

*通信作者。Tel: +86-592-2195321; Fax: +86-592-2085376; E-mail: shaozz@163.com

收稿日期: 2017-03-28; 修回日期: 2017-05-12; 网络出版日期: 2017-05-25

硫细菌、紫硫细菌、紫色非硫细菌和无色硫细菌 (图 1 和表 1)。其他类群 SOB 不再详述, 比如 Firmicutes 中的 *Alicyclobacillus* spp.、绿色非硫细菌中的 *Chloroflexus aurantiacus* 和 Aquificae 中的 *Sulfurihydrogenibium* spp.等。

绿硫细菌(Green sulfur bacteria, GSB)主要是指隶属于 Chlorobi 门 Chlorobia 纲 Chlorobiales 目

Chlorobiaceae 科的 *Chlorobaculum*、*Chlorobium*、*Chloroherpeton* 和 *Prosthecochloris* 等属的菌株^[3]。而最近确定的 Chlorobi 门 Ignavibacteriales 目 Ignavibacteriaceae 科的 *Ignavibacterium album* 和 *Melioribacter roseus* 两个新类群虽然也属于 GSB, 但它们均没有硫氧化能力。GSB 属于厌氧菌, 能够厌氧氧化单质硫和 H_2S , 少数菌株可以厌氧氧化

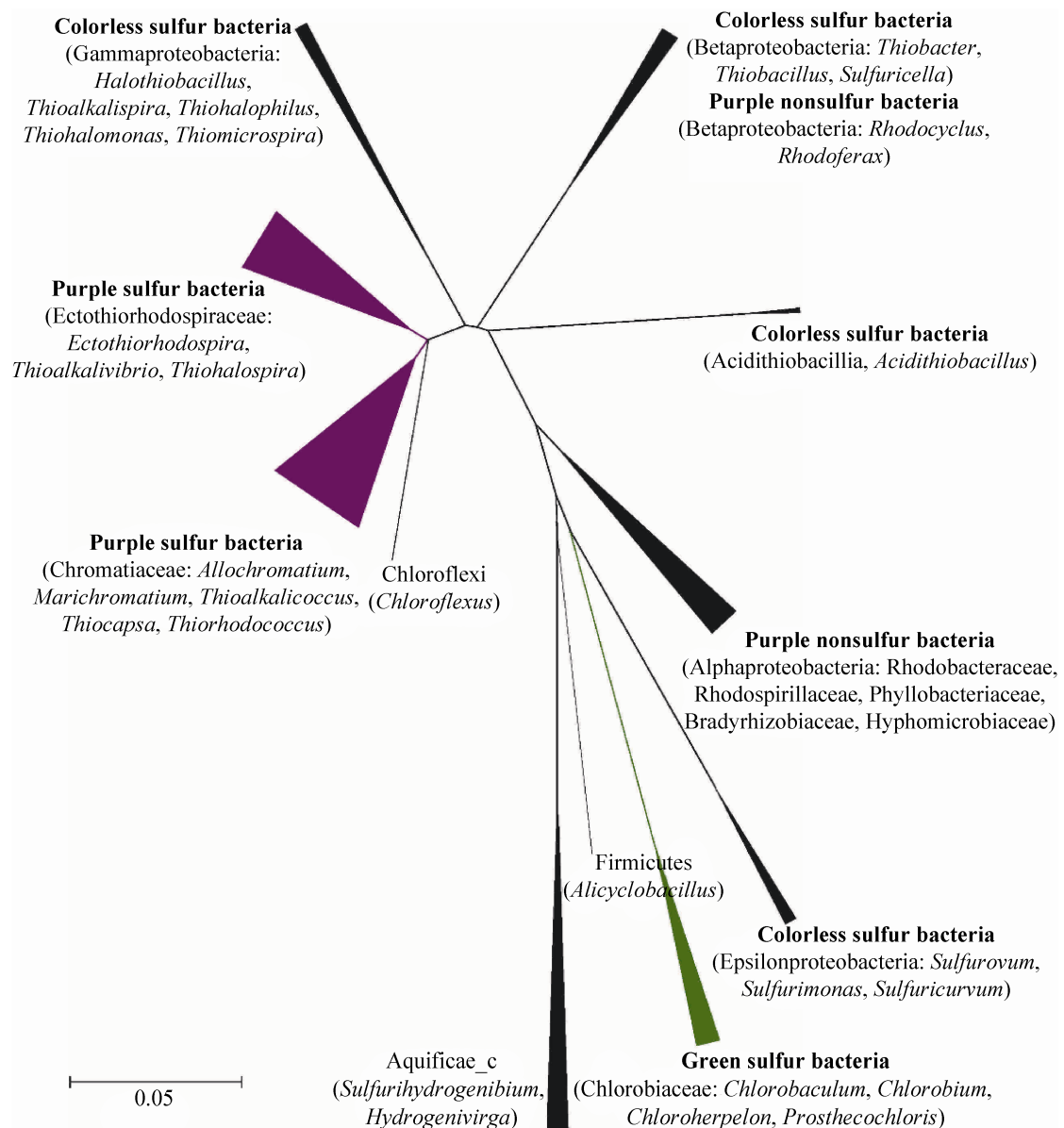


图 1. 本研究基于硫氧化菌代表菌株 16S rRNA 基因序列构建的邻位相接系统发育树

Figure 1. The neighbor-joining phylogenetic tree based on 16S rRNA gene sequences of the representative members of sulfur-oxidizing bacteria in this study. Bar, 0.05 nucleotide substitution rate, (K_{nuc}) units.

表 1. 硫氧化菌主要类群代表菌株的代谢特征^[3]Table 1. Metabolic features of representative SOB from four main taxa^[3]

Taxonomic affiliation	Metabolic features	Representative species	Molecular system(s)
GSB Chlorobi	Obligate phototrophy; S^{2-} , S^0 or $S_2O_3^{2-}$ as e^- donors for reduction of CO_2 ; extracellular S^0 globules; potential mixotrophy	<i>Chlorobaculum tepidum</i> , <i>Chlorobaculum thiosulfatophilum</i>	SoxXAYZB, APS reductase, Qmo complex and Fcc.
PSB Chromatiaceae	Photoautotrophy except for <i>Rheinheimera</i> spp.; S^{2-} and S^0 as e^- donors of photosynthesis; intracellular S^0 globules	<i>Allochromatium warmingi</i> , <i>Isochromatium buderi</i>	–
Ectothiorhodospiraceae	Oxidation of S^{2-} for all the members; extracellular S^0 globules; polysulfides under alkaline conditions; Some can oxidize $S_2O_3^{2-}$ to SO_4^{2-}	<i>Allochromatium vinosum</i> , <i>Ectothiorhodospira vacuolata</i>	SoxXAYZB, Sqr, DsrABEFHCMKLJOPNR S, APS reductase and Fcc.
PNSB Alphaproteobacteria Betaproteobacteria	The preferred photoheterotrophy under anaerobic conditions; photolithoautotrophy with $S^{2-}/S_2O_3^{2-}$ Chemoorganotrophy/chemolithoautotrophy under aerobic or microaerobic conditions	<i>Rhodopseudomonas palustris</i> <i>Rhodocyclus purpureus</i>	SoxXAYZBCD, SoxEF and Sqr. –
CSB Alphaproteobacteria Acidithiobacillia	Facultative chemolithoautotrophy; Oxidation of S^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$ or SO_3^{2-} to SO_4^{2-} Obligate chemolithoautotrophy; Oxidation of S^0 , $S_2O_3^{2-}$ or $S_4O_6^{2-}$ by the incomplete Sox system; S^0 globules as intermediates	<i>Paracoccus</i> spp. <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	SoxXAYZBCD and SoxEF. SoxXAYZB, DoxDA, GSSH, and Sqr.
Gammaproteobacteria	Obligate chemolithoautotrophy; extracellular S^0 globules under low oxygen/pH; Transient accumulation of SO_3^{2-} or polythionate during S^0 globules or $S_2O_3^{2-}$ oxidation	<i>Thiomicrospira crunogena</i>	SoxXAYZBCD and Sqr.
Gammaproteobacteria	Chemolithoheterotrophy/mixotrophy; intracellular S^0 globules	<i>Beggiatoa</i> spp.	Dsr, Sqr and APS reductase

$S_2O_3^{2-}$ ^[2]。GSB 硫化物氧化生成胞外单质硫。Gregersen 等发现 GSB 中许多硫氧化基因是通过水平转移从其他类群中获得的^[4]。

紫硫细菌(Purple sulfur bacteria, PSB)主要是指隶属于 Gammaproteobacteria 纲 Chromatiales 目中的 Chromatiaceae 科和 Ectothiorhodospiraceae 科的菌株^[2]。这两个科的代谢中间物单质硫的贮存部位不同,前者在周质空间,后者在细胞外^[2];而且,周质空间的单质硫存在蛋白包囊,但细胞外单质硫没有。这两个科中硫氧化研究最为详细的代表分别是 *Allochromatium vinosum* DSM 180^{T[5]}和 *Thioalkalivibrio* 属中的菌株^[6]。

紫色非硫细菌(Purple nonsulfur bacteria, PNSB)主要包括 Alphaproteobacteria 纲中的

Rhodospirillaceae、Acetobacteraceae、Rhodobacteraceae、Bradyrhizobiaceae 和 Hyphomicrobiaceae 等科的菌株和 Betaproteobacteria 纲(比如 *Rhodocyclus* 和 *Rhodofera*)的菌株^[2]。大多数 PNSB 硫化物氧化的终产物是 SO_4^{2-} ,但是少数菌是单质硫。虽然 PNSB 耐受硫化物能力有差异,但总体而言,PNSB 耐受硫化物的浓度比 GSB 和 PSB 更低。同时,与 GSB 和 PSB 相比,PNSB 能够在好氧和微氧条件下进行硫氧化。因此,PNSB 的分布更广泛。

无色硫细菌(Colorless sulfur bacteria, CSB)主要是指 Betaproteobacteria、Gammaproteobacteria、Epsilonproteobacteria 和少数 Alphaproteobacteria 纲的菌株^[7]。比较常见的属是 *Paracoccus*、*Thiobacillus*、*Acidithiobacillus*、*Thiomicrospira* 和

Thioalkalimicrobium 等。CSB 是因为其缺少光合色素而得名。最近研究表明，CSB 的硫化能力和途径与其分类地位没有相关性。与上述三类 SOB 相比，大多数 CSB 是在好氧条件下进行硫化，少数可以在微氧或厌氧条件下进行硫化。

2 硫化途径

硫元素具有多个化合价，不同的还原性硫化物和单质硫存在不同的氧化途径^[8]。下文将重点介绍硫化物、单质硫、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等氧化途径。

2.1 硫化物氧化

硫化物氧化是指把 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 氧化成聚硫化物，而后形成单质硫的过程，通常发生在几乎所有

GSB、PSB 和大多数 PNSB、CSB 中。如图 2 所示，这个过程通常涉及两种酶，Sulfide:quinone reductase (Sqr) 和 Flavocytochrome c sulfide dehydrogenase (Fcc)^[8]。目前鉴定的 Sqr 均是膜结合单亚基黄素蛋白，根据其结构差异可划分为 6 种类型^[4]。同一菌株中可以存在多种类型的 Sqr。比如，*Chlorobaculum tepidum* TLS 存在 3 种功能相异的 Sqr^[9]。而 Fcc 通常以可溶周质蛋白或者膜结合蛋白两种形式存在。Fcc 由大亚基黄素蛋白 FccB 和小亚基血红素蛋白 FccA 组成^[8]。在硫化物氧化过程中，Sqr 将产生的 e^- 通过它的辅因子 FDA 传递至醌池；Fcc 则把 e^- 传递给细胞色素 *c*。在 *C. tepidum* TLS 中，Sqr 和 Fcc 分别对高浓度和低浓度的硫化物具有高亲和性，因此它们在这两种情况下分别发挥作用^[9]。但是，目前关于聚硫化物是

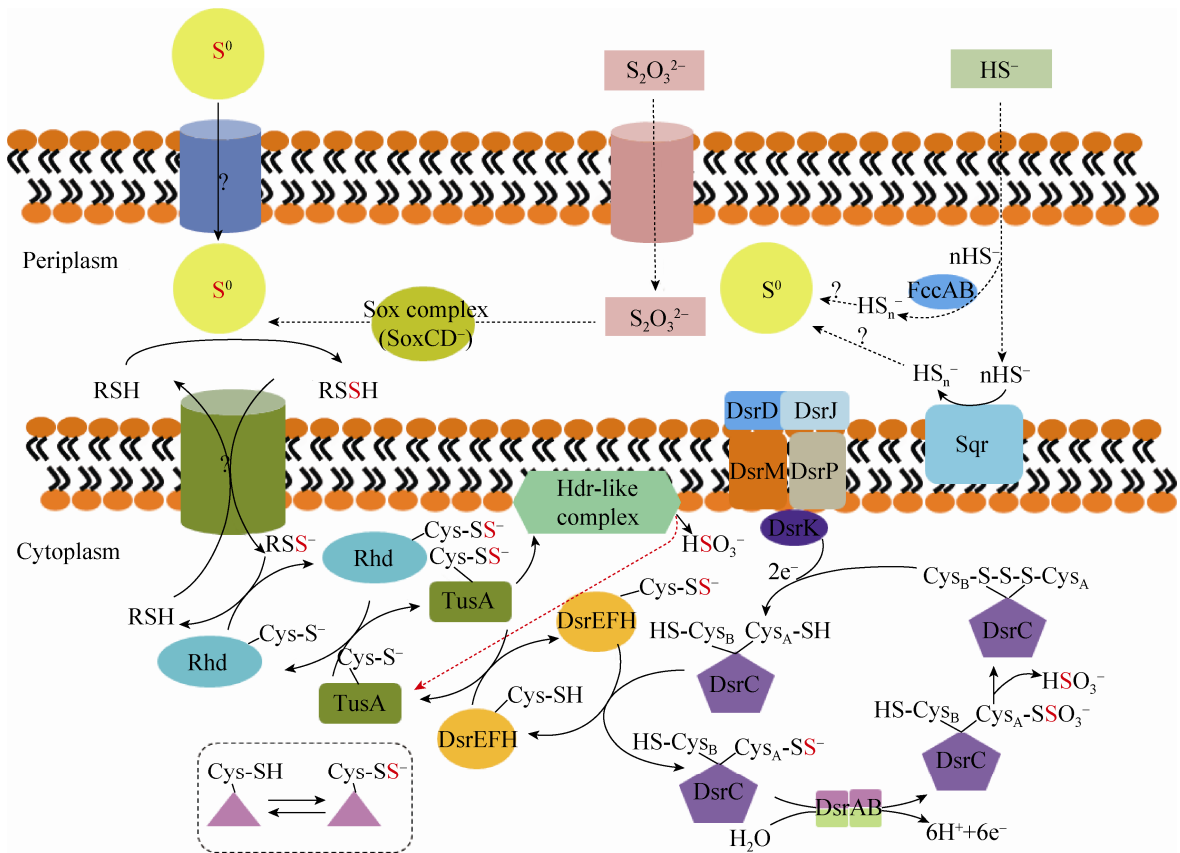


图 2. 细菌硫化物和单质硫氧化途径^[10]

Figure 2. The pathways of sulfide and elemental sulfur oxidation in bacteria^[10].

如何形成单质硫；不同类型的单质硫是如何形成的和细胞内或周质空间产生的单质硫是如何被分泌到细胞外等问题有待于进一步研究。

2.2 单质硫氧化

单质硫氧化是指把单质硫氧化为 SO_3^{2-} 的过程,通常发生在几乎所有 GSB、PSB 和一些 PNSB、CSB 中。单质硫通常来自于环境中存在或者人工添加的外源单质硫和硫化物氧化产生的内源单质硫。目前,它包括 Dsr (Reverse dissimilatory sulfite reduction, Dsr)和 Hdr (Heterodisulide reductases-like, Hdr)两种途径(图 2)。

Dsr 途径涉及到许多反向异化亚硫酸盐还原酶。Dahl 课题组对 *A. vinosum* DSM 180^T 的 Dsr 途径进行了详细的研究^[11]。*A. vinosum* DSM 180^T 存在一个基于 Cys-SSH 的硫传递系统,它将单质硫中的硫原子依次通过蛋白 Rhd、TusA、DsrEFH 和 DsrC 转移至亚硫酸盐还原酶的活性位点,进而被氧化为 SO_3^{2-} ^[10]。在这个过程中,低分子量的有机过硫化物(比如谷氨酰胺过硫化物)被认为是将周质空间的硫转移至细胞质的载体^[12],但是这些载体是如何产生的和是否有酶参与载体产生的过程等问题还不清楚。蛋白 Rhd 催化谷胱甘肽过硫化物中的硫转移到 Cys 残基上。蛋白 TusA 接受来自于 Rhd 蛋白的硫原子。在 *A. vinosum* DSM 180^T 中,与蛋白 TusA 相互作用的复合体是 DsrEFH,它是 1 个 $\alpha_2\beta_2\gamma_2$ 结构的六聚体^[13]。随后,硫通过 DsrEFH 复合体转移给蛋白 DsrC。蛋白 DsrC 属于 DsrC/TusE/RpsA 超家族,包含 2 个保守的氧化还原活性 Cys: Cys_A 和 Cys_B^[14]。蛋白 DsrC 的 2 个活性 Cys 与接受到的硫原子在膜结合蛋白复合体 DsrMKJOP 的催化下形成 1 个三硫过氧化物,最后在 DsrAB 蛋白的催化下产生 SO_3^{2-} ^[15]。

Hdr 途径存在于 *Aquifex aeolicus* VF5^[16]和 Ectothiorhodospiraceae 科^[8]等的菌株。在 *Aquifex aeolicus* VF5 中,硫原子在蛋白 Rhd 和 TusA 间的转移与 Dsr 途径一致。随后,其在 Hdr 复合体的作用下,生成 SO_3^{2-} 。Hdr 复合体是 1 个膜结合蛋白,至少包含 5 个亚基^[16]。最新研究表明,编码包含硫辛酰基结构域的蛋白 LbpA 在 Hdr 途径中也可能发挥重要功能^[17]。但是,目前建立的 Hdr 途径仍需更多的研究来完善。另外,在 Dsr 和 Hdr 的途径中,SOB 是如何结合、活化和吸收单质硫等问题也有待于研究。

2.3 硫代硫酸盐氧化

硫代硫酸盐氧化是指把 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 或 SO_4^{2-} 的过程,通常发生在大多数 PNSB、CSB 和少数 GSB、PSB 中。SOB 存在 2 种 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化途径(图 3): (1) 酸性条件下, $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$; (2) 碱性和中性条件下, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被氧化为 SO_4^{2-} ^[8]。在 *A. vinosum* DSM 180^T^[18]和 *Thiomicrospira thermophila* EPR85^[19]中, 2 种途径共存。

第 1 种途径是由蛋白 TsdA (Thiosulfate dehydrogenase, Tsd)氧化 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 2e^- (图 3)。在 *A. vinosum* DSM 180^T 中,蛋白 TsdA 是一个 27.2 kDa 含 2 个血红素的细胞色素 *c* 型的硫代硫酸盐脱氢酶^[22]。在不同 SOB 中, 2e^- 的受体不尽相同。在 *Thiomonas intermedia* K12 和 *Pseudomonas stutzeri* A1501, 蛋白 TsdB 被认为是 e^- 受体^[18]。在 PSB 中,铁硫蛋白 HiPIP 具有 +350 mV 氧化还原电位,据此推测它可能是 TsdA 的 e^- 受体^[8]。因此,这个途径中 e^- 传递途径有待确认。

第 2 种氧化途径发生在周质空间中, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在完整 Sox 多酶复合体的作用下被彻底氧化生成 SO_4^{2-} (比如 *Paracoccus pantotrophus* GB17) (图 3);

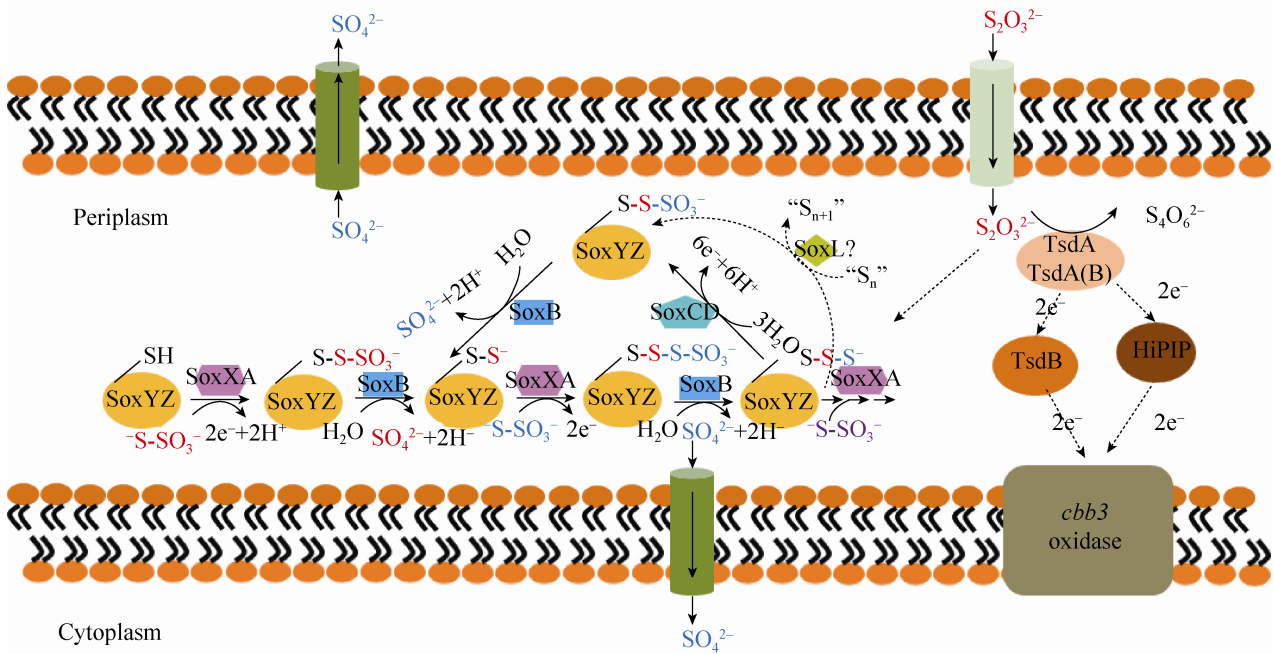


图 3. 细菌硫代硫酸盐氧化途径^[20-21]

Figure 3. The pathways of thiosulfate oxidation in bacteria^[20-21].

或者在缺少 SoxCD 的多酶复合体的作用下被不完全氧化生成单质硫(比如 *A. vinosum* DSM 180^T) (图 3), 然后如 3.2 所述, 单质硫被进一步氧化为 SO₃²⁻ (图 2)。

Friedrich 课题组的研究表明, *P. pantotrophus* GB17 包含完整的 Sox 多酶复合体编码基因 (*soxRSVWXYZABCDEFGH*), 其中蛋白 SoxXA、SoxYZ、SoxCD 和 SoxB 构成了 Sox 多酶复合体的核心^[1]。SoxXA 复合体是由单血红素 c 型细胞色素 SoxX 和双血红素 c 型细胞色素 SoxA 组成, 功能是催化 S₂O₃²⁻ 结合至 SoxY 蛋白的 Cys₁₃₈ 的巯基上。SoxYZ 复合体是载体, SoxY 蛋白的 Cys₁₃₈ 结合的硫依次与 SoxXA、SoxCD 和 SoxB 相互作用, 最终被氧化为 SO₄²⁻。SoxCD 是包含钼辅因子的细胞色素复合体, 催化 6e⁻ 转移, 氧化 Cys-S-S- 至硫磺氧化态, 进而产生 -Cys-S-SO₃²⁻, 因此, SoxCD 行使硫脱氢酶功能。SoxB 蛋白是 5' 段包含

锌核苷酸酶的同系物, 催化 -Cys-S-SO₃²⁻ 水解产生 SO₄²⁻, 同时释放 SoxYZ, 行使硫酸盐硫酯酶功能。SoxR 是 ArsR 家族结合 DNA 的阻遏蛋白^[23]。硫氧化蛋白 SoxS 是膜蛋白 SoxV 氧化还原伴侣^[24]。膜蛋白 SoxV 包括六通道形成跨膜螺旋和两个在内侧相对的 Cys, 进而形成蛋白质二硫键来运输还原性物质。SoxW 是成熟后包含 166 个氨基酸的周质硫氧还蛋白。*P. pantotrophus* GB17 的多酶复合体需要 SoxV 发挥作用。核黄素蛋白 SoxF 可能激活 SoxYZ 复合体^[25]。

Sox 多酶复合体介导的 S₂O₃²⁻ 氧化过程如下: S₂O₃²⁻ 中的硫原子首先与 SoxYZ 中 SoxY 亚基位于 C 端的 Cys 共价结合; 然后, SoxXA 催化 SoxY 中的 Cys 与 S₂O₃²⁻ 中的硫原子形成二硫化物, 进而在 SoxB 的催化下释放 SO₄²⁻; 随后, SoxY 结合的硫烷在 SoxCD 复合体的催化下形成硫磺; 最后再在 SoxB 的催化下释放 SO₄²⁻。因此, 这个过程

共释放 2SO_4^{2-} , 产生 8e^- 。如上所述, 在 Sox 多酶复合体缺少 SoxCD 的情况时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化过程会产生中间代谢物单质硫。目前推测: SoxY 结合的硫烷在周质中以一种未知的机制形成单质硫。在此过程中, SoxL 蛋白可能参与了 SoxCD 的循环^[26]。

2.4 亚硫酸盐氧化

亚硫酸盐氧化是指 SO_3^{2-} 在相应酶的作用下被氧化成 SO_4^{2-} 。 SO_3^{2-} 氧化包括由含钼因子亚硫酸盐氧化蛋白介导的直接途径和依赖腺苷酰硫酸(Adenosine-5-phosphosulfate, APS)的间接途径(图 4)。许多 β -和 γ -变形菌、绿硫细菌和 G^+ 菌中同时存在这两种途径。

直接途径中催化 SO_3^{2-} 氧化的酶或复合体目

前包括三种, 即位于周质空间的 SorAB (SorT)、SoxCD 和位于细胞质中的 SoeABC (图 4)。在 *Starkeya novella* DSMZ 506^T 的 SorAB 复合体中, SorA 亚基存在一个钼辅因子; SorB 小亚基存在一个 c_{522} 类型的血红素结合结构域^[30]。在 *Campylobacter jejuni* NCTC 11168 中, 类似的 SorAB 复合体也被鉴定^[31]。而在 *Thermus thermophilus* AT62, 单独存在 SorA 被称为 SorT^[32]。包含钼辅因子和血红素的 SoxCD 复合体类似于 SorAB, 但 SoxCD 复合体介导的是 6e^- 的反应, 而 SorAB 复合体介导的是 2e^- 的反应^[29](图 4)。有研究表明, SoxCD 复合体并不是 SO_3^{2-} 氧化所必需的^[33-34]。因此, SoxCD 复合体介导 SO_3^{2-} 氧化的途径目前存在争议, 需要进一步研究。

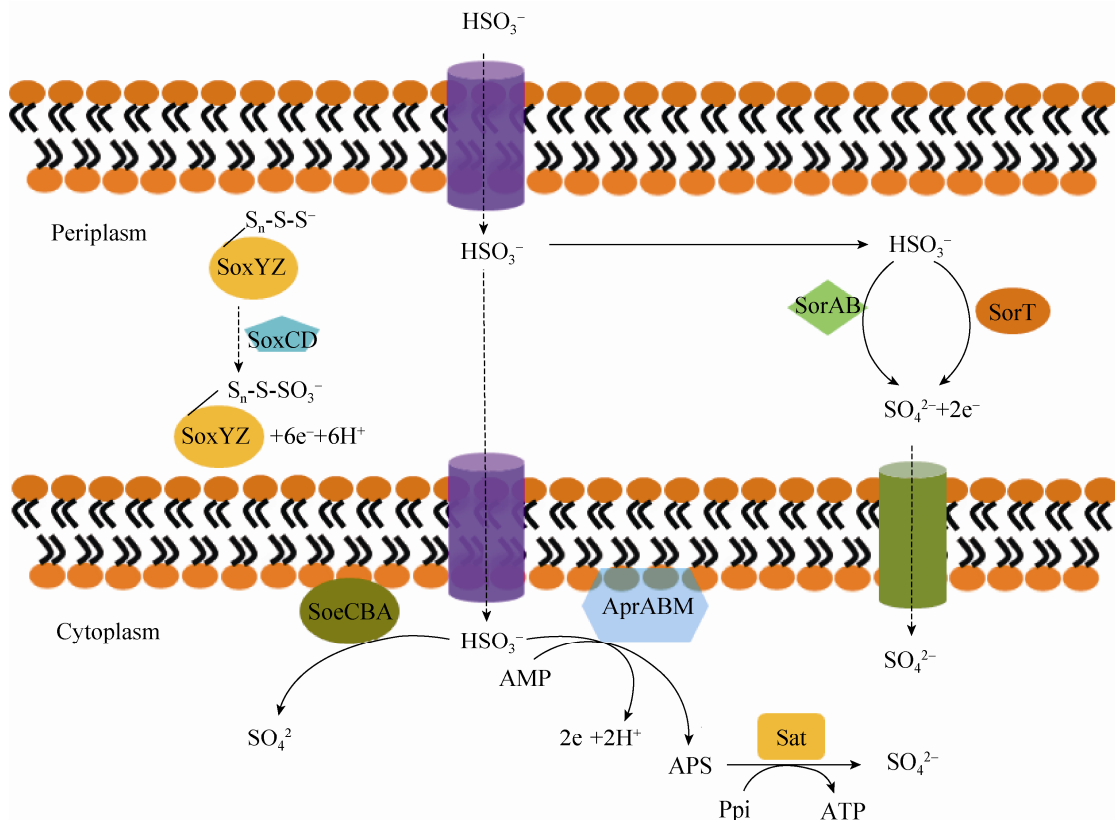


图 4. 细菌亚硫酸盐氧化途径^[27-29]

Figure 4. The pathways of sulfite oxidation in bacteria^[27-29].

SoeABC 复合体氧化 SO_3^{2-} 的途径首先是在 *Ruegeria pomeroyi* DSS-3 中确定。这个复合体属于 FeS 钼家族, 包含一个 NrfD/PsrC 类型的膜结合亚基 SoeC^[35]。 *A. vinosum* DSM 180^T 的 SoeABC 复合体也包括 3 个亚基: 包含钼和 N 端 Fe_4S_4 簇的 SoeA 亚基, 结合 4 个 Fe_4S_4 簇的 SoeB 亚基, 以及包括 8 个跨膜螺旋的膜蛋白 SoeC 亚基^[27]。由于 SoeAB 蛋白没有 TAT 信号肽, 因此, 细胞质中的 SoeAB 被认为是与膜结合蛋白 SoeC 组成复合体, 然后催化氧化 SO_3^{2-} (图 4)。另外, 在 *A. vinosum* DSM 180^T 利用 SoeABC 复合体氧化 SO_3^{2-} 的过程中, SoxYZ 复合体是必需的^[27], 但它们的作用细节有待于进一步确认。

许多 GSB 和 PSB 使用 APS 间接途径在细胞质氧化 SO_3^{2-} 。在这个途径中, SO_3^{2-} 和腺苷单磷酸 (Adenosine 5'-monophosphate, AMP) 在 AprABM 复合体的作用下生成 APS 和 $2e^-$; 随后, APS 在腺苷磷酸硫酰酶 (Sulfate adenylate transferase, Sat) 的作用下生成 SO_4^{2-} (图 4), 而产生的 e^- 通过包含 5 个跨膜螺旋膜结合蛋白 AprM^[36] 或者 QmoABC 复合体进入电子传递链^[37]。

3 展望

综述 SOB 种类及其硫氧化途径研究不但有助于全面认识和理解硫元素生物地球化学循环, 而且为 SOB 在农业、环境工程和冶金工业等领域的应用提供坚实的理论基础^[38]。尽管如此, 后续的研究仍需要重点关注 3 个方面。(1) 硫氧化菌株资源需深入挖掘。自然界存在大量的 SOB, 但是, 目前鉴定的 SOB 集中在上述四个类群。因此, 我们需要利用各种方法来丰富 SOB 资源。目前, 本课题组已从多种海洋生境(近海、深远海和热液区

等)和多种样品(海水、沉积物、热液羽流和烟囱等)分离鉴定了众多 SOB^[39], 包括许多新种^[40]。同时, 我们和 Meier 等采用免培养方法分别发现 *Sulfurimonas*、*Sulfurovum*、*Desulfobulbus*、*Arcobacter* 和 *Thiomicrospira* 等是热液区 SOB 的优势类群^[41-42]。这表明海洋环境存在着大量新颖的 SOB。因此, 我们需要加大海洋环境(尤其是热液区)SOB 资源的挖掘。同时, 更多 SOB 的获得也将有助于发现新的硫氧化基因、酶类或途径等。(2) 已建立的硫氧化途径需要重新认识。前些年, 由于实验方法限制和认识的局限, 对硫氧化途径理解可能存在偏差, 随着各种组学方法的出现为重新认识硫氧化的途径提供了好的机遇。比如, 本课题组对热液区分离的 *Thiomicrospira* sp. S5 的硫氧化途径的研究表明, 该菌在利用 Sox 多酶复合体系的同时, 可能还存在新的细胞内硫氧化途径。同时, Grabarczyk 等通过一系列生化试验确认, 在 Sox 多酶复合体参与的硫氧化过程中, SoxYZ-S 才是 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的载体, 而不是 SoxYZ^[20]。(3) 硫氧化调控机制研究需要加强。目前, 细菌硫氧化途径的框架已基本建立, 但是硫氧化的调控机制研究却很少。林建群课题组最近发现, 在 *Acidithiobacillus caldus* MTH-04 中, σ^{45} 依赖性的双组分系统调控 Sox 系统^[43]; 而双组分系统 RsrS-RsrR 调控 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的氧化途径^[44]; 在 *Rhodobacter capsulatus* BP503 中, 调控蛋白 SqrR 调控 Sqr 表达^[45]。这些研究为后续探索硫氧化调控机制提供了很好的参考。本课题组也将重点关注热液环境来源 SOB 的硫氧化调控机制。我们发现 *Thiomicrospira* sp. S5 在不同氧气浓度和 pH 等条件下, 氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 产生胞外单质硫的特性不同。但是, 这些差异具体是由哪些基因调控则有待进一步研究。

参考文献

- [1] Friedrich CG, Bardischewsky F, Rother D, Quentmeier A, Fischer J. Prokaryotic sulfur oxidation. *Current Opinion in Microbiology*, 2005, 8(3): 253–259.
- [2] Ghosh W, Dam B. Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulfur oxidation by taxonomically and ecologically diverse bacteria and archaea. *FEMS Microbiology Reviews*, 2009, 33(6): 999–1043.
- [3] Imhoff JF, Thiel V. Phylogeny and taxonomy of *Chlorobiaceae*. *Photosynthesis Research*, 2010, 104(2/3): 123–136.
- [4] Gregersen LH, Bryant DA, Frigaard NU. Mechanisms and evolution of oxidative sulfur metabolism in green sulfur bacteria. *Frontiers in Microbiology*, 2011, 2: 116.
- [5] Weissgerber T, Dobler N, Polen T, Latus J, Stockdreher Y, Dahl C. Genome-wide transcriptional profiling of the purple sulfur bacterium *Allochromatium vinosum* DSM 180^T during growth on different reduced sulfur compounds. *Journal of Bacteriology*, 2013, 195(18): 4231–4245.
- [6] Sorokin DY, Muntyan MS, Panteleeva AN, Muyzer G. *Thioalkalivibrio sulfidiphilus* sp. nov., a haloalkaliphilic, sulfur-oxidizing gammaproteobacterium from alkaline habitats. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2012, 62(8): 1884–1889.
- [7] Muyzer G, Kuenen JG, Robertson LA. Colorless sulfur bacteria//Rosenberg E, DeLong EF, Lory S, Stackebrandt E, Thompson F. The prokaryotes. Berlin Heidelberg: Springer, 2013: 555–588.
- [8] Dahl C. Sulfur metabolism in phototrophic bacteria//Hallenbeck PC. Modern topics in the phototrophic prokaryotes: metabolism, bioenergetics, and omics. Cham: Springer International Publishing, 2017: 27–66.
- [9] Chan LK, Morgan-Kiss RM, Hanson TE. Functional analysis of three sulfide: quinone oxidoreductase homologs in *Chlorobaculum tepidum*. *Journal of Bacteriology*, 2009, 191(3): 1026–1034.
- [10] Dahl C. Cytoplasmic sulfur trafficking in sulfur-oxidizing prokaryotes. *IUBMB Life*, 2015, 67(4): 268–274.
- [11] Dahl C, Engels S, Pott-Sperling AS, Schulte A, Sander J, Lübke Y, Deuster O, Brune DC. Novel genes of the *dsr* gene cluster and evidence for close interaction of *dsr* proteins during sulfur oxidation in the phototrophic sulfur bacterium *Allochromatium vinosum*. *Journal of Bacteriology*, 2005, 187(4): 1392–1404.
- [12] Frigaard NU, Dahl C. Sulfur metabolism in phototrophic sulfur bacteria. *Advances in Microbial Physiology*, 2009, 54: 103–200.
- [13] Dahl C, Schulte A, Stockdreher Y, Hong C, Grimm F, Sander J, Kim R, Kim SH, Shin DH. Structural and molecular genetic insight into a widespread sulfur oxidation pathway. *Journal of Molecular Biology*, 2008, 384(5): 1287–1300.
- [14] Stockdreher Y, Venceslau SS, Josten M, Sahl HG, Pereira IAC, Dahl C. Cytoplasmic sulfurtransferases in the purple sulfur bacterium *Allochromatium vinosum*: evidence for sulfur transfer from DsrEFH to DsrC. *PLoS One*, 2012, 7(7): e40785.
- [15] Santos AA, Venceslau SS, Grein F, Leavitt WD, Dahl C, Johnston DT, Pereira IAC. A protein trisulfide couples dissimilatory sulfate reduction to energy conservation. *Science*, 2015, 350(6267): 1541–1545.
- [16] Boughanemi S, Lyonnet J, Infossi P, Bauzan M, Kosta A, Lignon S, Giudici-Orticoni MT, Guiral M. Microbial oxidative sulfur metabolism: biochemical evidence of the membrane-bound heterodisulfide reductase-like complex of the bacterium *Aquifex aeolicus*. *FEMS Microbiology Letters*, 2016, 363(15): fnw156.
- [17] Ehrenfeld N, Levicán G, Parada P. Heterodisulfide reductase from *Acidithiobacilli* is a key component involved in metabolism of reduced inorganic sulfur compounds. *Advanced Materials Research*, 2013, 825: 194–197.
- [18] Denkmann K, Grein F, Ziggann R, Siemen A, Bergmann J, van Helmont S, Nicolai A, Pereira IAC, Dahl C. Thiosulfate dehydrogenase: a widespread unusual acidophilic *c*-type cytochrome. *Environmental Microbiology*, 2012, 14(10): 2673–2688.
- [19] Houghton JL, Foustoukos DI, Flynn TM, Vetriani C, Bradley AS, Fike DA. Thiosulfate oxidation by *Thiomicrospira thermophila*: metabolic flexibility in response to ambient geochemistry. *Environmental Microbiology*, 2016, 18(9): 3057–3072.
- [20] Grabarczyk DB, Berks BC. Intermediates in the Sox sulfur oxidation pathway are bound to a sulfane conjugate of the carrier protein SoxYZ. *PLoS One*, 2017, 12(3): e0173395.
- [21] Kurth JM, Brito JA, Reuter J, Flegler A, Koch T, Franke T, Klein EM, Rowe SF, Butt JN, Denkmann K, Pereira IAC, Archer M, Dahl C. Electron accepting units of the diheme cytochrome *c* TsdA, a bifunctional thiosulfate dehydrogenase/tetrathionate reductase. *The Journal of Biological Chemistry*, 2016, 291(48): 24804–24818.

- [22] Brito JA, Denkmann K, Pereira IAC, Archer M, Dahl C. Thiosulfate dehydrogenase (TsdA) from *Allochromatium vinosum*: structural and functional insights into thiosulfate oxidation. *The Journal of Biological Chemistry*, 2015, 290(14): 9222–9238.
- [23] Rother D, Orawski G, Bardischewsky F, Friedrich CG. SoxRS-mediated regulation of chemotrophic sulfur oxidation in *Paracoccus pantotrophus*. *Microbiology*, 2005, 151(5): 1707–1716.
- [24] Orawski G, Bardischewsky F, Quentmeier A, Rother D, Friedrich CG. The periplasmic thioredoxin SoxS plays a key role in activation *in vivo* of chemotrophic sulfur oxidation of *Paracoccus pantotrophus*. *Microbiology*, 2007, 153(4): 1081–1086.
- [25] Bardischewsky F, Quentmeier A, Friedrich CG. The flavoprotein SoxF functions in chemotrophic thiosulfate oxidation of *Paracoccus pantotrophus* *in vivo* and *in vitro*. *FEMS Microbiology Letters*, 2006, 258(1): 121–126.
- [26] Welte C, Hafner S, Krätzer C, Quentmeier A, Friedrich CG, Dahl C. Interaction between Sox proteins of two physiologically distinct bacteria and a new protein involved in thiosulfate oxidation. *FEBS Letters*, 2009, 583(8): 1281–1286.
- [27] Dahl C, Franz B, Hensen D, Kesselheim A, Zigann R. Sulfite oxidation in the purple sulfur bacterium *Allochromatium vinosum*: identification of SoeABC as a major player and relevance of SoxYZ in the process. *Microbiology*, 2013, 159(12): 2626–2638.
- [28] Kappler U. Bacterial sulfite-oxidizing enzymes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2011, 1807(1): 1–10.
- [29] Quentmeier A, Kraft R, Kostka S, Klockenkämper R, Friedrich CG. Characterization of a new type of sulfite dehydrogenase from *Paracoccus pantotrophus* GB17. *Archives of Microbiology*, 2000, 173(2): 117–125.
- [30] Kappler U, Bailey S. Molecular basis of intramolecular electron transfer in sulfite-oxidizing enzymes is revealed by high resolution structure of a heterodimeric complex of the catalytic molybdopterin subunit and a *c*-type cytochrome subunit. *The Journal of Biological Chemistry*, 2005, 280(26): 24999–25007.
- [31] Myers JD, Kelly DJ. A sulphite respiration system in the chemoheterotrophic human pathogen *Campylobacter jejuni*. *Microbiology*, 2005, 151(1): 233–242.
- [32] Di Salle A, D'Errico G, La Cara F, Cannio R, Rossi M. A novel thermostable sulfite oxidase from *Thermus thermophilus*: characterization of the enzyme, gene cloning and expression in *Escherichia coli*. *Extremophiles*, 2006, 10(6): 587–598.
- [33] Rother D, Henrich HJ, Quentmeier A, Bardischewsky F, Friedrich CG. Novel genes of the sox gene cluster, mutagenesis of the flavoprotein SoxF, and evidence for a general sulfur-oxidizing system in *Paracoccus pantotrophus* GB17. *Journal of Bacteriology*, 2001, 183(15): 4499–4508.
- [34] Zander U, Faust A, Klink BU, de Sanctis D, Panjikar S, Quentmeier A, Bardischewsky F, Friedrich CG, Scheidig AJ. Structural basis for the oxidation of protein-bound sulfur by the sulfur cycle molybdohemo-enzyme sulfane dehydrogenase SoxCD. *The Journal of Biological Chemistry*, 2011, 286(10): 8349–8360.
- [35] Lehmann S. Sulfite dehydrogenases in organotrophic bacteria: enzymes, genes and regulation. Doctoral Dissertation of Universität Konstanz, 2013.
- [36] Meyer B, Kuever J. Molecular analysis of the distribution and phylogeny of dissimilatory adenosine-5'-phosphosulfate reductase-encoding genes (*aprBA*) among sulfur-oxidizing prokaryotes. *Microbiology*, 2007, 153(10): 3478–3498.
- [37] Ramos AR, Keller KL, Wall JD, Pereira IAC. The membrane QmoABC complex interacts directly with the dissimilatory adenosine 5'-phosphosulfate reductase in sulfate reducing bacteria. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 137.
- [38] Pokorna D, Zabranska J. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(6): 1246–1259.
- [39] Xu HX, Jiang LJ, Li SN, Zhong TH, Lai QL, Shao ZZ. Diversity of culturable sulfur-oxidizing bacteria in deep-sea hydrothermal vent environments of the South Atlantic. *Acta Microbiologica Sinica*, 2016, 56(1): 88–100. (in Chinese) 徐鉉綉, 姜麗晶, 李少能, 钟添华, 赖其良, 邵宗泽. 南大西洋深海热液区可培养硫氧化微生物多样性及其硫氧化特性. *微生物学报*, 2016, 56(1): 88–100.
- [40] Liu Y, Lai QL, Du J, Xu HX, Jiang LJ, Shao ZZ. *Thioclava indica* sp. nov., isolated from surface seawater of the Indian Ocean. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2015, 107(1): 297–304.
- [41] Cao HL, Wang Y, Lee OO, Zeng X, Shao ZZ, Qian PY. Microbial sulfur cycle in two hydrothermal chimneys on the Southwest Indian Ridge. *mBio*, 2014, 5(1): e00980–13.
- [42] Meier DV, Pjevac P, Bach W, Hourdez S, Girguis PR, Vidoudez C, Amann R, Meyerdierks A. Niche partitioning of diverse sulfur-oxidizing bacteria at hydrothermal vents. *The ISME Journal*, 2017, doi: 10.1038/ismej.2017.37. (in Press)
- [43] Li LF, Fu LJ, Lin JQ, Pang X, Liu XM, Wang R, Wang ZB, Lin JQ, Chen LX. The σ^{54} -dependent two-component system

- regulating sulfur oxidization (Sox) system in *Acidithiobacillus caldus* and some chemolithotrophic bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(5): 2079–2092.
- [44] Wang ZB, Li YQ, Lin JQ, Pang X, Liu XM, Liu BQ, Wang R, Zhang CJ, Wu Y, Lin JQ, Chen LX. The two-component system RsrS-RsrR regulates the tetrathionate intermediate pathway for thiosulfate oxidation in *Acidithiobacillus caldus*. *Frontiers in Microbiology*, 2016, 7: 1755.
- [45] Shimizu T, Shen JC, Fang MX, Zhang YX, Hori K, Trinidad JC, Bauer CE, Giedroc DP, Masuda S. Sulfide-responsive transcriptional repressor SqrR functions as a master regulator of sulfide-dependent photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2017, 114(9): 2355–2360.

Advances in sulfur-oxidizing bacterial taxa and their sulfur oxidation pathways

Yang Liu^{1,2}, Lijing Jiang², Zongze Shao^{1,2*}

¹ School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, Heilongjiang Province, China

² Key Laboratory of Marine Biogenetic Resources, Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, Fujian Province, China

Abstract: Sulfur, as an essential element for organisms, is involved in cell energy and substance metabolism, i.e. protein, vitamins, antibiotics. In nature, sulfur exists in multiple valence states, represented respectively by element sulfur, reduced inorganic sulfur compounds (RISC) and sulfate as well as sulfur-containing organics. Sulfur oxidation is of significance in the biogeochemical sulfur cycle, which refers to the oxidation process of element sulfur and RISC by various microorganisms. Among sulfur-oxidizing microorganisms, sulfur-oxidizing bacteria are highly diverse, and their genes, enzymes and pathways of sulfur oxidation are varied. In recent years, significant progresses have been gained in many aspects, but some important issues at different levels still need to be solved. In this paper, we summarized the progresses of sulfur-oxidizing bacterial taxa and their sulfur oxidation pathways.

Keywords: sulfur-oxidizing bacteria, taxa, sulfur oxidation pathway

(本文责编: 张晓丽)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41672333), by the COMRA Program (DY135) and by the Fund of National Infrastructure of Microbial Resources (NIMR-2017-9)

*Corresponding author. Tel: +86-592-2195321; Fax: +86-592-2085376; E-mail: shaozz@163.com

Received: 28 March 2017; Revised: 12 May 2017; Published online: 25 May 2017