海洋中 Fe(Ⅱ)的行为及微生物参与下的过程研究概述

曲胜路[1,2], 杨茹君[1], 苏　函[1], 刘　媛[1], 耿倩倩[1]

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋地质过程与环境功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: Fe 是海洋浮游植物生长所必需的营养元素, 而 Fe(Ⅱ)是可以被直接吸收利用的形态。由于 Fe(Ⅱ)处于氧化还原的中间状态, 且在产生和转化的过程中, 与NO_3^-的还原和NH_4^+的氧化密切相关。因此, 研究 Fe(Ⅱ)的产生及消亡机制对于研究海区内的初级生产力及海洋中的 C、N 元素循环具有重要意义。而目前对于海水中 Fe(Ⅱ)的迁移转化机制报道尚少。本文详细论述了海洋中 Fe(Ⅱ)的产生机制及 Fe(Ⅱ)的化学行为, 重点探讨了厌氧微生物催化下, 异化还原和铁氨氧化还原对 Fe(Ⅱ)产生、消亡等循环过程的作用, 以及对周围环境中 N 移除的影响。

关键词: Fe(Ⅱ); 微生物活动; N 移除

中图分类号: P734.2　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2017)10-0139-10

DOI: 10.11759/hykx20170428001

Fe 是海洋浮游生物生长所必需的微量元素之一, 参与浮游植物光合、呼吸作用过程中多种酶的合成以及氧化还原反应, 因此海洋中溶解态铁的含量及形态对全球初级生产力及 C、N 循环具有重要影响[1-5]。海水中的 Fe 的形态主要有颗粒态(particulate iron, > 0.45 μm)、胶体态(colloidal iron, 0.2~0.45 μm)和溶解态(dissolved iron, <0.2 μm), 其中溶解态 Fe 可被浮游植物吸收[6]。99%以上的溶解态铁以有机络合物存在于海水中, 游离态Fe^{3+}、Fe^{2+}浓度极低, 而Fe^{2+}更加容易被吸收。这主要是由于游离的Fe^{3+}容易发生水解产生$Fe(OH)_x^{3-x}$, 进而发生絮沉反应[7], 而有机质对 Fe(Ⅲ)的强络合作用也不利于生物细胞摄取[8], 使得 Fe(Ⅲ)的生物有效性较弱。而 Fe(Ⅱ)溶解度高, 有机络合作用较弱, 因此具有更高的生物可利用性[9-10]。此外, 在缺氧环境中, Fe(Ⅱ)还参与细菌催化的 C 矿化、N 移除等多种氧化还原反应, 并与 P、Ca、S 等元素共同沉积参与成岩作用[11-13], 因此研究海洋中 Fe(Ⅱ)的行为及其相关的生物化学过程对于研究全球范围内的 N 循环, C 循环具有重要意义, 且对于深入探讨海洋环境中的氧化还原机理也具有重要的理论价值。

1　海水中 Fe(Ⅱ)的分布

大洋中溶解态铁(DFe)含量在 0.05~2 nmol/L 之间[14-17], 而 Fe(Ⅱ)是 DFe 的重要组成部分, 多稳定存在于海洋缺氧区(oxygen minimum zone, OMZ), 如热带东北太平洋次氧区海水中($m(O_2)$<5 μmol/L), Fe(Ⅱ)浓度可达 0.12~0.15 nmol/L, 占 DFe 组成的 21%~24%[8]; 而在还原性沉积物间隙水中, 10 cm 以下 Fe(Ⅱ)含量可达 700 μmol/L[18]。一些含氧较高的表层水中, Fe(Ⅱ)也可存在较高浓度, 如波罗的海表层水中 Fe(Ⅱ)浓度值可达 0.9 nmol/L, 占 DFe 的 20%[19]; 东北大西洋表层水中可检测的 Fe(Ⅱ)的浓度为 0.25~0.5 nmol/L[20]; 北太平洋铁限制海区表层水中 Fe(Ⅱ)浓度为 25~30 pmol/L, 占总 DFe 含量的 12%~14%[21]。而近岸水中 Fe(Ⅱ)含量普遍较大洋高, 如秘鲁沿岸 5~10 km 距离的大陆架底层水中 Fe(Ⅱ)浓度高达 40 nmol/L[22]。

海水中 Fe(Ⅱ)的分布及含量受输入、迁移转化、迁出等过程的影响。从整体上看, Fe(Ⅱ)在垂直分布上主要集中在表层、OMZ 区和近底层水中, 在水平分布上则呈现出近岸高, 远岸低的特点。

收稿日期: 2017-04-28; 修回日期: 2017-10-25

基金项目: 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋地质过程与环境功能实验室开放基金资助项目(MGQNLM-KF201701)

[Foundation: Supported by the Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, grant No. MGQNLM-KF201701]

作者简介: 曲胜路(1993-), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 主要从事海洋痕量元素生物地球化学研究, 电话: 17864277355, E-mail: 1175198588@qq.com; 杨茹君, 通信作者, 博士, 副教授, 电话: 0532-66781815, E-mail: yangrj@ouc.edu.cn

2 海洋中 Fe(Ⅱ)的化学行为

海洋中 Fe(Ⅱ)的循环过程包括 Fe(Ⅱ)的输入和输出, 其中 Fe(Ⅱ)的输入分为外源输入和海洋再生输入, 外源输入方式包括大气沉降[23]、沉积物释放[24]、地下水输入[25]、冰川水释放[26]等; 海洋再生方式包括光催化还原[7]、生物细胞裂解释放[27]、微生物还原[28]等。海水中 Fe(Ⅱ)的输出则主要通过生物摄取[29]、化学氧化[30]、微生物氧化[31]、颗粒物吸附[32]等方式从海洋中移除。海水中 Fe(Ⅱ)的化学反应主要包括: 光催化 Fe(III)还原产生 Fe(Ⅱ)、有机质与 Fe(Ⅱ)的配合, Fe(Ⅱ)的化学氧化移除等。

2.1 光还原过程产生 Fe(Ⅱ)

在海洋透光层, 光催化还原是海水中 Fe(Ⅱ)的主要来源。有机质吸收光能, 释放电子, 并将电子转移给水合 Fe(III)氧化物, Fe(III)还原为 Fe(Ⅱ), 氧化物表面 Fe(Ⅱ)-O 的不稳定, 发生解离将 Fe(Ⅱ)释放到水中(式 1)。通常 Fe(III)氧化物的不定形程度越高, 表面有机络合程度越大, 还原反应效率就越高[9, 33-34]。

$$\equiv \mathrm{Fe^{III}OOH + L} \xrightarrow{h\nu} \equiv \mathrm{Fe^{II}OOH \cdots L'} \xrightarrow{\text{解离}} \mathrm{Fe(II) + L'} \quad (1)$$

L(ligand)为与 Fe(Ⅱ)络合的有机配体, L′为有机配体发生光催化反应后的氧化产物。

海水中大部分的溶解有机态 Fe(III)需要被还原为 Fe(Ⅱ)才能被生物吸收利用, 有机态 DFe(III)的光还原机制为光诱导的有机配体向 Fe(III)的直接电子转移的反应过程(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)(式 2)[35-36]。

$$[\mathrm{Fe^{III} - L}]_{\mathrm{soluble}} \xrightarrow{h\nu} [\mathrm{Fe^{II} \cdots L'}] \rightarrow \mathrm{Fe^{II} + L'} \quad (2)$$

该还原反应速率受配体种类、光照条件等因素影响较大[35, 37]。Kuma 等[38]测得日本春季藻华期间的 Funka 湾表层水 Fe(Ⅱ)含量为 20~40 nmol/L, 光照模拟实验结果表明, 在羟基羧酸存在下, Fe(III)能够被还原为 Fe(Ⅱ), 而在腐殖酸存在下, Fe(III)没有被光还原; Rijkenberg 等[39]的研究表明, 脱镁叶绿素、铁色素、肌醇六磷酸等配体能够有效增强 Fe(III)的光还原效率, 使 Fe(Ⅱ)的浓度增加; 而去铁敏 B 存在下却抑制 Fe(III)的还原, 另外原卟啉 IX 能够与 Fe(Ⅱ)发生强络合, 降低光产物 Fe(Ⅱ)的浓度。此外研究发现, 波长在 275~520 nm 的光才能催化 Fe(III)的还原反应发生, 短波长的光催化效率较高[6, 40]。

2.2 有机质与 Fe(Ⅱ)的配合

Fe(Ⅱ)能够与海水中的有机质配合, 较稳定地存在于海水中。Millero 等[30]测定了有机质含量不同的 Biscayne Bay 和 Gulf Stream 样品中 Fe(Ⅱ)的氧化速率, 结果表明有机质含量较高的 Biscayne Bay 水中 Fe(Ⅱ)的氧化半衰期为 2.4~6.2 min, 是低含量有机质 Gulf Stream 水的 2~5 倍, 有机质成分分析表明, 分子质量≤500 g/mol 的有机质能有效阻止 Fe(Ⅱ)的氧化; 而 Roy 等[41]对亚北极太平洋西部表层水的研究再次验证了有机质与 Fe(Ⅱ)的络合作用能够延长 Fe(Ⅱ)的稳定时间。

湿沉降是海水中 Fe(Ⅱ)配体的重要来源。Kieber 等[23]研究发现雨水来源的 Fe(Ⅱ)的氧化速率远低于其他来源。这主要是由于雨水中的有机质与 Fe(Ⅱ)发生络合, 抑制了 Fe(Ⅱ)的氧化, 而紫外光消解可以破坏配合效应[42]。Willey 等[43]比较了雨水、河水等来源的有机配体与 Fe(Ⅱ)的络合能力, 发现雨水中疏水可萃取溶解有机质能够与 Fe(Ⅱ)发生络合, 使氧化半衰期由理论值的几分钟延长至 4 h, 其络合能力与菲咯嗪(ferrozine, FZ)近似, 而河水来源的有机配体则对 Fe(Ⅱ)的络合作用不明显。

海源有机质与 Fe(Ⅱ)的络合作用较弱, 条件稳定常数一般在 10^4~10^8 之间, 易被生物细胞摄取, 因此 Fe(Ⅱ)生物可利用性较高。Iwai 等[44]研究了海水中腐殖酸和富里酸对 Fe(Ⅱ)的络合能力, 发现它们与 Fe(Ⅱ)的络合常数$\log K_b$约为 5~6; Statham 等[45]的结果则表明在低盐度天然水中, Fe(Ⅱ)与有机质的配合常数$\log K_b \approx 8$(S 为 0~21), 而高盐度样品(S=31)中 Fe(Ⅱ)与强配体络合后难以释放出来, 因此不易被立即检测到, 需要放置 10 d 后 Fe(Ⅱ)才能被检测到。

2.3 海水中 Fe(Ⅱ)的化学氧化

化学氧化是海水中 Fe(Ⅱ)的主要移除方式。Fe(Ⅱ)被O_2迅速氧化为Fe^{3+}, 进一步发生水解沉淀(式 3)。Millero 的研究表明在 pH=8.0 的条件下, Biscayne Bay 海水中的 Fe(Ⅱ)氧化半衰期仅为 2 min[30]; 而印度洋深海热液出口 Fe(Ⅱ)平均氧化半衰期约为 2.31 h, 全部氧化约需 17 h, 推测 Fe(Ⅱ)的氧化延长与周围环境中的有机质作用有关[46]。

$$\mathrm{Fe(II)} \xrightarrow{\mathrm{O_2、H_2O_2等}} \mathrm{Fe(III)} \xrightarrow{\text{水解沉淀}} \mathrm{Fe(III)(\downarrow)} \quad (3)$$

海水中 Fe(Ⅱ)的氧化剂除了 O_2 外, 还包括一些氧化中间体(如 H_2O_2、O_2^-、$OH\cdot$)。这些中间体主要由 Fe(Ⅱ)的化学氧化、光催化反应产生。King 等[47]的

研究表明, O_2和H_2O_2对水体中Fe(Ⅱ)的氧化存在竞争关系, 当水体中 H_2O_2 的浓度高于一定值时(10^{-7} mol/L), 则可作为水体中 Fe(Ⅱ)的主要氧化剂[48]。

Fe(Ⅱ)的快速氧化给实际测定造成了困难。早期人们通过 Fe(Ⅱ)的氧化动力学公式来估算测定中Fe(Ⅱ)的氧化损失。Millero 等[30]采用 Gulf Stream 水对 Fe(Ⅱ)的氧化过程进行研究, 发现氧化速率是Fe(Ⅱ)、O_2、OH^-等的函数(式 4)。Santana-Casiano 等[49]的模型认为海水中 Fe(Ⅱ)的氧化速率还受到海水中阴离子、有机配体的影响, 并提出总反应的氧化速率常数 k 为水体中各 Fe(Ⅱ)种类氧化速率常数的加权平均值。

$$-\frac{\mathrm{d[Fe(II)]}}{\mathrm{d}t}=k[\mathrm{Fe(II)}][\mathrm{O_2}][\mathrm{OH^-}]^2 \quad (4)$$

目前, 国际上主要通过流动注射化学发光法(flow injection- chemiluminescence, FI-CL)现场测定Fe(Ⅱ), 并在采样和分析过程中采取尽量缩短测定时间、保持海水温度、N_2氛围二级分样、加入 Fe(Ⅱ)固定剂等措施来降低 Fe(Ⅱ)的氧化损失[8, 50-52]。由于发光信号与 Fe(Ⅱ)浓度之间呈一元二次函数关系, 即 $y=kx^2+bx+c$, 因此在计算的过程中, 一般采用作标准曲线的方法求海水中 Fe(Ⅱ)浓度。首先采样后立即测定未知海水发光信号 y', 然后将同时采集的海水静置 10 h 后作为空白海水, 并在空白海水中添加Fe(Ⅱ)标准, 测定发光信号 y 与 Fe(Ⅱ)浓度之间的函数式, 将 y'代入方程计算得 x'值即为未知海水中Fe(Ⅱ)的浓度[50](图 1)。之前 Moffett 等[51]采用不同的作图方法, 在采样后立即加 Fe(Ⅱ)作标准加入曲线, 得到一元二次函数方程, 但该曲线在 x 轴上的截距大小是海水中 Fe(Ⅱ)与试剂中干扰物质浓度之和, 因此需减去试剂中干扰物质的浓度, 才是海水中实际的 Fe(Ⅱ)浓度。

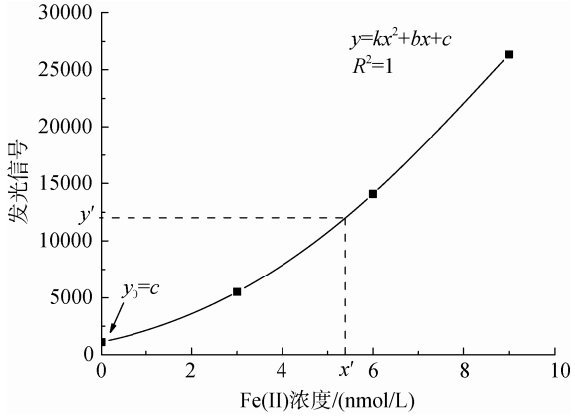

图 1 luminol-Fe(Ⅱ)化学发光反应标准曲线

Fig. 1 The typical calibration curve of Fe(Ⅱ)-luminol reaction

在沉积物间隙水中, Fe(Ⅱ)含量较高, 可达几百微摩尔, Fe(Ⅱ)被吸附在氧化铁矿表面后, 向矿物内部提供电子, 自身被氧化[53]。另外, 沉积物中的MnO_2也能够将还原态FeS氧化为FeOOH, 加快 Fe(Ⅱ)矿的氧化移除[54]。

3 生物过程对 Fe(Ⅱ)的生成及迁移转化的影响

海洋浮游植物在生长和消亡的过程中吸收、释放 Fe(Ⅱ)造成其在海洋生物圈中的循环, 海洋中 Fe(Ⅱ)参与的生物过程主要包括浮游生物对 Fe(Ⅱ)的摄取、微生物还原产生 Fe(Ⅱ)以及 Fe(Ⅱ)的生物氧化等过程。与 Fe(Ⅲ)的吸收相比, Fe(Ⅱ)可以直接穿透生物细胞膜或被细胞膜上配体蛋白夺取至细胞内[55-56], 不需要进行与有机质的络合或还原过程[57-58], 是海洋生物所需 Fe 的重要来源。在 Fe(Ⅱ)含量较低的海域, 一些藻类、酵母、细菌也能够将 Fe(Ⅲ)化合物还原为 Fe(Ⅱ)后再进行吸收。

3.1 异化 Fe(Ⅲ)还原过程

在缺氧环境, 微生物的还原产生的 Fe(Ⅱ)是水体中维持 Fe(Ⅱ)含量稳定的重要途径。异化还原细菌在呼吸过程产生e^-, 通过胞内电子转移酶将e^-转移给胞外Fe(Ⅲ), 产生Fe(Ⅱ)。该过程又称为异化Fe(Ⅲ)还原, 其反应机制如下(图 2):

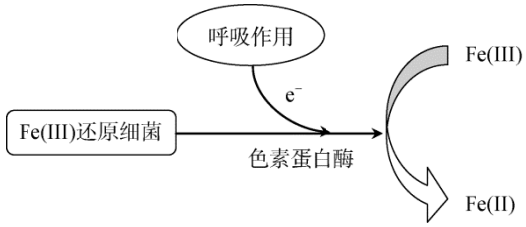

图 2 细菌异化还原 Fe(Ⅲ)机制

Fig. 2 The dissimilatory reduction mechanism of Fe(Ⅲ) catalyzed by bacteria

Fe(Ⅲ)的异化还原过程早已在地球中出现, 催化该反应的微生物类群有古菌(如 *Pyrodictium abyssi*[59]、细菌(如 *Klebsiella* sp.KB52[60])、嗜酸菌(如 *Sulfobacillus acidophilus*[61])和嗜热菌(如 *Pyrobaculum aerophilum*[62])等, 它们在呼吸过程中以H_2、NH_4^+或有机质为电子供体, 将 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)[63-64](式 5-7)。

$$\mathrm{Fe(OH)_3+H_2}\xrightarrow{\text{还原细菌}}\mathrm{Fe^{2+}+H_2O} \quad (5)$$

$$\mathrm{Fe(OH)_3+NH_4^+}\xrightarrow{\text{还原细菌}}\mathrm{Fe^{2+}+N_2/NO_x} \quad (6)$$

$$Fe(OH)_3 + CH_2O \xrightarrow{\text{还原细菌}} Fe^{2+} + CO_2 \quad (7)$$

目前研究最多的是 *Shewanella* sp.和 *Geobacter* sp.等还原菌，它们主要通过一系列电子转移蛋白的协同作用，将细胞质内电子逐步由细胞内膜、细胞质向细胞外膜转移。进入细胞质的溶解态 Fe(Ⅲ)被还原酶所携带的电子被还原，不溶态 Fe(Ⅲ)氧化物则在胞外得到细胞外膜上的电子发生还原[65]。White 等[66]还对细胞外膜中转移蛋白结构及其对电子转移速率的影响进行了研究，结果表明细菌细胞膜上存在三种色素蛋白组合体。由于组合体的存在，电子向胞外转移的速率增加至单个转移蛋白的 10^3 倍。这种高效的电子转移机制为环境中 Fe(Ⅲ)的快速还原提供了重要保证。

细菌外膜向外界不溶态铁氧化物(PFe(Ⅲ))传递电子的途径有三种(图 3)，1.当细菌与 PFe(Ⅲ)接触或相距很近时，则直接或通过鞭毛将电子转移给 PFe(Ⅲ)使其还原[67]；2.当细菌与 PFe(Ⅲ)相距较远时，则可通过环境中的腐殖质[68]、生物细胞分泌物[69]等电子转移媒介来传递电子，这些媒介反复得、失电子，促进 PFe(Ⅲ)向 Fe(Ⅱ)的转化[70]；3.环境中的铁络合剂 L 能够将不溶态 PFe(Ⅲ)转化为溶解态 DFe(Ⅲ)，增大 Fe(Ⅲ)与细胞膜表面的接触几率，使 DFe(Ⅲ)得到电子产生 Fe(Ⅱ)[71]。细菌可根据外界环境和自身特点选择一种或多种传递方式，如细菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 能够分泌黄素(flavin)作为电子转移中间体向外界 Fe(Ⅲ)转移电子，该方式占胞外电子转移的 75%[69]；冯雅丽等[72]的研究发现 *Geobacter metallireducens* 在培养初期主要通过有机络合剂氨三乙酸(NTA)和电子中间体 9，10-蒽醌-2，6-磺酸钠(AODS)转移电子，但随着 Fe_3O_4 产物的积累，抑制了 NTA、AQDS 与 $Fe(OH)_3$ 的接触，在培养后期细菌主要以直接接触方式进行电子传递。

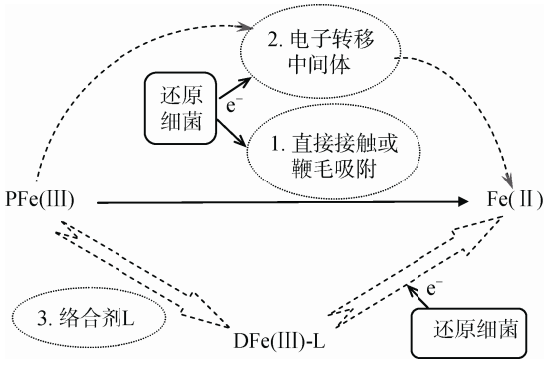

图 3　微生物还原 Fe(Ⅲ)的三种电子转移途径

Fig. 3　Three electron transfer modes of the microbial Fe(Ⅲ) reduction process

3.2　铁氨氧化过程产生 Fe(Ⅱ)

铁氨氧化(Feammox)是一类特殊的 Fe(Ⅲ)还原反应：厌氧条件下，氨氧化细菌(anammox bacteria)以 NH_4^+ 为电子供体将 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)，同时产生 N_2、NO_2^-、NO_3^- 等含 N 产物[73]。该反应中产生的 NO_2^- 能够进一步与 NH_4^+ 反应产生 N_2，还原产物 Fe(Ⅱ)也能够作为电子供体参与其他生物的反硝化活动，因此铁氨氧化对于环境中 N 的移除具有显著促进作用。铁氨氧化过程在地球环境中广泛分布，目前已在河口湿地、海洋沉积物、土壤等环境中发现。van de Vossenberg 等[74]从瑞典古尔马峡湾沉积物中分离出一种氨氧化细菌—*Scalindua*，该细菌能够氧化甲酸盐产生能量供自身生长，同时将不定形 FeOOH 还原为 Fe(Ⅱ)；Li 等[75]对长江口潮汐带进行研究，发现铁还原细菌通过铁氨氧化活动可产生 1.58%~3.16%的 Fe(Ⅱ)，伴随产生的气态 N 产物占氮移除总量的 3.1%。而在阿拉伯海 OMZ 区域，Moffett 等[50-51]检测到 Fe(Ⅱ)的浓度最大值与次表层 NO_2^- 浓度极大值分布上一致，他们推测水体中的 Fe(Ⅱ)主要来源于 Fe(Ⅲ)的异化还原与铁氨氧化过程，当外界有机质输入减少，Fe(Ⅲ)异化还原作用减弱时，细菌的铁氨氧化过程是 Fe(Ⅱ)的主要来源方式。

3.3　Fe(Ⅱ)的微生物氧化

生物氧化是海洋低氧环境中 Fe(Ⅱ)氧化的主要方式。根据反应特点，参与 Fe(Ⅱ)氧化的细菌可分为三类：微氧氧化细菌、厌氧光养细菌和 NO_3^- 还原细菌，其氧化机制如图 4 所示：

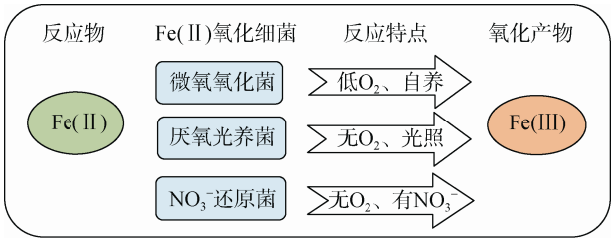

图 4　三类海洋细菌催化的 Fe(Ⅱ)氧化反应

Fig. 4　The Fe(Ⅱ) oxidation reactions catalyzed by three types marine bacteria

微氧氧化细菌多为自养菌，它们在微氧环境下将 Fe(Ⅱ)氧化为 Fe(Ⅲ)，产生能量用于固定 CO_2，合成细胞所需有机质以维持生命活动[76](式 8)：

$$6Fe^{2+} + 0.5O_2 + CO_2 + 16H_2O \xrightarrow{\text{微氧菌}} CH_2O + 6Fe(OH)_3 + 12H^+ \quad (8)$$

微氧氧化细菌对环境中O_2含量和还原物质 Fe(Ⅱ)具有严格要求，且多分布在海洋好氧-厌氧界面，如深海热液出口[77]。这些细菌氧化 Fe(Ⅱ)产生的 Fe(Ⅲ)化合物对海底环境中氧化铁矿的形态和分布有着重要影响。

厌氧光照条件下，光养细菌能够吸收光能将 Fe(Ⅱ)氧化为 Fe(Ⅲ)，反应中产生的电子和能量可用于CO_2同化及有机质合成(式 9):

$$4Fe^{2+} + CO_2 + 11H_2O + h\nu \xrightarrow{\text{光养菌}} CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ \quad (9)$$

参与厌氧光氧化 Fe(Ⅱ)反应的细菌种类包括绿硫细菌、紫色非硫细菌和紫色硫细菌等[78]，由位于细菌细胞膜上的专一性氧化酶催化氧化反应的发生[79]。其他研究表明细菌的厌氧光合作用比有氧光合作用出现时间更早，而地球早期地层中铁矿带(banded iron formations, BIFs)的形成也与光养细菌的厌氧 Fe(Ⅱ)氧化过程紧密相关[31, 80]。

NO_3^-还原细菌是另一类重要的 Fe(Ⅱ)氧化细菌，研究表明几乎所有NO_3^-还原细菌都具备催化 Fe(Ⅱ)氧化的潜力[81]。在无光厌氧沉积物中，NO_3^-还原细菌能够选择 Fe(Ⅱ)为电子供体，将NO_3^-还原为N_2或其他含 N 产物(式 10):

$$10Fe^{2+} + 2NO_3^- + 24H_2O \xrightarrow{NO_3^-\text{还原菌}} 10Fe(OH)_3 + N_2 + 18H^+ \quad (10)$$

当沉积物中有机质含量高时，细菌选择有机质作为自身生长或为维持 Fe(Ⅱ)氧化反应的能量来源；当有机质较少时，细菌则转变为兼养型机制来利用 Fe(Ⅱ)氧化产生的化学能[82]。Fe(Ⅱ)氧化-NO_3^-还原细菌广泛分布于在厌氧沉积物中，尽管数量小于异养反硝化细菌的 1%[83-84]，但对于缺氧环境中 Fe 的氧化还原循环具有重要意义。

细菌氧化 Fe(Ⅱ)产生的 Fe(Ⅲ)会吸附在细胞表面形成结壳，严重阻碍细胞生命活动。研究发现一些 Fe(Ⅱ)氧化细菌可通过产生 Fe(Ⅲ)有机配体[85]、降低 pH[86]等方式来避免 Fe(Ⅲ)的结壳，因此具有更强的环境适应能力。

4 Fe(Ⅱ)的氧化过程与 N 移除之间的关系

Fe(Ⅱ)主要通过参与透光层中浮游植物硝酸还原酶的合成来影响 N 的吸收。而海洋缺氧沉积物和 OMZ 作为海洋脱氮的主要区域，每年通过反硝化或氨氧化过程移除的氮可达海洋总移除量的 70%[87-89]，且沉积物中分布着丰富的铁矿和还原微生物，厌氧间隙水和 OMZ 水体中 DFe(Ⅱ)含量普遍较高[18, 90]，因此推测海洋缺氧环境中存在着微生物活跃 Fe-N 迁移转化活动。

异化 Fe(Ⅲ)还原、铁氨氧化以及反硝化过程是联系缺氧环境中 Fe、N 循环的重要途径。细菌通过异化还原和铁氨氧化活动将环境中氧化态 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ)(见式 6，7)，产物 Fe(Ⅱ)又可作为生物反硝化过程的电子供体，被再次氧化为 Fe(Ⅲ)(见式 10)，过程中伴随着NH_4^+的氧化和NO_3^-的还原。淡水沉积物[91]、地下水[92-93]、河岸厌氧湿地[94]等环境均发现该循环过程，其中 Fe 反复得失电子，显著加快了环境中NH_4^+、NO_3^-等含氮物质的移除。研究还发现参与 Fe-N 循环的细菌中有一部分具有同时催化多种 Fe-N 氧化还原反应的能力，如 *Geobacter*[91]，这可能与生物细胞内的多种功能蛋白有关[95]，如海洋沉积物中分离的 2 种氨氧化细菌，既可以氧化NH_4^+，又可以还原 Fe(Ⅲ)和NO_3^-[74]；氨氧化细菌 *Candidatus brocadiasinica* 可以厌氧条件下同时催化 Fe(Ⅱ)、NH_4^+的氧化和NO_3^-的还原反应进行[96]；此外，最近研究发现海洋中还存在一类特殊的 Fe(Ⅱ)氧化-NO_3^-还原反应——化学反硝化，即有机配体、氧化矿物、生物细胞膜等物质代替生物酶催化 Fe(Ⅱ)氧化-NO_3^-还原反应发生[97]，该过程与生物反硝化具有同等重要的贡献，但由于之前人们对其认识较少，往往忽略或低估了化学反硝化对 Fe-N 循环过程的贡献。

Fe(Ⅲ)和NO_3^-、NO_2^-均作为海洋生物活动的电子受体，其被还原的先后顺序与生物细胞内还原酶活动有关。研究表明生物细胞内NO_3^-或NO_2^-还原酶的存在能够促使NO_3^-或NO_2^-优先得到电子，抑制 Fe(Ⅲ)被还原。Ottow 等[98]对 Fe(Ⅲ)还原细菌进行研究，发现含氯酸盐的培养基能够激发细菌胞内NO_3^-还原酶的活性，导致 Fe(Ⅲ)的还原受到抑制；Dichristina[99]研究NO_3^-、NO_2^-对细菌 *Shewanella putrefaciens* 200 异化还原活动的影响，发现在NO_3^-或NO_2^-存在下，细菌的对 Fe(Ⅲ)还原程度减弱，该研究表明细菌细胞内至少存在三种终端还原酶(Fe(Ⅲ)、NO_3^-、NO_2^-)，且 Fe(Ⅲ)还原活动主要受到NO_2^-的抑制。氮氧化物对 Fe(Ⅲ)的还原抑制作用将影响环境中微生物的 Fe-N 物质循环。Weber 等[91]研究美国 Talladega 湿地沉积物中的微生物活动，发现当同时存在有机质、NO_3^-、Fe(Ⅲ)时，首先细菌利用NO_3^-还原酶催化有机质发生氧化反应，同时还原NO_3^-产生N_2O、N_2、NH_4^+等产物；一

段时间后待NO_3^-消耗殆尽，Fe(Ⅲ)还原细菌则选择针铁矿作为电子受体，继续氧化有机质直至有机质消耗完全，产生的Fe(Ⅱ)释放到间隙水中；当外部环境中再次输入NO_3^-后，反硝化细菌会立即催化NO_3^-的还原反应，并同时将Fe(Ⅱ)氧化，产生Fe(Ⅲ)和NH_4^+，其中Fe(Ⅲ)可以再次参与下一步的生物还原过程(图 5)，加快了微环境中的Fe循环和N移除过程。

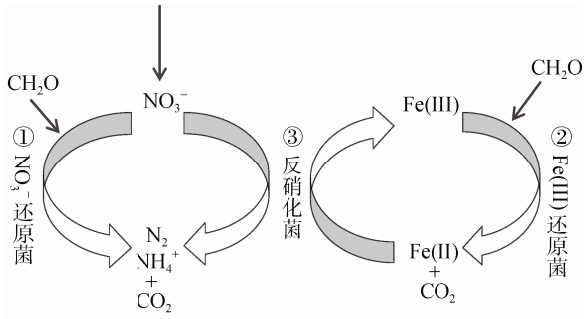

图 5　沉积物中的Fe-N循环[91]

Fig. 5　The Fe-N redox cycle in sediments[91]

5　结论与展望

Fe(Ⅱ)是海洋中总溶解态铁的重要组成部分，可以被海洋浮游植物直接吸收利用。在缺氧环境中，Fe(Ⅱ)是微生物氧化还原活动的电子供体并参与海洋C、N循环，因此研究海洋中Fe(Ⅱ)的生物地球化学行为对于深入了解Fe在海洋中的氧化还原机制具有重要的理论意义。目前的研究主要集中在海水中Fe(Ⅱ)的氧化动力学模型，在线测量技术，以及部分微生物存在下异化还原机制及其对N循环的影响等方面，如要进一步深入揭示Fe(Ⅱ)在海洋生物化学循环中的作用还需要更多的现场实验的数据，如对OMZ发起前，OMZ过程中和OMZ过程后Fe(Ⅱ)的变化趋势，及相关的NO_3^-、NO_2^-及NH_4^+等形态N元素的变化趋势进行跟踪研究。另外，海水中Fe(Ⅱ)的有机络合作用如何延缓Fe(Ⅱ)的氧化，延缓机制及延缓后的氧化曲线及数学模型等方面也需要更加深入的研究。

参考文献:

[1] Marsh H V, Evans H J, Matrone G. Investigations of the role of iron in chlorophyll metabolism I. effect of iron deficiency on chlorophyll and heme content and on the activities of certain enzymes in leaves[J]. Plant Physiology, 1963, 68: 632-638.

[2] Neilands J B. Iron absorption and transport in microorganisms[J]. Annual Review of Nutrition, 1981, 1: 27-46.

[3] Valentine R C, Mortenson L E, Mower H F, et al. Ferredoxin requirement for reduction of hydroxylamine by *Clostridium pasteurianum*[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1963, 238:856-858.

[4] Venzlaff H, Enning D, Srinivasan J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 88-96.

[5] Boyd P W, Law C S, Wong C S, et al. The decline and fate of an iron-induced subarctic phytoplankton bloom[J]. Nature, 2004, 428: 549-553.

[6] Rich H W, Morel F M M. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*[J]. Limnology and Oceanography, 1990, 35(3): 652-662.

[7] Johnson K S, Coale K H, Elrod V A, et al. Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific[J]. Marine Chemistry, 1994, 46: 319-334.

[8] Hopkinson B M, Barbeau K A. Organic and redox speciation of iron in the eastern tropical North Pacific suboxic zone[J]. Marine Chemistry, 2007, 106(1-2): 2-17.

[9] Sulzberger B, Suter D, Siffert C, et al. Dissolution of Fe(Ⅲ)(hydr)oxides in natural waters; laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination[J]. Marine Chemistry, 1989, 28: 127-144.

[10] Croot P L, Bowie A R, Frew R D, et al. Retention of dissolved iron and $Fe^{(II)}$ in an iron induced Southern Ocean phytoplankton bloom[J]. Geophysical Researche Letters, 2001, 18(28): 3425-3428.

[11] Lin S, Huang K M, Chen S K. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in the southern East China Sea continental slope sediment[J]. Deep-Sea Research I, 2002, 49: 1837-1852.

[12] Lam P J, Ohnemus D C, Marcus M A. The speciation of marine particulate iron adjacent to active and passive continental margins[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 80: 108-124.

[13] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47(5): 1346-1354.

[14] de Jong J T M, den Das J, Bathmann U, et al. Dissolved iron at subnanomolar levels in the Southern Ocean as determined by ship-board analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 377: 113-124.

[15] Bruland K W, Orians K J, Cowen J P. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(15): 3171-

3182.

[16] Landing W M, Bruland K W. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 51: 29-43.

[17] O'Sullivan D W, Hanson A K. Measurement of Fe(Ⅱ) in surface water of the equatorial Pacific[J]. Limnology and Oceanography, 1991, 36(8): 1727-1741.

[18] Bennett W W, Teasdale P R, Welsha D T, et al. Optimization of colorimetric DET technique for the in situ, two-dimensional measurement of iron(Ⅱ) distributions in sediment porewaters[J]. Talanta, 2012, 88: 490-495.

[19] Breitbarth E, Gelting J, Walve J, et al. Dissolved iron(Ⅱ) in the Baltic Sea surface water and implications for cyanobacterial bloom development[J]. Biogeosciences, 2009, 6: 2397-2420.

[20] Boye M, Aldrich A P, van den Berg C M G, et al. Horizontal gradient of the chemical speciation of iron in surface waters of the northeast Atlantic Ocean[J]. Marine Chemistry, 2003, 80: 129-143.

[21] Hansard S P, Landing W M, Measures C I, et al. Dissolved iron(Ⅱ) in the Pacific Ocean: Measurements from the PO_2 and P16N CLIVAR/CO_2 repeat hydrography expeditions[J]. Deep-Sea Research I, 2009, 56: 1117-1129.

[22] Hong H, Kester D R. Redox state of iron in the offshore waters of Peru[J]. Limnology and Oceanography, 1986, 31(3): 512-524.

[23] Kieber R J, Williams K, Willey J D, et al. Iron speciation in coastal rainwater concentration and deposition to seawater[J]. Marine Chemistry, 2001, 73: 83-95.

[24] Lohan M C, Bruland K W. Elevated Fe(Ⅱ) and dissolved Fe in hypoxic shelf waters off Oregon and Washington: an enhanced source of iron to coastal upwelling regimes[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(17): 6462-6468.

[25] Charette M A, Sholkovitz E R. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay[J]. Geophysical Research Letters, 2002, 29(10): 85.

[26] Sedwick P N, Ditullio G R. Regulation of algal blooms in Antarctic shelf waters by the release of iron from melting sea ice[J]. Geophysical Research Letters, 1997, 24(20): 2515-2518.

[27] Cooper S R, Mcardle J V, Raymond K N. Siderophore electrochemistry: Relation to intracellular iron release mechanism[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1978, 75(8): 3551-3554.

[28] Lovley D R, Phillips E J P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 54(6): 1472-1480.

[29] Morel F M M, Kustka A B, Shaked Y. The role of unchelated Fe in the iron nutrition of phytoplankton[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53(1): 400-404.

[30] Millero. F J, Sotolongo S, Izaguirre M. The oxidation kinetics of Fe(Ⅱ) in seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51: 793-801.

[31] Widdel F, Schnell S, Heising S, et al. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria[J]. Nature, 1993, 362(29): 834-836.

[32] Sharma S K, Greetham J M R, Schippers J C. Adsorption of iron(Ⅱ) onto filter media[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA, 1999, 48(3): 84-91.

[33] Cunningham K M, Goldberg M C, Weiner E R. Mechanisms for aqueous photolysis of adsorbed benzoate, oxalate, and succinate on iron oxyhydroxide (goethite) surfaces[J]. Environmental Science and Technology, 1988, 22(9): 1090-1097.

[34] Waite T D, Morel F M M. Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: effect of citrate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 102: 121-137.

[35] Kuma K, Nakabayashi S, Matsunaga K. Photoreduction of Fe(Ⅲ) by hydroxycarboxylic acids in seawater[J]. Water Research, 1995, 29(6): 1559-1569.

[36] Voelker B M, Morel F M M, Sulzberger B. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31: 1004-1011.

[37] Faust B C, Zepp R G. Photochemistry of aqueous iron(Ⅲ)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters[J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27: 2517-2522.

[38] Kuma K, Nakabayashi S, Suzuki Y, et al. Photo-reduction of Fe(Ⅲ) by dissolved organic substances and existence of Fe(Ⅱ) in seawater during spring blooms[J]. Marine Chemistry, 1992, 37: 15-27.

[39] Rijkenberg M J A, Loes J A G, Carolus V E, et al. Enhancement and inhibition of iron photoreduction by individual ligands in open ocean seawater[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 2790-2805.

[40] Rijkenberg M J A, Fischer A C, Kroon K J, et al. The influence of UV irradiation on the photoreduction of iron in the Southern Ocean[J]. Marine Chemistry, 2005, 93: 119-129.

[41] Roy E G, Wells M L, King D W. Persistence of iron(Ⅱ) in surface waters of the western subarctic Pacific[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53(1):89-98.

[42] Kieber R J, Skrabal S A, Smith B J, et al. Organic complexation of Fe(Ⅱ) and its impact on the redox cy-

cling of iron in rain[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 1576-1583.

[43] Willey J D, Kieber R J, Seaton P J, et al. Rainwater as a source of Fe(Ⅱ)-stabilizing ligands to seawater[J]. Limnology and Oceanography, 2008, 53(4): 1678-1684.

[44] Iwai H, Fukushima M, Yamamoto M. Binding characteristics and dissociation kinetics for iron(Ⅱ) complexes with seawater extractable organic matter and humic substances in a compost[J]. Analytical Sciences, 2012, 28: 819-821.

[45] Statham P J, Jacobson Y, van den Berg C M G. The measurement of organically complexed Fe^{II} in natural waters using competitive ligand reverse titration[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 743: 111-116.

[46] Statham P J, German C R, Connelly D P. Iron(Ⅱ) distribution and oxidation kinetics in hydrothermal plumes at the Kairei and Edmond vent sites, Indian Ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2005, 236(3-4): 588-596.

[47] King D W, Farlow R. Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(Ⅱ) by H_2O_2[J]. Marine Chemistry, 2000, 70: 201-209.

[48] Moffett J W, Zika R G. Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater[J]. Environmental Science and Technology, 1987, 21(8): 804-810.

[49] Santana-Casiano J M, González-Dávila M, Millero F J. The oxidation of Fe(Ⅱ) in $NaCl-HCO_3^-$ and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model[J]. Marine Chemistry, 2004, 85: 27-40.

[50] Kondo Y, Moffett J W. Dissolved Fe(Ⅱ) in the Arabian Sea oxygen minimum zone and western tropical Indian Ocean during the inter-monsoon period[J]. Deep Sea Research I, 2013, 73: 73-83.

[51] Moffett J W, Goepfert T J, Naqvi S W A. Reduced iron associated with secondary nitrite maxima in the Arabian Sea[J]. Deep Sea Research I, 2007, 54: 1341-1349.

[52] Croot P L, Laan P, Nishioka J, et al. Spatial and temporal distribution of Fe(Ⅱ) and H_2O_2 during EisenEx, an open ocean mescoscale iron enrichment[J]. Marine Chemistry, 2005, 95: 65-88.

[53] Williams A G B, Scherer M M. Spectroscopic evidence for Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ) electron transfer at the iron oxide-water interface[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38: 4782-4790.

[54] Canfield D E, Thamdrup B, Hansen J W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 3867-3883.

[55] Shaked Y, Kustka A B, Morel F M M. A general kinetic model for iron acquisition by eukaryotic phytoplankton[J]. Limnology and Oceanography, 2005, 50(3): 872-882.

[56] Sunda W G. Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea[A].edited by: Turner D R. and Hunter K H, in: The biogeochemistry of iron in seawater[M]. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 2001, 41-84, .

[57] Kranzler C, Lis H, Finkel O M, et al. Coordinated transporter activity shapes high-affinity iron acquisition in cyanobacteria[J]. The ISME Journal, 2014, 8: 409-417.

[58] Kranzler C, Lis H, Shaked Y, et al. The role of reduction in iron uptake processes in a unicellular, planktonic cyanobacterium[J]. Environmental Microbiology, 2011, 13(11): 2990-2999.

[59] Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris E L, et al. Microbiological evidence for Fe(Ⅲ) reduction on early Earth[J]. Nature, 1998, 395: 65-67.

[60] 刘洪艳，王红玉，谢丽霞，等.海洋沉积物中一株铁还原细菌分离及 Fe(Ⅲ)还原性质[J].海洋科学，2016, 40(3): 65-70.
Liu Hongyan, Wang Hongyu, Xie Lixia, et al. Isolation and characterization of Fe(Ⅲ)-reducing bacterium *Klebsiella* sp. KB52 from marine sediment[J]. Marine Sciences, 2016, 40(3): 65-70.

[61] Bridge T A M, Johnson D B. Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(6): 2181-2186.

[62] Kashefi K, Lovley D R. Reduction of Fe(Ⅲ), Mn(IV), and toxic metals at 100℃ by *Pyrobaculum islandicum*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(3): 1050-1056.

[63] 司友斌，王娟.异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响[J]. 环境科学，2015, 36(9): 3533-3542.
Si Youbin, Wang Juan. Influence of dissimilatory iron reduction on the speciation and bioavailability of heavy metals in soil[J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3533-3542.

[64] Lovley D. Dissimilatory Fe(Ⅲ)-and Mn(IV)-reducing prokaryotes[J]. Prokaryotes, 2006, 2: 635-658.

[65] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microbes pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction[J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, 4: 752-764.

[66] White G F, Shi Z, Shi L, et al. Rapid electron exchange between surface-exposed bacterial cytochromes and

Fe(Ⅲ) minerals[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(16): 6346-6351.

[67] Gorby Y A, Yanina S, Mclean J S, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103(30): 11358-11363.

[68] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382: 445-448.

[69] Kotloski N J, Gralnick J A. Flavin electron shuttles dominate extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis*[J]. mBio, 2013, 4(1): 1-4.

[70] 陈洁. 奥奈达希瓦氏菌 MR-1 的 Fe(Ⅲ)还原特性及其影响因素研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
Chen Jie. Dissimilatory Fe(Ⅲ) reduction by *Shewanclla oneidensis* MR-1 and the influence factors[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011.

[71] Urrutia M M, Roden E E, Zachara J M. Influence of aqueous and solid-phase Fe(Ⅱ) complexants on microbial reduction of crystalline iron(Ⅲ) oxides[J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33(22): 4022-4028.

[72] 冯雅丽, 周良, 祝学远, 等. *Geobacter metallireducens* 异化还原铁氧化物三种方式[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(6): 524-529.
Feng Yali, Zhou Liang, Zhu Xueyuan, et al. Three paths to reduce ferric oxides taken by *Geobacter metallireducens*[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(6): 524-529.

[73] Yang W H, Weber K A, Silver W L. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction[J]. Nature Geoscience, 2012, 5: 538-541.

[74] van de Vossenberg J, Rattray J E, Geerts W, et al. Enrichment and characterization of marine anammox bacteria associated with global nitrogen gas production[J]. Environmental Microbiology, 2008, 10(11): 3120-3129.

[75] Li X, Hou L, Liu M, et al. Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49: 11560-11568.

[76] Chan C S, Emerson D, Luther G W. The role of microaerophilic Fe-oxidizing micro-organisms in producing banded iron formations[J]. Geobiology, 2016, 14: 509-528.

[77] Alt J C. Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific[J]. Marine Geology, 1988, 81: 227-239.

[78] Kappler A, Newman D K. Formation of Fe(Ⅲ)-minerals by Fe(Ⅱ)-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(6): 1217-1226.

[79] Croal L R, Jiao Y, Newman D K. The fox operon from *Rhodobacter* strain SW2 promotes phototrophic Fe(Ⅱ) oxidation in *Rhodobacter capsulatus* SB1003[J]. Journal of Bacteriology, 2007, 189(5): 1774-1782.

[80] Jiao Y, Newman D K. The pio operon is essential for phototrophic Fe(Ⅱ) oxidation in *Rhodopseudomonas palustris* TIE-1[J]. Journal of Bacteriology, 2007, 189(5): 1765-1773.

[81] Carlson H K, Clark I C, Blazewicz S J, et al. Fe(Ⅱ) oxidation is an innate capability of nitrate-reducing bacteria that involves abiotic and biotic reactions[J]. Journal of Bacteriology, 2013, 195(14): 3260-3268.

[82] Chakraborty A, Roden E E, Schieber J, et al. Enhanced growth of *Acidovorax* sp. strain 2AN during nitrate-dependent Fe(Ⅱ) oxidation in batch and continuous-flow systems[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(24): 8548-8556.

[83] Muehe E M, Gerhardt S, Schink B, et al. Ecophysiology and the energetic benefit of mixotrophic Fe(Ⅱ) oxidation by various strains of nitrate-reducing bacteria[J]. FEMS Microbiol Ecology, 2009, 70: 335-343.

[84] Straub K L, Buchholz-Cleven B E E. Enumeration and detection of anaerobic ferrous iron oxidizing, nitrate-reducing bacteria from diverse European sediments[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(12): 4846-4856.

[85] Croal L R, Johnson C M, Beard B L, et al. Iron isotope fractionation by Fe(Ⅱ)-oxidizing photoautotrophic bacteria[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(6): 1227-1242.

[86] Hegler F, Schmidt C, Schwarz H, et al. Does a low-pH microenvironment around phototrophic $Fe^{(II)}$-oxidizing bacteria prevent cell encrustation by $Fe^{(III)}$ minerals?[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2010, 74: 592-600.

[87] Hulth S, Aller R C, Canfield D E, et al. Nitrogen removal in marine environments: recent findings and future research challenges[J]. Marine Chemistry, 2005, 94(1-4): 125-145.

[88] Dalsgaard T, Canfield D E, Petersen J, et al. N_2 production by the anammox reaction in the anoxic water column of Golfo Dulce, Costa Rica[J]. Nature, 2003, 422: 606-608.

[89] Thamdrup B, Dalsgaard T. Production of N_2 through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2002, 68(3): 1312-1318.

[90] Vedamati J, Goepfert T, Moffett J W. Iron speciation in the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone off Peru[J]. Limnology and Oceanography, 2014,

59(6): 1945-1957.
[91] Weber K A, Urrutia M M, Churchill P F, et al. Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms[J]. Environmental Microbiology, 2006, 8(1): 100-113.
[92] Su J F, Cheng C, Ma F, et al. Kinetic analysis of Fe^{3+} reduction coupled with nitrate removal by *Klebsiella* sp. FC61 under different conditions[J]. RSC Advances, 2016, 6: 46616-46624.
[93] Jorgensen C J, Jacobsen O S, Elberling B, et al. Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43: 4851-4857.
[94] Clément J C, Shrestha J, Ehrenfeld J G, et al. Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, 37(12): 2323-2328.
[95] Myers C R, Myers J M. Cloning and sequence of *cymA*, a gene encoding a tetraheme cytochrome *c* required for reduction of iron(Ⅲ), fumarate, and nitrate by *Shewanella putrefaciens* MR-1[J]. Journal of Bacteriology, 1997, 179(4): 1143-1152.
[96] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, et al. Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (anammox) bacteria[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(13): 4087-4093.
[97] Kopf S H, Henny C, Newman D K. Ligand-enhanced abiotic iron oxidation and the effects of chemical versus biological iron cycling in anoxic environments[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47: 2602-2611.
[98] Ottow J C G. Selection, Characterization and iron-reducing capacity of nitrate reductaseless (*nit*$^-$) mutants of iron-reducing bacteria[J]. Journal of Basic Microbiology, 2010, 10(1): 55-62.
[99] Dichristina T J. Effects of nitrate and nitrite on dissimilatory iron reduction by *Shewanella putrefaciens* 200[J]. Journal of Bacteriology, 1992, 174(6): 1891-1896.

A review of the behavior and microbial activity of Fe(Ⅱ) in seawater

QU Sheng-lu[1, 2], YANG Ru-jun[1], SU Han[1], LIU Yuan[1], GENG Qian-qian[1]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

Received: Apr. 28, 2017
Key words: Fe(Ⅱ); microbial activities; nitrogen removal

Abstract: Iron is a necessary nutrient for marine phytoplankton growth. The middle redox state of iron, Fe(Ⅱ), can be directly absorbed by organisms and is closely related to the NO_3^- reduction and NH_4^+ oxidation processes in seawater during its generation and transformation. Therefore, studies on Fe(Ⅱ) generation and decay mechanisms are of great significance while investigating primary productivity and C/N circulation in the ocean. At present, the migration transformation mechanism of Fe(Ⅱ) in seawater has not been reported much. This paper discusses the generation mechanisms and chemical behavior of Fe(Ⅱ) in seawater in detail and investigates the role of anaerobic microbial catalysis activities, such as dissimilatory reduction and Feammox, in the generation and decay of Fe(Ⅱ) and its influence on nitrogen removal in the surrounding environment.

(本文编辑: 康亦兼)