

文章编号: 1000- 6524 (2001) 04- 0382- 05

微生物- 矿物相互作用之环境意义的研究

谢先德, 张刚生

(中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 微生物- 矿物的相互作用是地球上广泛发生的一种地质作用, 它直接导致矿物的溶解和沉淀, 并进而对环境产生重要的影响。微生物- 矿物相互作用对环境修复具有重要意义, 如金属还原细菌(DMRB)可通过与 Fe^{3+} 氧化物矿物的相互作用催化氧化降解含芳香环的化合物如苯酸盐、苯、甲苯等, 或催化还原降解(聚)硝基芳香环化合物及四氯化碳等, 还可通过表面吸附作用或氧化还原作用使一些重金属元素如 U、Np 等高毒性的污染物固着或形成不溶的矿物形式, 从而有效去除其毒性。另外, 微生物亦可催化氧化形成对环境有高度污染的酸性矿山废水(AMD)等。总之, 深入研究微生物- 矿物的相互作用对环境的影响具有重要意义。

关键词: 微生物; 矿物; 环境

中图分类号: Q939.99; P57

文献标识码: A

微生物(microbe)是所有微小生物(直径 0.5 至数微米)的总称, 它涵括原核生物中的全部真细菌和古细菌、真核生物中的部分真菌及单细胞藻类等。微生物至少有 38 亿年的历史, 不仅是地球上最古老的生物, 而且是地球上寿命最长的生物之一, 如从一原生石盐晶体中分离出的 2.5 亿年前的细菌依然能够存活^[1]。微生物可生存在各种各样的环境(包括各种极端的酸、碱、冷、热及普通动植物不能生存的环境)中, 例如在深达 1 600 m 的地下同样能发现微生物的存在^[2,3]。微生物与矿物的相互作用可追溯到很远的年代, 如大规模的前寒武纪的叠层石、富铁建造的形成等皆可能与微生物有关。近年来研究表明, 矿物可为微生物提供能源、微营养及代谢活动所需的电子受体等, 是微生物生存和繁殖所不可缺少的条件之一。反过来, 微生物的代谢活动对矿物的溶解和沉淀也有重要的影响。微生物与矿物的相互作用是地球上广泛发生的一种地质作用^[4], 它的方式多种多样, 例如, 微生物细胞壁独特的结构可为矿物的沉淀提供成核位置^[5-8]; 在有氧环境中, 微生物可氧化矿物获得能量用于代谢活动^[9]; 在厌氧环境中, 微生物可用矿物作为电子受体, 氧化降解有机质来获得能量或营养^[10,11]; 微生物可分泌一些有机酸、无机酸、聚合物, 并改变环境的 pH、Eh 值及氧化还原环境, 加速矿物的溶解, 从而获得必需的微量元素营养等^[12-14]; 微生物亦可主动或被动地吸收一些物质, 进而在细胞内外沉淀来达到去毒的目的等^[15]。微生物- 矿物的相互作用影响了矿物的溶解和沉淀, 对诸多无机及有机元素的地球化学循环进而对环境产生了深远的影响。

1 金属- 还原细菌(DMRB)与 Fe^{3+} 氧化物的相互作用对环境的修复

DMRB 是具有地质意义的微生物中最重要的一个类群。目前, 已经从沉积物中分离出多种 DMRB, 研究较多和较典型的有 *Shewanella putrefaciens*、*Shewanella alga*、*Altermonas putrefaciens*、*Geobacteraceae* 属细菌及未确定种属的细菌 GS- 15 等^[10-21]。它们最大的特点是能在厌氧环境中利用水系及沉积物中普遍

收稿日期: 2001- 05- 08; 修订日期: 2001- 09- 29

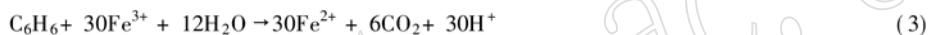
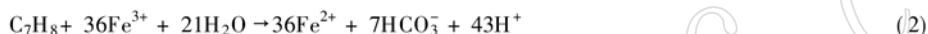
基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(000898)

作者简介: 谢先德(1934-), 男, 汉族, 硕士, 研究员, 俄罗斯科学院外籍院士, 从事近代矿物学、天体矿物学和高压矿物学研究。

存在的 Fe^{3+} 氧化物(和/或 Mn^{3+} 及 Mn^{3+} 氧化物)或 Fe^{3+} 氢氧化物作为电子受体,用以氧化有机质获取能量。DMRB 与 Fe^{3+} 矿物的这种相互作用已被很多研究所证实,即使在深达 250 m 的地下,亦存在 Fe^{3+} 矿物被 DMRB 还原的作用^[17]。DMRB 与矿物之间相互作用对环境意义主要体现以下两个方面:

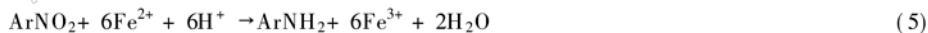
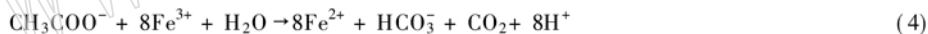
1.1 DMRB 的厌氧呼吸对有毒有机物种的直接氧化

在石油污染的水体及沉积物中,苯及烷基苯化合物是最主要的污染源。由于微生物的代谢消耗 O_2 ,因此这些环境常常是缺氧的。Lovely 的研究表明,这些环境中常见的 Fe^{3+} 氧化物(和/或氢氧化物)可成为细菌厌氧呼吸时的电子受体,通过对采自 Bermdji(Minnesota)的一受石油污染的沉积物进行实验室培育实验,证明 DMRB 细菌 GS-15 可利用 Fe^{3+} 氧化物作为惟一终端电子受体,有效地氧化苯酸盐、甲苯、苯等含芳香环化合物,并氧化降解成 CO_2 ,添加 NTA(次氨基三乙酸,一种 Fe^{3+} 氧化物的螯合剂)可大大加速微生物降解有机物的效率,原因是 NTA 增加了 Fe^{3+} 氧化物的溶解度,进而增加了它的生物利用度^[18,19]。Anderson 对 DMRB 与 Fe^{3+} 氧化物相互作用可降解苯提出了更强有力的证据,首次证明并不是所有 DMRB 皆可降解芳香环化合物,但一种属于 *Geobacteraceae* 属的细菌可有效原位降解苯。有关微生物厌氧降解含芳香环化合物的反应式如下^[18,19]:



1.2 DMRB 厌氧呼吸产生的 Fe^{2+} 对有毒有机物种的还原降解

DMRB 利用 Fe^{3+} 氧化物作为厌氧呼吸的终端电子受体的结果是产生具有还原能力的 Fe^{2+} 离子进入环境中,它们与其他物种的联合作用可有效降解有机物。例如土壤中及沉积物中的(P)NACs(硝基芳香族化合物)与 CT(四氯化碳)都是非常有害的环境污染物,它们可被 DMRB 厌氧呼吸产生的 Fe^{2+} 还原。铁还原细菌 *Geobacter metallireducens* 通过与针铁矿的相互作用,可将(P)NACs 还原成生物可降解的芳香聚胺化合物,有关的反应如下^[20]:



式中, ArNO_2 表示(聚)硝基芳香族化合物, ArNH_2 表示芳香聚胺化合物。首先,微生物将针铁矿中的 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} (醋酸盐为电子给体),针铁矿表面生物成因的 Fe^{2+} 可完全将属于(P)NACs 类的 TNT(2,4,6-三硝基甲苯)还原为芳香聚胺类化合物。Ammonette 研究表明,溶液中的 Fe^{2+} 及其杂合物单独对 CT 无降解作用,但在厌氧条件下,细菌 *Shewanella alga* (BrY)可将针铁矿中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与针铁矿联合作用可将 CT 还原转换成 CF(氯仿),转换率可达 83%~89%。有关 CT 还原降解的总反应为^[21]:



零价铁目前是一种重要的环境修复材料,它能提供电子,用于还原较多有机及无机污染物(包括 CT)。然而经过较长期的作用后,它的环境修复效率会大大降低,这是由于零价铁的腐蚀产物(Fe^{3+} 及 Fe^{2+} - Fe^{3+} 的氧化物或氢氧化物等)阻碍了零价铁表面反应位与污染物的直接接触。然而,零价铁表面的腐蚀产物可被用作 DMRB 厌氧呼吸时的电子受体。Gerlach 的研究表明, *Shewanella alga* (BrY)粘附在已无能力还原 CT 的零价铁表面上,利用其表面腐蚀产物作为电子受体,大大增加了 CT 还原成 CF 的速度,因为 DMRB-矿物的相互作用增加了 Fe^{2+} 的浓度;另外,DMRB-矿物的相互作用除去了零价铁表面惰性的 Fe^{3+} 物种,使零价铁的还原效率增加。由此可见,微生物-矿物的相互作用除了可降解有毒有机物外,还可增加其他环境材料的环境修复能力。

2 微生物的氧化还原反应对有毒金属离子的矿化

Np(V) 是核废料中重要的有害物之一,可长期辐射 α 射线。它在水溶液中常呈 NpO_2^+ 的杂合物形式

存在,因而具有很强的迁移能力并能被生物所利用。 NpO_2^+ 是溶液中十分稳定的物种之一,用一般的物理化学及生物技术方法很难将其从溶液中去除^[23]。Lloyd 的研究表明,单独采用生物还原的方法不能除去 Np(V) ,然而采用 *S. Putrefaciens*(一种金属还原细菌)可将 Np(V) 成 Np(IV) ,另一种细菌 *Citrobacter sp.* 可释放磷酸,它们的联合作用可将 Np(V) 以磷酸盐的形式矿化,除去溶液中 95% 的 Np(V) 。U 是核废料中另一种常见的重要污染物之一,在自然环境中可呈不同的价态,其中最主要的为 +6 和 +4 价。U(VI) 物种常常是可溶的, U(IV) 物种是不可溶的。金属还原细菌 *Shewanella putrefaciens* (CN32)、GS-15、*Alteromonas putrefaciens* 等可用 U(VI) 物种作为厌氧呼吸时的电子受体,有效地还原 U(VI),并形成细粒的沥青铀矿物(UO_2) 沉淀下来^[24,25]。U 的这种生物还原沉淀方式可有效地从土壤及水系中去除 U 的污染。

另外, Garbisu 研究表明,细菌 *Pseudomonas fluorescens* 及 *Bacillus subtilis* 均可将高度有毒性的硒酸盐还原成低毒性的不溶的元素硒,成颗粒状沉淀在整个细胞中或细胞壁和细胞质膜中。细菌 *Bacillus selenitireducens* 能采用砷酸盐或硫酸盐作为无氧呼吸时的电子受体,从而将可溶的 As(V) (有剧毒性) 转变成不溶的 As_2S_3 沉淀下来^[26]。

总之,微生物的酶催化氧化还原作用对环境的修复具有重要意义。

3 细菌表面的吸附作用对环境的修复

细菌体积微小,在所有生物中具有最大的表面积/体积比率,同时其表面有各种各样的带负电荷的表面功能基团(表面反应位),如羧基、磷酸基、羟基等基团,因此可吸附各种各样的金属阳离子,并在其表面富集,同时诱导形成各种细粒的非晶质或弱结晶质的矿物沉淀,使环境中的有毒金属离子固定下来^[7]。例如 Ferris 对受矿山尾矿污染的加拿大 Lower Moose 湖的沉积物的研究表明,细菌表面可成为许多自生矿物的成核位置,如非晶质的含 Cu、Zn 的马基诺矿(FeSi_2)、弱结晶质的针镍矿(NiS) 等硫化物矿物及细粒、非晶质及弱结晶的(Fe, Al)-硅酸盐矿物(部分为鲕绿泥石)^[5]; Urrutia 通过对细菌 *Bacillus subtilis* 表面吸附实验表明,即使在很低的温度下(4℃),该细菌表面对重金属离子 Pb、Cd、Zn、Cr、Ni 及 Cu 都有很强的亲合性,其表面形成的(Fe, Al)-硅酸盐结晶较差,成分多变,粒度细小,类似层状硅酸盐,重金属离子被细菌表面固着形成金属-硅酸盐矿物沉淀^[8]。Fortin 对北太平洋一热水孔中的低温(2~50℃) 水体中的细菌表面的矿化结果研究表明,富 Si 的铁氧化物、锰氧化物及铁硅酸盐覆盖了细菌表面^[6]。

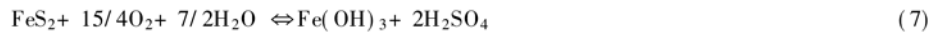
微生物对放射性元素亦有很强的吸附清除能力,如 *Peltigera membranacea* (属于地衣类) 对 U 吸附富集可达 4.2%^[28]。水相中可溶 U 的微生物富集可能经历了多个步骤,首先微生物表面的酸性功能基团通过表面杂合的模式吸附 U,随后在细胞壁或细胞外聚合物中异相成核形成含 U 矿物,如细菌 *Citrobacter sp.* 可从溶液中吸附比自身重数倍的 U 物种,并在细胞表面上沉淀形成固相的含水 U 相(HUO_2PO_4)。细菌 *Pseudomonas aeruginosa* (A22) 可从水相中吸附镧系及铀系元素如 La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Yb^{3+} , 并呈各种杂合物或氢氧化物固定在细菌表面及其分泌的胞外有机质中,大大减少了这些核废料的毒性^[29]。

总之,微生物由于其表面富含电负性功能基团而对环境中的有毒金属离子(包括放射性核素或核废料元素) 有很强的清除能力,通过表面杂化方式富集有毒离子,并随后在细胞壁或细胞内外的聚合物中诱导形成矿物沉淀,从而使有毒金属离子固定下来。生物对有毒离子的这种环境修复具有很多优点,如处理成本较低,减少了采用其他化学处理方法所带来的二次污染,同时微生物比许多其他材料具有更强的吸附和清除能力,效率可大大提高。

4 硫酸盐还原细菌对矿山酸性废水(AMD) 的治理

AMD 是世界范围内影响水质质量的一个问题,其主要特征是酸性高(pH 值约 2~4),常含有高浓度的有毒金属离子(Fe、Cu、Pb、Zn、Cd 等)。AMD 对环境无机物强的淋滤作用又造成更多的有害金属离子释放到环境中。一般认为化能自养型细菌 *Thiobacillus ferrooxidans* 在 AMD 的形成过程中起重要的作用,它通过

催化氧化硫化物矿石(如 FeS_2) 来获取代谢所需的能量, 结果硫化物矿物被氧化成硫酸盐和硫酸, 总反应式一般写为^[9]:



有关 AMD 的形成机理以及对环境的危害已有大量的文献报道^[7], 在此不再赘述。然而 SRB(硫酸盐还原细菌) 在厌氧呼吸过程中采用 SO_4^{2-} 作为电子受体, 将其还原并产生 H_2S , 可将大量的 AMD 中的金属离子沉淀下来^[7], 因此, 水体及沉积物中缺氧的硫酸盐还原环境可成为 AMD 的天然净化带, 大大降低 AMD 的危害。

5 结 语

微生物- 矿物的相互作用是近年来矿物学、微生物学、化学及环境科学中一个热门交叉研究领域, 所报道的文献极多。它与沉积物的沉积成岩作用, Fe、Mn、O、C、S、N 等诸多元素的地球化学循环及微生物的多样性等皆有密切的关系。然而微生物- 矿物相互作用对环境的危害及其修复作用的研究尚处于起步的阶段, 还有很大的发展空间。地质上的微生物- 矿物的相互作用是极其复杂的, 例如沉积物环境中同种细菌可用多种物种作为电子受体及给体, 环境中的各种有机物及无机物之间的复杂的非生物化学反应同微生物- 矿物的生物干预反应交叉偶合在一起, 使得原位研究微生物- 矿物的相互作用非常困难。总之由于微生物的种类、数量巨大, 且大量存在土壤及沉积物中, 目前尚有 90% 的微生物未被发现^[2], 因此微生物- 矿物的相互作用之环境意义的理论和应用研究大有可为。

参考文献:

- [1] Vreeland R H, Rosenzweig W R, Powers D W. Isolation of a 250-million-year-old halotolerant bacterium from a primary salt crystal[J]. *Nature*, 2000, 407(19): 897~ 900.
- [2] Barns S M, Nierzwicki-Bauer. Microbial diversity in ocean, surface and subsurface[J]. *Review in Mineralogy* 35: 35~ 71.
- [3] Fliermans C B, McKinsey P C, Franck M M. Microbial activities in southeastern coastal plains to depths of 3800 feet. *Section International Conference on Ground Water Ecology*[M]. American Water Resources Association, Bethesda, MD, 1994.
- [4] Ehrlich H L. How microbe influence mineral growth and dissolution[J]. *Chemical Geology*, 1996, 132: 1~ 3.
- [5] Ferris F G, Fyfe W S, Beveridge T J. Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment[J]. *Chemical Geology*, 1987, 63: 225~ 232.
- [6] Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the Northeast Pacific Ocean[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(11~ 12): 1399~ 1418.
- [7] Schultz-Lam S, Fortin D, Davis B S, *et al.* Mineralization of bacterial surfaces[J]. *Chemical Geology*, 1996, 132: 171~ 182.
- [8] Urrutia M M, Beveridge T J. Formation of fine-grained metal and silicate precipitates on a bacteria surface(*Bacillus subtilis*) [J]. *Chemical Geology*, 1994, 116: 261~ 280.
- [9] Nordstrom D K, Southam G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation[J]. *Review in Mineralogy* 35: 361~ 382.
- [10] Lovely D R, Stolz J F, Nord G L, *et al.* Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism[J]. *Nature*, 1987, 330(19): 252~ 254.
- [11] Myers C R, Nealon K H. Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor [J]. *Science*, 1988, 240(3): 1319~ 1321.
- [12] Rougers J R, Bennett P C, Choi W J. Feldspars as a source of nutrients for microorganism[J]. *American Mineralogist*, 83: 1532~ 1540.
- [13] Liermann L J, Kalinowski B E, Brantley S L, *et al.* Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(4): 587~ 602.
- [14] Kalinowski B E, Liermann L J, Brantley S L, *et al.* X-ray photoelectron evidence for bacteria-enhanced dissolution of hornblende[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(4): 1331~ 1343.

- [15] Macaskie L E, Empson R M, Cheetham A K, *et al.* Uranium bioaccumulation by a *Citrobacter* sp. as a result of enzymically mediated growth of polycrystalline HUO_2PO_4 [J]. *Science*, 1992, 257(7): 782~ 784.
- [16] Anderson R T, Rooney_Varga J N, Gaw C V, *et al.* Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum contaminated aquifers[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 1 222~ 1 229.
- [17] Lovely D R, Chapelle F H, Phillips E J P. Fe(III)-reducing bacteria in deeply buried sediments of the Atlantic coastal plain[J]. *Geology*, 1990, 18: 954~ 957.
- [18] Lovely D R, Baedecker M J, Lonergan D J. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction[J]. *Nature*, 1989, 339(25): 297~ 300.
- [19] Lovely D R, Wiidward J C, Chapelle F H. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands[J]. *Nature*, 1994, 370(14): 128~ 131.
- [20] Hofstetter T B, Heijman C G, Haderlein S B, *et al.* Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions[J]. *Environ. Sci. Technol*; 1999, 23: 1 479~ 1 487.
- [21] Amonette J E, Workman K J, Kennedy D W, *et al.* Dechlorination of carbon tetrachloride by Fe(II) associated with goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 4 606~ 4 613.
- [22] Gerlach R, Cunningham A B, Caccavo J F. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of carbon tetrachloride by iron metal[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 2 461~ 2 464.
- [23] Lloyd J R, Yong P, Macaskie L E. Biological reduction and removal of Np(V) by two microorganisms[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1 297~ 1 301.
- [24] Fredrickson J K, Zachara J M, Kennedy D W, *et al.* Reduction of U(VI) in goethite($\alpha\text{-FeOOH}$) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(13): 3 085~ 3 098.
- [25] Lovely D R, Phillips E J P, Gorby Y A, *et al.* Microbial reduction of uranium[J]. *Nature*, 1991, 350(4): 413~ 416.
- [26] Garbisu C, Ishii T, Leighton T, *et al.* Bacterial reduction of selenite to elemental selenium[J]. *Chemical Geology*, 1996, 132: 199~ 204.
- [27] Oremland R S, Dowdle P R, Hoelt S, *et al.* Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake, California[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64(18): 3 073~ 3 084.
- [28] Haas J R, Elizabeth H B, Purvis O W. Bioaccumulation of metals by lichens: Uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(11~ 12): 1 494~ 1 502.
- [29] Texier, A C, Andres Y, Cloirec P L. Selective biosorption of lanthanide(La, Eu, Yb) ions by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 489~ 495.

Environmental Significance of the Interaction between Minerals and Microbes

XIE Xian_de and ZHANG Gang_sheng

(Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The interactions between minerals and microbes, which occur widely in nature and directly result in dissolution and formation of minerals, have profound impact on the environment. The interactions between minerals and microbes are helpful to remediation of the environment. The metal-reducing bacteria, for example, can degrade aromatic compounds like benzoate, benzene, toluene etc. through the oxidation process, or degrade (poly)nitroaromatic compounds and carbon tetrachloride through the reduction process by using Fe^{3+} -oxide as the terminal electron acceptor. Microbes can cause some harmful elements such as U and Np to precipitate as insoluble mineral species through bacterial surface absorption or redox process. In addition, some microbes can actively oxidize sulphide minerals, resulting in the formation of acid mine drainage which is very hazardous to the environment.

Key words: microbe; mineral; environment