

赵峰, 缪逸菁, 杨帆. 异化 Fe(III)还原古菌的胞外电子传递研究进展[J]. 土壤学报, 2026,

ZHAO Feng, MIAO Yijing, YANG Fan. Research Progress on Extracellular Electron Transfer in Heterotrophic Fe(III)-Reducing Archaea[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

异化 Fe(III)还原古菌的胞外电子传递研究进展

*

赵峰¹, 缪逸菁^{1,2}, 杨帆¹

(1. 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室, 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 异化 Fe(III)还原是厌氧土壤和沉积物中重要的微生物呼吸途径, 对铁(Fe)、碳(C)、硫等元素的生物地球化学循环具有深远影响。近年来研究发现, 在特定环境条件下的土壤中, 代谢活跃的古菌数量远超细菌, 在碳、氮循环中发挥着不可忽视的作用。与细菌相比, 异化 Fe(III)还原古菌的研究起步较晚, 但已有研究表明, 它们可通过直接或间接的电子传递途径利用 Fe(III)(氢)氧化物作为终端电子受体, 实现厌氧呼吸。本文探讨了异化 Fe(III)还原古菌的种类及其独特的胞外电子传递机制, 其中, 直接电子传递主要依赖多血红素 c 型细胞色素, 也可能涉及古菌特有的钼蝶呤氧化还原酶、异二硫还原酶和甲烷吡嗪等关键组分; 间接途径则可能通过分泌未知的电子穿梭体或利用外源性电子穿梭体实现。不同类群如嗜热古菌、产甲烷古菌与厌氧甲烷氧化古菌在底物利用、电子受体适应性及环境分布上呈现显著差异, 反映了其电子传递系统的多样性与进化独特性。未来研究亟需发展高效的古菌遗传操作体系, 筛选遗传学上易操作的模式菌株, 并借助宏基因组学发掘未培养的 Fe(III)还原古菌新类群, 以揭示其电子传递途径的分子机制及生态功能。这对于量化古菌在全球 Fe-C 循环中的生态效应、理解土壤养分调控作用有重要意义。

关键词: 异化 Fe(III)还原古菌; 胞外电子传递; 铁还原机制; 生物地球化学循环; 土壤微生物

中图分类号: Q935 文献标志码: A

Research Progress on Extracellular Electron Transfer in Heterotrophic Fe(III)-Reducing Archaea

ZHAO Feng¹, MIAO Yijing^{1,2}, YANG Fan¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Dissimilatory Fe(III) reduction represents a fundamental microbial respiratory process in anoxic soils and sediments, exerting profound influence on the biogeochemical cycling of iron, carbon, and sulfur. In recent years, accumulating evidence has revealed that under specific environmental conditions, metabolically active archaea can outnumber bacteria in certain soil ecosystems, indicating their non-negligible contribution to global carbon and

*国家自然科学基金项目(U24A20516, 22236007)和中国科学院国际合作局全球共性挑战专项项目(322GJHZ2024084GC)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. U24A20516 and 22236007), the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences for Grand Challenges (No. 322GJHZ2024084GC)

作者简介: 赵峰(1976—), 男, 山东烟台人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境电化学研究。E-mail: fzhao@iue.ac.cn
收稿日期: 2025-09-23; 收到修改稿日期: 2026-01-13; 网络首发日期(www.cnki.net):

nitrogen cycling. Compared with bacteria, however, the study of Fe(III)-reducing archaea remains in its infancy. Existing research has demonstrated that these archaea are capable of utilizing Fe(III) (hydr)oxides as terminal electron acceptors for anaerobic respiration via both direct and indirect electron transfer pathways. This review provides a comprehensive overview of the diversity of Fe(III)-reducing archaea and their distinctive extracellular electron transfer (EET) mechanisms. Direct EET appears primarily reliant on multiheme *c*-type cytochromes, but may also involve archaea-specific key components such as molybdopterin oxidoreductases (MoOR), heterodisulfide reductases (HdrDE), and methanophenazines (MP). Indirect pathways may involve the secretion of yet-unidentified endogenous electron shuttles or the utilization of exogenous redox mediators that facilitate long-range electron transfer to extracellular Fe(III) oxides. Also, distinct archaeal groups, including hyperthermophiles, methanogens, and anaerobic methanotrophic archaea (ANME), exhibit remarkable variation in substrate utilization, electron acceptor preference, and ecological distribution. These differences reflect both the metabolic versatility and evolutionary innovation of archaeal electron transfer systems. Despite these advances, the mechanistic understanding of archaeal Fe(III) reduction remains limited, largely due to challenges in cultivation and genetic manipulation. Future research should prioritize the development of efficient archaeal genetic systems, and the establishment of genetically tractable model organisms to uncover novel uncultivated Fe(III)-reducing archaeal taxa. Analyzing the molecular mechanisms and ecological roles of archaeal Fe(III) reduction will provide critical insights into the evolutionary diversification of microbial respiration and the functioning of redox processes in natural ecosystems. Moreover, quantifying the ecological impact of these archaea in global Fe-C coupling will enhance our understanding of nutrient dynamics and redox regulation in soils and sediments. Ultimately, these efforts will contribute to a more comprehensive and mechanistic model of archaeal participation in Earth's biogeochemical networks.

Key words: Dissimilatory Fe(III)-reducing archaea; Extracellular electron transfer; Iron reduction mechanism; Biogeochemical cycling; Soil microorganisms

古菌在特定土壤环境中代谢活跃且数量占优,对土壤碳氮循环具有重要作用^[1]。奇古菌门(Thaumarchaeota)中的氨氧化古菌(*Nitrososphaera*、*Candidatus Nitrocosmicus*、*Nitrosotaleales*等)在酸性(pH<6)土壤中占比超过古菌总量的70%^[2],主导氮向亚硝酸盐的转化,是氮循环的核心驱动者^[3-4]。广古菌门(Euryarchaeota)中的产甲烷古菌和厌氧甲烷氧化古菌(Anaerobic methanotrophic archaea, ANME)通常分布在湿地、稻田、沼泽等厌氧土壤中,尤其在盐碱土中占比超90%^[5],较细菌更具竞争优势^[6];前者利用CO₂/H₂或乙酸产甲烷(全球甲烷排放主要来源)^[7],后者则构成关键的甲烷生物汇^[8]。泉古菌门(Crenarchaeota)在沉积物(如水库^[9])及受污染高山湖泊(占比达48%^[10])中为优势类群,主导碳氮循环与有机物分解^[11-12]。

土壤中铁(Fe)的含量通常介于5~50 g·kg⁻¹^[13],是土壤中含量最丰富的元素之一,其存在形式与分布对土壤肥力、植物营养以及环境地球化学过程具有重要影响。常以固相态的Fe(III)(氢)氧化物(如针铁矿、赤铁矿和磁铁矿)存在于土壤中^[14],是重要的潜在电子受体。缺氧条件下,微生物通过胞外电子传递(Extracellular electron transfer, EET)还原固相Fe(III)进行厌氧呼吸(即异化Fe(III)还原)^[15-16]。当前异化Fe(III)还原微生物研究多聚焦细菌,古菌研究相对薄弱。许多异化Fe(III)还原古菌(如嗜热古菌)生活在极端环境(高温、高酸、高盐)下。探究它们的生命代谢活动有助于揭示生命适应极端环境的策略和早期地球生命活动的可能模式。它们可耦合氢气、甲烷、乙酸盐等物质的氧化与Fe(III)还原,驱动Fe、硫(S)、碳(C)等元素的循环。在厌氧土壤中,铁氧化物能够抑制产甲烷古菌主导的甲烷

生成与硫酸盐还原^[17],同时促进有机碳矿化^[18],释放无机盐养分(铵盐(NH_4^+)、硝酸盐(NO_3^-)、硫酸盐(SO_4^{2-})),维持森林、草原、农田等生态系统的初级生产力。

本综述旨在系统梳理异化 Fe(III)还原古菌的研究进展,重点探讨以 Fe(III)(氢)氧化物作为电子受体支持厌氧呼吸的胞外电子传递机制。作为极端生命代表之一的古菌在进化上与细菌和真核生物截然不同。研究其胞外电子传递可为探究生命早期进化(如地球早期缺氧、富含矿物的土壤环境)和能量代谢的起源提供线索,也可加深对生命适应极端环境的分子机制和生存极限的理解,有助于深化对土壤养分循环、温室气体减排、植物-微生物互作的理解,并为极端土壤环境修复提供理论依据。

1 异化铁还原古菌种类

1.1 嗜热古菌

嗜热古菌是最先被发现可进行异化 Fe(III)还原的古菌类别之一^[19]。1999年, Slobodkin 等^[20]分离并纯培养了来自西伯利亚西部地下深层石油储层中的嗜热微生物,其中,分离自 *Thermococcus* 属的古菌(*Thermococcus* sp. T642、*Thermococcus* sp. T739、*Thermococcus* sp. T13044)均能以 H_2 或蛋白胨作为底物来还原 Fe(III),这与 Vargas 等^[19]的研究结果相吻合——超嗜热古菌 *Pyrobaculum islandicum* 可耦合 H_2 氧化与 Fe(III)还原来实现生长,这表明以 H_2 作为电子供体还原 Fe(III)的能力是众多嗜热古菌的共有特征。同样地,从瓜伊马斯盆地 2000 m 深的热液系统中分离出来的球形嗜热厌氧古菌 *Geoglobus ahangari* 也能以 H_2 为唯一电子供体,以氧化铁作为电子受体进行厌氧呼吸生长,同时在培养时不需要额外的有机碳源就能实现自养生长^[21]。同属于 *Geoglobus* 属的 *Geoglobus acetivorans* 则能够以乙酸盐、甲酸盐、丙酮酸盐等多种有机物作为电子供体还原 Fe(III)氧化物^[22]。由于嗜热古菌被认为是现代生命最后共同祖先的近亲,地质学证据显示 H_2 和 Fe(III)(氢)氧化物出现在地球上的时间早于 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 O_2 ,这也进一步说明异化 Fe(III)还原是微生物古老的呼吸代谢方式之一^[23]。

1.2 产甲烷古菌

产甲烷古菌是严格厌氧的古菌,在碳的生物地球化学循环中扮演重要角色。每年大约有 10 亿吨甲烷由产甲烷古菌产生,其中,接近 1/2 的甲烷最终会被排放至大气中^[24]。它广泛存在于各种类型的土壤中,包括潮湿土壤、干旱土壤和盐碱土壤。根据可利用底物的不同,被分为氢营养型、乙酸发酵型、甲基营养型。在复杂有机物的厌氧分解过程中,短链脂肪酸和醇类的共生氧化甲烷是关键过程, H_2 和甲酸通常作为电子传递介质^[25]。某些产甲烷菌(例如 *Methanosarcina barkeri*、*Methanococcus voltae*)还能利用 H_2 和甲醇还原 Fe(III)(氢)氧化物或含有 Fe(III)的黏土矿物。当加入 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蒽醌-2, 6-二磺酸钠(Anthraquinone-2, 6-disulfonate, AQDS)时可显著加速 Fe(III)还原速率,且以 H_2 为电子供体时速率最高^[26]。

铁氧化物作为竞争性电子受体,对产甲烷菌的产甲烷过程具有特异性调控作用。由于热力学优势与较高的氧化还原电位,其通常能够抑制产甲烷过程,但特定的乙酸发酵型产甲烷菌却能进化出独特的代谢适应策略来促进产甲烷。van Bodegom 等^[27]通过纯培养 *Methanosarcina barkeri* 实验发现,当体系加入无定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时会抑制甲烷生成,这可能是由于 Fe(III)的还原电势($E_h = -100 \sim 100 \text{ mV}$)高于产甲烷菌的还原电势($E_h < -150 \text{ mV}$),使得 Fe(III)更易获得电子,产甲烷菌可能会将部分电子从产甲烷途径转移用于还原 Fe(III),并且当向培养基中加入 Fe(III)(氢)氧化物时会导致培养基的氧化还原电位增加,从而超出产甲烷菌的适宜范围,抑制了它的活性,也就降低了甲烷产量^[27]。尤其对以 H_2/CO_2 和甲醇为底物的 *Methanospirillum hungatei* 和 *M. barkeri* 的抑制效应更强^[27]。但是对于乙酸营养型产

甲烷菌 *Methanosarcina acetivorans* 而言,当添加水铁矿后,反而可显著提升该菌的甲烷产量^[28]。研究认为,*M. acetivorans* 对氧化应激具有特殊的耐受性^[29],可利用一种新型的电子分岔机制,将热力学上不利的乙酸发酵转化为更有利的 Fe(III)呼吸还原过程,以此产生更多腺嘌呤核苷三磷酸(Adenosine triphosphate, ATP)。这部分 ATP 促进了乙酸盐的磷酸化及其进一步转化为乙酰辅酶 A,为 C-C 键断裂提供了必需的激活乙酰基团,产生的甲基和羧基则用于产甲烷^[28]。

1.3 厌氧甲烷氧化古菌

厌氧甲烷氧化古菌(Anaerobic methanotrophic archaea, ANME)与产甲烷古菌具有系统发育亲缘性,它广泛存在于土壤环境中,尤其在淹水型土壤生态系统(如水稻田、湿地等)中分布显著。稻田土壤被水淹没时会导致土壤厌氧和甲烷扩散受阻,使得厌氧甲烷氧化过程在整个甲烷氧化中的贡献率可达 30%以上^[30]。系统发育学将厌氧甲烷氧化古菌分为三大类群:ANME-1、ANME-2(包含亚群 a、b、c 和 d)以及 ANME-3 古菌^[31]。厌氧甲烷氧化古菌通过耦合甲烷氧化和 Fe(III)/Mn(IV)羟基氧化物的还原,对调控全球甲烷排放具有关键作用。在早期无氧的地球土壤中,厌氧甲烷氧化古菌几乎完全依赖 Fe(III)还原来氧化甲烷,这个过程称为 Fe(III)依赖型厌氧甲烷氧化(Fe(III)-dependent anaerobic oxidation of methane, Fe(III)-AOM)。学界普遍认为,Fe(III)依赖型厌氧甲烷氧化过程存在两种代谢模式,其中一种模式是厌氧甲烷氧化古菌完全负责整个过程,它们通过由特定酶系介导的“逆向甲烷生成”途径氧化甲烷^[32]。自身拥有完整的甲烷氧化途径(特别是关键的甲基辅酶 M 还原酶),能够将释放的电子直接通过胞内电子传递链传递给细胞外不溶性的 Fe(III)矿物^[33-34]。另一种是互营代谢模式,涉及厌氧甲烷氧化古菌与铁还原细菌(如 *Geobacter*、*Desulfuromonas* 和 *Acidobacteria*)的互营合作。厌氧甲烷氧化古菌产生还原性中间体,这些中间体传递给与其紧密共生的铁还原细菌,最终由铁还原细菌将 Fe(III)还原为 Fe(II)。Beal 等^[35]已证实分布在海洋沉积物中的 ANME-1 和 ANME-3 可与某些细菌(*Bacterioides*、*Proteobacteria*、*Acidobacteria* 等)形成共生关系,参与 Fe(III)的还原反应,此外,ANME-2a 和 ANME-2c 也被证实具有 Fe(III)依赖型厌氧甲烷氧化能力^[36]。

除此以外,还有许多厌氧甲烷氧化古菌的暂定种被证明能够耦合 Fe(III)羟基氧化物还原和甲烷氧化过程,例如“*Candidatus Methanoperedens ferrireducens*”、“*Candidatus Methanoperedens nitroreducens*”等^[33, 37]。除了能够耦合 Fe(III)还原来氧化甲烷外,厌氧甲烷氧化古菌也被证明能与硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)建立共生关系,例如,McGlynn 等^[38]在 2015 年研究发现,ANME-2 菌株可依赖硫酸盐还原,通过直接种间电子传递与硫酸盐还原菌进行互营共生。而这些依赖共生关系的厌氧甲烷氧化古菌也有研究表明它们最初来自异化 Fe(III)还原古菌,它们利用已有的胞外电子传递能力成功建立了与硫酸盐还原菌之间的直接电子传递途径^[36]。

2 古菌还原铁的电子传递机制

异化 Fe(III)还原古菌可通过直接或间接电子传递机制将胞内的电子传递给胞外的 Fe(III)氧化物(表 1)。其中,直接电子传递机制需要依靠古菌细胞膜表面的氧化还原蛋白与 Fe(III)氧化物发生直接接触,这些氧化还原蛋白主要是多血红素 c 型细胞色素^[33, 39]。间接电子传递机制涉及古菌分泌的电子穿梭体。电子穿梭体首先被异化 Fe(III)还原古菌还原,以还原态形式将电子传递给胞外 Fe(III)氧化物,后转化为氧化态,通过在胞外电子受体和菌体之间的穿梭实现矿物还原^[40]。

表 1 异化 Fe(III)还原古菌胞外电子传递总结

Table 1 Summary of extracellular electron transfer in heterotrophic Fe(III)-reducing archaea

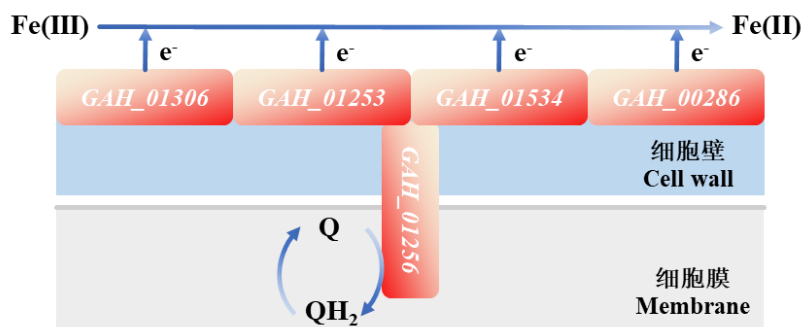
古菌 Archaea	胞外电子转移机制 Extracellular electron transfer mechanisms	电子供体 Electron donor	参考文献 References
<i>Geoglobus ahangari</i>	直接 (MHCs)	丙酮酸	[41]
<i>Ferroglobus placidus</i>	直接 (MHCs)	烃类和芳香族类	[42]
" <i>Candidatus</i> Methanoperedens ferrireducens"	直接 (MHCs)	甲烷	[33]
" <i>Candidatus</i> Methanoperedens nitroreducens"	直接 (MHCs)	甲烷	[37]
ANME-2	直接 (MHCs)	甲烷	[33, 36]
	间接 (腐殖酸、铁氧化物、胞外聚合物)		[43-45]
<i>Methanosarcina acetivorans</i>	直接 (MHCs、HdrDE、MP 等)	甲烷	[32]
<i>Pyrobaculum islandicum</i>	直接 (MoOR)	氢气	[46]
<i>Pyrobaculum aerophilum</i>	间接 (未知电子穿梭体)	酵母提取物	[47-48]
<i>Methanosarcina barkeri</i>	直接 (MHCs)	甲烷	[49-50]
	间接 (未知电子穿梭体)		

注: MHCs, 多血红素 c 型细胞色素; ANME, 厌氧甲烷氧化古菌; HdrDE, 异二硫化物还原酶; MP, 甲苯吩嗪; MoOR, 钼蝶呤氧化还原酶。Note: MHCs, Multi-haem c-type cytochromes; ANME, Anaerobic methanotrophic archaea; HdrDE, Heterodisulfide reductases; MP, Methanophenazines; MoOR, Molybdopterin oxidoreductases.

2.1 直接电子传递机制

2002 年, Kashefi 等^[21]首次发现嗜热古菌 *Geoglobus ahangari* 的 Fe(III)还原能力, 它在 85 °C 下可将无定形 Fe(III)氧化物 (如 FeOOH) 还原为磁铁矿 (Fe₃O₄)。随后, Manzella 等^[41]尝试研究它的胞外电子传递机制, 发现当 *G. ahangari* 被包裹在 12-kDa 孔径的海藻酸盐球珠内时无法还原 Fe(III)水合氧化物, 而当添加可穿透孔径的电子穿梭体 AQDS 时则可以发生 Fe(III)还原。此外, 提取 *G. ahangari* 培养的上清液或添加人工螯合剂单独进行 Fe(III)还原实验均未观察到 Fe(III)被还原。由此可见, *G. ahangari* 主要依靠直接接触 Fe(III)氧化物来还原, 它既不能分泌电子穿梭体, 也不具备螯合能力来还原 Fe(III)^[41]。同样地, *Ferroglobus placidus*、*Geoglobus acetivorans* 也无法在海藻酸盐球珠内还原 Fe(III)^[42]。进一步研究发现, 多血红素 c 型细胞色素 (Multi-haem c-type cytochromes, MHCs) 在它们的胞外电子传递机制中起到了关键性的作用。在 *G. ahangari* 还原 Fe(III)水合氧化物的过程中, 研究者观察到菌体周围有大量由蛋白质组成的细丝 (鞭毛), 当将这些细丝从细胞表面剥离后, 细胞则失去对 Fe(III)的还原作用^[41]。这些由氧化还原蛋白组成的细丝实现了菌体与不溶性 Fe(III)氧化物的物理接触, 有助于电子在细胞和矿物表面之间的直接传递。除此以外, 基因组测试结果显示, *G. ahangari* 还含有 19 个推测的编码多血红素 c 型细胞色素的基因, 由它们编码的蛋白可能在 Fe(III)还原过程中也具有潜在的作用^[51]。Manzella 等^[51]发现 *G. ahangari* 还具有一种能够编码 NapC/NirT 家族喹啉脱氢酶的十血红素细胞色素 c 的基因 (GAH_01256), 该蛋白与 *Shewanella oneidensis* MR-1 中的四血红素细胞色素 c (CymA) 同属于一个家族, 而 CymA 正是 *S. oneidensis* MR-1 进行胞外电子传递还原 Fe(III)的关键电子传递通路组分^[52], 因此 *G. ahangari* 中存在的十血红素细胞色素 c 可能在 Fe(III)还原过程中起到了关键性作用。此外, 一些用于编码其他多血红素细胞色素 c 的基因, 如位于细胞壁上的 GAH_01306、GAH_00286、GAH_01534、GAH_01253 和 GAH_01256 也可能在形成电子传递通路方面起到

了重要作用,如图1所示。这些分析提出的电子传递通路模型为理解 *G. ahangari* 的胞外电子传递机制提供了关键线索。然而,必须指出的是,基于组学数据的推断存在局限性,需要通过基因工程手段,构建关键细胞色素基因突变株来直接验证这些候选蛋白是否参与胞外电子传递,并量化它们对 Fe(III)还原的贡献度。



注: Q: 醌; QH₂: 氢醌; GAH_01306、GAH_00286、GAH_01534、GAH_01253、GAH_01256: 可能的胞外电子传递功能基因。Note: Q, quinone; QH₂, quinol; GAH_01306, GAH_00286, GAH_01534, GAH_01253 and GAH_01256, potential extracellular electron transport function genes.

图1 嗜热古菌 *Geoglobus ahangari* 可能的胞外电子传递途径^[53]

Fig. 1 The proposed extracellular electron transfer pathways in the hyperthermophilic archaeon *Geoglobus ahangari*^[53]

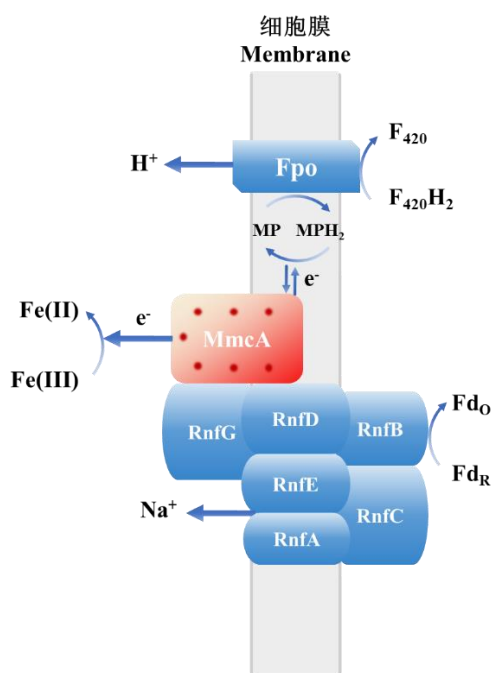
类似地,在嗜热古菌 *F. placidus* 中同样含有大量细胞色素 *c*。Smith 等^[42]发现相比于其他嗜热 Fe(III)还原古菌, *F. placidus* 含有更多的细胞色素 *c*, 其中 83.3% 的细胞色素 *c* 有一个以上的血红素。对 *F. placidus* 基因组的分析表明,菌体内存在 30 个编码细胞色素 *c* 的基因,且 *F. placidus* 拥有三种在 *Geobacter* 属中被称为 Cbc4 的铁细胞色素氧化还原酶。在 *Geobacter* 中,电子从细胞质膜上的醌池传递至周质空间中的细胞色素,再通过外膜上的导电蛋白(如 OmcS、OmcZ、OmcE)传递至细胞外,Cbc4 可能作为这条复杂电子传递链中的一个节点发挥作用^[54]。例如,同一个家族的细胞色素 CbcL 与内膜相关联,已通过菌体的基因敲除实验证明,在向低氧化还原电位(如-100 mV)的 Fe(III)氧化物和电极转移电子的过程中发挥重要作用^[55]。通过蛋白组学和转录组学的研究发现,三种多血红素细胞色素 *c* (Ferp_0670、Ferp_0672、Ferp_1267) 在 *Geobacter* 属中具有同源基因,这些同源基因的表达产物均参与了 *Geobacter* 的电子传递过程^[56]。基于此,作者推测这三种多血红素细胞色素 *c* 对于 *F. placidus* 还原 Fe(III)也可能具有潜在的重要作用。

多血红素 *c* 型细胞色素同样参与了厌氧甲烷氧化过程,陆续有研究表明,携带有大量多血红素 *c* 型细胞色素的 ANME-2 古菌在 Fe(III)依赖型厌氧甲烷氧化过程中发挥了重要作用。Cai 等^[33]发现 “*Candidatus Methanoperedens ferrireducens*”,它具有编码“反甲烷生成”途径的基因和多血红素 *c* 型细胞色素。宏转录组学分析显示,在厌氧甲烷氧化过程中编码 bc 样复合体、非经典 Rieske/cytb 复合体、NrfD 蛋白、铁硫蛋白(FeS)等 *c* 型细胞色素的基因表达上调,因此推测该古菌可利用细胞色素 *c*,以 Fe(III)作为末端电子受体,独立介导厌氧甲烷氧化过程。Zhang 等^[57]利用电化学分析手段进一步证明了多血红素 *c* 型色素在厌氧甲烷氧化古菌 “*Candidatus Methanoperedens nitroreducens*” 胞外电子传递机制中的重要性。

“*Candidatus M. nitroreducens*” 的生物膜循环伏安分析结果显示,其表面存在一对可逆的氧化还原峰,表观电位相对于标准氢电极约为-20 mV,这与 *Shewanella* 属的外膜细胞色素 *c* 的电位值相近^[58]。此外,他们将乙酰甲硫氨酸(AcMet)与 “*Candidatus M. nitroreducens*” 的细胞色素 *c* 结合使其失活后,发现生物电化学系统中的菌体不再产生电流。基于上述结果,研究认为细胞色素 *c* 通过与电极的直接相互作用,调控 “*Candidatus M. nitroreducens*” 的胞

外电子传递^[58]。

同样地,基于多血红素 *c* 型细胞色素也是产甲烷菌重要的胞外电子传递机制之一^[59]。*M. acetivorans* 可利用乙酸来还原二氧化碳产甲烷,但当外源引入具有催化甲烷氧化能力的甲基辅酶 M 还原酶 (Mcr) 后,则可利用甲烷作为碳源,通过逆向反应生成更高能量的中间代谢物,例如乙酸^[60]。在 *M. acetivorans* 利用 Fe(III) 或 AQDS 作为最终电子受体氧化甲烷的过程中,研究者发现一种七血红素 *c* 型细胞色素 MmcA, 对电子传递途径至关重要^[39], 当缺失 *mmcA* 基因后 *M. acetivorans* 还原 Fe(III) 的速率显著下降^[61]。MmcA 是 Rnf 复合体的关键组分,由于缺乏可识别的跨膜结构域, Gupta 等^[61]推测其可能通过与 Rnf 复合体膜整合蛋白的相互作用锚定于膜上,是一种甲基苯嗪还原酶,利用电化学实验他们还发现, MmcA 在氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 电极表面可形成具有氧化还原能力的稳定薄膜,能够直接与电极进行电子交换,对 MmcA 进行循环伏安扫描测试,发现它在 -100~-450 mV 之间具有可逆的七对氧化还原峰^[61]。进一步研究证明, Rnf 复合体将电子从铁氧还蛋白 (Fd_O、Fd_R) 转移至 MmcA, MmcA 再将电子传递至膜结合的电子载体甲烷吩嗪 (MP)^[62]。然而, MmcA 是直接与 MP 相互作用,还是通过其他蛋白间接作用,目前尚不清楚。除此以外, MmcA 也同时介导了电子从 Rnf 复合体向胞外电子受体转移的最后一步 (图 2)。MmcA 与 Rnf 复合体在产甲烷古菌中普遍存在,而在细菌中却不存在,这进一步证实了 MmcA 作为 Rnf 复合体和 MP 之间独特电子传导通道的功能^[63]。膜结合的 Fpo 复合体 (F₄₂₀: 甲烷吩嗪氧化还原酶) 通过还原 MP 进行质子转运, Fpo 通过氧化 F₄₂₀H₂ 生成的还原型甲烷吩嗪 (MPH₂) 也可直接将电子传递给 MmcA, 最后由 MmcA 将电子传递至胞外电子受体^[64]。



注: Fpo: F₄₂₀:吩嗪氧化还原酶复合体; MP: 氧化型甲烷吩嗪; MPH₂: 还原型甲烷吩嗪; F₄₂₀: 辅酶 F₄₂₀; F₄₂₀H₂: 四氢辅酶 F₄₂₀; Fd_O: 铁氧还蛋白氧化酶; Fd_R: 铁氧还蛋白还原酶。RnfA、RnfB、RnfC、RnfD、RnfE、RnfG: Rnf 复合体的 6 个核心亚基。Note: Fpo: F₄₂₀: phenazine oxidoreductase complex; MP, oxidized methanophenazine; MPH₂, reduced MP; F₄₂₀, coenzyme F₄₂₀; F₄₂₀H₂, F₄₂₀H₂ dehydrogenase; Fd_O, ferredoxin oxidase; Fd_R, ferredoxin reductase; RnfA, RnfB, RnfC, RnfD, RnfE, RnfG, the six core subunits of the Rnf complex.

图 2 *Methanosarcina acetivorans* 可能的胞外电子传递途径^[61]

Fig. 2 The proposed extracellular electron transfer pathways in *Methanosarcina acetivorans*^[61]

除了多血红素 *c* 型细胞色素介导的胞外电子传递机制, 还有一些古菌尽管缺乏细胞色素 *c* 依然可以进行异化 Fe(III) 还原, 例如缺乏细胞色素 *c* 的 *P. islandicum*, 它可利用 Fe(III)、硫酸盐和单质硫进行厌氧呼吸, 但需要直接接触不溶性铁氧化物才能生长, 且在还原过程中并未产生任何电子穿梭体^[48]。钼蝶呤氧化还原酶 (Molybdopterin oxidoreductases, MoOR) 是 *P. islandicum* 能将电子传递给胞外 Fe(III) 氧化物的关键组分^[46]。该发现不仅拓展了对微生物胞外电子传递机制多样性的认知, 更暗示了在缺乏经典多血红素 *c* 型细胞色素的情况下, 古菌可能演化出了独特的替代性电子传递路径。

2.2 间接电子传递机制

相较于直接胞外电子传递, 关于古菌通过分泌或利用可溶性电子穿梭体实现异化 Fe(III) 还原的研究有一定进展, 但总体而言仍然有限。最近, 有电化学实验表明, *Methanosarcina barkeri* 可通过自身分泌某种未知的具有氧化还原性的物质来介导电子向电极转移, 但该物质的化学特性及菌体分泌的具体机制尚需深入研究^[49]。尽管缺乏异化 Fe(III) 还原古菌主动分泌电子穿梭体的研究, 但是它们可通过外源或环境中存在的电子穿梭体实现胞外电子传递。例如, 在研究嗜热古菌 *Pyrobaculum aerophilum* 的 Fe(III) 还原能力时, 采用酵母提取物作为电子供体。尽管菌体与不溶性 Fe(III) 氧化物被透析膜隔开, 但体系仍然发生了显著的 Fe(III) 还原, 该现象可能与酵母提取物中高浓度的核黄素类物质有关^[47-48]。从热力学角度, 古菌能否利用电子穿梭体通过间接电子传递实现 Fe(III) 还原, 与电子传递蛋白和电子穿梭体的氧化还原电位密切相关。与标准氢电极相比, 当 pH=7 时, Fe(III) 氧化物的氧化还原电位在 -100~+100 mV, 而黄素分子的氧化还原电位在 -210~-240 mV, 由于电子易从低电位向高电位转移, 因此, 它很可能作为潜在电子穿梭体, 在 *P. aerophilum* 与矿物之间往返传递电子。

类似地, *Methanosarcina acetivorans* 能够还原 AQDS, 表明其具备将电子转移至外源醌类化合物的能力。与标准氢电极相比, 当 pH=7 时, AQDS 的氧化还原电位 ($E_h = -184$ mV) 位于古菌多血红素 *c* 型细胞色素 MmcA ($E_h = -100 \sim -450$ mV) 与 Fe(III) 氧化物 ($E_h = -100 \sim +100$ mV) 之间, 是一种能够将电子传递至胞外铁矿的常见电子穿梭体^[61]。系列研究表明, 在厌氧甲烷氧化古菌 ANME-2d 类群的胞外电子传递机制过程中发现, 腐殖酸、铁氰化物和胞外聚合物均可显著增强电子传递效率^[43-45]。以腐殖酸为例, 其氧化还原电位相对于 Ag/AgCl 电极为 -305 mV, 低于胞外电子受体 ($E_h = +445$ mV), 表明菌体可利用腐殖酸作为电子穿梭体传递电子至矿物上^[43]。古菌胞外聚合物电位约在 -250 ~ 0 mV^[65], 细胞色素 *c* 的氧化还原电位通常在 -200~350 mV^[66], 这同样表明, 古菌能利用胞外聚合物实现电子从细胞至 Fe(III) 氧化物的转移。

尽管关于古菌分泌内源性电子穿梭体的研究有限, 但从热力学角度而言, 古菌可充分利用 AQDS、胞外聚合物、腐殖酸等电子中介体完成有效的胞外电子传递。古菌的 Fe(III) 还原不仅依赖直接接触机制, 也可能通过环境中醌类、黄素类或腐殖质类穿梭体实现热力学上可行的间接电子传递, 从而扩展其 Fe(III) 还原的生态适应性与反应范围。

3 古菌与细菌异化 Fe(III) 还原机制对比与生态贡献

异化 Fe(III) 还原古菌与异化 Fe(III) 还原细菌的胞外电子传递机制、环境效应及贡献存在系统性差异, 如表 2 所示。以 *Geobacter*、*Shewanella* 属为代表的异化 Fe(III) 还原细菌的胞外电子传递机制已在遗传层面经过反复验证, 建立起较为成熟的以外膜多血红素 *c* 型细胞色素为主导的电子传递途径。如 *Geobacter metallireducens* 利用 OmcB、OmcC、OmcE 等多血

红素 *c* 型细胞色素将电子直接传递至胞外^[67], 除此以外, 近年来研究者认为, 导电菌毛 (PilA) 与 OmcS 的协作也是使得 *G. metallireducens* 能够传递电子至胞外的另一重要途径^[68]。*Shewanella oneidensis* MR-1 则以 MtrCAB-CymA 跨膜传递链为核心, 将电子传递至胞外矿物上实现还原^[69]。除了直接电子传递机制外, 它还可分泌并利用可溶性电子穿梭体 (核黄素) 间接传递电子^[40]。而对于异化 Fe(III) 古菌而言, 由于缺乏成熟的遗传工具, 其机制研究较为有限。目前证据多集中于多血红素 *c* 型细胞色素的作用, 如前一节中已经介绍的 *Methanosarcina* 属中的 MmcA 以及 *Geoglobus* 和 *Ferroglobus* 的多血红素 *c* 型细胞色素 (GAH_01256、Ferp_0670 等)。但除了 MmcA 蛋白外, 其余潜在的功能蛋白仅限于组学推测阶段, 尚未从遗传层面得到证实。而缺乏细胞色素 *c* 的 *Pyrobaculum islandicum* 则依靠钼蝶呤氧化还原酶完成对不溶性 Fe(III) 的直接电子传递。在间接电子传递方面, 细菌能分泌或利用可溶性电子穿梭体传递电子, 而古菌则通常通过外源添加的或者环境中的电子中介体 (如 AQDS) 进行胞外电子传递。

异化 Fe(III) 还原细菌在中温的淡水沉积物、稻田土壤、地下含水层等富含有机碳的环境中广泛存在。如 *Anaeromyxobacter* 在水稻田土壤中的基因拷贝数可达每克干土 10^8 个^[70], *Geobacter* 属在水稻根际土壤的细菌群落中占比约 5%^[71], 是厌氧环境中占主导地位的铁还原细菌。这些异化 Fe(III) 还原细菌被认为是“铁还原过程主要的驱动者”之一^[72]。在爱达荷州的淡水湖中, *Geobacteraceae* 在多个点位中的物种丰度均占显著比例^[73], 同样地, 在哥伦比亚河口地区也发现存在大量可培养的 *Shewanella* 属菌种^[74]。这揭示了它们在淡水沉积物的广泛分布与多样性。有研究表明, 细菌的异化 Fe(III) 还原过程在深湖沉积物和热带森林土壤的有机碳分解中贡献率约为 44%^[75]。异化 Fe(III) 还原细菌将有机碳氧化与 Fe(III) 还原耦合, 推动二次铁矿物 (磁铁矿、菱铁矿) 的生成, 是厌氧环境中有机碳矿化的主要路径之一^[68]。

与异化 Fe(III) 还原细菌不同, 异化 Fe(III) 还原古菌通常分布在特定环境如高温热液、富甲烷沉积物中, 对特殊与极端环境下的铁-碳元素循环具有不可替代的贡献。在富含铁的海洋甲烷渗漏区 (如针铁矿丰富的浊积层), *Methanosarcina* 属和 *Methanocella* 属丰度显著升高, 其参与的针铁矿还原过程可形成磁铁矿, 是此类沉积物磁铁矿生成的微生物机制之一^[76]。类似地, 在富含铁氧化物的产甲烷带沉积物中, 磁铁矿驱动的厌氧甲烷氧化古菌 ANME-2a 介导的甲烷氧化过程^[77], 是全球甲烷循环中一个先前被忽视的重要汇, 对理解深部生物圈能量代谢及温室气体控制至关重要。在淡水生态系统 (湖泊、河流、湿地、火山沉积物), Fe(III) 依赖型厌氧甲烷氧化过程广泛存在^[78]。腐殖质可介导此过程^[79], 因此该过程可能广泛分布在腐殖质含量较高的环境中, 如湿地^[43]。在铁富集的淡水沉积物中, 以 *Candidatus Methanoperedens* 为主的 ANME-2d 古菌可占总群落的 0.2%~4.7%, 其 Fe-AOM 速率为 $110 \text{ pmol} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (以 CH_4 计), 直接证实了该过程的贡献。尽管湖泊沉积物中厌氧甲烷氧化细菌 (如 *Ca. Methyloirabilis oxyfera*) 可能与 ANME 共存^[80], 但从全球尺度而言, 厌氧甲烷氧化古菌依然占主导地位, 其主导的厌氧甲烷氧化过程阻止了 90% 以上的甲烷到达含氧层。异化 Fe(III) 还原古菌对地球热液系统同样具有特殊的环境贡献。分离于该区域的 *Geoglobus ahangari*^[51]、*Ferroglobus placidus*^[42]、*Pyrobaculum islandicum*^[48] 等超嗜热古菌能以 H_2 或丙酮酸等还原 Fe(III) 氧化物, 揭示了深海热液环境中铁循环的一种重要微生物途径, 推动了极端环境下的铁-碳耦合。

表 2 古菌与细菌异化 Fe(III) 还原机制与生态贡献比较

Table 2 Comparative analysis of the mechanisms and ecological contributions of archaea and bacteria in dissimilatory Fe(III) reduction

	异化 Fe(III)还原细菌	异化 Fe(III)还原古菌
	Dissimilatory Fe(III)-reducing bacteria	Dissimilatory Fe(III)-reducing archaea
代表性种类	<i>Geobacter metallireducens</i> 、 <i>Shewanella</i>	<i>Methanosarcina</i> 属、 <i>Methanocella</i> 属、
Responsible microorganisms	<i>oneidensis</i> MR-1、 <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	ANME-2d、 <i>Methanosarcinales</i> 目、 <i>Geoglobus ahangari</i> 、 <i>Ferroglobus placidus</i> 、 <i>Pyrobaculum islandicum</i>
生态位 Habitat	中温淡水沉积物、土壤、地下水；富有机碳	富铁海洋沉积物、富铁淡水沉积物、深海热液系统、火山沉积物
电子供体 Electron donor	甲酸、乙酸、乳酸	乙酸、氢气、甲烷
电子受体 Electron acceptor	水铁矿、赤铁矿	针铁矿、磁铁矿、水铁矿
直接电子传递机制	纳米导线 (PilA -OmcS)、多血红素 c 型	多血红素 c 型细胞色素 (MmcA、GAH_01256、Ferp_0670 等)、钼蝶呤氧化
Direct electron transfer	细胞色素 (OmcB/C/E、MtrABC、CymA)	还原酶
间接电子传递机制	可主动分泌核黄素、吩嗪类化合物	利用外源性电子穿梭体，如核黄素、AQDS
Indirect electron transfer		
机制研究程度	遗传证据完备，分子机制层面较为深入	遗传工具相对欠缺，机制直接证明不足
Mechanism research level		
环境贡献	在富有机质环境中主导更为普遍的 Fe(III)还原过程，驱动地球铁-碳循环通	调节甲烷通量 (Fe-AOM)；维持特殊或极端生态系统的铁元素循环
Environmental contribution	量	
参考文献 References	[40, 67, 68, 81, 82]	[21, 37, 41-42, 48, 51, 76-77, 83]

注：AQDS，2,6-二磺酸蒽醌。Note: AQDS, Anthraquinone-2,6-disulfonic acid.

4 古菌异化 Fe(III)还原的环境意义

4.1 影响硫酸盐还原和甲烷循环

异化 Fe(III)还原主要通过竞争关键电子供体（如有机酸、H₂）抑制硫酸盐还原和甲烷循环。在 pH=7.0 时，Fe(III)的氧化还原电位（E_h = -100~100 mV）高于硫酸盐（E_h = -220 mV）和 CO₂/甲烷（E_h < -150 mV）^[23]，因此，为了获得更高的自由能收益，在同一体系中，Fe(III)通常能优先接受电子，从而显著抑制硫酸盐还原和产甲烷作用。

研究发现，在以 Fe(III)、硫酸盐或 CO₂ 为潜在电子受体的沉积物中，添加 Fe(III)氧化物可使硫酸盐还原或甲烷生成速率下降 50%~100%，且抑制程度与 Fe(III)氧化物的矿物学特征密切相关^[84]。当体系中存在可生物利用的 Fe(III)氧化物时，部分产甲烷古菌会分流电子至 Fe(III)还原途径，降低甲烷产量^[26, 85]。在硫酸盐还原菌与厌氧甲烷氧化古菌共存的体系中，硫酸盐还原菌同样会优先利用 Fe(III)而非硫酸盐。因此，富 Fe(III)环境中，异化 Fe(III)还原削弱了硫酸盐依赖型厌氧甲烷氧化途径，显著影响甲烷与硫循环。

这种抑制效应受 Fe(III)氧化物结晶度影响。相比高结晶度磁铁矿（E_h = -314 mV），低结晶度纤铁矿（E_h = -88 mV）或无定形氢氧化铁（E_h = 14 mV）具有比表面积大、Fe(III)-O 键能低等特征，导致其氧化还原电位更高、反应活性更强，更易被微生物还原。低结晶度 Fe(III)氧化物在代谢竞争中占据优势，能更有效地抑制硫酸盐还原与甲烷生成。

综上，异化 Fe(III)还原古菌通过高效利用 Fe(III)氧化物，在多电子受体共存的厌氧体系中占有明显的能量学优势。该过程不仅调控甲烷生成与硫酸盐还原的平衡，也在土壤和沉积

物 C-Fe-S 循环中发挥重要的调控作用, 对理解古菌在环境体系中的生态位分化与温室气体调控机制具有重要意义。

4.2 早期地球地质学意义与现代环境功能

地质学证据表明, Fe(III)可能早于硫化物成为具有全球意义的微生物电子受体^[19]。在早期地球的厌氧环境中, 溶解硫、氧和硝酸盐匮乏, 而溶解态 Fe(II)丰富。光合作用出现后, Fe(II)被光氧化生成 Fe(III)^[86]。在前寒武纪沉积环境中, 有机物与 Fe(III)还原的耦合很可能源于异化 Fe(III)还原微生物的活动^[87]。值得注意的是, 地球上现存所有生命的共同祖先 (Last universal common ancestor, LUCA) 关系最为接近的厌氧超嗜热古菌 (如 *Ferroglobus placidus*、*Geoglobus ahangari*) 可利用 Fe(III)作为电子受体氧化乙酸生长^[41, 88], 表明古菌介导的 Fe(III)还原在早期地球有机碳矿化中扮演了重要角色, 且该过程可能早于硫酸盐还原、硝酸盐还原及有氧呼吸的演化。除了对早期地球的地质学历史意义外, 异化 Fe(III)还原古菌在现代土壤环境中也具有关键功能。Fe(III)氧化物是土壤颗粒 (尤其是黏粒) 的重要胶结剂, 对维持土壤团聚体结构稳定性至关重要。异化 Fe(III)还原古菌还原黏土表面氧化铁层, 可影响成岩过程; 其流失导致团聚体崩解、结构破坏、紧实度增加及透气性下降, 在长期淹水土壤 (如水田) 中尤为显著。同时, 磷酸盐 (PO_4^{3-}) 极易吸附于或包裹在 Fe(III)氧化物矿物中^[87]。此外, PO_4^{3-} 及多种微量元素/重金属 (如砷、硒、镍、铬) 易被 Fe(III)氧化物吸附或包裹。异化 Fe(III)还原古菌还原这些 Fe(III)氧化物时, 会破坏矿物结构或减弱吸附力, 释放固定态磷和微量元素, 显著提高磷的生物有效性, 并影响后者的生物可利用性及潜在毒性^[89]。

5 结论与展望

异化 Fe(III)还原古菌通过在土壤和沉积物中驱动铁还原过程, 直接参与 Fe、S、C 等元素的生物地球化学循环过程。目前对于异化 Fe(III)还原古菌胞外电子传递机制已取得一定研究成果, 主要集中在直接胞外电子传递途径, 并普遍认为多血红素 c 型细胞色素是构成电子传递通路的主要组分。此外, 古菌独有的钼蝶呤氧化还原酶、异二硫还原酶和甲烷吩嗪也可能是电子传递通路的重要组成部分。与细菌相比, 异化 Fe(III)还原古菌的 Fe(III)还原机制研究依然处于初步阶段, 许多机制仍依靠推测。未来的研究和应用可重点聚焦以下几个方面:

(1) 探索高效遗传工具的开发, 例如, 利用古菌遗传编辑工具 (如规律成簇间隔短回文重复序列-相关蛋白系统, CRISPR-Cas) 对候选电子传递相关基因进行定点敲除或改造, 以验证其在胞外电子传递过程中的功能和作用, 明确其在 Fe(III)还原过程中的必要性和电子传递贡献。(2) 已有研究主要利用 *M. acetivorans* 和 *M. barkeri* 作为代表性古菌, 来解析 Fe(III)还原相关的分子机制, 需要进一步探索遗传学上易于操作的古菌模式菌株, 同时, 结合宏基因组等技术深入发掘不同土壤环境中未实现培养的嗜热、嗜酸等潜在异化 Fe(III)还原古菌新类群, 以解释其电子传递通路的多样性及演化特征。(3) 重视开发和利用异化 Fe(III)还原古菌介导的极端环境中的土壤污染物修复工艺 (如重金属的还原固定)。此外, 可进一步量化它们在全球铁-碳耦合循环 (如湿地甲烷排放) 中的贡献, 完善地球 Fe、C 等元素的化学循环模型。

参考文献(References)

- [1] Valentine D L. Adaptations to energy stress dictate the ecology and evolution of the archaea[J]. Nature Reviews Microbiology, 2007, 5(4): 316-323.
- [2] Shen J P, Zhang L M, He J Z. Abundance of archaea, crenarchaea and bacteria in selected agricultural soils of China[J]. Chinese

- Journal of Applied Ecology, 2011, 22(11): 2996-3002. [沈菊培, 张丽梅, 贺纪正. 几种农田土壤中古菌、泉古菌和细菌的数量分布特征[J]. 应用生态学报, 2011, 22(11): 2996-3002.]
- [3] Li Y T, Yang S, Zhang Y, et al. Response of soil archaeal community to heavy metal pollution in different typical regions[J]. Environmental Science, 2021, 42(9): 4481-4488. [李雨桐, 杨杉, 张艺, 等. 不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应[J]. 环境科学, 2021, 42(9): 4481-4488.]
- [4] Medriano C A, Chan A, De Sotto R, et al. Different types of land use influence soil physiochemical properties, the abundance of nitrifying bacteria, and microbial interactions in tropical urban soil[J]. Science of the Total Environment, 2023, 869: 161722.
- [5] Zhang Y, Kong Q, Guo D F, et al. The response of soil archaeal community structure to halophyte vegetation succession in the Yellow River Delta[J]. China Environmental Science, 2016, 36(7): 2162-2168. [张玥, 孔强, 郭笃发, 等. 黄河三角洲土壤古菌群落结构对盐生植被演替的响应[J]. 中国环境科学, 2016, 36(7): 2162-2168.]
- [6] Nan L L, Guo Q E, Cao S Y, et al. Diversity of bacterium communities in saline-alkali soil in arid regions of Northwest China[J]. BMC Microbiology, 2022, 22(1): 11.
- [7] Maddock R M A, Marsh C O, Johns S T, et al. Molecular basis of hyper-thermostability in the thermophilic archaeal aldolase MfnB[J]. Extremophiles, 2024, 28(3): 42.
- [8] Dong Y, Chen R R, Graham E B, et al. Eco-evolutionary strategies for relieving carbon limitation under salt stress differ across microbial clades[J]. Nature Communications, 2024, 15: 6013.
- [9] Jiang Z L, Huang Q L, Cui K P, et al. Differential insights into the distribution characteristics of archaeal communities and their response to typical pollutants in the sediments and soils of deep-water reservoir[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114256.
- [10] Compte-Port S, Borrego C M, Moussard H, et al. Metal contaminations impact archaeal community composition, abundance and function in remote alpine lakes[J]. Environmental Microbiology, 2018, 20(7): 2422-2437.
- [11] Domnariu H, Reardon C L, Manning V A, et al. Legume cover cropping and nitrogen fertilization influence soil prokaryotes and increase carbon content in dryland wheat systems[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2024, 367: 108959.
- [12] Lai H F, Lu Q P, Yang Z, et al. Origin and microbial degradation of thermogenic hydrocarbons within the sandy gas hydrate reservoirs in the Qiongdongnan Basin, northern South China Sea[J]. Marine and Petroleum Geology, 2024, 165: 106871.
- [13] Donner E, Howard D L, de Jonge M D, et al. X-ray absorption and micro X-ray fluorescence spectroscopy investigation of copper and zinc speciation in biosolids[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(17): 7249-7257.
- [14] Meng X Q, Li G K, Long X Y, et al. Quantifying soil goethite/hematite ratios: A new method based on diffuse reflectance spectra[J]. Geophysical Research Letters, 2023, 50(8): e2022GL102280.
- [15] Kappler A, Bryce C, Mansor M, et al. An evolving view on biogeochemical cycling of iron[J]. Nature Reviews Microbiology, 2021, 19(6): 360-374.
- [16] Wu Y D, Li F B, Liu T X. Mechanism of extracellular electron transfer among microbe-humus-mineral in soil: A review[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, 53(2): 277-291. [吴云当, 李芳柏, 刘同旭. 土壤微生物—腐殖质—矿物间的胞外电子传递机制研究进展[J]. 土壤学报, 2016, 53(2): 277-291.]
- [17] Eliani-Russak E, Tik Z, Uzi-Gavrilov S, et al. The reduction of environmentally abundant iron oxides by the methanogen *Methanosarcina barkeri*[J]. Frontiers in Microbiology, 2023, 14: 1197299.
- [18] Philippot L, Chenu C, Kappler A, et al. The interplay between microbial communities and soil properties[J]. Nature Reviews Microbiology, 2024, 22(4): 226-239.
- [19] Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris E L, et al. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early earth[J]. Nature, 1998, 395(6697): 65-67.
- [20] Slobodkin A I, Jeanthon C, L'haridon S, et al. Dissimilatory reduction of Fe(III) by thermophilic bacteria and archaea in deep subsurface petroleum reservoirs of Western Siberia [J]. Current Microbiology, 1999, 39(2): 99-102.
- [21] Kashefi K, Tor J M, Holmes D E, et al. *Geoglobus ahangari* gen. nov., sp. nov., a novel hyperthermophilic archaeon capable

- of oxidizing organic acids and growing autotrophically on hydrogen with Fe(III) serving as the sole electron acceptor[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2002, 52(3): 719-728.
- [22] Slobodkina G B, Kolganova T V, Querellou J, et al. *Geoglobus acetivorans* sp. nov., an iron(III)-reducing archaeon from a deep-sea hydrothermal vent[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2009, 59(11): 2880-2883.
- [23] Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. Advances in Microbial Physiology, 2004, 49: 219-286.
- [24] Thauer R K, Kaster A K, Seedorf H, et al. Methanogenic archaea: Ecologically relevant differences in energy conservation[J]. Nature Reviews Microbiology, 2008, 6(8): 579-591.
- [25] Xu P H, Liu H C, Liu C, et al. Syntrophic methane production from volatile fatty acids: Focus on interspecies electron transfer[J]. Science of the Total Environment, 2024, 946: 174410.
- [26] Bond D R, Lovley D R. Reduction of Fe(III) oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones[J]. Environmental Microbiology, 2002, 4(2): 115-124.
- [27] van Bodegom P M, Scholten J C M, Stams A J M. Direct inhibition of methanogenesis by ferric iron[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, 49(2): 261-268.
- [28] Prakash D, Chauhan S S, Ferry J G. Life on the thermodynamic edge: Respiratory growth of an acetotrophic methanogen[J]. Science Advances, 2019, 5(8): eaaw9059.
- [29] Horne A J, Lessner D J. Assessment of the oxidant tolerance of *Methanosarcina acetivorans*[J]. FEMS Microbiology Letters, 2013, 343(1): 13-19.
- [30] Lü Z M, Min H, Chen Z Y, et al. Contribution of anaerobic oxidation of methane to whole methane oxidation[J]. Environmental Science, 2005, 26(4): 13-17. [吕镇梅, 闵航, 陈中云, 等. 水稻田土壤甲烷厌氧氧化在整个甲烷氧化中的贡献率[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 13-17.]
- [31] Chen J W, Li Y D, Zhong C, et al. Genomic insights into niche partitioning across sediment depth among anaerobic methane-oxidizing archaea in global methane seeps [J]. mSystems, 2023, 8(2): e01179-e01122.
- [32] Yan Z, Joshi P, Gorski C A, et al. A biochemical framework for anaerobic oxidation of methane driven by Fe(III)-dependent respiration[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1642.
- [33] Cai C, Leu A O, Xie G J, et al. A methanotrophic archaeon couples anaerobic oxidation of methane to Fe(III) reduction[J]. The ISME Journal, 2018, 12(8): 1929-1939.
- [34] Wang H, Zheng Y, Yang Y Y, et al. Energy metabolism of community dominated by Proteobacteria methanotroph in anoxic environment of wetland[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(4): 1008-1016. [汪欢, 郑越, 杨烨怡, 等. 湿地变形菌门甲烷氧化菌群的缺氧能量代谢[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 1008-1016.]
- [35] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation[J]. Science, 2009, 325(5937): 184-187.
- [36] Scheller S, Yu H, Chadwick G L, et al. Artificial electron acceptors decouple archaeal methane oxidation from sulfate reduction[J]. Science, 2016, 351(6274): 703-707.
- [37] Ettwig K F, Zhu B L, Speth D, et al. Archaea catalyze iron-dependent anaerobic oxidation of methane[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113(45): 12792-12796.
- [38] McGlynn S E, Chadwick G L, Kempes C P, et al. Single cell activity reveals direct electron transfer in methanotrophic consortia[J]. Nature, 2015, 526(7574): 531-535.
- [39] Holmes D E, Ueki T, Tang H Y, et al. A membrane-bound cytochrome enables *Methanosarcina acetivorans* to conserve energy from extracellular electron transfer[J]. mBio, 2019, 10(4): e00789-e00719.
- [40] Marsili E, Baron D B, Shikhere I D, et al. *Shewanella* secretes flavins that mediate extracellular electron transfer[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105(10): 3968-3973.
- [41] Manzilla M P, Reguera G, Kashefi K. Extracellular electron transfer to Fe(III) oxides by the hyperthermophilic archaeon

- Geoglobus ahangari* via a direct contact mechanism[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(15): 4694-4700.
- [42] Smith J A, Aklujkar M, Risso C, et al. Mechanisms involved in Fe(III) respiration by the hyperthermophilic archaeon *Ferroglobus placidus*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2015, 81(8): 2735-2744.
- [43] Valenzuela E I, Prieto-Davó A, López-Lozano N E, et al. Anaerobic methane oxidation driven by microbial reduction of natural organic matter in a tropical wetland[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2017, 83(11): e00645-e00617.
- [44] Xie M Y, Zhang X Q, Li S Q, et al. Humic substances as electron acceptor for anaerobic oxidation of methane (AOM) and electron shuttle in Mn (IV)-dependent AOM[J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169576.
- [45] Zhang X Q, Zhao J, Erler D V, et al. Characterization of the redox-active extracellular polymeric substances in an anaerobic methanotrophic consortium[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 365: 121523.
- [46] Kashyap S, Holden J F. Microbe-mineral interaction and novel proteins for iron oxide mineral reduction in the hyperthermophilic crenarchaeon *Pyrodictum delaneyi*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2021, 87(6): e02330-e02320.
- [47] Feinberg L F, Holden J F. Characterization of dissimilatory Fe(III) versus NO₃⁻ reduction in the hyperthermophilic archaeon *Pyrobaculum aerophilum*[J]. Journal of Bacteriology, 2006, 188(2): 525-531.
- [48] Feinberg L F, Srikanth R, Vachet R W, et al. Constraints on anaerobic respiration in the hyperthermophilic archaea *Pyrobaculum islandicum* and *Pyrobaculum aerophilum*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(2): 396-402.
- [49] Zhang X Q, Yuan Z G, Hu S H. Anaerobic oxidation of methane mediated by microbial extracellular respiration[J]. Environmental Microbiology Reports, 2021, 13(6): 790-804.
- [50] Yu L P, He D, Yang L, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to ferrihydrite reduction by *Methanosarcina barkeri*[J]. Science of the Total Environment, 2022, 844: 157235.
- [51] Manzella M P, Holmes D E, Rocheleau J M, et al. The complete genome sequence and emendation of the hyperthermophilic, obligate iron-reducing archaeon “*Geoglobus ahangari*” strain 234T[J]. Standards in Genomic Sciences, 2015, 10(1): 77.
- [52] Huang W Y, Long X Z, Okamoto A. Enhancement of microbial current production by riboflavin requires the reduced heme centers in outer membrane cytochromes in *Shewanella oneidensis* MR-1 [J]. Electrochimica Acta, 2023, 464: 142860.
- [53] Dong Y R, Shan Y W, Xia K M, et al. The proposed molecular mechanisms used by archaea for Fe(III) reduction and Fe(II) oxidation[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 690918.
- [54] Joshi K, Chan C H, Bond D R. *Geobacter sulfurreducens* inner membrane cytochrome CbcBA controls electron transfer and growth yield near the energetic limit of respiration[J]. Molecular Microbiology, 2021, 116(4): 1124-1139.
- [55] Antunes J M A, Silva M A, Salgueiro C A, et al. Electron flow from the inner membrane towards the cell exterior in *Geobacter sulfurreducens*: Biochemical characterization of cytochrome CbcL[J]. Frontiers in Microbiology, 2022, 13: 898015.
- [56] Smith J A, Lovley D R, Tremblay P L. Outer cell surface components essential for Fe(III) oxide reduction by *Geobacter metallireducens*[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(3): 901-907.
- [57] Zhang X Q, Joyce G H, Leu A O, et al. Multi-heme cytochrome-mediated extracellular electron transfer by the anaerobic methanotroph ‘*Candidatus Methanoperedens nitroreducens*’[J]. Nature Communications, 2023, 14: 6118.
- [58] Okamoto A, Nakamura R, Hashimoto K. *In-vivo* identification of direct electron transfer from *Shewanella oneidensis* MR-1 to electrodes via outer-membrane OmcA–MtrCAB protein complexes[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(16): 5526-5531.
- [59] Gao K L, Lu Y H. Putative extracellular electron transfer in methanogenic archaea[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 611739.
- [60] Li Q B, Li L Y, Rejtar T, et al. Electron transport in the pathway of acetate conversion to methane in the marine archaeon *Methanosarcina acetivorans*[J]. Journal of Bacteriology, 2006, 188(2): 702-710.
- [61] Gupta D, Chen K Y, Elliott S J, et al. MmcA is an electron conduit that facilitates both intracellular and extracellular electron transport in *Methanosarcina acetivorans*[J]. Nature Communications, 2024, 15: 3300.
- [62] Wang M Y, Tomb J F, Ferry J G. Electron transport in acetate-grown *Methanosarcina acetivorans*[J]. BMC Microbiology, 2024, 24: 100.

- 2011, 11(1): 165.
- [63] Chadwick G L, Skennerton C T, Laso-Pérez R, et al. Comparative genomics reveals electron transfer and syntrophic mechanisms differentiating methanotrophic and methanogenic archaea[J]. PLoS Biology, 2022, 20(1): e3001508.
- [64] Schlegel K, Welte C, Deppenmeier U, et al. Electron transport during acetoclastic methanogenesis by *Methanosarcina acetivorans* involves a sodium-translocating Rnf complex[J]. The FEBS Journal, 2012, 279(24): 4444-4452.
- [65] Zhang X Q, Rabiee H, Frank J, et al. Enhancing methane oxidation in a bioelectrochemical membrane reactor using a soluble electron mediator[J]. Biotechnology for Biofuels, 2020, 13(1): 173.
- [66] Akram M, Hauser D, Dietl A, et al. Redox potential tuning by calcium ions in a novel c-type cytochrome from an anammox organism[J]. Journal of Biological Chemistry, 2025, 301(2): 108082.
- [67] Methé B A, Nelson K E, Eisen J A, et al. Genome of *Geobacter sulfurreducens*: Metal reduction in subsurface environments[J]. Science, 2003, 302(5652): 1967-1969.
- [68] Lovley D R, Holmes D E. Electromicrobiology: The ecophysiology of phylogenetically diverse electroactive microorganisms[J]. Nature Reviews Microbiology, 2022, 20(1): 5-19.
- [69] Zang Y X, Cao B, Zhao H Y, et al. Mechanism and applications of bidirectional extracellular electron transfer of *Shewanella* [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2023, 25(12): 1863-1877.
- [70] Wang K, Jia R, Li L N, et al. Community structure of *Anaeromyxobacter* in Fe(III) reducing enriched cultures of paddy soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(3): 1621-1631.
- [71] Lu Y H, Rosencrantz D, Liesack W, et al. Structure and activity of bacterial community inhabiting rice roots and the rhizosphere[J]. Environmental Microbiology, 2006, 8(8): 1351-1360.
- [72] Yao Y, Wang L L, Peduruhe J H, et al. The coupling between iron and carbon and iron reducing bacteria control carbon sequestration in paddy soils[J]. Catena, 2023, 223: 106937.
- [73] Cummings D E, Snoeyenbos-West O L, Newby D T, et al. Diversity of geobacteraceae species inhabiting metal-polluted freshwater lake sediments ascertained by 16S rDNA analyses[J]. Microbial Ecology, 2003, 46(2): 257-269.
- [74] Bräuer S L, Adams C, Kranzler K, et al. Culturable *Rhodobacter* and *Shewanella* species are abundant in estuarine turbidity maxima of the Columbia River[J]. Environmental Microbiology, 2011, 13(3): 589-603.
- [75] Dubinsky E A, Silver W L, Firestone M K. Tropical forest soil microbial communities couple iron and carbon biogeochemistry[J]. Ecology, 2010, 91(9): 2604-2612.
- [76] Lin Z Y, Lin H X, Strauss H, et al. Methanogenic archaea as catalysts for magnetite formation in iron-rich marine sediments[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2024, 129(6): e2023JB028312.
- [77] Aromokeye D A, Kulkarni A C, Elvert M, et al. Rates and microbial players of iron-driven anaerobic oxidation of methane in methanic marine sediments[J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 10: 3041.
- [78] Liu W B, Xiao H W, Ma H P, et al. Reduction of methane emissions from manganese-rich constructed wetlands: Role of manganese-dependent anaerobic methane oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 123402.
- [79] Liang L F, Jin Z, Tao Y, et al. Enhanced extracellular electron transfer in magnetite-mediated anaerobic oxidation of methane coupled to humic substances reduction: The pivotal role of membrane-bound electron transfer proteins[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(40): 17756-17765.
- [80] Fu L Y, Wu X W, Ma D L, et al. Niche differentiation of denitrifying anaerobic methane oxidation bacteria and archaea in the permafrost peatlands[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2025, 198: 105990.
- [81] Ueki T, Nevin K P, Rotaru A E, et al. *Geobacter* strains expressing poorly conductive pili reveal constraints on direct interspecies electron transfer mechanisms[J]. mBio, 2018, 9(4): e01273-e01218.
- [82] Wang Y, Newman D K. Redox reactions of phenazine antibiotics with ferric (hydr)oxides and molecular oxygen[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(7): 2380-2386.
- [83] Tor J M, Lovley D R. Anaerobic degradation of aromatic compounds coupled to Fe(III) reduction by *Ferroglobus placidus*[J].

- Environmental Microbiology, 2001, 3(4): 281-287.
- [84] Yang H L, Yu S, Lu H L. Iron-coupled anaerobic oxidation of methane in marine sediments: A review[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2021, 9(8): 875.
- [85] Voggenreiter E, ThomasArrigo L, Bottaro M, et al. Suppression of methanogenesis by microbial reduction of iron-organic carbon associations in fully thawed permafrost soil[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2025, 130(3): e2024JG008650.
- [86] Han X H, He Y S, Li J H, et al. Iron isotope fractionation in anoxygenic phototrophic Fe(II) oxidation by *Rhodobacter ferrooxidans* SW2[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2022, 332: 355-368.
- [87] Aguiar D, Melo V F, Nogueira M A, et al. The role of microbial mechanisms on the availability of soil phosphorus from fixed and structural mineral fractions[J]. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, 2024, 24: 8192-8207.
- [88] Tor J M, Kashefi K, Lovley D R. Acetate oxidation coupled to Fe(III) reduction in hyperthermophilic microorganisms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(3): 1363-1365.
- [89] Wang W T, Chen C M, Huang X P, et al. Chromium(VI) adsorption and reduction in soils under anoxic conditions: The relative roles of iron (oxyhydr)oxides, iron(II), organic matters, and microbes[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(41): 18391-18403.

(责任编辑:)