

DOI: 10.5846/stxb201311222792

唐家桓, 周顺桂, 袁勇, 庄莉. 天然生物地球电池效应、形成机制及生态学意义. 生态学报, 2015, 35(10): 3180-3189.

Tang J H, Zhou S G, Yuan Y, Zhuang L. Biogeobattery effects: formation mechanism and ecological implications. Acta Ecologica Sinica, 2015, 35(10): 3180-3189.

## 天然生物地球电池效应、形成机制及生态学意义

唐家桓, 周顺桂\*, 袁勇, 庄莉

广东省生态环境与土壤研究所, 广州 510650

**摘要:**天然生物地球电池(biogeobattery)是一种发生在地球表层氧化-还原界面的自然现象,是微生物在厌氧区域氧化有机碳、硫化物等电子供体,产生的电子经胞外介体“长距离”传输至好氧区,从而与空间上隔离的氧气等电子受体发生还原反应的过程。由于生物电流的偶联,使得过去认为因空间隔离而难以发生的氧化-还原反应,可以快速、即时的进行。Biogeobattery 的科学本质是:通过微生物驱动电子流动,偶联空间上隔离的生物地球化学过程。Biogeobattery 可能容易发生在有机物丰富、具备氧化-还原界面的生境,如海底沉积物环境、有机物污染区域等;它对于有机物厌氧矿化、温室气体排放、C/N/S 等元素地球化学循环、污染物自然恢复等关键生物地球化学过程有重要影响,具有重大生态学意义,正成为地球科学、微生物学及生态学共同关注的国际前沿和热点。从“人工”biogeobattery(沉积物微生物燃料电池)入手,阐述了 biogeobattery 效应及其形成机制,从电池的电势、阴极-阳极响应关系、传导介质等方面详细介绍其研究方法,论述了 biogeobattery 的生态学意义,展望了研究重点。

**关键词:**天然生物地球电池; 纳米导线; 自然电位; 复电阻; 声波

### Biogeobattery effects: formation mechanism and ecological implications

TANG Jiahuan, ZHOU Shungui\*, YUAN Yong, ZHUANG Li

Guangdong Institute of Eco-Environmental and Soil Sciences, Guangzhou 510650, China

**Abstract:** The term “biogeobattery” describes a natural phenomenon in which biotic processes generate electrical currents within the surface of the earth. The biogeobattery phenomenon is caused by microbes driving electrons flow that is coupled to spatially separated biogeochemical processes. The biogeobattery phenomenon does not occur everywhere that microbially mediated redox interfaces occur because it requires specific geochemical and microbiological conditions. The phenomenon is much more apt to occur when a redox interface occurs at contaminated sites that are rich in organic material that is being biodegraded. The biogeobattery phenomenon was first identified when it was proposed to explain strong self-potential anomalies, which were believed to be associated with microbe-driven redox reactions, at the Entressen landfill in southern France. Subsequent laboratory experiments and field studies have provided evidence for the biogeobattery phenomenon. For instance, the biogeobattery phenomenon has been found in marine sediment, in which electrons generated by microbes (metabolizing sulfide) in anoxic zones were transferred over “long distances” to oxic zones where they were taken up by oxygen. Knowledge of the mechanisms involved in electron transfer is fundamental to understanding this natural phenomenon. A great deal of time and energy has therefore been put into identifying these mechanisms. However, the mechanisms involved in long distance electron transfer in the natural environment have not yet been determined. One possible mechanism involves long filamentous bacteria from the Desulfobulbaceae family, which were found to function as electrical cables, transporting electrons across centimeter-scale distances, in a marine-sediment-based biogeobattery. Electrochemically active species, such as conductive minerals and microbial nanowires, are also potential mediators for the

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21277035, 41222006, 21177030); 广东省科学院优秀人才基金项目(rcjj201101)

**收稿日期:**2013-11-22; **网络出版日期:**2014-08-13

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: sgzhou@soil.gd.cn

long distance transfer of electrons in natural environments. The biogeobattery theory presents novel viewpoints in the field of microbial ecology that are different from some viewpoints that have been held for a long time. These novel viewpoints could have very significant effects on our understanding of the ways in which the geochemical cycles of elements such as C, N, and S are driven by microorganisms in the earth's surface. The biogeobattery theory also provides new knowledge of the mechanisms involved in electron transport in subsurface environments. The biogeobattery phenomenon could have important effects on many vital biogeochemical processes, such as the anaerobic mineralization of organic matter, greenhouse gas emissions, and the degradation of contaminants. There can be no doubt that the biogeobattery phenomenon is becoming an important topic at the forefront of research in the earth science, microbiology, and ecology fields. A wide range of knowledge, including of geophysical, geochemical, and microbiological models and methods, needs to be combined to understand the biogeobattery concept. However, so far only a few technologies have been used to study the theory and effect of biogeobattery. Micro-targeting electrodes can be regarded as the most important and mature of these technologies. Low-frequency geoelectrical methods, such as self-potential, resistivity, and acoustic techniques, which provide geochemical signature data that are complementary to each other and to in situ measurements, may also be developed into powerful tools for the use of the biogeobattery phenomenon. In this review, we will redefine the concept and scope of the biogeobattery phenomenon to reflect recent research. In particular, we will summarize the regions where the biogeobattery effect occurs and the conditions under which the biogeobattery effect can take place. Some methods that may be useful for studying the battery potential, the response relationship between the anode and cathode, the conductive medium, and other parameters, will be introduced in detail. The ecological implications and future research needs will be discussed.

**Key Words:** biogeobattery; microbial nanowires; self-potential; complex resistance; acoustic

2001年, Reimers等首先提出“沉积物微生物燃料电池(Sediment Microbial Fuel Cells)”概念,其原理是:在金属导线的连接作用下,微生物氧化有机物产生的电子可以“穿过”细胞外膜而“长距离”传输到阴极区的氧气,发生有机碳氧化- $O_2$ 还原反应而产生电流<sup>[1]</sup>。2005年, Reguera等在 *Nature* 上发表了一篇开创性论文,发现某些微生物(如 *Geobacter sulfurreducens*)的菌毛具有导电性,并将之命名为“微生物纳米导线(Microbial Nanowires)”<sup>[2]</sup>。2006年, Gorby等在 *PNAS* 上证实, *Shewanella oneidensis*、*Pelotomaculum thermopropionicum* 等也可产生类似的长达数十微米、直径约 100 nm 的可导电纳米导线<sup>[3]</sup>。基于这种纳米导线介导的微生物胞外呼吸特性,2007年, Ntarlagiannis 等大胆推测:地表中可能存在无数个“纳米导电网络”构成“天然生物地球电池(biogeobattery)”<sup>[4]</sup>。紧接着,丹麦科学家 Nielsen 采用微电极技术发现:通过天然电流的偶联,海底沉积物中  $H_2S$  氧化反应与海水表面的氧气可发生空间隔离的氧化还原反应<sup>[5]</sup>。这些结果说明了:在土壤中,大量的微生物纳米导线可能交织在一起,形成了类似现实世界的电网。

Biogeobattery 是一种发生在地球表层氧化-还原界面的自然现象,是微生物在厌氧区域氧化有机碳、硫化物等电子供体,产生的电子经胞外介质经“长距离”传输至好氧区,从而与空间上隔离的氧气等电子受体发生还原反应的过程。由于生物电流的偶联,使得过去认为因空间隔离而难以发生的氧化-还原反应,可以快速、即时的进行。其科学本质是:通过微生物驱动电子流动,偶联空间上隔离的生物地球化学过程。Biogeobattery 可能容易发生在有机物丰富、具备氧化-还原界面的生境,如海底沉积物、有机物污染区域等。

Biogeobattery 的提出,改变了人们对自然界氧化还原反应的传统认识,为理解空间隔离的生物地球化学过程提供了新的视角。天然电流的偶联,不仅解释了“长距离”(厘米尺度)的电子供体/受体间发生氧化还原反应的现象<sup>[6-7]</sup>,而且可发展成低成本的污染场地原位生物修复技术<sup>[8-10]</sup>。Biogeobattery 的研究正成为地球科学、微生物学及生态学共同关注的国际前沿和热点。文章从沉积物微生物燃料电池入手,论述 biogeobattery 效应及其形成机制,从电池的电势、阴-阳极响应、传导介质等方面详细介绍其研究方法;阐述了 biogeobattery 的生态学意义,并展望了今后的研究重点。

## 1 天然生物地球电池效应

### 1.1 “人工”天然生物地球电池

2001年, Reimers 等将一块石墨板埋在海底沉积物中作为阳极, 另一块石墨板浮放在上覆水中作为阴极, 用金属导线连接阴极和阳极。经过培养, 产生了大于 0.7 V 开路电压, 以及  $0.01 \text{ W/m}^2$  生物电流, 基于此, 他们首先提出“沉积物微生物燃料电池”概念<sup>[1]</sup>。其原理为: 沉积物中的有机碳作为电子供体(燃料)被阳极上的胞外产电菌氧化, 产生的电子传递给阳极, 然后通过外电路(金属导线)到达阴极, 与阴极表面的质子和  $\text{O}_2$  反应生成水, 从而产生电流(图 1)<sup>[1]</sup>。

该实验首次实现了沉积物厌氧有机碳氧化与上覆水中的溶解氧还原反应长距离的偶联; 通过金属导线的连接, 证实空间上隔离的电子供体与电子受体完全可以在微生物驱动作用下发生氧化还原反应。

### 1.2 天然生物地球电池

理论上, Biogeobattery 的形成需满足 4 个基本条件: 氧化-还原界面、电子供体的微生物氧化及胞外传递、导电介质、电子受体的还原反应。天然的生境中(沉积物、有机物污染区等)具有形成 biogeobattery 的有利条件: (1) 上述生境中, 由于温度和气压的波动、干湿交替等多种作用, 创造了无数个好氧/厌氧交替的微域界面<sup>[11-12]</sup>; (2) 大量的有机质沉积在土壤中, 在淹水条件下有机质分解不彻底, 乙酸、乳酸、丁酸等有机酸累积<sup>[11-13]</sup>; 同时, 存在类型多样的微生物(如地杆菌、希瓦氏菌、气单胞菌等)可在细胞内氧化有机物, 产生大量胞外电子; (3) 一般来说, 在浅海(深 5 m 以内等<sup>[14]</sup>)、淹水土壤或沉积物的表层(水土界面下 3 mm 以内<sup>[5]</sup>), 都能检测到  $\text{O}_2$  的存在。从氧化还原电位角度,  $\text{O}_2$  的标准电极电势为 1.229 V (标准氢电极为参比电极), 是最容易被还原的物质; 因此  $\text{O}_2$  无疑是环境最容易接受外界电子进而发生还原反应的电子受体; (4) 自然界存在大量的可导电矿物(如: 金属氧化物、金属硫化物、金红石( $\text{TiO}_2$ )、闪锌矿( $\text{ZnS}$ )、针铁矿( $\text{FeOOH}$ )等天然半导体矿物<sup>[15]</sup>)、微生物纳米导线、长丝状微生物等都给电子的快速传递提供了传递介质。

2007年, Ntarlagiannis 等向接种 *Shewanella oneidensis* MR-1 的石英砂柱底部供给乳酸, 同时让  $\text{O}_2$  于砂柱顶部自然扩散, 结果检测到明显的生物电流信号, 扫描电镜证实在微生物之间或微生物与矿物之间形成了大量丝状的导电网络。说明微生物产生的纳米导线在土壤中可能交织在一起, 形成了类似现实世界的电网, 从而构成了 biogeobattery<sup>[4]</sup>。

2010年, Doherty 等人利用自然电位法、大地电磁测量技术、16S rDNA 分子技术等方法推测: 北爱尔兰 Porta 镇的一个废弃煤气厂形成 biogeobattery, 即深层厌氧微生物氧化煤焦油有机污染物产生电子, 电子经导电矿物、粘土层传递给表层水体中的氧<sup>[16]</sup>。

2010年, Nielsen 等发现海洋淤泥的表层存在电子快速转移现象。由于淤泥是个比较致密的体系, 离子和其他化学物质在其中移动得很慢, 不能快速的转移电子。因此, 他们推测是底泥中的某些微生物的作用所导致。这些微生物很可能通过菌丝连接在一起, 形成一个网络, 电子通过这个导电网络快速传递。然后他们用微电极技术结合质子平衡计算证实这个假设, 即底泥中的微生物氧化  $\text{H}_2\text{S}$ , 同时将电子传递给上层溶液中的  $\text{O}_2$ , 具体电子转移途径为:  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{微生物} \rightarrow \text{纳米导电网络} \rightarrow \text{O}_2$ <sup>[5]</sup>。

2012年, Pfeffer 等人在海底沉积物中发现长丝状微生物(*Desulfobulbaceae*)。当 *Desulfobulbaceae* 存在时, 厌氧区硫化物浓度迅速下降, 就像向沉积物快速通入了大量氧气, 而海水中的氧分子扩散不能解析快速下降的硫化物。其根本原因是: 沉积物存在许多不同种类的长丝状细菌 *Desulfobulbaceae*, 它们从海泥界面延伸至沉积物的深层厌氧区, 一端伸长到厌氧区并氧化硫化物, 产生的电子通过菌体传输给海水中的溶解氧<sup>[17]</sup>。

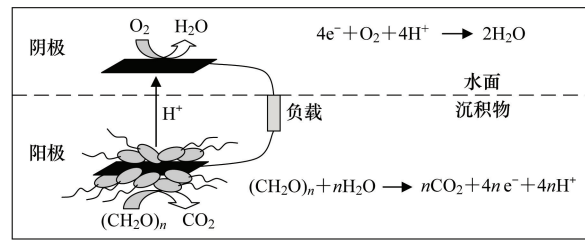


图 1 沉积物微生物燃料电池产电机理图<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Model for electricity production in sediment microbial fuel cells<sup>[1]</sup>

正如 Malkin 等人对自然环境中,不同区域的沉积物研究表明:biogeobattery 可能是自然环境中普遍存在的一种现象<sup>[18]</sup>。虽然,直至目前,还没证据表明有机物与 biogeobattery 的直接关系。但是,目前主要是在海底沉积物、垃圾填埋、石油等有机物丰富的地区发现 biogeobattery,在有机物贫乏的地区还没有发现 biogeobattery,也没有相关的实验。这或者表明 biogeobattery 可能容易发生在有机物丰富区域。在这些环境中,由于有机物大量存在,刺激了微生物生长,特别是胞外呼吸菌的生长,它们为了适应环境,采取不同的方式将电子传递给电子受体,以此获得能量而繁殖和增长,因而形成了 biogeobattery 这种自然现象。

## 2 天然生物地球电池形成机制

Biogeobattery 本质上是微生物驱动的氧化还原反应,即:电子供体-受体间的电子转移反应。按照不同的传递介质,其形成机制有 3 种,(1)纳米网络传递机制:微生物通过纳米导线相互交织在一起,形成天然的导电网络,电子通过这个网络将电子传递给电子受体(如:溶解氧,图 2 A);(2)导体矿物传递机制:电子通过导体-半导体矿物传递给电子受体(如:溶解氧,图 2 B)。(3)长丝状导电细菌传递机制:2012 年,Nielsen 等在丹麦 Aarhus Bay 的海底沉积物中发现一种长丝状导电细菌 *Desulfobulbaceae*。这种细菌属于多细胞结构,单个细菌由成千上万的细胞组成,它们首尾相互堆积,形成如电缆般的多细胞细菌链,共享一个外膜;一端氧化有机物,另一端将电子传递给电子受体(如:海水中的溶解氧,图 2 C)<sup>[17]</sup>。

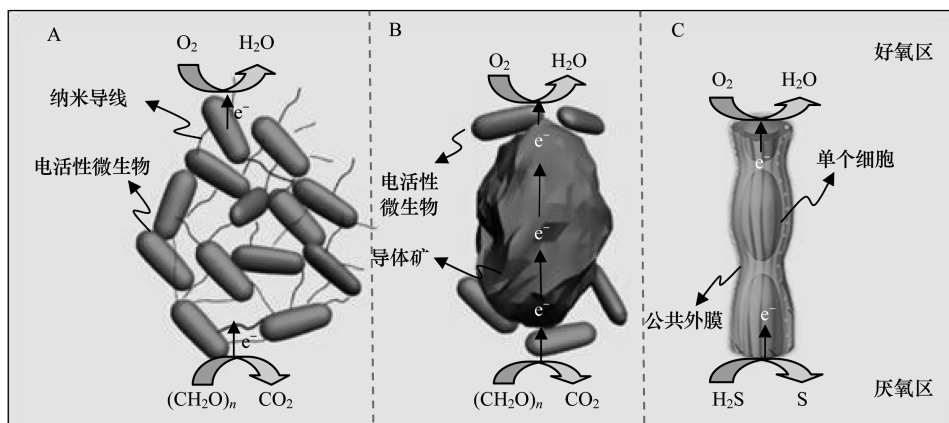


图 2 天然生物地球电池形成机制

Fig.2 Schematics of electron transfer mechanism of biogeobattery

(A) 微生物纳米网络 microbial nanowires networks; (B) 导体/半导体矿物 (semi) conductive mineral; (C) 长丝状导电细菌 filamentous bacteria

上述几种电子传递方式不是孤立存在的。从能量的角度分析,自然环境中的微生物会以能量最少的方式进行电子传递而繁殖增长。譬如,可形成微生物与导电矿相互交织的网络进行电子传递,又或者是多种方式协同完成电子传递。

电子穿梭体介导的电子传递机制是微生物胞外呼吸的电子传递方式机制之一,即微生物可利用环境中的电子穿梭体或自身分泌的氧化还原物质,接受胞内的电子,并将其“运出”细胞,传递给胞外受体后,以氧化态返回细胞再次接受电子,如此往返穿梭于胞内和胞外,介导电子的传递。但是,目前还没有证据表明 biogeobattery 也能通过电子穿梭体进行电子传递,可能与这些介体在土壤中的移动速度比较慢有关。

## 3 天然生物地球电池研究方法

对 biogeobattery 的研究可从电池电势、阴-阳极的响应关系、传递介质等方面进行。自然电位 (Self-potential, SP) 是检测 biogeobattery 电势的潜在比较合适方法<sup>[19]</sup>,它有可能发展成表征 biogeobattery 与否形成的最直接手段。微电极技术是表征阳极物质氧化与阴极还原快速响应关系的有效手段。复电阻可反映微生物代谢活动,结合其它技术可对 biogeobattery 表征。微生物是 biogeobattery 形成的关键因子,它们的繁殖生长

导致生物膜形成及土壤结构的改变,超声波技术是表征这些细微变化的有力手段。

### 3.1 自然电位

自然电位测量是以一个固定点电位作为参考电位,检测被测点与其之差(图3)<sup>[20]</sup>。设备包括两个不极化电极(如:Cu-CuSO<sub>4</sub>、Pb-PbCl<sub>2</sub>电极)、一个高灵敏(约0.1 mV)和高输入电阻(>10 MΩ)的电压表<sup>[6, 21]</sup>。

SP 异常意味着形成了电势差,从而导致电流的形成<sup>[20, 22]</sup>。在垃圾填埋场等这些受有机物污染的区域,微生物的代谢活动是土壤中物质循环、自我恢复的主要动力。SP 是监测土壤微生物代谢活动的一个潜在的有效工具<sup>[23]</sup>。Ntarlagiannis 等人在能产生纳米导线生物膜的反应器中检测到 SP 异常达到(602±4) mV;相反,不能产生纳米导线生物膜(通过敲除纳米导线表达基因的方法实现)的反应器中,只检测到±10—15 mV 的 SP 异常。因此,他们根据 SP 异常与微生物纳米导线,提出了 biogeobattery 概念<sup>[4]</sup>。Fachin 等利用 SP 技术对一个人工构造的 biogeobattery 检测结果表明,SP 与阳极有机物、外阻、电子流动密切相关,是监测系统电流产生和阴极影响范围的有效工具<sup>[24]</sup>。但是,Hubbard 等研究表明,SP 技术可能需要结合其他技术才能可对 biogeobattery 进行表征和监测<sup>[25]</sup>。Doherty 等人利用自然电位法发现一个废弃的煤气厂大于出现 800 mV 的异常,同时结合大地电磁测量技术推测形成了 biogeobattery<sup>[16]</sup>。

这些结果表明,SP 可能是研究 biogeobattery 电势差的一个比较有效工具,与其他技术结合可能推测 biogeobattery 的形成与否。

### 3.2 复电阻

复电阻由实部和虚部组成,实部和虚部与幅值及相位的关系分别见方程式(2)和(3)。土壤复电阻的测量采用四电极法<sup>[26-27]</sup>,电极较多采用 Ag-AgCl 不极化电极<sup>[28-29]</sup>,其测量示意图见图4<sup>[30]</sup>;测量其幅度和相位角,然后通过方程式(2)和(3)计算土壤复电阻的实部和虚部。

$$R = \sigma' + \sigma''i \quad (1)$$

$$\sigma' = |\sigma| \sin\varphi \quad (2)$$

$$\sigma'' = |\sigma| \cos\varphi \quad (3)$$

式中, $\sigma'$ 为复电阻的实部, $\sigma''$ 为复电阻的虚部, $\sigma$ 为幅度值, $\varphi$ 为相位角。

微生物繁殖生长改变了土壤复电阻,其变化受多种因素影响:(1)微生物种类、密度。微生物密度增加,复电阻的相位下降<sup>[29, 31]</sup>;等量不同种类的微生物增长,导致的相位差异有明显的差别,在低频段差别更大<sup>[32]</sup>。Leitch 发现:NAH1 菌生长到 30 d 导致相位下降 50°,而 MATE10 菌只下降 8°。(2)生长载体。微生物在不同的载体上生长,复电阻相位的改变也不同<sup>[33]</sup>,Williams 发现微生物在矿物上生长,相位下降 20°<sup>[34]</sup>,Aal 发现微生物在污染土壤中生长,复电阻相位下降 10°<sup>[32]</sup>。(3)离子浓度、电荷密度。增加离子浓度和电荷密度,可使其复电阻增大<sup>[35]</sup>。(4)生物膜的形成与脱落。微生物在载体上形成生物膜,复电阻的虚部增大,微生物从载体上脱落,复电阻的虚部下降<sup>[36-37]</sup>。Davis 等在一个充满沙的圆筒中培养微生物,到 18—23 d,由于微生物大量繁殖,复电阻的虚部由  $2.0 \times 10^{-6} \text{ S/m}$  增加到  $7.8 \times$

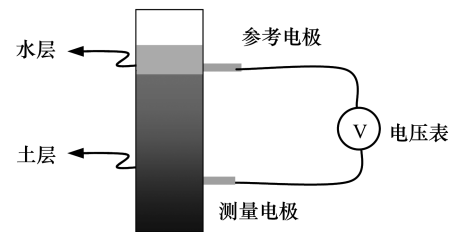


图3 自然电位的测量<sup>[20]</sup>

Fig.3 Scheme for measuring Self-potential<sup>[20]</sup>

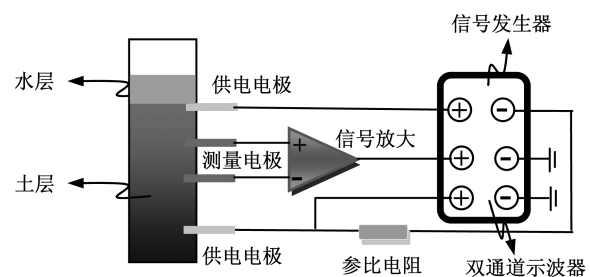


图4 复电阻的测量<sup>[30]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of the experimental apparatus for measuring complex resistance<sup>[30]</sup>

$10^{-6}\text{S/m}$ ,增加了280%;到40 d,由于微生物大量死亡,生物膜脱落,复电阻的虚部又降落到 $2.0\times 10^{-6}\text{S/m}$ <sup>[29]</sup>。(5)繁殖阶段。Zhang 等人对硫还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB)的复电阻测试发现,当频率小于10 kHz,随着SRB的数量增加,复电阻的实部和虚部均增加;在对数中期及平稳期,复电阻的实部下降<sup>[38]</sup>。(6)有机物的降解。Mewafy 等研究表明:微生物对石油等碳氢化合物污染物的降解,会引起该地区复电阻的实部和虚部增加<sup>[39]</sup>。

这些结果说明了土壤中微生物对代谢活动、生物膜的形成、有机物的生物降解等可以通过复电阻进行表征。而微生物正是驱动 biogeobattery 形成的主导因素,因此,复电阻可能会是 biogeobattery 无扰动、无破坏的原位检测方法。

### 3.3 微电极

由于 biogeobattery 发生在微观尺度(厘米级),如何准确地、无破坏地获得 biogeobattery 的内部信息至关重要。微电极技术是表征微环境的重要工具,它的应用为深入解析 biogeobattery 微观机理创造了条件。微电极种类有:氧化还原电位(ORP)-pH-溶解氧( $\text{O}_2$ )微电极、离子选择性微电极(ISE)、金电极等,这些微电极尖端直径通常小于 $100\ \mu\text{m}$ 。在 biogeobattery 中,阳极有机物氧化必然关联相应的阴极还原过程,阳极区物质与阴极物质的快速响应关系可通过微电极技术进行表征。Nielsen 等采用微电极技术发现:底泥中 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度与上层溶液中的 $\text{O}_2$ 密切相关。底泥中 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度的增加与减少依赖上层溶液中 $\text{O}_2$ 浓度的增加与减少,它们的浓度变化是同时、同步、负相关的<sup>[5]</sup>。Ma 等研究表明,Au-Hg 微电极结合电化学循环伏安法可对 biogeobattery 系统中,Fe(II, III)、Mn(II, III, IV)、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{HS}^-$ 等离子迁移进行表征<sup>[40]</sup>。

### 3.4 超声波

超声波测量主要由超声波分析仪、步进器、容器等部件组成(图5)<sup>[41]</sup>。声波在泥土样品中传播,其幅度、频率等参数有所改变,检测这些细微变化,从而可间接反映微生物在土壤中的活动。

微生物在土壤中繁殖增长,必然改变了土壤生态系统的物质结构。譬如:矿物的分解和沉淀<sup>[34]</sup>。研究结果表明:可以利用超声波技术对这些物质的变化进行原位监测<sup>[42]</sup>。Williams 认为微生物的增加和生物膜的形成会改变介质空隙的几何性质和介质密度,进而改变地下介质中声波的传播振幅和波速<sup>[34]</sup>。Williams 和

DeJong 利用声学二维扫描的方法,发现生物膜会改变入射超声波的幅度,两者之间存在正相关性<sup>[43]</sup>。因此,声波可用来表征生物膜的生长、发展、脱落等过程。

综上所述,目前,biogeobattery 的研究手段比较缺乏,究其原因,一方面可能是 biogeobattery 发生微观尺度(厘米级),难于通过表面现象来观察;另一方面,没有直接检测土壤电流流动的技术手段。大量的研究表明:SP、复电阻、超声波等地球物理技术可对土壤中微生物的代谢活动进行有效的监测<sup>[44]</sup>。因此,结合这些技术对 biogeobattery 进行研究应该是个很有希望的尝试。

## 4 生态学意义

Biogeobattery 的实质是微生物将有机物氧化,产生电子传输到好氧区域,与氧气等发生还原反应。依靠微生物的驱动,使得空间隔离的氧化还原反应可即时、快速的发生。在有机碳矿化、温室气体排放、元素地球化学循环、生态自然恢复等方面具有重要的意义。

### 4.1 有机碳矿化

有机碳矿化在本质上是电子供体与电子受体间的电子转移过程。由于 $\text{O}_2$ 的溶解度低、扩散难的特点,使

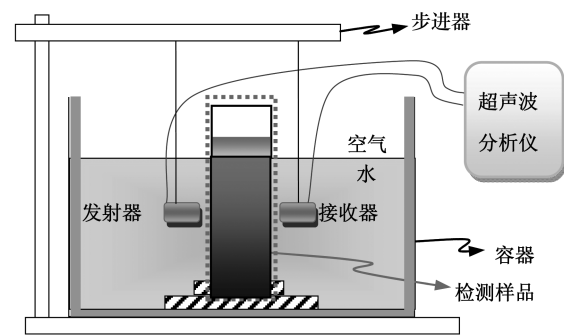


图5 超声波测量装置示意图<sup>[41]</sup>

Fig.5 Experimental configurations for measuring acoustic<sup>[41]</sup>

得有机碳在厌氧条件产生“好氧矿化”效果被低估。实验室培育试验与野外实验发现,某些环境中有机碳的矿化速率在淹水条件下高于好气条件或与其相当,有的试验即使进行的时间长达 1 年,仍然保持这种趋势<sup>[45-49]</sup>。迄今为止,对这种现象出现的原因,在微观机制上尚无令人信服的解释。Biogeobattery 电流偶联厌氧区有机碳氧化与氧气还原反应,使得原以为在厌氧条件,不可能发生类似“好氧矿化”效果的过程成为可能<sup>[6-7]</sup>。Biogeobattery 不但解释了自然环境中空间隔离状态的电子供体与受体发生长距离电子转移现象,也为理解有机碳矿化机制及其能量代谢网络提供了一个全新的视角。

#### 4.2 温室气体排放

土壤有机碳矿化导致 CO<sub>2</sub> 或 CH<sub>4</sub> 排放是影响温室效应的主要因子<sup>[11]</sup>。长期以来,对土壤有机碳与温室气体关系的研究集中于宏观层面,如从水分、温度、pH 值、溶解性有机碳等因素对温室气体排放影响进行研究<sup>[50]</sup>,忽略了这种“长距离”电子传输对产 CO<sub>2</sub> 或 CH<sub>4</sub> 等温室气体的研究。Biogeobattery 电流的偶联,改变了厌氧区的微生物群落结构,因而从根源上改变了厌氧区产生温室气体的微生物种类,从而使得 CH<sub>4</sub> 以及 CO<sub>2</sub> 的来源及其数量有可能需要重新评估。Biogeobattery 的出现可能有利于重新认识、理解土壤有机碳厌氧环境下的矿化机制、过程及产物,为土壤有机碳库管理及温室气体减排提供技术支持。

#### 4.3 元素地球化学循环

微生物是驱动地球上重要元素(C/N/S 等)地球生物化学循环的引擎。Biogeobattery 电流的偶联,其作用结果等效于将好氧区下移,这将强烈影响厌氧环境中微生物种群结构与功能,从而加速土壤有机碳或氮素转化。Biogeobattery 电流是由水面表层中的 O<sub>2</sub> 与沉积物中电子供体(有机碳、硫化物等)间的电势梯度所驱动,因此在这两个区域之间形成了电场。在电场力、自然扩散等综合作用下,原有的离子以及微生物作用产生的 Mn<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、S<sub>2</sub><sup>-</sup> 等可向阴-阳极扩散,由此,导致离子的重新分布、矿物的形成或分解。Nielsen 等对海底沉积物 biogeobattery 的研究发现:Fe<sup>2+</sup> 往厌氧区扩散,可与 H<sub>2</sub>S 发生反应,产生 FeS-FeS<sub>2</sub> 沉淀;当 Fe<sup>2+</sup> 往好氧区扩散,与 O<sub>2</sub> 发生反应,产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀。而厌氧区产生的 H<sub>2</sub>S 在往上层扩散过程中,可转变为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,接着 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 又可被微生物继续利用。微生物胞外呼吸作用产生的 H<sup>+</sup>,可将 CaCO<sub>3</sub> 溶解,而产生的 Ca<sup>2+</sup> 在扩散过程中可与有机物矿化产生的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 作用,重新形成沉淀<sup>[51]</sup>。最近, Malkin 等人对自然环境中,不同区域的沉积物研究表明:biogeobattery 效应会引起硫元素的重新分配,在硫元素的生物地球化学循环中起到重要的作用<sup>[18]</sup>。

#### 4.4 污染土壤生物自净

土壤中存在大量依靠有机物生存的微生物,它们具有氧化分解有机物的巨大能力,是污染土壤自净作用中最重要的净化途径之一。微生物对污染物的净化通过好氧呼吸、厌氧呼吸和发酵作用进行。好氧呼吸时,有机物氧化为二氧化碳、水;厌氧呼吸时,有机物转化为甲烷、硫酸盐还原为硫化物、硝酸盐还原为 N<sub>2</sub> 或铵盐;发酵过程是依赖有机物作为电子受体,最终产物为二氧化碳、乙酸、乙醇、丙酸等。因此,相对于厌氧呼吸和发酵作用而言,好氧呼吸对污染土壤的自净作用在净化速率与效果等方面更具优势。在 biogeobattery 中,由于天然电流的偶联,“扩大”了好氧区域,刺激了好氧、兼氧微生物的增长,从而使得污染物的降解更加彻底、更加快捷,同时还可减轻 H<sub>2</sub>S 等恶臭的产生。另一方面,在好氧区,一些有机污染物,如高氯酸、氯代有机物等可代替氧气作为电子受体接受电子,从而得到降解和还原<sup>[52]</sup>。这为污染土壤生物自净提供了新途径。事实上,Hong 等对现场污染场地的原位修复研究结果表明,利用“人工”biogeobattery 装置,可使得沉积物中易氧化有机物、难降解有机物(如芳烃类化合物、酚类化合物)的含量均得到不同程度的降解<sup>[53]</sup>。因此,biogeobattery 具有潜在的污染物原位生物自然修复作用,有望发展成低成本的污染场地原位生物修复技术。

### 5 展望

Biogeobattery 效应是重要的生物地球化学过程,未来的研究应重点关注:

(1) 形成驱动力 开展驱动 biogeobattery 形成的功能微生物及其群落结构研究,特别应关注新的功能微生物类群(如胞外呼吸菌),分析其时空分布特征,研究其与产甲烷菌的种间电子转移作用;

(2) 电子传导机制 迄今为止,人们对 biogeobattery 的认识才刚起步,对于它的电子传递机制认识还有很多疑问。尤其是长丝状导电细菌传递机制,虽然已经通过实验证实这种长丝状导电细菌能“长距离”传导电子,但是对其内在结构是如何传递电子?目前还是一个谜。因此,须在微生物呼吸的基础上,结合现代地球物理与电化学分析技术等多学科交叉,阐明 biogeobattery 的电子传递机制;

(3) 研究手段 现有的研究手段主要是微电极,其种类也只有 pH 值、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、Redox 等电极,缺乏有机物(如乙酸)检测微电极。因此,研制检测微尺度有机物的专用设备,以及无扰动的原位检测技术应该成为今后研究的重点;

(4) 生态效应 Biogeobattery 影响元素(如碳、氮、硫、铁等)的地球化学循环、污染物的自然降解。如何从微观尺度出发,开展 biogeobattery 效应在元素生物地球化学循环中的作用、污染场地的物质循环、原位修复等研究,需要地球物理、地球化学、微生物学等多学科的交叉综合。

#### 参考文献 (References):

- [ 1 ] Reimers C E, Tender L M, Fertig S, Wang W. Harvesting energy from the marine sediment-water interface. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(1): 192-195.
- [ 2 ] Reguera G, Nevin K P, Nicoll J S, Covalla S F, Woodard T L, Lovley D R. Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 2006, 72(11): 7345-7348.
- [ 3 ] Gorby Y A, Yanina S, McLean J S, Rosso K M, Moyles D, Dohnalkova A, Beveridge T J, Chang I S, Kim B H, Kim K S, Culley D E, Reed S B, Romine M F, Saffarini D A, Hill E A, Shi L, Ellas D A, Kennedy D W, Pinchuk G, Watanabe K, Ishii S' I, Logan B, Nealon K H, Fredrickson J K. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(30): 11358-11363.
- [ 4 ] Ntarlagiannis D, Atekwana E A, Hill E A, Gorby Y. Microbial nanowires; is the subsurface “hardwired”? *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(17): L17305.
- [ 5 ] Nielsen L P, Risgaard-Petersen N, Fossing H, Christensen P B, Sayama M. Electric currents couple spatially separated biogeochemical processes in marine sediment. *Nature*, 2010, 463(7284): 1071-1074.
- [ 6 ] Bigalke J, Grabner E W. The Geobattery model: a contribution to large scale electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(23-24): 3443-3452.
- [ 7 ] Roden E E, Wetzel R G. Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial Fe (III) oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(8): 1733-1748.
- [ 8 ] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, Cappellen P V, Ginder-Vogel M, Voegelin A, Campbell K. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(1): 15-23.
- [ 9 ] Nakamura R, Okamoto A, Tajima N, Newton G J, Kai F, Takashima T, Hashimoto K. Biological iron-monosulfide production for efficient electricity harvesting from a deep sea metal-reducing bacterium. *ChemBioChem*, 2010, 11(5): 643-645.
- [ 10 ] Summers Z M, Fogarty H E, Leang C, Franks A E, Malvankar N S, Lovley D R. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria. *Science*, 2010, 330(6009): 1413-1415.
- [ 11 ] Liesack W, Schnell S, Revsbech N P. Microbiology of flooded rice paddies. *FEMS Microbiology Reviews*, 2000, 24(5): 625-645.
- [ 12 ] Yuan Y, Zhou S, Zhuang L. A new approach to in situ sediment remediation based on air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(7): 1427-1433.
- [ 13 ] Chidthaisong A, Conrad R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferric iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic rice field soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, 31(1): 73-86.
- [ 14 ] Tender L M, Reimers C E, Stecher H A III, Holmes D E, Bond D R, Lowy D A, Pilobello K, Fertig S J, Lovley D R. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology*, 2002, 20(8): 821-825.
- [ 15 ] 鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁苾端, 郝瑞霞, 王长秋. 半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径. *微生物学通报*, 2013, 40(1): 190-202.
- [ 16 ] Doherty R, Kulesa B, Ferguson A S, Larkin M J, Kulakov L A, Kalin R M. A microbial fuel cell in contaminated ground delineated by electrical self-potential and normalized induced polarization data. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences*, 2010, 115(G3): G00G08.
- [ 17 ] Pfeffer C, Larsen S, Song J, Dong M, Besenbacher F, Meyer R L, Kjeldsen K U, Schreiber L, Gorby Y A, El-Naggar M Y. Filamentous bacteria transport electrons over centimetre distances. *Nature*, 2012, 491(7432): 218-221.



- [18] Sairah Y Malkin, Alexandra MF Rao, Dorina Seitaj, Diana Vasquez-Cardenas, Eva-Maria Zetsche, Silviaidalgo-Martinez, Henricus TS Boschker, Filip JR Meysman. Natural occurrence of microbial sulphur oxidation by long-range electron transport in the seafloor. *The ISME journal*, 2014, 8: 1843-1854, doi: 10.1038/ismej.2014.41.
- [19] Revil A, Mendonça C A, Atekwana E A, Kulesa B, Hubbard S S, Bohlen K J. Understanding biogeobatteries: where geophysics meets microbiology. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G1): G00G02.
- [20] Sill W R. Self-potential modeling from primary flows. *Geophysics*, 1983, 48(1): 76-86.
- [21] Petiau G. Second generation of lead-lead chloride electrodes for geophysical applications. *Pure and Applied Geophysics*, 2000, 157(3): 357-382.
- [22] Minsley B J, Sogade J, Morgan F D. Three-dimensional self-potential inversion for subsurface DNAPL contaminant detection at the Savannah River Site, South Carolina. *Water Resources Research*, 2007, 43(4): W04429.
- [23] Slater L, Ntarlagiannis D, Yee N, O'Brien M, Zhang C, Williams K H. Electrode voltages in the presence of dissolved sulfide: implications for monitoring natural microbial activity. *Geophysics*, 2008, 73(2): 65-70.
- [24] Hubbard C G, West L J, Morris K, Kulesa B, Brookshaw D, Lloyd J R, Shaw S. In search of experimental evidence for the biogeobattery. *Journal of Geophysical Research*, 2011, 116(G4): G04018.
- [25] Fachin S J S, Abreu E L, Mendonça C A, Revil A, Novaes G C, Vasconcelos S S. Self-potential signals from an analog biogeobattery model. *Geophysics*, 2012, 77(4): EN29-EN37.
- [26] Slater L D, Lesmes D. IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics*, 2002, 67(1): 77-88.
- [27] Vanhala H, Soininen H. Laboratory technique for measurement of spectral induced polarization response of soil samples. *Geophysical Prospecting*, 1995, 43(5): 655-676.
- [28] Aal G Z A, Atekwana E A. Effect of biologging in porous media on complex conductivity signatures. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115(G3): doi: 10.1029/2009JG001159.
- [29] Davis C A, Atekwana E, Atekwana E, Slater L D, Rossbach S, Mormile M R. Microbial growth and biofilm formation in geologic media is detected with complex conductivity measurements. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(18): L18403.
- [30] Revil A, Karaoulis M, Johnson T, Kemna A. Review: Some low-frequency electrical methods for subsurface characterization and monitoring in hydrogeology. *Hydrogeology Journal*, 2012, 20(4): 617-658.
- [31] Abdel Aal G Z, Atekwana E A, Slater L D, Atekwana E A. Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(12): doi: 10.1029/2004GL020030.
- [32] Aal G Z A, Slater L D, Atekwana E A. Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. *Geophysics*, 2006, 71(2): H13-H24.
- [33] Leitch A, Boone C R. A Study of the SP Geophysical Technique in a Campus Setting. *Atlantic Geology*, 2007, 43: 91-111.
- [34] Williams K H, Ntarlagiannis D, Slater L D, Dohnalkova A, Hubbard S S, Banfield J F. Geophysical imaging of stimulated microbial biomineralization. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(19): 7592-7600.
- [35] Lesmes D P, Frye K M. Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of Berea Sandstone. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(B3): 4079-4090.
- [36] Watnick P, Kolter R. City of microbes. *Journal of Bacteriology*, 2000, 182(10): 2675-2679.
- [37] Mai-Prochnow A, Evans F, Dalisay-Saludes D, Stelzer S, Egan S, James S, Webb J S, Kjelleberg S. Biofilm development and cell death in the marine bacterium *Pseudoalteromonas tunicata*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(6): 3232-3238.
- [38] Zhang C, Slater L, Prodan C. Complex dielectric properties of sulfate-reducing bacteria suspensions. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(6): 490-496.
- [39] Mewafy F M, Werkema Jr D D, Atekwana E A, Slater L D, Abdel Aal G, Revil A, Ntarlagiannis D. Evidence that bio-metallic mineral precipitation enhances the complex conductivity response at a hydrocarbon contaminated Site. *Journal of Applied Geophysics*, 2013, 98: 113-123.
- [40] Ma S, Luther III G W, Keller J, Madison A S, Metzger E, Emerson D, Megonigal J P. Solid-state Au/Hg microelectrode for the investigation of Fe and Mn cycling in a freshwater wetland: Implications for methane production. *Electroanalysis*, 2008, 20(3): 233-239.
- [41] Davis C A, Pyrak-Nolte L J, Atekwana E A, Werkema D D, Haugen M E. Acoustic and electrical property changes due to microbial growth and biofilm formation in porous media. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2010, 115(G3): doi: 10.1029/2009JG001143.
- [42] Li X, Pyrak-Nolte L J. Acoustic monitoring of sediment-pore fluid interaction. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(20): 3899-3902.
- [43] DeJong J T, Fritzges M, Nüsslein K. Microbially induced cementation to control sand response to undrained shear. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2006, 132(11): 1381-1392.
- [44] Slater L, Atekwana E. Geophysical signatures of subsurface microbial processes. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 2013, 94(8): 77-78.

- [45] Thomsen I K, Schjønning P, Jensen B, Kristensen K, Christensen B T. Turnover of organic matter in differently textured soils; II. Microbial activity as influenced by soil water regimes. *Geoderma*, 1999, 89(3/4): 199-218.
- [46] Wang Z M, Zhu P L, Huang D M. Straw <sup>14</sup>C decomposition and distribution in humus fractions as influenced by soil moisture regimes. *Pedosphere*, 1999, 9(3): 275-280.
- [47] Devevre O C, Horwath W R. Decomposition of rice straw and microbial carbon use efficiency under different soil temperatures and moistures. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(11-12): 1773-1785.
- [48] 黄东迈, 朱培立, 王志明, 余晓鹤. 旱地和水田有机碳分解速率的探讨与质疑. *土壤学报*, 1998, 35(4): 482-492.
- [49] 李忠佩, 张桃林, 陈碧云. 可溶性有机碳的含量动态及其与土壤有机碳矿化的关系. *土壤学报*, 2004, 41(4): 544-552.
- [50] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应. *生态学报*, 2002, 22(2): 259-269.
- [51] Risgaard Petersen N, Revil A, Meister P, Nielsen L P. Sulfur, iron-, and calcium cycling associated with natural electric currents running through marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 92: 1-13.
- [52] Chen J L, Chiou G C, Wu C C. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol with granular graphite electrodes. *Desalination*, 2010, 264(1/2): 92-96.
- [53] Hong S W, Kim H J, Choi Y S, Chung T H. Field experiments on bioelectricity production from lake sediment using microbial fuel cell technology. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2008, 29(11): 2189-2194.