

# 微生物厌氧氨氧化耦合铁还原的研究进展及展望

罗珺月, 冯杰, 罗阳, 蒋宏忱, 黄柳琴\*

中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北 武汉 430078

罗珺月, 冯杰, 罗阳, 蒋宏忱, 黄柳琴. 微生物厌氧氨氧化耦合铁还原的研究进展及展望[J]. 微生物学报, 2023, 63(6): 2031-2046.

LUO Junyue, FENG Jie, LUO Yang, JIANG Hongchen, HUANG Liuqin. Research progress and prospect of microbial ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2023, 63(6): 2031-2046.

**摘要:** 厌氧氨氧化耦合铁还原[ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction, Feammox]作为一种连接氮循环和铁循环之间的氮代谢途径, 在自然界中氨氮转化过程中起到了重要作用。系统研究 Feammox 驱动的氮铁的生物地球化学耦合过程及其受控因素, 有助于深入理解地球元素循环的微生物机制, 也有助于揭示 Feammox 在缺氧地质历史时期对古海洋氮库演变和含铁矿物形成过程中的作用。本文从 Feammox 发展历史、相关微生物、影响因素和潜在地质意义等方面综述了 Feammox 的研究过程和研究内容, 并对 Feammox 的未来研究方向提出展望。

**关键词:** 铁氨氧化; 氮循环; 铁矿物; 古海洋氮库演变

## Research progress and prospect of microbial ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction

LUO Junyue, FENG Jie, LUO Yang, JIANG Hongchen, HUANG Liuqin\*

State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430078, Hubei, China

**Abstract:** Ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction (Feammox), as a nitrogen metabolic pathway connecting N cycle and Fe cycle, plays an important role in the process of ammonia nitrogen conversion in nature. A systematic study of the biogeochemical coupling

资助项目: 国家自然科学基金(42172340)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (42172340).

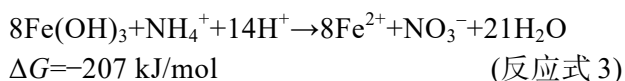
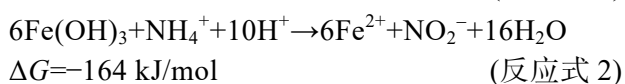
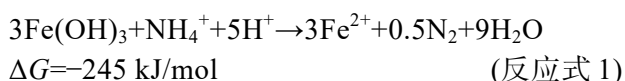
\*Corresponding author. E-mail: [huanglq@cug.edu.cn](mailto:huanglq@cug.edu.cn)

Received: 2023-05-10; Accepted: 2023-05-30

process of nitrogen and iron driven by Feammox and its controlling factors will help to understand microbial mechanism of earth's element cycle in depth, and also avail to reveal of the role of Feammox in the evolution of the nitrogen pool and the formation of iron-bearing minerals in Paleo-ocean. This review mainly summarized the development history, related microorganisms, influencing factors and potential geological significance of Feammox, followed by prospect on the future research of Feammox.

**Keywords:** Feammox; nitrogen cycle; Fe minerals; evolution of precambrian ocean nitrogen pools

微生物氮循环是表层生物圈最复杂的生物地球化学转化过程之一,与 C、O、Fe 和 S 等元素可发生多种多样的耦合过程,如有氧氨氧化过程(与 O<sub>2</sub> 耦合)、异养/自养反硝化过程(与有机碳降解、S 氧化、Fe 氧化耦合)<sup>[1-6]</sup>。近年来,厌氧氨氧化耦合铁还原反应[ammonium oxidation coupled to Fe(III) reduction, Feammox]由于其重要的环境作用逐渐引起众多学者的关注。Feammox 是指在厌氧环境下微生物介导的异化铁还原与氨氧化耦合过程<sup>[7]</sup>。Feammox 功能微生物可以将多种不同赋存形式的 Fe(III) (如溶解态、矿物结构态或吸附态等)还原为 Fe(II),同时将氨氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和/或 N<sub>2</sub>,微生物利用从这一过程中获取的能量进行生理代谢活动<sup>[8]</sup>。Feammox 反应的化学方程式见反应式 1-3<sup>[7]</sup>。



地表环境中广泛存在各类含铁矿物,如粘土矿物、赤铁矿、针铁矿和磁铁矿等,为 Feammox 的广泛发生提供了充足的底物。自首次在湿地土壤中被发现以来<sup>[9]</sup>,研究者们陆续在多种生境中发现了 Feammox 的存在,如水稻田<sup>[10-11]</sup>、河岸带<sup>[9,12]</sup>、雨林<sup>[7-8]</sup>、湿地<sup>[13]</sup>、海洋沉积物<sup>[14-15]</sup>

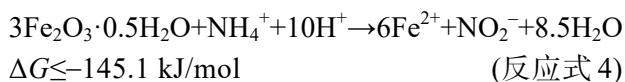
等,意味着 Feammox 过程广泛发生。除此之外,由于 Feammox 受环境条件和微生物种类影响,会产生不同的反应产物,其中以产 N<sub>2</sub> 的反应为主<sup>[10,13,16]</sup>。这种氮转化途径省略了传统氮循环途径中的硝化与反硝化过程,直接一步完成了脱氮作用,是一种被低估的氮移除途径。例如,Feammox 仅在水稻田和河口湿地两种生境中引起的气态氮流失量就分别可达到 8-61 kg N/(ha·yr) 和 115-180 kg N/(ha·yr),占总 N 移除比例的 40%左右<sup>[10,13]</sup>。考虑到 Feammox 反应的广泛分布性及其发现较晚的研究局限性,Feammox 在氮流失中的实际贡献可能更高,而这也使 Feammox 成为除反硝化外另一种不可忽视的重要氮流失途径。除了具有重要的现代环境效应外,Feammox 可能在地质历史时期的 N、Fe 循环中也发挥了重要作用,例如早期古海洋中缺氧且富含 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Fe 的海水条件,是适宜 Feammox 反应的天然温床,Feammox 作为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Fe(III)转化的新途径同时对古海洋氮库赋存形态的转变和古海洋铁矿的成型都有着潜在贡献,具有重要的地质学和矿物学意义。

Feammox 反应是一种新型氮铁耦合的氮代谢途径,填补了氮循环中的重要部分,对 Feammox 深入研究有助于我们了解厌氧条件下氨氮的转化途径,厘清在微生物介导下氮循环和铁循环的耦合途径及其生态、环境、地质意义<sup>[17]</sup>。因此本综述将针对目前已有的 Feammox

研究结果进行整理, 从 Feammox 的发现和发  
展史、驱动 Feammox 的微生物、影响该过程  
的环境因素及其地质意义等方面的研究现状进行  
阐述, 并对 Feammox 的未来研究方向提出初步  
展望。

## 1 Feammox 的发现

Luther 在 1997 年提出锰氨氧化反应  
Mnamox<sup>[18]</sup>, 即锰氧化物能在有氧条件下参与  
氨氧化反应, 暗示与锰相似的过渡金属如铁可  
能也具有氧化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的潜力, 这开启了研究者们  
对铁氨氧化的研究。关于铁氨氧化存在的猜想  
与假说在随后的几年中被不断提出, 并在系列  
培养实验中观测到了厌氧高氨环境有利于 Fe(II)  
和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成的现象<sup>[9,12]</sup>, 但这些实验都无法排  
除反硝化和有机质矿化等其他产 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>反应的  
可能性。由于缺少铁氨反应发生的直接证据, 研  
究者们对铁是否参与氨氧化过程始终存疑, 直  
到 2012 年同位素技术被应用于铁氨沉积物的共  
培养实验中, 才证实了 Feammox 反应的发生<sup>[7]</sup>。  
随后, 在 2015 年, Huang 和 Jaffé 对 Feammox  
反应中铁源种类、反应微生物种群和微生物代  
谢方式都进行了全面而系统的研究<sup>[8]</sup>, 最终证  
实 Feammox 是一种由微生物介导的厌氧自养  
过程, 最佳铁源为水铁矿, 其次为针铁矿, 参  
与 Feammox 反应的主要微生物为 uncultured  
*Acidimicrobiaceae* bacterium A6, 并补充了六线  
水铁矿(6-line ferrihydrite)作为铁源时的反应方  
程式(反应式 4)。随后, 他们通过分批富集培  
养实验和梯度稀释法成功分离出第 1 株具有  
Feammox 功能的 *Acidimicrobiaceae* bacterium  
A6 菌株<sup>[19]</sup>。



## 2 Feammox 相关微生物

众多研究者陆续证明多种多样的微生物与  
Feammox 反应有关<sup>[11,20-21]</sup>, 并尝试对 Feammox  
微生物进行富集培养。在富集培养物中通过 16S  
rRNA、克隆文库和宏基因组等分子生物学手段  
探得许多潜在具有 Feammox 功能的微生物。

### 2.1 Feammox 功能微生物

尽管 Feammox 过程在多种环境中普遍存  
在, 但 Feammox 微生物往往与厌氧氨氧化微  
生物(anaerobic ammonia oxidation, Anammox)、铁  
还原菌(iron-reduction bacteria, IRB)等其他菌群  
伴生共存, 且需求严格厌氧的生存环境, 使得分  
离 Feammox 纯菌株的难度极高。目前富集分离  
获得的 Feammox 纯菌株只有一株, 即 Huang 和  
Jaffé 等于 2018 年成功分离的 *Acidimicrobiaceae*  
sp. A6<sup>[8]</sup>。A6 菌株可在以无机碳为碳源的情  
况下稳定表现出利用 Fe(III)作为电子受体氧化  
NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的能力, 因而将其确认为第 1 株 Feammox  
功能微生物<sup>[19]</sup>。除了氧化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>外, A6 菌株在  
其他元素循环中也起到重要作用。例如, A6 菌  
株具有降解三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)和  
四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)的能力<sup>[22]</sup>;  
在用多氟烷基(per/polyfluoroalkyl substances,  
PFAS)培养后也表现出脱氟的潜力, 这启示 A6  
菌株具有降解有机污染物的潜力<sup>[23]</sup>。A6 菌株  
还能以电极作为电子受体, 在氧化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的同时将  
电子转移至胞外电极, 从而具有更强的生存适  
应性<sup>[22,24-26]</sup>。此外, 宏基因组分析显示, A6 具  
有 2 个与甲烷氧化酶高度相似的基因, 预示它  
可能在甲烷循环中也起到关键作用<sup>[22]</sup>。

### 2.2 与 Feammox 过程相关的微生物

对比 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 纯菌与其富  
集物的 Feammox 过程发现, 含 A6 的富集物的  
代谢稳定性和活性都更强, 表明 Feammox 富集

物中可能存在一些伴生微生物, 可与 Feammox 微生物发生复杂的共生机制, 从而显著影响 Feammox 过程及功能<sup>[19]</sup>。

铁还原菌可能在 Feammox 反应中发挥了重要作用<sup>[27]</sup>。最初, 研究者认为铁还原菌 *Exiguobacterium* spp. 可能催化了以 Fe(III) 和  $\text{NH}_4^+$  为反应底物的生物反应器中的铁还原氨氧化反应<sup>[28]</sup>, 随后在许多环境中都发现 Feammox 反应速率与铁还原菌丰度呈正相关性<sup>[11,29-31]</sup>。同时, 富集物中 Fe(III) 还原和  $\text{N}_2$  生成的速率也往往与铁还原菌的丰度有关。在 Feammox 反应活跃的区域发现了大量铁还原菌如 *Geobacter*、*Shewanella*、*Anaeromyxobacter* 和 *Pseudomonas* 等。铁还原菌可能通过自身参与电子传递加快 Feammox 反应速率或通过利用有机质间接提升反应效率。在参与铁还原的反应过程中, 铁还原菌促使细胞基质中代谢产生的电子从胞内转移至细胞外壁上的特异性蛋白, 通过细胞与矿物的直接接触或胞外的纳米导线或外膜与细胞周质延伸形成的胞外附属物等完成电子的传递, 而后面这一步往往是氧化还原反应中的限速步骤<sup>[32]</sup>。铁还原菌也可以利用多种有机质(如腐殖质、葱醌等)作为电子穿梭体以加强微生物与胞外电子受体之间的电子传递效率<sup>[33]</sup>。这些有机质被多次报道可以显著加快 Feammox 反应速率并增加铁还原菌丰度<sup>[11,34]</sup>, 从而对 Feammox 反应产生积极影响(详见本文 3.3–3.4)。除此之外铁还原菌也会影响土壤中 C/N 比和可利用 Fe(III) 的含量, 从而参与影响  $\text{NH}_4^+$  和 Fe(III) 之间的电子传递<sup>[35]</sup>。虽然对于铁还原菌是否可以催化 Feammox 反应有待进一步验证, 但铁还原菌与 Feammox 反应之间显著的相关性证实其在 Feammox 反应中确实发挥着重要作用。

除铁还原菌外, 氨氧化古菌可能也与 Feammox 反应具有潜在关联。在通过水稻土和

矿山土对 Feammox 微生物进行富集的过程中, 并没有富集到确定的 Feammox 微生物。但在富集过程中发现, 除铁还原菌的丰度逐渐升高外, 氨氧化古菌(利用氧气氧化氨氮的微生物)也在群落中占据一定优势<sup>[36]</sup>。氨氧化古菌可能在群落中与铁还原菌形成某种共生反应。例如, 当氨氧化古菌氧化  $\text{NH}_4^+$  生成  $\text{NO}_2^-$  的同时铁还原菌将 Fe(III) 矿物还原为 Fe(II), 或氨氧化反应过程中产生的羟胺可能直接还原 Fe(III) 产生 Fe(II)、 $\text{NO}_x^-$  和  $\text{N}_2$ <sup>[37]</sup>。这些由氨氧化古菌引起的副反应可能会在一定程度上与 Feammox 功能微生物争夺有限的底物, 从而抑制了实际 Feammox 反应的发生。

除上述两种与 Feammox 底物相关的微生物外, 还有一些其他种类的菌群也在 Feammox 富集物或环境中被报道。在 Feammox 的富集实验中, *Acidimicrobiaceae* 的相对丰度表现为上升趋势, 说明它可能是反应中的潜在驱动者<sup>[8]</sup>。*Anaeromyxobacter*、*Desulfosporosinus*、*Dechloromonas* 和 *Geothrix* 也被证实参与了 Feammox 反应<sup>[11]</sup>。又如, *Anaerospira hongkongensis* 可以还原亚硫酸盐、硫化物和单质硫, 一方面可直接或间接促进铁矿物转化, 另一方面其反应产物可能可以作为 Feammox 反应过程中的电子穿梭体, 从而提升反应中电子传递效率<sup>[38]</sup>。在环境土壤中, 基于 RNA 稳定同位素探针 (RNA-stable isotope probing, RNA-SIP) 技术研究发现 GOUTA19 与 *Nitrososphaeraceae* 等微生物也与 Feammox 活动密切相关<sup>[30]</sup>。

### 3 影响 Feammox 反应的环境因子

Feammox 是一种复杂的生化反应, 可能由单一功能微生物、多种微生物或生物化学反应

单独或共同驱动,因此在反应过程中,多种环境因素会直接或间接影响反应进程和反应效率,从而影响着 Feammox 的环境效应。

### 3.1 Fe 源对 Feammox 的影响

铁的种类和数量影响着 Feammox 过程中铁的利用率,从而影响 Feammox 反应速率<sup>[10]</sup>。在多种环境中都发现,微生物可利用的 Fe(III)浓度与 Feammox 反应速率具有强相关性<sup>[13,31,39]</sup>。通常来说,在一定浓度范围内,可利用的 Fe(III)浓度越高,越有利于反应进行<sup>[10]</sup>,因为充足的底物供应有利于提高 Feammox 微生物丰度和多样性。但当铁含量过高超出细胞吸收利用最大值时,多余的铁会与生成的 Fe(II)耦合形成难溶性铁矿物,从而妨碍微生物的营养摄取和代谢<sup>[39]</sup>;同时,也会导致 Fe(II)大量累积,对微生物造成毒害的同时,还可能降低反应自由能从而抑制反应的进行<sup>[40]</sup>。

除了浓度以外,不同种类的铁矿物或含铁化合物在参与 Feammox 反应的表现上具有较大差异。在富集分离 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 时,磁铁矿、菱铁矿、赤铁矿、针铁矿、水铁矿、纤铁矿、Fe(III)-EDTA、氯化铁和含铁的粘土矿物分别被尝试用作铁源<sup>[21,34,41-42]</sup>。研究发现 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 富集物可利用水铁矿、针铁矿和绿脱石(NAu-2)作为电子受体<sup>[42]</sup>;添加水铁矿的富集物具有更快的 Fe(III)还原和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>移除速率<sup>[8]</sup>。这可能是由于相比于其他含铁矿物、水铁矿和针铁矿结晶度较弱,会释放适宜浓度的铁(溶解态铁源可能过高)或更易被微生物获取,减少微生物能耗,从而更有利于反应的发生<sup>[9]</sup>。但目前没有对比矿物铁源与含铁粘土矿物对 Feammox 影响差异的相关研究。

### 3.2 pH 和 Eh

Feammox 反应需要消耗氢离子(反应式 1-4),因此 pH 会显著影响 Feammox 反应<sup>[7]</sup>。根据热力

学计算发现,Feammox 需要在 pH 值 < 6.5 的环境下才能自发进行<sup>[43]</sup>。在许多野外实验中也发现,Feammox 反应速率在酸性环境中比中碱性环境中更高。Feammox 功能微生物 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 生长的最适 pH 值在 4.5 左右<sup>[19]</sup>,当 pH 升高其介导的 Feammox 反应被逐渐抑制<sup>[44]</sup>。以上研究似乎说明 Feammox 是一种仅在酸性环境下进行的反应。但随着对研究范围的扩大发现,高 pH 的潮间带湿地中有 Feammox 过程的发生<sup>[11,13]</sup>,为 Feammox 在中碱性环境中的存在提供了有利的证据,同时也说明 Feammox 反应具有比理论上更广的 pH 适应范围。

此外,pH 还可以显著影响 Feammox 所能利用的 Fe(III)和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,从而间接影响 Feammox 过程和产物。首先,pH 会直接影响 Fe(III)矿物的溶解度。例如,酸性环境下铁矿物更易溶解形成离子态 Fe(III),而碱性环境中铁矿物会形成难以迁移的固态矿物,继而影响铁源的生物可利用性。除对 Fe(III)的影响外,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的形态和稳定性也显著受控于 pH。由反应式 5 可知,高浓度的氢氧根会促使 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>转化为 NH<sub>3</sub>逸散,从而减少了 Feammox 的反应底物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度。而较低的 pH 会促进与土壤中粘土颗粒结合的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>释放从而增加土壤中生物可利用 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的浓度与数量,进而通过增加底物浓度促进 Feammox 反应的发生<sup>[45]</sup>。综上,从反应本身的热力学需求和底物的影响来看,Feammox 反应总体更偏好酸性环境,但是碱性环境对其也并非完全抑制。Feammox 对碱性环境的适应机制仍需进一步研究深入探讨。



Feammox 会受氧化还原电位(Eh)及氧气浓度的影响。自然环境中 Feammox 多分布于土壤深层,几乎不接触氧气。在河岸湿地的沉积物中,Feammox 反应速率与氧化还原电位呈负相关

性, 暗示 Feammox 可能更偏好还原性环境<sup>[10]</sup>。在实验室富集培养中也发现, Feammox 功能菌 A6 及其他潜在的 Feammox 菌群丰度占比在低溶氧(<0.02 mg/L)环境中大幅升高(5%–68%); 而在较高氧(0.8–1.0 mg/L)环境中, A6 活性会受到一定抑制, 其丰度也更低<sup>[20]</sup>。这一结果与 Feammox 自然环境中主要在低氧无氧区域的观察十分吻合, 也为 Feammox 反应偏好低 Eh 的环境提供了有力证据<sup>[20]</sup>。

### 3.3 碳源

Feammox 微生物是化能自养型微生物, 即以无机碳为碳源, 利用还原性无机物( $H_2$ 、 $H_2S$ 、Fe(II)等)氧化产生的能量进行生理代谢的一类微生物。在 *Acidimicrobiaceae* sp. A6 的分离实验中发现, 在以二氧化碳、碳酸氢钠、乙酸钠、丁二酸钠和葡萄糖等碳源进行培养时, 只有以二氧化碳和碳酸氢钠作为碳源时 A6 才会正常生长, 且有机质的加入与否并未对 A6 的生长有较大影响。这种代谢机制使 A6 在贫营养环境中更具有生存优势<sup>[19]</sup>, 也使其在多数自然环境中几乎不会受到碳源缺乏的限制。但在人工环境下无机碳仍是影响 Feammox 反应的主要因素之一, 在人工调节的工程系统中, 无机碳的供给会显著限制 Feammox 微生物的生物量和  $NH_4^+$ -N 移除表现<sup>[8]</sup>。

有机碳虽然不是 Feammox 微生物必需的碳源, 但有机质也会通过影响土壤 C/N 比、pH、反应底物等间接影响 Feammox 反应。有研究表明有机碳与 Feammox 反应速率显著相关<sup>[39,46]</sup>, 丰富的有机质可以一定程度上提升土壤 C/N 比, 可以提升 Feammox 相关微生物的活性与丰度, 继而加快 Feammox 的反应速率<sup>[35]</sup>。例如, 研究者发现在 C/N=2–6 时, 铁还原速率总体上呈上升趋势; 但当有机碳继续增多, C/N 比达到 8 时, 富营养化的环境并不利于 Feammox 菌的继续生

长<sup>[39,47]</sup>。总体说来, 有机质仅在一定范围内对 Feammox 具有促进作用; 在超出一定范围后 Feammox 的活动会被抑制, Feammox 反应速率与 TOC 浓度增长存在先正相关后负相关关系<sup>[33]</sup>。

此外, 有机质也会影响土壤 pH 和底物供给, 从而影响 Feammox 过程。有机质的降解可以释放更多质子, 从而降低土壤 pH, 使其更适宜 Feammox 反应; 但与此同时高浓度有机碳也通过改变土壤成分使土壤 pH 升高, 从而不利于这一反应<sup>[45]</sup>。有机质也可以促进土壤中的结晶铁向非晶型铁转变, 而后者更易于与微生物的外膜蛋白进行电子交换<sup>[48]</sup>, 有利于微生物利用进行生理代谢。高浓度有机质可以刺激粘土矿物中三价铁的释放<sup>[10,49]</sup>, 因而具有促进 Feammox 反应的潜在作用; 但过量的有机质会引发异化铁还原反应, 引起有机质与  $NH_4^+$  对唯一电子受体 Fe(III) 的竞争, 继而降低 Feammox 反应效率。部分有机质组分中的醌类物质可能具有吸附 Fe(II) 的作用从而促使反应的不断进行<sup>[30]</sup>。

### 3.4 电子穿梭体

电子穿梭体是指一种可被逆向氧化还原的有机分子, 是微生物胞外呼吸的重要代谢成分之一<sup>[50]</sup>, 可以显著提升微生物与难溶基质之间的电子传递效率, 因此有利于 Feammox 反应的进行<sup>[46]</sup>。以腐殖质为例, 腐殖质中的主要成分醌类物质可以在微生物和不溶性 Fe(III) 之间搭建电子传输的桥梁。微生物胞内代谢产生的电子在膜外先将醌类还原, 再由醌类物质的还原产物与不溶性 Fe(III) 进行氧化还原反应, 从而使 Feammox 反应克服因不溶性铁矿难以被微生物直接利用的困难, 实现反应速率的大幅提升<sup>[51]</sup>。实验室常以 AQDS 作为实验室中替代腐殖质的物质, Feammox 的反应速率在添加 AQDS 后增加了 17%–340%<sup>[11]</sup>, 底物消耗量也增加了 28.5%<sup>[11,24,34]</sup>。与 AQDS 具有类似功能

的核黄素、吩嗪、黑色素等物质也是潜在的电子传递介质<sup>[52-54]</sup>。

此外,一些固体物质也可以发挥电子穿梭体的作用。例如,生物炭可以促进 Feammox 过程中的电子传输,提升 Feammox 反应速率,经过 600 °C 热解处理的生物炭可以将 Feammox 反应速率提升 28.8%–39.8%<sup>[41]</sup>。当反应体系中同时具有 AQDS 和生物炭时,它们具有协同作用,可以成倍提升 Feammox 反应速率<sup>[11]</sup>。又如,石墨烯微丝也可以作为电子传导介质加速 Feammox 反应中的电子传导,石墨烯微丝自身可以直接作为电子传递通道提升  $\text{NH}_4^+$  与 Fe(III) 间的电子传递效率,能将 Fe(III) 还原速率提升 43%<sup>[55]</sup>。

### 3.5 其他

温度通过影响酶促反应速率来控制微生物生理代谢,主要包括内在速率和反应物扩散速率。从宏观上看,Feammox 速率随季节变化差异较大,Feammox 在夏季的反应速率 [0.05–0.10 mg N/(kg·d)] 明显高过其在冬季的反应速率 [0.02–0.09 mg N/(kg·d)]<sup>[56-57]</sup>,说明 Feammox 反应更偏好温度较高的环境。从微观上看,Feammox 反应对温度的偏好主要受微生物影响。一方面较高的温度有助于加快酶活反应速率,更利于微生物的生长和机体代谢<sup>[13,39]</sup>,例如从厌氧氨氧化泥浆中获得的 Feammox 富集物的最适温度为 30 °C,土壤富集的 Feammox 则只在 15 °C 以上才开始反应,20 °C 为最适温度<sup>[58]</sup>,说明 Feammox 微生物更适应较高的温度。另一方面温度通过影响膜上转运蛋白亲和力,控制氧消耗率,为菌落创造了有利的缺氧环境<sup>[59]</sup>,从而控制着 Feammox 的季节性分布。但温度过高会抑制微生物铁还原能力从而限制 Feammox 反应<sup>[48]</sup>,因此目前 >40 °C 的高温环境中还没有 Feammox 的相关报道。

植物虽然与 Feammox 过程没有直接联系,但在植物根系附近的土壤层,由于植物将氧气与水分运送至根际,使该区域氧气含量升高,氧化土壤中游离的 Fe(II) 生成足量的 Fe(III),从而为 Feammox 反应提供了充足的底物;另一方面由于根系对 Fe(III) 的富集作用,也会促使土壤中铁还原菌丰度上升,继而对 Feammox 具有潜在的促进作用<sup>[20,60]</sup>。

相较于以上环境因子,盐度对 Feammox 的影响更加不为人知,但海水入侵使高盐度环境对沿海生态的影响逐步扩大。盐度主要通过影响微生物和底物可利用性两方面影响 Feammox 反应,如高盐度会造成微生物细胞的不正常死亡,而盐度升高也会使底物  $\text{NH}_4^+$  转变为  $\text{NH}_3$  逃逸,从而对 Feammox 反应的进行不利<sup>[45,61-63]</sup>。虽然目前鲜有对高盐度环境下 Feammox 微生物适应机制的研究,但研究者在河口<sup>[60]</sup>、海洋沉积物<sup>[64]</sup>和黄河三角洲的盐碱地<sup>[48]</sup>等多种高盐环境中都报道过 Feammox 活动,在这些高盐环境中生活的 Feammox 微生物可能进化出某种抵抗盐度干扰的生存机制<sup>[13]</sup>。

## 4 Feammox 对氮流失的贡献

在 Feammox 被发现之前,氮循环中的氮流失被认为主要是由异养反硝化(利用有机质)、自养反硝化(利用还原态铁或硫)、厌氧氨氧化(基于氨氧化的亚硝酸盐还原)等反应导致。其中,异养反硝化被认为贡献了自然界中大部分的氮流失。但随着对 Feammox 的研究不断深入,人们发现 Feammox 在自然界多种生境中都贡献了可观的氮流失。根据 Feammox 反应的热力学方程,Feammox 产  $\text{N}_2$  的反应对环境中的  $\text{H}^+$  的需求更少,且消耗等量  $\text{NH}_4^+$  时放出的能量更多,更有利于微生物生长,因而具有更广的环境适应性和生物偏好性。自然界中 Feammox 反应以产

$N_2$  反应为主<sup>[10]</sup>。根据反应方程式, Feammox 以 Fe(III)为电子受体, 将  $NH_4^+$  一步转化为  $N_2$ 。相比于传统氮循环途径中先硝化再反硝化的途径, Feammox 具有更高的转化效率和更低的氮素损失, 因此在生态系统的氮流失中有极大贡献<sup>[65]</sup>。

为量化 Feammox 造成的氮流失, 研究者常以  $^{30}N_2$  生成速率指征 Feammox 的反应速率。2014 年研究者测得 Feammox 在稻田土中对氮流失的贡献达 7.8–61 kg N/(ha·yr), 约占施加氮肥总量的 4%–31%<sup>[10]</sup>; 而在同样环境下的反硝化氮流失也只占总氮流失的 40%, 说明在稻田

土中 Feammox 和反硝化对氮流失具有相近的贡献量。随后不同研究者在不同生境中对 Feammox 造成的氮流失均进行了大致估计(如表 1 中初步统计), 发现 Feammox 是造成潮湿富铁的环境如河岸带、潮间带湿地等地氮流失的主要途径, 约占总氮流失量的 78%–93%。其中, Feammox 导致氮流失贡献较高的生境包括海洋沉积物与长江河口湿地, 分别达 2 mg N/(ha·yr)<sup>[14]</sup>与 115–180 kg N/(ha·yr)<sup>[13]</sup>。Feammox 很可能贡献了 10 cm 以下土壤中主要的氮流失<sup>[31]</sup>。因此 Feammox 在自然界中对氮流失的贡献可能被低估。

**表 1 Feammox 在不同生境中的反应速率及 N 流失贡献汇总**

**Table 1 Summary of rates and N loss contributions by Feammox in different habitats**

Sampling environments	Depth of the sampling field (cm)	Feammox course rate (mg N/(kg·d))	The loss of N via Feammox counts to the N dosage (%)	References
Paddy soil	0–10	0.17–0.59	3.90–31.00	[10]
	0–50	0.23±0.02	26.10	[66]
	0–20	3.64–24.91 kg N/(ha·yr)	52.21–72.93	[41]
	0–20		16.00	[67]
Mangrove wetland	0–10	0.48 (±0.03 SE)	6.4	[13,55]
Eutrophic lake sediment	0–10	0.23–0.43	5.00–9.20	[39]
Farmland soil	1–10	0.09–0.19	N.A.	[29]
	0–10	0.148–0.19	54.60–69.30	[68]
	0–30	(1.23±0.98) $\mu$ mol N/(g dry soil·d)	N.A.	[69]
	0–10	0.15±0.03	4.20	[60]
Riparian area	0–10	0.32–0.37	80–86.50	[16]
	0–40	0.04±0.01	N.A.	[70]
	0–10	0.10±0.03	4.20	[60]
Mangrove sediment	0–5	0.16	1.50–4.90	[71]
	0–5	0.38–0.48	6.40–6.70	[55]
Tropical upland soil	0–10	0.32	47.00 (±27)–72.00 (±9)	[7]
	0–5	0.24–0.36	14.00–34.00	[13]
River sediment	0–10	0.07±0.01	3.50	[60]
Constructed wetland	>3	N.A.	7.30–25.00	[72]
Marine sediment	70+15	2.00 $\mu$ g/(g·d)	N.A.	[14]
Intertidal wetland	0–5	0.24–0.36	14–34	[13]

The feammox reacton rate is based on the rate of  $^{30}N_2$  production of  $^{15}NH_4^+$  labeled substrate. Due to the differences of research methods, the measured reaction rate units are not consistent. The reaction rate of unmarked units is based on the label on the head of the table and the rest are based on the label. SE: Standard error.



## 5 Feammox 过程的地质意义

在漫长的地质历史时期,尤其是早期地球(如前寒武纪、白垩纪),海洋曾长期、多次处于缺氧还原的状态,普遍存在富 Fe、富  $\text{NH}_4^+$  的特征,为 Feammox 反应提供了丰富的物质基础(图 1)。例如,在古元古代大氧化事件(great oxidation event, GOE, ~2.2–2.5 Ga)之前<sup>[73-74]</sup>,古海洋极端缺氧,含有丰富的 Fe(II)<sup>[75]</sup>,这些 Fe(II)氧化形成了地球表层最大规模的铁沉积,即条带状铁建造(banded iron formations, BIFs, 3.8–1.8 Ga)。BIFs 主要含铁矿物,包括磁铁矿、赤铁矿等含三价铁矿物,说明古海洋环境存在丰富的三价铁矿物,可为 Feammox 微生物提供了充足的铁源。与此同时,厌氧固氮微生物是

最古老的微生物类群之一(早于 3.2 Ga),它们的出现大大提升了大气中  $\text{N}_2$  固定形成  $\text{NH}_4^+$  的通量<sup>[76]</sup>,继而使还原性的古海洋中逐渐累积可观的  $\text{NH}_4^+$ 。因此,地球早期长期的缺氧环境下 Feammox 可能是普遍存在的铁氮耦合过程。早在 2016 年,研究者就通过理论的热力学计算探讨了前寒武古海洋中 Feammox 反应的可行性<sup>[77]</sup>,虽然 Feammox 过程(反应 2 和 3)受限于反应物的氧化还原潜力和海洋 pH,但生成  $\text{N}_2$  的反应在 pH 值 6.0–8.0 的环境下可以自发进行。同时,基于现代 Feammox 在海洋和高盐环境发生的普遍性,推测潜在的 Feammox 过程可能对早期地球厌氧环境(如古海洋)中的氮、铁元素生物地球化学循环过程和矿物形成、改造有重要的潜在影响。

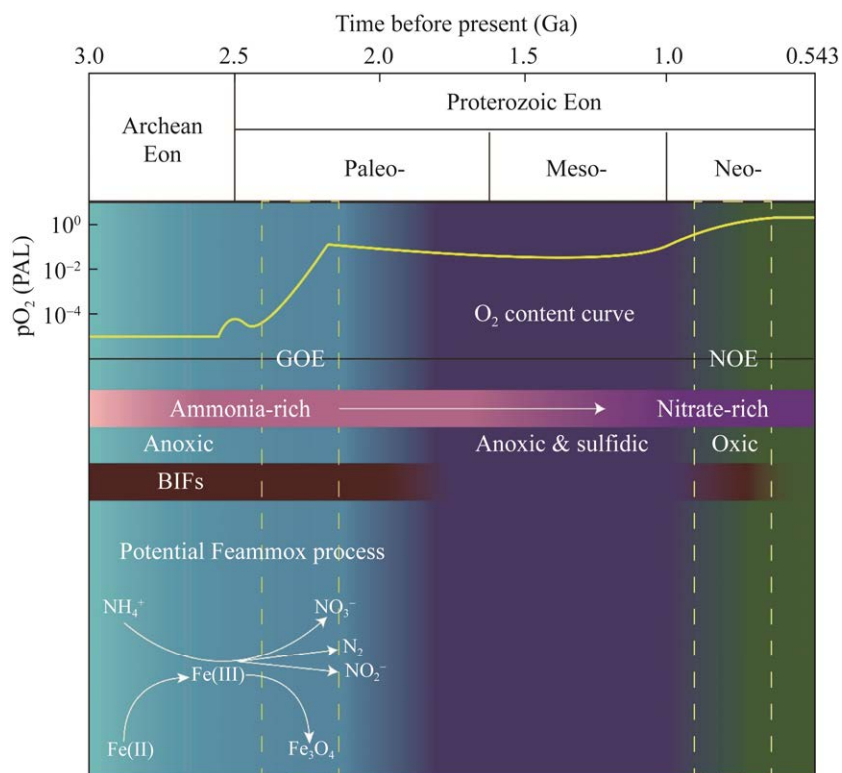


图 1 本文提出的前寒武古海洋环境演变及潜在 Feammox 过程示意图(改编自文献[83,85-86])

Figure 1 Schematic diagram of Precambrian Marine environmental evolution and potential Feammox process, adapted from [83,85-86].

Feammox 的发生可以显著影响早期厌氧环境中 N 元素的生物可利用性。例如,古海洋  $\text{NH}_4^+$  含量是制约早期生命出现、演化及繁盛的关键因素之一。一般认为,在生命出现之前,古海洋中有限的  $\text{NH}_4^+$  主要来源于非生物固氮作用,如闪电、火山、热击过程等,因此  $\text{NH}_4^+$  是最早期生命出现的关键限制因素<sup>[78-79]</sup>。随着固氮微生物的出现(不晚于中太古宙)<sup>[76]</sup>,生物固氮作用大大拓展了古海洋中  $\text{NH}_4^+$  的含量<sup>[80]</sup>,有学者由此认为 N 不再是限制生命繁盛的最主要因素<sup>[81-82]</sup>。然而,早期古海洋维持了长达 20 多亿年的极低水平的初级生产力,尤其是 GOE 之前,成为限制地球氧化进程的关键, N 是否是限制初级生产力的关键因素也存在较大争议<sup>[83-84]</sup>。Feammox 反应可以在厌氧条件下将  $\text{NH}_4^+$  直接转化为  $\text{N}_2$  脱除,从而大大制约海水中生物可利用  $\text{NH}_4^+$  的含量,也显著影响古海洋的氮循环过程,然而,Feammox 在古海洋中的发生规模、环境效应等都有待进一步研究。

此外,Feammox 反应作为化能自养过程,可能对早期铁矿物(如古海洋 BIFs)形成和转变发挥了较大作用。前人精细的矿物学研究发现,BIFs 中赤铁矿、磁铁矿等这些稳定铁矿物是经历了熟化、改造之后的产物<sup>[87]</sup>。在 BIFs 成因假说中,微生物驱动的铁氧化还原反应十分关键<sup>[88]</sup>,前人模拟研究发现,古海洋中溶解性 Fe(II) 经过厌氧的化学(如氧气、UV)或生物(如不产氧光合细菌)氧化形成的初始矿物主要为三价铁的水铁矿<sup>[89-91]</sup>,尽管最近也有研究发现绿锈、铁蛇纹石等可能也是重要的初始铁矿物<sup>[92-95]</sup>。这些初始铁矿物主要经过后期微生物铁还原过程形成 BIFs 中大量存在的含二价铁矿物,如磁铁矿、菱铁矿等<sup>[93]</sup>。然而,传统的微生物铁还原过程通常以有机质为底物,这与古海洋较低的生产力

和 BIFs 中极低的有机质含量存在一定的冲突<sup>[96]</sup>。尽管最近也有研究发现微生物耦合铁氧化和氧化态氮( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ )还原可以直接形成磁铁矿等<sup>[97]</sup>,Feammox 的化能自养铁还原过程仍然为铁矿物的转变提供了另一条思路,即微生物利用古海洋中较为丰富的  $\text{NH}_4^+$  来还原水铁矿形成磁铁矿等,这与现代 Feammox 还原形成磁铁矿相一致<sup>[98]</sup>。此外,然而目前对于地质历史时期 Feammox 驱动的氮铁耦合过程的模拟、相关纪录及地质效应研究基本处于空白状态,有待于进一步开展系统性研究。

## 6 总结与展望

Feammox 作为一种新型氮铁耦合方式,能够以 Fe(III) 作为电子受体将  $\text{NH}_4^+$  一步转化为  $\text{N}_2$ , 对氮循环具有重要意义,揭示了更为高效的氮移除路径,无论是对氮铁的生物地球化学循环还是对工业上氮污染处理的新工艺发展都具有较大的启示。但是由于发现时间较短,很多研究尚停留在基础阶段,特别是相关的微生物培养物十分有限,Feammox 反应的具体机制及其相关功能基因仍未探明,而 Feammox 与硝酸盐还原耦合铁氧化、厌氧氨氧化、异化铁还原等氮铁循环微生物之间的耦合作用也仍不明晰。此外,关于 Feammox 在地质历史时期发挥的作用、产生的地质记录的研究也几乎处于空白。因此,在今后的研究中:(1) 获取 Feammox 高度富集产物或纯培养物,模拟 Feammox 在不同环境下的生长特征和潜在的环境影响潜力,在此基础上进一步深入探究 Feammox 反应与环境之间协同进化的潜力;(2) 利用宏基因组、宏转录组和生物信息学技术深度挖掘 Feammox 的潜在其他代谢方式和生理功能,对 Feammox 的反应机理进行分子层面上的深入探究;(3) 利

用现代 Feammox 微生物模拟特定地质条件下对氮铁循环的影响, 结合同位素、矿物学等多重手段, 解析其在地质历史时期的地质环境效应, 都将是 Feammox 研究具有潜力的前沿方向。

## 参考文献

- [1] HUANG LQ, DONG HL, JIANG HC, WANG S, YANG J. Relative importance of advective flow versus environmental gradient in shaping aquatic ammonium oxidizers near the Three Gorges Dam of the Yangtze River, China[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2016, 8(5): 667-674.
- [2] HUANG LQ, FENG C, JIANG HC, DONG HL, LIU ZZ, ZENG Q, WANG X, ZHANG L. Reduction of structural Fe(III) in nontronite by thermophilic microbial consortia enriched from hot springs in Tengchong, Yunnan Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2018, 479: 47-57.
- [3] HUANG LQ, LIU ZZ, DONG HL, YU T, JIANG HC, PENG YE, SHI L. Coupling quinoline degradation with Fe redox in clay minerals: a strategy integrating biological and physicochemical processes[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 188: 105504.
- [4] HUANG LQ, YU Q, LIU W, WANG JG, GUO WX, JIA ED, ZENG Q, QIN RJ, ZHENG JQ, HOFMOCKEL KS, DONG HL, JIANG HC, ZHU ZH. Molecular determination of organic adsorption sites on smectite during Fe redox processes usingToF-SIMS analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(10): 7123-7134.
- [5] JIANG HC, HUANG LQ, DENG Y, WANG S, ZHOU Y, LIU L, DONG HL. Latitudinal distribution of ammonia-oxidizing bacteria and Archaea in the agricultural soils of Eastern China[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, 80(18): 5593-5602.
- [6] HUANG LQ, LUO JY, LI LX, JIANG HC, SUN XX, YANG J, SHE WY, LIU W, LI LQ, DAVIS AP. Unconventional microbial mechanisms for the key factors influencing inorganic nitrogen removal in stormwater bioretention columns[J]. *Water Research*, 2021, 209: 117895.
- [7] YANG WH, WEBER KA, SILVER WL. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction[J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5(8): 538-541.
- [8] HUANG S, JAFFÉ PR. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(3): 769-779.
- [9] CLEMENT JC, SHRESTHA J, EHRENFELD JG, JAFFÉ PR. Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(12): 2323-2328.
- [10] DING LJ, AN XL, LI S, ZHANG GL, ZHU YG. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(18): 10641-10647.
- [11] ZHOU GW, YANG XR, LI H, MARSHALL CW, ZHENG BX, YAN Y, SU JQ, ZHU YG. Electron shuttles enhance anaerobic ammonium oxidation coupled to iron(III) reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(17): 9298-9307.
- [12] SHRESTHA J, RICH JJ, EHRENFELD JG, JAFFE PR. Oxidation of ammonium to nitrite under iron-reducing conditions in wetland soils[J]. *Soil Science*, 2009, 174(3): 156-164.
- [13] LI XF, HOU LJ, LIU M, ZHENG YL, YIN GY, LIN XB, CHENG L, LI Y, HU XT. Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11560-11568.
- [14] RIOS-DEL TORO EE, VALENZUELA EI, LÓPEZ-LOZANO NE, SÁNCHEZ-RODRÍGUEZ MA, CALVARIO-MARTÍNEZ O, SÁNCHEZ-CARRILLO S, CERVANTES FJ. Anaerobic ammonium oxidation linked to sulfate and ferric iron reduction fuels nitrogen loss in marine sediments[J]. *Biodegradation*, 2018, 29(5): 429-442.
- [15] KIRIAZIS NA. Evidence for iron-dependent anaerobic ammonium oxidation to nitrate (Feammox) in deep-sea sediments (doctoral dissertation)[D]. "Georgia Institute of Technology" + "(doctoral) dissertation", 2015.
- [16] DING BJ, LI ZK, QIN YB. Nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron(III)

- reduction in a riparian zone[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 231: 379-386.
- [17] 李亚男, 姚丽, 隋倩雯, 张俊亚, 陈彦霖, 魏源送. 厌氧氨氧化细菌富集培养过程微生物结构与功能解析[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(1): 92-101.  
LI YN, YAO L, SUI QW, ZHANG JY, CHEN YL, WEI YS. Evolution of microbial structures and functions during the enrichment of Anammox bacteria[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(1): 92-101 (in Chinese).
- [18] LUTHER GW, SUNDBY B, LEWIS BL, BRENDEL PJ, SILVERBERG N. Interactions of Manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(19): 4043-4052.
- [19] HUANG S, JAFFÉ PR. Isolation and characterization of an ammonium-oxidizing iron reducer: *Acidimicrobiaceae* sp. A6[J]. *PLoS One*, 2018, 13(4): e0194007.
- [20] HUANG S, CHEN C, PENG XC, JAFFÉ PR. Environmental factors affecting the presence of *Acidimicrobiaceae* and ammonium removal under iron-reducing conditions in soil environments[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 98: 148-158.
- [21] LI X, HUANG Y, LIU HW, WU C, BI W, YUAN Y, LIU X. Simultaneous Fe(III) reduction and ammonia oxidation process in Anammox sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 64: 42-50.
- [22] GE JY, HUANG S, HAN I, JAFFÉ PR. Degradation of tetra- and trichloroethylene under iron reducing conditions by *Acidimicrobiaceae* sp. A6[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 248-255.
- [23] HUANG S, SIMA M, LONG Y, MESSENGER C, JAFFÉ PR. Anaerobic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in biosolids by *Acidimicrobium* sp. strain A6[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127699.
- [24] RUIZ-URIGÜEN M, SHUAI WT, JAFFÉ PR. Electrode colonization by the feammox bacterium *Acidimicrobiaceae* sp. strain A6[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, 84(24): e02029-18.
- [25] RUIZ-URIGÜEN M, SHUAI W, JAFFÉ P. Feammox *Acidimicrobiaceae* bacterium A6, a lithoautotrophic electrode-colonizing bacterium[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018: 300731.
- [26] RUIZ-URIGÜEN M, STEINGART D, JAFFÉ PR. Oxidation of ammonium by Feammox *Acidimicrobiaceae* sp. A6 in anaerobic microbial electrolysis cells[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(9): 1582-1592.
- [27] WU Y, CHEN C, MAO XY, PENG XC. Study on performance of the Feammox biofilm-reactor[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37: 3353-3362.
- [28] SAWAYAMA S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(1): 70-72.
- [29] DING BJ, QIN YB, LUO WQ, LI ZK. Spatial and seasonal distributions of Feammox from ecosystem habitats in the Wanshan region of the Taihu watershed, China[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124742.
- [30] LI H, SU JQ, YANG XR, ZHOU GW, LASSEN SB, ZHU YG. RNA stable isotope probing of potential feammox population in paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(9): 4841-4849.
- [31] QIN YB, DING BJ, LI ZK, CHEN S. Variation of Feammox following ammonium fertilizer migration in a wheat-rice rotation area, Taihu Lake, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 119-127.
- [32] KAPPLER A, BRYCE C, MANSOR M, LUEDER U, BYRNE JM, SWANNER ED. An evolving view on biogeochemical cycling of iron[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2021, 19(6): 360-374.
- [33] TAN X, XIE GJ, NIE WB, XING DF, LIU BF, DING J, REN NQ. Fe(III)-mediated anaerobic ammonium oxidation: a novel microbial nitrogen cycle pathway and potential applications[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(16): 2962-2994.
- [34] YANG YF, PENG H, NIU JF, ZHAO ZQ, ZHANG YB. Promoting nitrogen removal during Fe(III) reduction coupled to anaerobic ammonium oxidation (Feammox) by adding anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS)[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 973-979.
- [35] PENG QA, SHAABAN M, WU YP, HU RG, WANG BY, WANG J. The diversity of iron reducing bacteria communities in subtropical paddy soils of China[J]. *Applied Soil Ecology*, 2016, 101: 20-27.
- [36] ZHU JX, YAN XJ, ZHOU LA, LI N, LIAO CM, WANG X. Insight of bacteria and Archaea in Feammox community enriched from different soils[J]. *Environmental Research*, 2022, 203: 111802.
- [37] 程宽, 李涵, 杜衍红, 董海波, 刘同旭. 微生物介导

- 铁还原耦合氨氧化过程的研究进展[J]. 微生物学报, 2022, 62(6): 2249-2264.
- CHENG K, LI H, DU YH, DONG HB, LIU TX. Microbes-mediated coupling of Fe(III) reduction and ammonium oxidation[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2022, 62(6): 2249-2264 (in Chinese).
- [38] BAO P, LI GX. Sulfur-driven iron reduction coupled to anaerobic ammonium oxidation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(12): 6691-6698.
- [39] YAO ZB, WANG F, WANG CL, XU HC, JIANG HL. Anaerobic ammonium oxidation coupled to ferric iron reduction in the sediment of a eutrophic lake[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(15): 15084-15094.
- [40] WANG XN, SUN GX, ZHU YG. Thermodynamic energy of anaerobic microbial redox reactions couples elemental biogeochemical cycles[J]. Journal of Soils and Sediments, 2017, 17(12): 2831-2846.
- [41] YI B, WANG HH, ZHANG QC, JIN H, ABBAS T, LI Y, LIU YM, DI HJ. Alteration of gaseous nitrogen losses via anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric reduction from paddy soils in Southern China[J]. Science of the Total Environment, 2019, 652: 1139-1147.
- [42] GILSON ER, HUANG S, JAFFÉ PR. Biological reduction of uranium coupled with oxidation of ammonium by *Acidimicrobiaceae* bacterium A6 under iron reducing conditions[J]. Biodegradation, 2015, 26(6): 475-482.
- [43] ZHU JX, LI T, LIAO CM, LI N, WANG X. A promising destiny for Feammox: from biogeochemical ammonium oxidation to wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 790: 148038.
- [44] WANG B, SUN B, LIU YL, YANG L. Effect of feammox on landfill leachate treatment and its influence on pH[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 770(1): 012007.
- [45] ZHAO S, FENG SJ, WU CC, ZHANG J, CHEN KP. A review on new ammonium oxidation alternatives for effective nitrogen removal from wastewater[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2022, 97(8): 1917-1928.
- [46] YAO ZB, YANG L, SONG N, WANG CH, JIANG HL. Effect of organic matter derived from algae and macrophyte on anaerobic ammonium oxidation coupled to ferric iron reduction in the sediment of a shallow freshwater lake[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(21): 25899-25907.
- [47] SU JF, CHENG C, HUANG TL, MA F, LU JS, SHAO SC. Novel simultaneous Fe(III) reduction and ammonium oxidation of *Klebsiella* sp. FC61 under the anaerobic conditions[J]. RSC Advances, 2016, 6(15): 12584-12591.
- [48] LIU DM, ZHANG SR, FEI C, DING XD. Impacts of straw returning and N application on  $\text{NH}_4^+$ -N loss, microbially reducible Fe(III) and bacterial community composition in saline-alkaline paddy soils[J]. Applied Soil Ecology, 2021, 168: 104115.
- [49] JIA R, LI LN, QU D, MI NN. Enhanced iron(III) reduction following amendment of paddy soils with biochar and glucose modified biochar[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(1): 91-103.
- [50] AISHVARYA V, BARMAN S, PRADHAN N, GHOSH MK. Selective enhancement of Mn bioleaching from ferromanganese ores in presence of electron shuttles using dissimilatory Mn reducing consortia[J]. Hydrometallurgy, 2019, 186: 269-274.
- [51] STERN N, MEJIA J, HE SM, YANG Y, GINDER-VOGEL M, RODEN EE. Dual role of humic substances As electron donor and shuttle for dissimilatory iron reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5691-5699.
- [52] AHUJA EG, JANNING P, MENDEL M, GRAEBSCH A, BREINBAUER R, HILLER W, COSTISELLA B, THOMASHOW LS, MAVRODI DV, BLANKENFELDT W. PhzA/B catalyzes the formation of the tricycle in phenazine biosynthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(50): 17053-17061.
- [53] TURICK CE, BELIAEV AS, ZAKRAJSEK BA, REARDON CL, LOWY DA, POPPY TE, MALONEY A, EKECHUKWU AA. The role of 4-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase in enhancement of solid-phase electron transfer by *Shewanella oneidensis* MR-1[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2009, 68(2): 223-235.
- [54] YAN XJ, LEE HS, LI N, WANG X. The micro-niche of exoelectrogens influences bioelectricity generation in bioelectrochemical systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110-184.
- [55] GUAN QS, CAO WZ, WANG M, WU GJ, WANG FF,

- JIANG C, TAO YR, GAO Y. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled with iron reduction in a mangrove wetland[J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69(4): 732-741.
- [56] BEHERA P, MOHAPATRA M, KIM JY, ADHYA TK, PATTNAIK AK, RASTOGI G. Spatial and temporal heterogeneity in the structure and function of sediment bacterial communities of a tropical mangrove forest[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(4): 3893-3908.
- [57] HERNANDEZ MM, MENÉNDEZ CM. Influence of seasonality and management practices on diversity and composition of fungal communities in vineyard soils[J]. *Applied Soil Ecology*, 2019, 135: 113-119.
- [58] HUANG XL, GAO DW, PENG S, TAO Y. Effects of ferrous and Manganese ions on anammox process in sequencing batch biofilm reactors[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(5): 1034-1039.
- [59] DING BJ, LUO WQ, QIN YB, LI ZK. Effects of the addition of nitrogen and phosphorus on anaerobic ammonium oxidation coupled with iron reduction (Feammox) in the farmland soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139849.
- [60] DING BJ, CHEN ZH, LI ZK, QIN YB, CHEN S. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron reduction from ecosystem habitats in the Taihu Estuary region[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 600-606.
- [61] JEONG D, KIM W, LIM H, BAE H. Shift in bacterial community structure in response to salinity in a continuous anaerobic ammonium oxidation (anammox) reactor[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 147: 104873.
- [62] GUAN YN, BAI JH, WANG JJ, WANG W, WANG W, ZHANG L, LI XW, LIU XH. Effects of groundwater tables and salinity levels on soil organic carbon and total nitrogen accumulation in coastal wetlands with different plant cover types in a Chinese Estuary[J]. *Ecological Indicators*, 2021, 121: 106969.
- [63] AKHTAR M, HUSSAIN F, ASHRAF MY, QURESHI TM, AKHTER J, AWAN AR. Influence of salinity on nitrogen transformations in soil[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(12): 1674-1683.
- [64] RIOS-DEL TORO EE, CERVANTES FJ. Anaerobic ammonium oxidation in marine environments: contribution to biogeochemical cycles and biotechnological developments for wastewater treatment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, 18(1): 11-27.
- [65] 吴悦溪, 曾薇, 刘宏, 李健敏, 彭永臻. Feammox 系统内氮素转化途径的研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(5): 2265-2272, F0002.
- WU YX, ZENG W, LIU H, LI JM, PENG YZ. Exploration of nitrogen transformation pathway in Feammox[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(5): 2265-2272, F0002 (in Chinese).
- [66] DING BJ, ZHANG H, LUO WQ, SUN SY, CHENG F, LI ZK. Nitrogen loss through denitrification, anammox and Feammox in a paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 773: 145601.
- [67] LI YC, NING JF, LI Q, LI LF, BOLAN NS, SINGH BP, WANG HL. Effects of iron and nitrogen-coupled cycles on cadmium availability in acidic paddy soil from Southern China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2023, 23(1): 431-445.
- [68] DING BJ, LI ZK, CAI MM, LU MZ, LIU WZ. Feammox is more important than anammox in anaerobic ammonium loss in farmland soils around Lake Taihu, China[J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135412.
- [69] ZHANG LX, GUAN YT, JIANG SC. Investigations of soil autotrophic ammonia oxidizers in farmlands through genetics and big data analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 777: 146091.
- [70] QIN YB, CHEN ZH, DING BJ, LI ZK. Impact of sand mining on the carbon sequestration and nitrogen removal ability of soil in the riparian area of Lijiang River, China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114220.
- [71] GUAN QS, ZHANG YL, TAO YR, CHANG CT, CAO WZ. Graphene functions as a conductive bridge to promote anaerobic ammonium oxidation coupled with iron reduction in mangrove sediment slurries[J]. *Geoderma*, 2019, 352: 181-184.
- [72] SHUAI WT, JAFFÉ PR. Anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction in constructed wetland mesocosms[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 984-992.
- [73] LYONS TW, REINHARD CT, PLANAVSKY NJ. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 2014, 506(7488): 307-315.

- [74] POULTON SW, BEKKER A, CUMMING VM, ZERKLE AL, CANFIELD DE, JOHNSTON DT. A 200-million-year delay in permanent atmospheric oxygenation[J]. *Nature*, 2021, 592(7853): 232-236.
- [75] OHMOTO H, WATANABE Y, LASAGA AC, NARAOKA H, JOHNSON I, BRAINARD J, CHORNEY A. Oxygen, iron, and sulfur geochemical cycles on early Earth: Paradigms and contradictions[M]//*Earth's Early Atmosphere and Surface Environment*. Boulder: Geological Society of America, 2014.
- [76] STÜEKEN EE, BUICK R, GUY BM, KOEHLER MC. Isotopic evidence for biological nitrogen fixation by molybdenum-nitrogenase from 3.2 Gyr[J]. *Nature*, 2015, 520(7549): 666-669.
- [77] STÜEKEN EE, KIPP MA, KOEHLER MC, BUICK R. The evolution of Earth's biogeochemical nitrogen cycle[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 160: 220-239.
- [78] LANEUVILLE M, KAMEYA M, CLEAVES HJ II. Earth without life: a systems model of a global abiotic nitrogen cycle[J]. *Astrobiology*, 2018, 18(7): 897-914.
- [79] SUMMERS DP, BASA RCB, KHARE B, RODONI D. Abiotic nitrogen fixation on terrestrial planets: reduction of NO to ammonia by FeS[J]. *Astrobiology*, 2012, 12(2): 107-114.
- [80] THOMAZO C, PAPINEAU D. Biogeochemical cycling of nitrogen on the early earth[J]. *Elements*, 2013, 9(5): 345-351.
- [81] POULTON SW. Early phosphorus redigested[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(2): 75-76.
- [82] WALTON PH, DAVIES GJ, DIAZ DE, FRANCO-CAIRO JP. The histidine brace: nature's copper alternative to haem?[J]. *FEBS Letters*, 2023, 597(4): 485-494.
- [83] ANBAR AD, KNOLL AH. Proterozoic Ocean chemistry and evolution: a bioinorganic bridge?[J]. *Science*, 2002, 297(5584): 1137-1142.
- [84] CANFIELD DE, GLAZER AN, FALKOWSKI PG. The evolution and future of earth's nitrogen cycle[J]. *Science*, 2010, 330(6001): 192-196.
- [85] LEPOT K. Signatures of early microbial life from the Archean (4 to 2.5 Ga) eon[J]. *Earth-Science Reviews*, 2020, 209: 103296.
- [86] MOORE EK, JELEN BI, GIOVANNELLI D, RAANAN H, FALKOWSKI PG. Metal availability and the expanding network of microbial metabolisms in the Archean eon[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(9): 629-636.
- [87] 李旭平, 陈妍蓉. 浅谈前寒武纪条带状铁建造的沉积-变质成矿过程[J]. *岩石学报*, 2021, 37(1): 253-268.
- LI XP, CHEN YR. A brief discussion on the depositional and metamorphic mineralization of Precambrian banded iron formations[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2021, 37(1): 253-268 (in Chinese).
- [88] 李延河, 侯可军, 万德芳, 张增杰, 乐国良. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋[J]. *地质学报*, 2010, 84(9): 1359-1373.
- LI YH, HOU KJ, WAN DF, ZHANG ZJ, LE GL. Formation mechanism of Precambrian banded iron formation and atmosphere and ocean during early stage of the earth[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(9): 1359-1373 (in Chinese).
- [89] NIE NX, DAUPHAS N, GREENWOOD RC. Iron and oxygen isotope fractionation during iron UV photo-oxidation: implications for early Earth and Mars[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 458: 179-191.
- [90] KAPPLER A, PASQUERO C, KONHAUSER KO, NEWMAN DK. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria[J]. *Geology*, 2005, 33(11): 865.
- [91] WU WF, SWANNER ED, KLEINHANN IC, SCHOENBERG R, PAN YX, KAPPLER A. Fe isotope fractionation during Fe(II) oxidation by the marine photoferrotroph *Rhodovulum iodosum* in the presence of Si—implications for Precambrian iron formation deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 211: 307-321.
- [92] RASMUSSEN B, MUHLING JR, KRAPEŽ B. Greenalite and its role in the genesis of early Precambrian iron formations—a review[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 217: 103613.
- [93] KONHAUSER KO, PLANAVSKY NJ, HARDISTY DS, ROBBINS LJ, WARCHOLA TJ, HAUGAARD R, LALONDE SV, PARTIN CA, OONK PBH, TSIKOS H, LYONS TW, BEKKER A, JOHNSON CM. Iron formations: a global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 172: 140-177.
- [94] JOHNSON JE, MUHLING JR, COSMIDIS J, RASMUSSEN B, TEMPLETON AS. Low-Fe(III) greenalite was a primary mineral from neoproterozoic

- oceans[J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(7): 3182-3192.
- [95] HALEVY I, ALESKER M, SCHUSTER EM, POPOVITZ-BIRO R, FELDMAN Y. A key role for green rust in the Precambrian Oceans and the genesis of iron formations[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(2): 135-139.
- [96] KLEIN C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins[J]. *American Mineralogist*, 2005, 90(10): 1473-1499.
- [97] ZHANG YM, HUANG LQ, JIANG HC, WU G. Hyperthermophilic anaerobic nitrate-dependent Fe(II) oxidization by Tibetan hot spring microbiota and the formation of Fe minerals[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2019, 36(1): 30-41.
- [98] YANG YF, JIN Z, QUAN X, ZHANG YB. Transformation of nitrogen and iron species during nitrogen removal from wastewater via feammox by adding ferrihydrite[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14394-14402.



**黄柳琴**，中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室副研究员，硕士生导师，研究方向为地质微生物学，主要开展微生物-矿物及微生物-元素相互作用的地质(如生物成矿、矿物改造)和环境(如 C、N 物质转化及保持)效应。先后主持国家自然科学基金委青年项目 1 项(结题)、面上项目 1 项(在研)，作为核心人员参与国家自然科学基金委重点项目、面上项目等数项。在 *Water Research*、*Environmental Science & Technology*、*Chemical Geology* 等学术期刊上发表论文 30 余篇。