

长期以来人们认为微生物通过化能营养和光能营养两种方式获取能量, 本文介绍了第三种微生物营养代谢模式——非光合微生物在半导体矿物介导下获取光电子能量, 这一新发现将拓展对微生物能量获取方式及微生物与地球环境相互作用机制的认识。

鲁安怀

半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径

鲁安怀* 李艳 王鑫 丁竝瑞 曾翠平 郝瑞霞 王长秋

(北京大学 地球与空间科学学院 北京 100871)

摘要: 自然界中微生物按其能量代谢途径主要分为两种: 光能营养微生物和化能营养微生物。化能营养微生物作为非光能营养微生物长期被排除在以日光为能量来源的能量利用途径之外。本文介绍了一种新的微生物能量利用途径, 即非光能营养微生物通过半导体矿物光催化作用来利用太阳能进行生长。实验室模拟体系中, 金属氧化物、金属硫化物等天然半导体矿物在模拟日光激发下产生的光电子促进了化能自养与异养微生物的生长。研究表明微生物的生长与光子能量和光子数量密切相关, 同时不同波长光辐照下的微生物生长情况与矿物的光吸收谱相吻合。这一能量利用途径的光能-生物能转化效率为 0.13%–1.90%。在含有天然半导体矿物与天然微生物的红壤体系中, 进一步发现半导体矿物光催化能够明显改变环境微生物的种群结构。已有的研究揭示了一种新发现并极有可能长期在地球上存在的微生物能量利用途径, 即通过自然界中半导体矿物日光催化作用产生的光电子能够促进非光能营养微生物的生长代谢活动。

关键词: 非光合微生物, 天然半导体矿物, 光电子, 能量利用途径

基金项目: 国家 973 计划项目(No. 2007CB815602); 国家自然科学基金重点项目(No. 41230103); 国家自然科学基金面上项目(No. 41272003)

*通讯作者: Tel: 86-10-62753555; 信箱: ahlu@pku.edu.cn

收稿日期: 2012-10-29; 接受日期: 2012-11-27

The utilization of solar energy by non-phototrophic microorganisms through semiconducting minerals

LU An-Huai* LI Yan WANG Xin DING Hong-Rui

ZENG Cui-Ping HAO Rui-Xia WANG Chang-Qiu

(School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Phototrophy and chemotrophy microorganisms compose the whole microbe world. As non-phototrophic microorganisms are excluded from phototrophy due to the lack of phototropic system. Here we introduce a novel pathway of microorganism energy utilization. The non-phototrophic microorganisms could get solar energy through semiconducting mineral photocatalysis. In simulated system, under simulated solar light semiconducting minerals, such as metal oxides and metal sulfides, generated photo electrons which could be used by non-phototrophic microorganisms to support their metabolisms. The growth of microorganism was closely related to photon quantity and energy and the microorganism growth and mineral light absorption spectra were fitted well under different light wavelengths. The overall energy efficiency from photon to biomass was 0.13‰ to 1.90‰. Further studies revealed that in natural soil systems, semiconducting mineral photocatalysis could influence the microbial population. This study provided the evidence to reveal a novel but long existed pathway in which the semiconducting mineral photocatalysis could stimulate the non-phototrophic microorganism metabolisms.

Keywords: Non-phototrophic microorganisms, Natural semiconducting minerals, Photoelectron, Energy utilization pathway

在地球表层这一极为复杂的开放系统中, 矿物与微生物之间无时无刻不在发生着人们尚未充分认识到的自然作用。数十亿年以来, 不同形式的生命活动不断地影响着地球表层物质循环与环境演化, 无机界物质循环与演化又制约着地球生态系统的演替与生命活动的演变。矿物的形成与变化有生命活动的干预, 生命的诞生与进化离不开矿物作用的参与, 地球表层无机界与有机界密不可分。作为地球上出现最早、分布最广、适应性最强的生命形式——微生物, 其与无机矿物的交互作用一直都是地球表生系统有机界-无机界相互作用中最为丰富而又生动的演绎。有关地球科学与生命科学高度交叉融合领域中矿物

与微生物交互作用研究, 被认为蕴含着巨大的科学发现和理论发展与突破的机遇。

尽管矿物与微生物交互作用的形式多样, 但是矿物与微生物之间电子转移和能量流动是最为核心的过程。电子转移是生命科学的基本问题, 许多生命过程比如光合作用、酶催化反应以及各类信号传递等均通过电子转移实现。电子转移亦是自然界中最基本的微观化学过程。自 Marcus 经典电子转移理论系统提出以来, 基于电子转移理论对不同体系化学动力学机制和生化过程的研究更为深入, 电子的类型、转移的方式和路径、生物分子体系等备受关注。矿物与微生物之间电子转移更是地球表层系统中最重要地球化学

动力学机制之一^[1]。生物的新陈代谢、矿物的形成转化以及地球环境的演变等宏观过程,均与各种微观的电子转移过程密不可分^[2]。近十几年来,国内外针对矿物与微生物交互作用过程中电子转移机制开展了一定的研究工作。

1 电子促进微生物生长代谢活动

长期以来,人们一直认为自然界中微生物与矿物间的可转移电子主要为价电子和电极电子。其中,价电子最为普遍,或存在于离子溶液中、或存在于有机分子中、亦或存在于矿物晶格中,化能营养微生物通过接受这些价电子而获取化学能来维持生命活动所需的能量。例如,微生物可通过细胞外膜上的某些分子(如血红素)与铁锰矿物晶体结构中的变价元素 Fe、Mn 进行价电子交换并获取能量^[3];微生物还可直接利用溶液中变价金属离子的电子,如嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. ferrooxidans*) 细胞通过氧化 Fe^{2+} 获得价电子能量,产生的 ATP 可为细菌新陈代谢利用^[4]。矿物和微生物间价电子的传递制约着变价元素的赋存形式,宏观上表现为矿物的微生物分解作用或重金属离子的微生物矿化形成矿物作用。

除价电子外,导电介质中的自由电子也可被微生物利用。早在 1911 年, Potter 发现微生物具有不依赖媒介即可将电子传递给电极的能力^[5]。之后的相关大量研究主要围绕微生物如何将电子传递给电极的问题开展,直至 2004 年,才有实验证明微生物还具有直接从电极接受电子的能力^[6],有些细菌可在阴极电极上富集成生物膜,接受电极传导的自由电子^[7],促进自身生长代谢,并催化一些动力学上不可行的反应得以进行。例如, *Geobacter sulfurreducens* 可以获得电极电子还原六价铀离子而固定放射性元素铀^[6]。成少安继 Dinh 等(2004)发现产甲烷菌可利用零价铁的价

电子将 CO_2 转变为甲烷之后^[8],首次发现在电流的作用下产甲烷菌能在阴极上富集成生物膜,并利用电极电子在以二氧化碳作为唯一碳源的情况下快速合成甲烷^[9],这一重要发现已被多位学者证实^[10-11]。

近年来,关于微生物接受电子方式的研究取得了显著进展,相关的分子生物学研究发展较快。一般认为,矿物与微生物之间的电子转移主要是电子脱离矿物表面晶格并进入微生物周质区的界面过程,依靠微生物细胞独特的分子体系实现。例如, *Escherichia coli* 分泌的生物大分子 NfsA、NAD(P)H 和糖类等可作为 Cr(VI)还原成 Cr(III)的电子供体,影响有毒重金属 Cr(VI)的迁移和转化^[12-13]。但近期研究发现微生物还可利用胞外电子进行胞外呼吸,主要包括铁呼吸、腐殖质呼吸与产电呼吸等 3 种厌氧能量代谢形式^[14]。与传统的有氧呼吸、胞内厌氧呼吸相比,胞外呼吸的电子受体多以固态形式存在于胞外,电子通过电子传递链从胞内转移到细胞周质和外膜,并通过外膜上的细胞色素 c、纳米导线或氧化还原介体等,将电子传递至胞外的末端受体^[15-16],实现微生物与含变价元素矿物、微生物与惰性导电介质以及微生物与微生物之间的电子传递。微生物群落内的不同菌种间或同一菌种不同细胞间,也可通过多种形式的胞外呼吸方式获取不同类型电子的能量,并实现能量利用的最大化^[17-19],比如 *Shewanella oneidensis*、*Geobacter sulfurreducens* 分别以外膜中的细胞色素 c 作为与导电介质表面紧密接触的位点,实现电子的高效输出^[4,20]。又如,在数十亿个微生物细胞构成的生物膜内,微生物胞外纳米线构建成的纳米菌丝网络可支持不同位置、不同类型的微生物间长距离传递电子,使生物膜具有与广泛应用于电子工业的人造导电聚合物相媲美的导电性^[16]。胞外电子传递研究不仅极大地推动了微生物学的发展,而且还在

无机元素的微生物地球化学研究、微生物燃料电池开发中被高度重视。但是, 有关电子传递介质、传递机制及其环境响应等还不甚清晰。

2 光电子成为微生物活动新能量

在微生物的化能自养途径发现之前, 光能自养途径长期以来被认为是地球上所有生命的唯一能量来源途径^[21]。化能无机自养微生物以二氧化碳作为碳源, 通过氧化无机物质(氢气 H_2 、铵根离子 NH_4^+ 、亚硝酸根 NO_2^- 、还原性含硫化合物和亚铁离子 Fe^{2+} 等)^[22-24], 获得能量维持其生长代谢活动。化能有机营养微生物则依赖于化能自养和光能自养微生物合成的有机物生存。由于胞内缺少必要的光敏组分, 化能自养和化能异养非光合微生物能量利用途径长期被排除在以日光光能为中心能量利用途径之外。尽管如此, 非光合微生物仍有可能通过半导体矿物等无机物介导途径直接或者间接利用太阳光能。可能类似于金属离子及含金属矿物在光合作用生物进化与代谢中发挥的作用^[25-29], 矿物也可能在非光合微生物获得太阳光能的途径中发挥着重要作用。常见的半导体矿物如金红石(TiO_2)、闪锌矿(ZnS)和针铁矿($FeOOH$)等都是对日光具有良好响应的半导

体光催化剂^[30-32]。当入射光子能量高于半导体矿物价带和导带间的禁带宽度时, 半导体矿物价带电子激发到导带, 形成了还原性光电子-氧化性光空穴对, 光电子进而触发一系列氧化还原反应来释放能量。这种形式的电子能量, 可以间接地被非光合微生物所利用。

有关光电子成为微生物能量利用问题是近几年才发现的。地表广泛存在的半导体矿物吸收太阳光能后释出的空间上分离的光电子-空穴对, 亦可与微生物产生相互作用。目前, 最受关注的是半导体光催化杀菌作用, 由半导体矿物光空穴产生的活性氧自由基(ROS)迅速氧化分解微生物细胞壁、杀灭细菌^[33-34]; 然而, ROS 的寿命非常短, 因此只有吸附在半导体矿物表面的微生物才会受到其威胁。相对光空穴而言, 迄今为止尚无研究证实光电子具有直接杀菌的作用。由于光电子具有一定的长程传递性, 这或许意味着光电子可以作为部分微生物生长代谢所需的重要能量来源。

我们近年来构建了光燃料电池体系^[35], 在国际上首次证实日光下半导体矿物所产生的光电子可被非光合作用微生物生长代谢所利用。在该体系中(图 1), 半导体矿物光电子可进一步转化

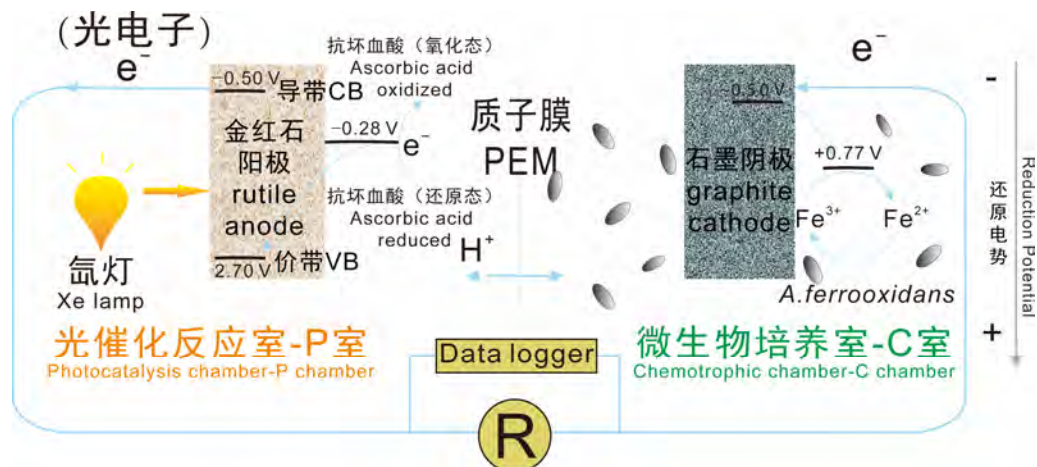


图 1 研究体系装置示意图^[1]

Fig. 1 The schematic diagram of research system^[1]

为以化学能形式存储的价电子并为微生物所利用。在微生物生长代谢与半导体矿物光电子耦合作用过程中,事实上半导体矿物光催化作用产生的光电子直接或者间接参与了微生物电子传递链起点端的电子传递过程,亦或是微生物电子传递链末端电子在半导体矿物光催化作用下获得能量提升,从而参与更多的电子传递反应^[36-37]。从本质上来说,这一研究展现了一种矿物与微生物交互作用的全新途径,这一途径理应在自然界光电驱动的生物地球化学过程中已经并且正在扮演着举足轻重的角色。

3 非光合微生物获得半导体矿物光电子

3.1 半导体光催化促进化能自养微生物生长

我们研究采用了自然界中常见的三种矿物:以金红石为代表的金属氧化物半导体矿物,以闪锌矿为代表的金属硫化物半导体矿物及以针铁矿为代表的红壤中重要的金属氧化物矿物^[1]。这些金属氧化物/硫化物矿物均具有较好的半导体特性,对日光具有较好的响应。已有研究表明,日光下天然金红石产生的光电子能够有效地还原降解模式污染物——甲基橙^[38];同时,日光下天然闪锌矿光电子还原降解亚甲基蓝和金属污染物 Cr(VI),降解效率分别达到了 98.74% 和 91.95%^[39-40]。这些研究充分表明这些天然半导体矿物光电子具有还原性强且易于分离并进一步利用的特点。

在光燃料电池体系中,模拟日光下三种半导体矿物光电子均可有效被化能自养微生物 *A. ferrooxidans* 所利用。在金红石-*A. ferrooxidans* 光催化体系中,金红石光催化的光电子能够有效的促进 *A. ferrooxidans* 的生长,与无光照和无电流的对照实验相比, *A. ferrooxidans* 的细胞浓度显著提高,并且其细胞生长迟滞期缩短,对数期与稳定期时间增加(图 2A);在闪锌矿-*A. ferrooxi-*

dans 与针铁矿-*A. ferrooxidans* 体系中出现了同样的结果(图 2B, 2C),即 *A. ferrooxidans* 能够利用半导体矿物光电子并用于生长代谢过程^[1]。这一途径以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原对作为电子介体,细菌氧化体系中 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 可被光电子还原为微生物可利用的 Fe^{2+} 从而实现 *A. ferrooxidans* 对光能的间接利用。根据 Schoonen 等^[41](1998)提供的数据可以得出,天然金红石与天然闪锌矿在 pH 7.0 时的导带电位光电子电势分别为 -0.36 V 和 -1.58 V (vs. NHE, NHE: 标准氢电势),而 Fe^{3+} 的标准电势为 +0.77 V^[42] (vs. NHE),因此热力学上天然半导体矿物光电子能够很容易还原 Fe^{3+} 生成 Fe^{2+} 。深入研究进一步表明,该日光光能的非光合微生物利用途径受到光波长(光子能量)与光强(光子数量)两方面的因素调控,本文研究表明:光波长越长,光子能量越低,光子-电子转化效率越低,微生物到达稳定期时的浓度也就越低;而光强则存在最优光强,即在 8 mW/cm² 光强下,体系光子-电子转化效率达到最高,同时微生物稳定期浓度也达到最高^[1]。通过计算得到金红石-*A. ferrooxidans* 体系光能-生物能转化效率为 0.13%-0.18%,而闪锌矿-*A. ferrooxidans* 体系为 0.25%-1.9%^[1],很明显这一效率远远低于植物的光合作用能量转换 10%的效率^[43]。研究体系中光能需要通过一定的转化过程才能为微生物所利用,其光能-生物能转化效率远低于经过长期进化完善的光合作用光能-生物能转化效率,理应在预期之中。

3.2 半导体光催化改变微生物群落结构

土壤中微生物群落与半导体矿物广泛共存,两者之间存在着多种的相互作用。在地表环境中,日光照射下的半导体矿物产生的光生空穴由于具有很强的氧化性,其电势高达 +2.64 V (金红石)和 +2.32 V (闪锌矿) (vs. NHE)^[41] 能够有效地被土壤中富含的还原性物质(抗坏血酸、腐植酸、还原

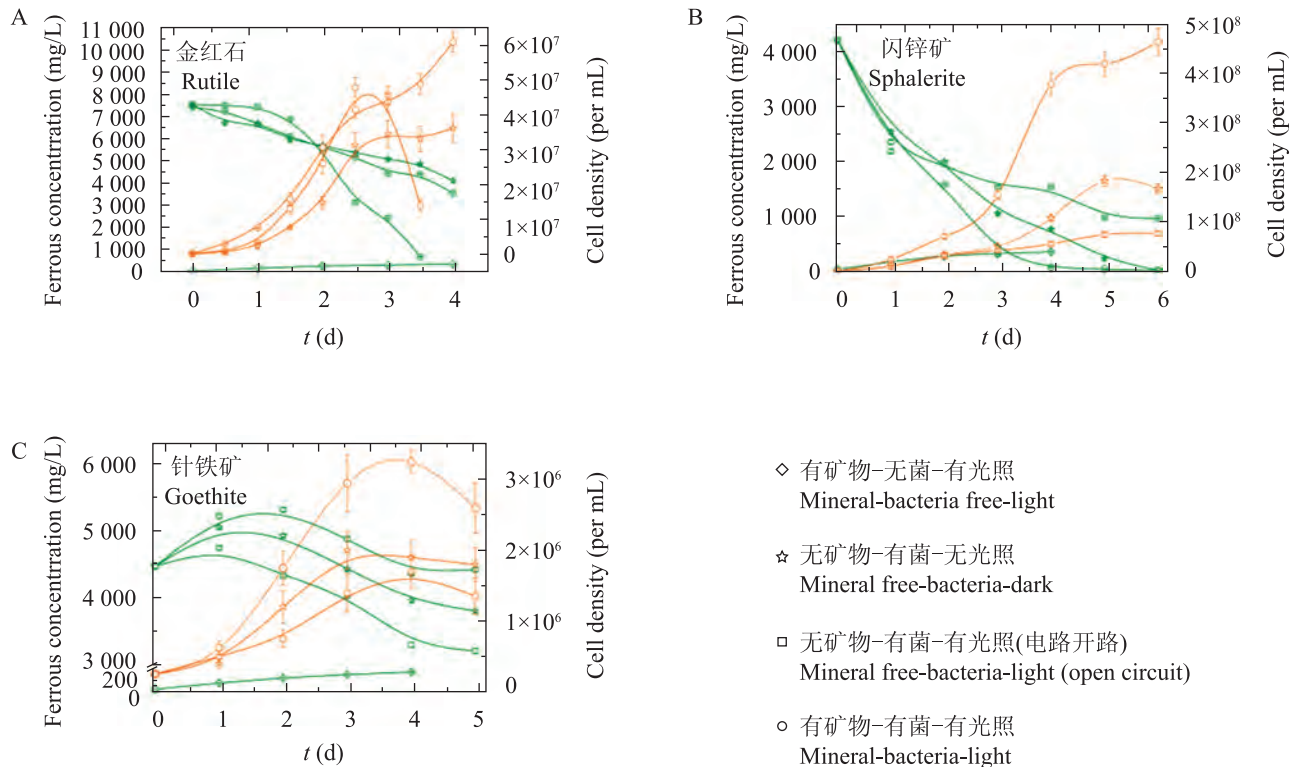


图2 金红石(A), 闪锌矿(B)与针铁矿(C)光催化体系微生物浓度与亚铁浓度变化曲线^[1]

Fig. 2 Cell concentration, Fe^{2+} concentration of rutile (A), sphalerite (B) and goethite (C) photocatalysis system^[1]

注: 绿色: 亚铁离子浓度曲线, 橙色: 细菌浓度曲线. \diamond : 有光照有矿无细菌, 体系只含 Fe^{3+} , 目的是为了测试光生电子对 Fe^{3+} 还原能力; \star : 无光照有矿有菌体系含 Fe^{2+} 的对照组; \square : 有光无矿有菌体系含 Fe^{2+} 的对照组; \circ : 有光有矿有菌体系含 Fe^{2+} 的实验组.

Note: Green: Fe^{2+} concentration; Orange: Cell concentration. \diamond : Control group with light and mineral but without bacterium, to measure the Fe^{3+} reduction ability of mineral photo generated electrons; \star : Control group without light but with mineral and bacterium; \square : Control group with light, without mineral but with bacterium; \circ : Experiment group with light, mineral and bacterium.

态硫等^[44-46]所捕获。剩下的半导体矿物光电子, 可以通过一系列电子转移途径为微生物群落所利用。现已查明的矿物微生物电子转移机制包括: 电子介体转移电子(如腐植酸^[47]、细胞分泌的醌^[48]及自然界中的醌类物质^[49]等), 微生物靠外膜蛋白直接附着于矿物表面^[49-50], 微生物自身的纳米导线^[51-52]等。本课题组^[1]研究表明, 天然半导体矿物光催化作用可以显著降低红壤微生物群落多样性, 改变红壤微生物微生物群落结构; 并富集一种能够对矿物光电子有良好响应的微生物——*Alcaligenes faecalis* (*A. faecalis*)。随着矿物光电子的不断输入, *A. faecalis* 在群落中迅速占据

优势地位, 16S rRNA 测定结果表明其在群落中比例 5 d 后稳定在 70% 左右, 而相应的对照实验中其比例仅占不到 8% (图 3)。尽管这一过程具体机制仍需要进一步研究确定, 然而可以确定矿物光电子的确能够影响微生物群落结构的组成。

3.3 半导体光催化促进化能异养微生物生长

产碱杆菌属(*Alcaligenes species*)微生物^[53]可以直接获得半导体矿物 CdS 产生的光电子将细菌菌体内的 NAD 还原为 $\text{NADH}^{[54]}$, 而本课题组研究结果同样表明产碱杆菌属的化能异养微生物 *A. faecalis* 对矿物光电子具有较好的响应。在上述研究的基础上, 本课题组进一步研究结果表

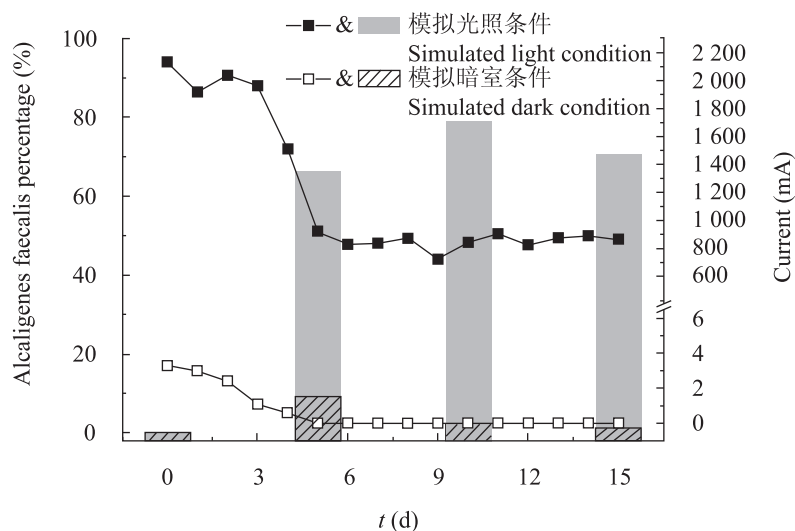


图3 模拟矿物光催化体系中有光与无光条件下体系电流变化曲线及种群中 *A. faecalis* 相对比例变化^[1]

Fig. 3 Variation of electric current in a natural soil-water system and the corresponding change of the relative percentage of *A. faecalis* in simulated mineral photocatalysis system^[1]

明, 矿物光电子能够对 *A. faecalis* 生长起到显著的促进作用^[1]。在存在半导体矿物光催化作用的情况下, 体系的电流要明显高于没有矿物光催化的暗室对照组实验; 同时矿物光催化条件下, *A. faecalis* 在电极石墨板上的附着密度达到了 3×10^6 CFU/cm², 显著高于无矿物光催化对照实验的 2×10^3 CFU/cm²。这一结果表明了日光下矿物光催化产生的光电子能够为化能异养微生物所利用并促进化能异养微生物的生长。

4 讨论与展望

4.1 微生物能量利用新途径

我们通过研究天然半导体矿物光催化作用对化能自养微生物 *A. ferrooxidans* 与化能异养微生物 *A. faecalis* 生长代谢的促进作用, 揭示了一个自然界长期存在的过程, 即半导体矿物光催化作用促进非光合微生物的生长代谢, 进而揭示了一种在自然界中可能广泛存在的非光合微生物利用太阳能的新途径。众所周知, 地球表层广泛分布着如本研究所采用的金属氧化物与硫化物等

天然半导体矿物^[44,55], 同时也广泛分布着自养和异养微生物及其构成的微生物群落。自然界中也广泛存在着还原性物质, 如抗坏血酸、腐植酸和还原性无机物^[44,56-57], 这些还原性物质能够捕获半导体矿物光催化作用产生的氧化性光空穴^[58-60], 从而分离出还原性光电子。光电子可以通过纳米导线(Nanowires)等导电性的胞外物质^[52]传递给微生物, 光电子能量进而为微生物所利用, 并促进微生物生长代谢活动(图4)。

能量代谢是一切生命活动的核心。长期以来人们一直认为微生物以利用太阳能与化学物质(包括有机物和无机物)储存的能量为主, 因此将地球上微生物分为光能营养与化能营养这两种基本能量营养模式。显然, 我们近年来开展的有关半导体矿物与非光合微生物交互作用实验研究结果, 对这些微生物能量代谢传统理论的普适性提出了新的挑战。在此, 我们提出可否根据微生物获得能量的营养类型将微生物分为三大类: 光能营养、化能营养与本研究提出的光电能营养(表1)。

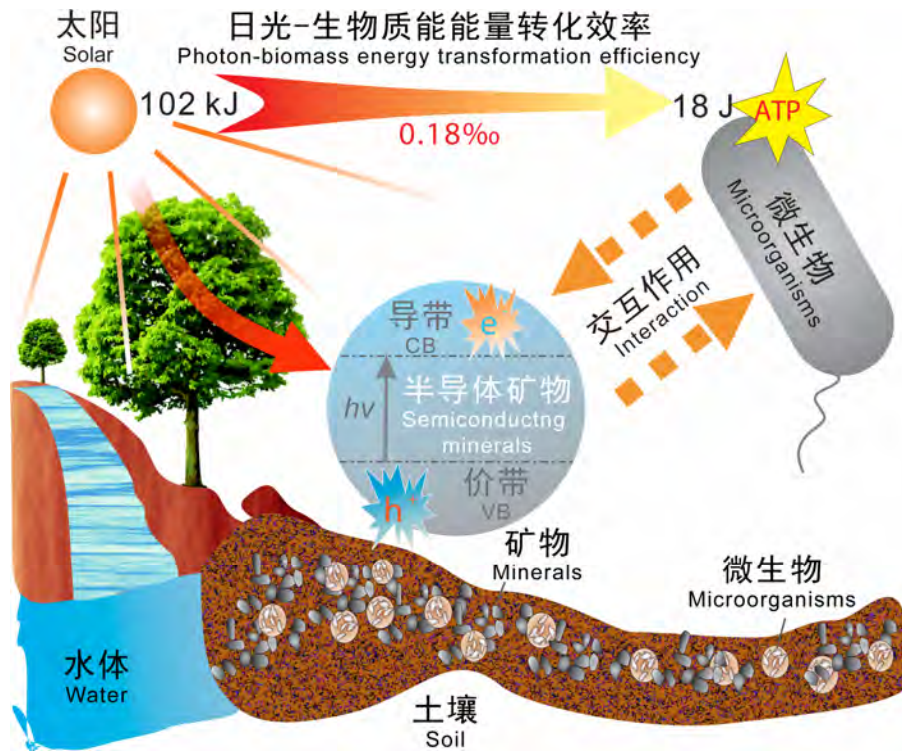


图 4 自然界土壤系统中半导体矿物日光催化作用促进非光合能微生物生长代谢^[61]
 Fig. 4 The promotion of non-phototrophoc bacteria growth by semiconducting minerals photocatalysis under solar light in natural soil system^[61]

表 1 微生物的能量代谢类型
 Table 1 Types of microorganism metabolisms

能量代谢途径 Energy metabolism pathway	光能营养 Phototrophy		化能营养 Chemotrophy		光电能营养 Photoelectrophy	
能量来源 Energy source	太阳光子		元素价电子		矿物光电子	
营养类型 Trophic type	光能异养	光能自养	化能异养	化能自养	光电能异养	光电能自养
认知程度 Acknowledgement	已知		已知		本文提出	

4.2 半导体矿物光催化作用促进地球早期生命活动

地球上所有的生物体总是在试图利用生存环境中一切可能的能量，演化出形式多样的能量获取途径，与有机生物进化共同演化的无机矿物在复杂的生命活动中扮演着极为重要的角色^[2]。地球表层系统是一个极为复杂的多元开放系统。过

去和现在地表系统中大多数金属硫化物矿物和金属氧化物矿物均属于半导体矿物，可吸收占太阳光谱绝大部分的可见光，其激发产生光电子的波长范围一般为 249–780 nm^[62]。地表系统中微生物种类和群落多样，微生物生长代谢活动所利用的碳源和能量方式多种。无疑，地表系统中阳光-半导体矿物-光电子/空穴-有机物-无机物-价

电子-微生物等彼此之间无时无刻不在发生着人们尚未充分认识到的相互作用,可能已经对地球生命的起源与进化以及地球物质的循环与演化产生着极大影响。地球科学研究已证实,自从46亿年前地球形成以后,到38亿年前地球上就出现早期微生物。数十亿年以来,太阳光理应一直激发着地球表面大量存在的半导体矿物产生光电子-空穴对,并长期发生着日光催化作用。特别在早期地球表面处于还原环境与弱酸性介质条件下,半导体矿物产生的光空穴极易于被俘获,分离出的光电子在电势差的驱动下形成光电子传递链,极有可能直接传递到生命早期的微生物细胞中以维持其新陈代谢过程,影响着地球表层物质循环与环境演化。最新研究表明,半导体矿物光催化极有可能在生命诞生过程中起到至关重要的作用。Mulkiđjanian 等^[63](2012)发表在PNAS 上的研究成果指出闪锌矿、硫锰矿等天然半导体矿物在早期生命起源的过程中起到了对早期生命细胞的紫外线保护作用,而这种保护作用正是通过半导体矿物光催化吸收紫外线来实现的。然而 Mulkiđjanian 并没有进一步回答半导体矿物光电子与光生空穴命运的问题,而本研究^[1]同日发表在 Nature Communications 上的文章则给出了答案^[1]。在早期地球还原性环境中,光生空穴极有可能被周围还原性物质所捕获,留下高能量的光电子则易于被早期生命细胞所利用。可以说天然半导体矿物光催化作用在早期生命起源过程中扮演着保护及提供能量的重要作用,并且这一作用机制至今仍在地球表层系统中发挥着重要的作用。

4.3 地表半导体矿物光催化-微生物耦合作用的环境效应

当前,人们对于太阳光下地球表层系统中无机界与有机界之间复杂作用机制知之甚少,对于矿物光电子被微生物细胞与群落利用的微观机

制尚未查明,对于矿物光电子传递及其与元素价电子之间的差异与转化关系尚未刻画,对于阳光-半导体矿物-光电子-价电子-“光电能微生物”细胞与群落耦合作用所禀赋的环境效应尚未开发与利用。在现今地球环境中,由于土壤中富含半导体矿物(特别是铁锰氧化物),这些半导体矿物光催化作用能够促进非光合自养微生物生长固定二氧化碳,同时也能够促进非光合异养微生物生长并通过一系列途径将二氧化碳矿化,因此这一途径在当今地球表层物质循环中起到一定的二氧化碳固定作用。事实上自养型微生物利用半导体矿物光电子的过程,还有可能促进二氧化碳发生有机物转化作用,将大气二氧化碳转化为有机物质是实现大气中二氧化碳被有效固定的重要途径。大气中二氧化碳转化为碳酸盐矿物本来属于热力学自发过程,但从动力学角度看,其转化效率很低,主要受控于二氧化碳在地表水体中很低的溶解度。正是由于光电子的较高能量特征,吸收光电子的自养型微生物,在电极自由电子(即电极电子)共同作用下,便有可能将大气中二氧化碳转化为有机物质。这样一来,异养型微生物就易于将这些有机物质进一步转化为溶解态二氧化碳,在细胞及其蛋白调控作用下转化为碳酸盐矿物并永久固定在矿物晶格内。

4.4 光电子可成为微生物胞外电子传递新途径

地质时期以来,在半导体矿物光电子传递过程中,不仅涉及到微生物细胞外电子受体和微生物细胞内电子传递链,还涉及到半导体矿物-光电子/空穴-有机物-无机物-价电子-微生物等多种物质界面。在矿物原子-微生物分子、矿物晶胞-微生物细胞以及矿物组合-微生物群落的多个层次上,揭示光电子调控矿物与微生物交互作用的微观机制研究亟待加强,重点是自然界中半导体矿物光电子在矿物-微生物活动界面上的传递过程与促进“光电能微生物”生长代谢的微观机制

研究。因为自然界中半导体矿物日光催化性与微生物群落协同作用的实质, 是不同反应界面上光能-化学能-电能-生物能之间的能量转移与转化。自然界半导体矿物与微生物协同作用具有普遍性与多样性, 不同半导体矿物能带结构差异导致其光催化性能的不同, 可影响微生物活动的微化学环境, 进而影响其生长代谢和电子传递方式。探讨由半导体矿物日光催化作用介导的非光合微生物胞外电子传递新途径, 可为揭示自然界日光照射下的岩石圈、土壤圈、水圈与生物圈交互作用界面上所发生的电子传递与能量转化机制提供新的认识。

参 考 文 献

- [1] Lu AH, Li Y, Jin S, et al. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis[J]. *Nature Communications*, 2012a, 3(4): 768–775.
- [2] Hazen RM, Papineau D, Leeker WB, et al. Mineral evolution[J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(11/12): 1693–1720.
- [3] Marsili E, Baron DB, Shikhare ID, 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.
- [4] Hartshorne RS, Reardon CL, Ross D, et al. Characterization of an electron conduit between bacteria and the extracellular environment[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(52): 22169–22174.
- [5] Potter MC. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 1911, 84(157): 260–276.
- [6] Gregory KB, Lovley DR. Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(22): 8943–8947.
- [7] Thrash JC, Coates JD. Review: direct and indirect electrical stimulation of microbial metabolism[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 42(11): 3921–3931.
- [8] Dinh HT, Kuever J, Mußmann M, et al. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms[J]. *Nature*, 2004, 427(6977): 829–832.
- [9] Cheng SA, Xing DF, Call DF, et al. Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(10): 3953–3958.
- [10] Villano M, Aulenta F, Ciucci C, et al. Bioelectrochemical reduction of CO₂ to CH₄ via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(9): 3085–3090.
- [11] Villano M, Monaco G, Aulenta F, et al. Electrochemically assisted methane production in a biofilm reactor[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9467–9472.
- [12] Appenroth KJ, Bischoff M, Gabryś H, et al. Kinetics of chromium(V) formation and reduction in fronds of the duckweed *Spirodela polyrrhiza*—a low frequency EPR study[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2000, 78(3): 235–242.
- [13] Ackerley DF, Gonzalez CF, Keyhan M, et al. Mechanism of chromate reduction by the *Escherichia coli* protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction[J]. *Environmental Microbiology*, 2004, 6(8): 851–860.
- [14] Galnick JA, Vali H, Lies DP, et al. Extracellular respiration of dimethyl sulfoxide by *Shewanella oneidensis* strain MR-1[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(12): 4699–4674.
- [15] Coursolle D, Baron DB, Bond DR, et al. The Mtr respiratory pathway is essential for reducing flavins and electrodes in *Shewanella oneidensis*[J]. *Journal of Bacteriology*, 2009, 192(2): 467–474.
- [16] Cologgi DL, Lampa-Pastirk S, Speers AM, et al. Extracellular reduction of uranium via *Geobacter*

- conductive pili as a protective cellular mechanism[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(37): 15248–15252.
- [17] Rabaey K, Boon N, Siciliano SD, et al. Biofuel cells select for Microbial consortia that self-mediate electron transfer[J]. Applied Environmental Microbiology, 2004, 70(9): 5373–5382.
- [18] Gorby YA, Yania S, McLean JS, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(30): 11358–11363.
- [19] Kato S, Nakamura R, Kai F, et al. Respiratory interactions of soil bacteria with (semi)conductive iron-oxide minerals[J]. Environmental Microbiology, 2010, 12(12): 3114–3123.
- [20] Holmes DE, Chaudhuri SK, Nevin KP, et al. Microarray and genetic analysis of electron transfer to electrodes in *Geobacter sulfurreducens*[J]. Environmental Microbiology, 2006, 8(10): 1805–1815.
- [21] Winogradsky S. Microbiologie du Sol: Problèmes et Méthodes: Cinquante ans de Recherches. Paris: Masson et Cie Éditeurs, 1949: 16–41.
- [22] Stevens TO, McKinley JP. Lithoautotrophic microbial ecosystems in deep basalt aquifers[J]. Science, 1995, 270(5235): 450–455.
- [23] Shively JM, Van Keulen G, Meijer W. Something from almost nothing: carbon dioxide fixation in chemoautotrophs[J]. Annual Review of Microbiology, 1998, 52(1): 191–230.
- [24] Nealson KH, Inagaki F, Takai K. Hydrogen-driven subsurface lithoautotrophic microbial ecosystems (SLiMEs): do they exist and why should we care?[J]. Trends in Microbiology, 2005, 13(9): 405–410.
- [25] Edwards MR. Metabolite channeling in the origin of life[J]. Journal of Theoretical Biology, 1996, 179(4): 313–322.
- [26] Wächtershäuser G. Origin of life: life as we don't know it[J]. Science, 2000, 289(5483): 1307–1308.
- [27] Tributsch H, Fiechter S, Jokisch D, et al. Photoelectrochemical power, chemical energy and catalytic activity for organic evolution on natural pyrite interfaces[J]. Origins of Life and Evolution of Biospheres, 2003, 33(2): 129–162.
- [28] Russell MJ, Martin W. The rocky roots of the acetyl-CoA pathway[J]. Trends in Biochemical Sciences, 2004, 29(7): 358–363.
- [29] Mulikjanian AY. On the origin of life in the Zinc world: 1. Photosynthesizing, porous edifices built of hydrothermally precipitated zinc sulfide as cradles of life on Earth[J]. Biology Direct, 2009, 4(1): 26.
- [30] Lu AH, Li Y, Lv M, et al. Photocatalytic oxidation of methyl orange by natural V-bearing rutile under visible light[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, 91(19): 1849–1855.
- [31] Li Y, Lu AH, Wang CQ, et al. Characterization of natural sphalerite as a novel visible light-driven photocatalyst[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(8): 953–959.
- [32] Xu Y, Schoonen M. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals[J]. American Mineralogist, 2000, 85: 543–556.
- [33] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends[J]. Catalysis Today, 2009, 147(1): 1–59.
- [34] Dalrymple OK, Stefanakos E, Trotz MA, et al. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 98(1/2): 27–38.
- [35] Lu AH, Li Y. Light fuel cell (LFC): a novel device for interpretation of microorganisms-involved mineral photochemical process[J]. Geomicrobiology Journal, 2012, 29(3): 236–243.
- [36] Li Y, Lu AH, Wang CQ. Semiconducting mineralogical characteristics of natural sphalerite gestating visible-light photocatalysis[J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(3): 633–639.
- [37] Lu AH, Li Y, Jin S, et al. Microbial fuel cell equipped with a photocatalytic rutile-coated cathode[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(2):

- 1184–1190.
- [38] Ding HR, Li Y, Lu AH, et al. Photocatalytically improved azo dye reduction in a microbial fuel cell with rutile-cathode[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(10): 3500–3505.
- [39] Li Y, Lu AH, Wang CQ. Photocatalytic reduction of Cr^{VI} by natural sphalerite suspensions under visible light irradiation[J]. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 2010, 80(2): 267–272.
- [40] Li Y, Lu AH, Wang CQ, et al. Characterization of natural sphalerite as a novel visible light-driven photocatalyst[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(8): 953–959.
- [41] Schoonen MAA, Xu Y, Strongin DR. An introduction to geocatalysis[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 62(1/3): 201–215.
- [42] Rawlings DE. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates[J]. *Microbial Cell Factories*, 2005, 4(1): 13.
- [43] Blankenship RE, Tiede DM, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement[J]. *Science*, 2010, 332(6031): 805–809.
- [44] Vaughan DJ. *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*[M]. 4th ed. Washington DC: Mineralogical Society of America, 2006: 1–6.
- [45] Smirnoff N, Wheeler GL. Ascorbic acid in plants: biosynthesis and function[J]. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 2000, 35(4): 291–314.
- [46] Hayase K, Tsubota H. Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(5): 947–952.
- [47] Lovley DR, Coates JD, Blunt-Harris EL, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, 382(6590): 445–448.
- [48] Newman DK, Kolter R. A role for excreted quinones in extracellular electron transfer[J]. *Nature*, 2000, 405(6782): 94–97.
- [49] Hernandez ME, Newman DK. Extracellular electron transfer[J]. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2001, 58(11): 1562–1571.
- [50] Xiong YJ, Shi L, Chen BW, et al. High-affinity binding and direct electron transfer to solid metals by the *Shewanella oneidensis* MR-1 outer membrane *c*-type cytochrome OmcA[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(43): 13978–13979.
- [51] Reguera G, McCarthy KD, Mehta T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. *Nature*, 2005, 435(7045): 1098–1101.
- [52] Gorby YA, Yanina S, McLean JS, 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.
- [53] Sayyed RZ, Gangurde NS, Patel PR, et al. Siderophore production by *Alcaligenes faecalis* and its application for growth promotion in *Arachis hypogaea*[J]. *Indian Journal of Biotechnology*, 2010, 9: 302–307.
- [54] Shumilin I, Nikandrov VV, Popov VO, et al. Photogeneration of NADH under coupled action of CdS semiconductor and hydrogenase from *Alcaligenes eutrophus* without exogenous mediators[J]. *FEBS Letters*, 1992, 306(2/3): 125–128.
- [55] Wigginton NS, Haus KL, Hochella MF Jr. Aquatic environmental nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(12): 1306–1316.
- [56] Smirnoff N, Wheeler GL. Ascorbic acid in plants: biosynthesis and function[J]. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 2004, 35(4): 291–314.
- [57] Hayase K, Tsubota H. Sedimentary humic acid and fulvic acid as surface active substances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47(5): 947–952.
- [58] Peral J, Mills A. Factors affecting the kinetics of methyl orange reduction photosensitized by colloidal CdS[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, 73(1): 47–52.

- [59] Bems B, Jentoft FC, Schlögl R. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20(2): 155–163.
- [60] Yanagida S, Yoshiya M, Shiragami T, et al. Semiconductor photocatalysis. I. Quantitative photoreduction of aliphatic ketones to alcohols using defect-free zinc sulfide quantum crystallites[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(7): 3104–3111.
- [61] Lu AH, Li Y, Jin S. Interactions between semiconducting minerals and bacteria under light[J]. *Elements*, 2012b, 8(2): 125–130.
- [62] 鲁安怀. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(4): 323–331.
- [63] Mulkidjanian AY, Bychkov AY, Dibrova DV, et al. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(14): E821–E830.

稿件书写规范

专论与综述论文的撰写要点

专论与综述是本刊重要栏目之一，主要反映国内外微生物学及相关领域学科研究最新成果和进展，其内容要求新颖丰富，观点明确，论述恰当，应包含作者自己的工作内容和见解。因此，作者在动笔之前必须明确选题，一般原则上应选择在理论和实践中具有重要意义的学科专题进行论述。围绕专题所涉及各个方面，在综合分析和评价已有资料基础上提出其演变规律和趋势，即掌握其内在的精髓，深入到专题研究的本质，论述其发展前景。作者通过回顾、观察和展望，提出合乎逻辑并具有启迪性的看法和建议。另外，作者也可以采用以汇集文献资料为主的写作方法，辅以注释，客观而有少量评述，使读者对该专题的过去、现在和将来有一个全面、足够的认识。