

氧化锰矿物的生物成因及其性质的研究进展

刘凡¹, 冯雄汉¹, 陈秀华¹, 邱国红¹, 谭文峰¹, 贺纪正²

1. 华中农业大学 农业部亚热带农业资源与环境重点实验室, 湖北 武汉 430070

2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085

Liu Fan¹, Feng Xionghan¹, Chen Xiuhua¹, Qiu Guohong¹, Tan Wenfeng¹, He Jizheng²

1. Key Laboratory of Subtropical Agricultural Resource and Environment, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Liu Fan, Feng Xionghan, Chen Xiuhua, et al. Advances in the study of biological genesis of manganese oxide minerals and their characteristics. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6): 066-073

Abstract: Manganese oxide minerals in soils are the products of the weathering of primary mineral and the process of soil formation. As one family of most active minerals in reactions, they play a crucial role in the biological geochemical cycling of many elements through impacting these elements' speciation, transport and conversion in natural environments. Consequently, the formation mechanism and environmental behaviors of manganese oxide minerals are one of the hot topics in the fields of soil science, sedimentology, oceanography and material science. It has been indicated in literatures that the genesis of manganese oxide in the environment is closely related to the microbiological process, and microbial mediated oxidation of aqueous Mn(II) can greatly accelerate the rate of oxidation up to five orders of magnitude faster than surface-catalyzed reactions. Microorganisms, including bacteria and fungi, that participate in oxidation of Mn(II) are widespread in nature. All of the known typical Mn(II) oxidizing bacteria belong to the Firmicutes, Actinobacteria and Proteobacteria branches of the Domain Bacteria. They enzymatically catalyze the oxidation of Mn(II) by a kind of putative multicopper oxidase in extracellular polymeric substances. The bacterial oxidation of Mn(II) to Mn(IV) proceeds as two sequential quick one-electron transfer processes with the occurrence of an intermediate of soluble transient Mn(III). The initial biogenic manganese oxide is a kind of phyllo-manganate mineral, similar to δ -MnO₂ or acid birnessite, with low degree of crystallinity, small particle size, high oxidation state of Mn and high proportion of octahedral vacancy sites. Therefore, it exhibits a more active surface reactivity such as adsorption and redox reactions. The relationship of microbially mediated oxidation of Mn(II) and the formed Mn(III) intermediates to the global geochemical cycling of life-related elements such as C, N and S is needed of us to pay attention to in the future.

Key words: manganese oxide mineral; microbial Mn(II) oxidation; Mn bacteria; biological genesis; multicopper oxidase; environmental behavior; surface chemical properties; adsorption; redox

摘要: 土壤中的氧化锰矿物是原生矿物风化和成土过程的产物, 是最具反应活性的一类矿物, 决定着环境中许多物质的形态、迁移和转化, 在元素生物地球化学循环中起着重要的作用, 其形成机制和环境效应备受关注。已有的研究表明, 环境中氧化锰的形成与微生物作用紧密相关, 微生物作用可使自然环境中的 Mn(II) 氧

化速率提高 10^5 倍。参与 Mn(II)氧化的微生物在环境中广泛存在,已知的典型锰氧化细菌分布在变形菌门、放线菌门或厚壁菌门,它们均通过胞外聚合物中的多铜氧化酶来催化氧化 Mn(II)。细菌氧化 Mn(II)成 Mn(IV)是酶催化的两个连续的快速单电子传递过程,Mn(III)在溶液中以与酶结合的瞬时中间态出现。生物形成氧化锰的最初形态为层状锰矿物,与 δ -MnO₂ 或酸性水钠锰矿很类似,且结晶弱,粒径小,锰氧化度高,结构中的八面体空穴多,因而比化学形成的氧化锰具有更强的吸附、氧化等表面活性。环境中 Mn(II)微生物氧化及形成的 Mn(III)中间体与碳、氮、硫等生命元素的地球化学循环的关系令人关注。

关键词:氧化锰矿物; Mn(II)微生物氧化; 锰细菌; 生物成因; 多铜氧化酶; 环境效应; 表面化学性质; 吸附; 氧化还原

中图分类号:P578.4;X172 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2008)06-0066-08

0 前言

锰(Mn)在地壳中含量丰富(居第 10 位),是丰度仅次于铁的最常见过渡金属元素。岩石风化产生的 Mn(II)迁移性强,进入地表和水体环境后被氧化成种类繁多的锰矿物。人们已知的天然氧化锰矿物有 30 多种,按类型可分为层状、隧道和低价矿物^[1]。其中,低价氧化锰矿物(黑锰矿、水锰矿、六方水锰矿)不稳定,经歧化或进一步氧化,可转化为层状和隧道矿物^[2]。层状锰矿物由 MnO₆ 八面体沿 *c* 轴方向彼此相叠置成层间距分别为 1 nm(布塞尔矿、锂硬锰矿)和 0.7 nm 的矿物(水羟锰矿、水钠锰矿、黑锌锰矿)。隧道矿物是 MnO₆ 八面体链通过链内共棱和链间共角顶连接形成不同大小隧道的氧化锰矿物(钙锰矿(3×3)、锰钾矿(2×2)、软锰矿(1×1))。

氧化锰矿物以细粒状、胶膜状、树枝状的聚集体,或球状、块状结核体等形态分布于土壤和沉积物中。由于它们的电荷零点低、表面积大、负电荷量高,是土壤与沉积物中具有高度反应活性的一类矿物,能强烈地吸附多种重金属、放射性元素和微量元素,影响或决定着它们在环境中的浓度、形态、化学行为和生物有效性,以及它们进入陆地和水体生态系统食物链的强度和容量,被誉为“海洋的清道夫”^[3]。作为天然的氧化剂和催化剂,氧化锰矿物广泛地参与自然界中各种有机和无机化合物的氧化还原和催化反应:氧化 As(III)、Cr(III)、Co(II)、Pu(III)等金属离子,催化降解有机物,促进土壤腐殖质、有机氮络合物的形成和微生物可利用的低分子量有机化合物的合成^[1-6]。许多化能异养的金属还原菌能利用锰氧化物作为缺氧条件下氧化有机物质的最终电子受体^[3]。由于氧化锰矿物形成于岩石圈和水圈、大气圈或生物圈的交界面,是这些圈层系统间相互作用的产物,其形成与转化携带了丰富的

环境信息,对系统的演变有着潜在的指示作用^[7]。因此,氧化锰矿物的形成及其在有机和无机物迁移转化的环境地球化学循环中具有重要意义。

较早期的研究中,人们多关注于氧化锰矿物的化学成因。Mn(II)经化学氧化形成 Mn(III)/Mn(IV)矿物是热力学的自发过程,锰氧化物主要通过 Mn(II)的化学氧化、表面催化和胶体化学凝聚沉淀形成。Mn(II)氧化为 Mn(IV)由两步组成,先生成 Mn(III)的氧化物,如 Mn₃O₄、 γ -MnOOH,然后是歧化反应或质子化反应形成 Mn(IV)氧化物^[2,8]。目前,通过控制化学条件,能够在实验室合成环境中存在的多数常见锰矿物,已初步明确了一些主要锰矿物化学形成的途径、中间产物和影响因素^[9]。特别是以往只能在高温高压条件下才能完成由布塞尔矿向钙锰矿的转化,现在在常压和较低温度下已能实现这一转化^[10]。化学合成氧化锰矿物的多数实验是在高盐、高温、高压和极端 pH 以及体系相对单一和非生物参与条件下进行的,这可能部分符合某些锰矿物形成的环境,为探明自然环境下锰矿物的形成与转化理论提供了许多重要依据,但这与陆地地表生和海洋有生物参与的环境,特别是土壤锰矿物形成的条件相差甚远。

自然界中广泛分布的微生物,特别是细菌,能催化 Mn(II)的氧化和氧化锰矿物的形成^[3]。生物氧化 Mn(II)作用可使 Mn(IV)的形成速率比表面化学催化快至 10 万倍,自然界中的 Mn(II)氧化多数都有微生物的参与,这意味着生物的 Mn(II)氧化作用在环境中可能占主导作用,以至于有人认为环境中主要的锰矿物或来自直接的生物 Mn(II)氧化,或来自生物成因氧化物的转变^[3,11-12]。随着人们对生存环境和洋底锰结核资源的认识与关注以及地生物学研究的突起,近些年来在氧化锰矿物生物成因的分子机制和性质方面的研究取得了十分突出的进展^[13-17]。

1 锰氧化细菌

氧化锰矿物生物成因的证据主要来自海相和湖相(铁)锰氧化物/结核及其模拟实验,目前,已从海相和陆相等环境中分离得到了一些锰氧化细菌菌株,对其中三类模式菌株,即生盘纤发菌(*Leptothrix discophora*) SS-1、SP-6,恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*) MnB1、GB-1 及芽孢杆菌(*Bacillus* sp.) SG-1 进行了较深入的研究^[3,12-17]。生盘纤发菌是研究细菌鞘对铁和锰形成沉积的模式生物,它是目前被鉴别的唯一既沉积铁又沉积锰的生物体^[18-19]。菌株 SS-1、SP-6 的 Mn(II)氧化因子可能是由细胞分泌的与阴离子杂多糖相连的一种糖蛋白;恶臭假单胞菌 MnB1/GB-1 的 Mn(II)氧化因子位于外膜的多糖-蛋白质复合物上,在液体和固体培养基中可以将 Mn(II)氧化为 Mn(IV)并沉淀到细胞表面^[3];芽孢杆菌 SG-1 的孢子可以氧化锰,锰氧化物聚集在孢子表面^[20]。分子生物学研究表明,海相铁锰结核中存在着多种类型的锰氧化细菌,主要分布在变形菌门(*Proteobacteria*)、放线菌门(*Actinobacteria*)和厚壁菌门(*Firmicutes*)^[3]。此外,在海洋铁锰结核中发现的超微生物化石——中华微放线菌和太平洋螺球孢菌也被认为是深海锰结核的真正建造者^[21]。利用显微荧光技术观察到锰结核中有清晰的微生物显微荧光结构,并保存有大量与铁锰结核形成密切相关的微生物“活体”^[22]。土壤环境中铁锰结核和锰氧化物的形成也有微生物的参与,Douka 从希腊淋溶土中分离并鉴定了 2 种锰氧化细菌^[23]:假单胞菌(*Pseudomonas* sp. nov.)和弗氏柠檬酸杆菌(*Citrobacter freundii*),这些细菌及其提取液可分别使 Mn(II)氧化,且锰氧化沉淀的多少与加入的细菌和提取液的浓度呈正相关。Sullivan 和 Koppi 观察到澳大利亚黑土(Typic Pellustert)的锰矿物胶膜上有微生物细胞和菌丝体状物质^[24]。从武汉黄棕壤铁锰结核中分离得到锰氧化细菌 WH4 菌株,其 16S rDNA 序列与 GenBank 中短小芽孢杆菌(*Bacillus pumilus*)的序列相似性达 100%,为革兰氏阳性菌^[25]。

2 锰氧化物生物成因机制

人们起初认为 Mn(II)的生物氧化与非生物氧

化类似:反应消耗 O₂,产生 H⁺,由低价矿物歧化生成 Mn(IV)^[26]。结合 δ¹⁸O 同位素示踪结果认为,较高的 pH 和 Mn(II)浓度条件下,SG-1 孢子氧化 Mn(II)为一步双电子传递过程,该氧化机制可能控制着海洋中锰氧化物的形成^[27]。目前,认为细菌氧化 Mn(II)可通过间接和直接两种方式进行,直接氧化为主,通过分泌多糖或蛋白进行催化氧化反应;间接氧化通过改变环境的 pH 和/或 Eh,或释放化学氧化 Mn(II)的代谢产物来实现^[3]。其生化和分子生物学机制已初露端倪:上述三种分类地位不同的锰氧化菌模式菌株(生盘纤发菌 SS-1、SP-6 为 β-变形菌门,恶臭假单胞菌 MnB1、GB-1 为 γ-变形菌门,芽孢杆菌 SG-1 为低 G+C 含量的革兰氏阳性菌)均是在胞外聚合物基质中以酶催化 Mn(II)进行氧化反应^[3,14],都含有与锰氧化有关的基因,且该基因与多铜氧化酶基因具有较高的序列相似性。研究表明,SG-1 孢子对 Mn(II)的氧化是由孢子衣上的蛋白所催化,SG-1 突变体形成的孢子不能氧化 Mn(II),其突变位点被其命名为 mnx 操纵子, mnx 操纵子中的一个或几个基因可能是控制孢子衣或外生孢子蛋白合成,其中 mnxG 被认为是编码芽孢杆菌 SG-1 氧化 Mn(II)蛋白的基因^[28-29]。恶臭假单胞菌 KT2440,荧光假单胞菌 PfO-1 和亚硝化单胞菌 *Nitrosomonas europaea* 都含有与 mnxG 相似的基因,这三种由类 mnxG 基因所编码的假设的蛋白质来自亲缘关系较远的细菌,但又具有较高的同源性,说明它们可能是性质不同的多铜氧化酶。KT2440 还含有 cumA, cumA 被认为是编码恶臭假单胞菌 GB-1 氧化 Mn(II)的蛋白的基因^[3]。

生化试验表明,这三种模式菌株以及另外两株 α-变形菌,一株土微菌和一株类红色杆菌 SD-21 在氧化 Mn(II)的过程中有多铜蛋白酶的参与,铜离子是 Mn(II)氧化的必需元素^[28,30]。多铜氧化酶是一个种类多样的酶家族,能够利用多种类型的铜离子作为辅助因子氧化各种有机和无机底物,通过单电子传递步骤氧化基质^[28]。被推断的细菌型 Mn(II)多铜氧化酶与研究得较为透彻的真核生物的多铜氧化酶(人体中的血浆铜蓝蛋白,植物中的抗坏血酸氧化酶,植物和真菌中的漆酶)具有相似的氨基酸序列,但关于多铜氧化酶是否真的直接参与了 Mn(II)氧化还要另当别论,因为目前还没有提纯出足够量的多铜氧化酶用于生化研究。因此,关于多铜氧化酶参与 Mn(II)氧化的理论还处于假设和验证阶段。

然而,似乎有理由相信多铜氧化酶参与了细菌对

Mn(II)的氧化,因为(1)遗传和生化研究已显示多铜氧化酶可能参与了几种亲缘关系较远的细菌对Mn(II)的氧化;(2)一些真核生物多铜氧化酶被证明可以催化Mn(II)的氧化;(3)真核生物和细菌中都存在可氧化Fe(II)的多铜氧化酶^[3]。

应用同步辐射等技术的研究表明,不同于Mn(II)的非生物氧化,SG-1孢子在氧化浓度为100 $\mu\text{mol/L}$ 或 1 mmol/L Mn(II)的过程中没有生成Mn(III)固相,体系中锰以Mn(II)和Mn(IV)价态为主,也未检测到Mn(III)^[31];以焦磷酸盐为Mn(III)捕获剂的实验进一步表明,SG-1孢子氧化Mn(II)生成Mn(IV)是酶催化的两个连续的快速单电子传递过程,Mn(III)在溶液中以与酶结合的瞬时中间态出现,由Mn(II)生成Mn(III)为限速步骤^[13]。SG-1孢子氧化Mn(II)生成Mn(IV)需要 O_2 ,且 Cu^{2+} 的存在是细菌氧化二价锰所必需的,因而推断多铜氧化酶是锰细菌氧化Mn(II)的共同基础^[13]。多铜氧化酶被认为是“锰氧化剂”,以多铜氧化酶为氧化基础的其他生物氧化Mn(II)的过程可能与之具有相似的机制,特别是有键合Mn(III)的可溶性酶中间体的产生^[3]。此外,目前还很难获得权威证据证明微生物能控制并利用这些反应释放的能量使之生长,许多微生物具有氧化Mn(II)的能力,但氧化Mn(II)作用的生理学功能还不清楚^[3]。也有一些关于真菌氧化Mn(II)的报道^[32-34],它们含有至少产生两种能氧化Mn(II)的胞外酶:过氧化物酶(包括锰过氧化物酶和木质素过氧化物酶)和漆酶^[35],这些酶对木质素的降解、纸浆的漂白和异生型物质的生物修复有重要作用,但真菌锰氧化物的生物成因尚未得到很好解释。有关土壤中锰结核或锰氧化物生物成因机制的研究甚少,这可能主要归咎于从土壤锰氧化物中分离锰氧化菌及提取菌体DNA要比从海洋和湖水系统中复杂的缘故^[25]。锰矿物的成因研究正经历着从化学成因研究到生物成因研究的转变,但对二者耦合作用的探讨却较少。研究认为,生物作用是地表及海洋环境中锰氧化物最初形成的主导因素,生物锰氧化物以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为主,而上述环境中已知氧化锰矿物有30种之多,表明在一定的物理化学条件下,尤其在复杂和漫长的地表过程和海洋沉积过程中,生物锰氧化物发生了多种次级生物-化学转化,其影响条件、途径和机制还不清楚,无疑地,明确这些问题是极具挑

战性的工作。

细菌氧化Mn(II)的可能生理功能有:提供生命活动的能量;同化和固定 CO_2 ;保护菌体免受重金属、活性氧、紫外线等的毒害和损伤;作为嫌气条件下无氧呼吸的电子受体;清除过量的营养元素;将难溶有机质转化成可利用的底物等^[3,31,35-37]。

3 锰氧化物生物成矿的影响因素及锰矿物特性

随着同步辐射X射线衍射(SR-XRD)、X射线吸收光谱(XAFS)、软X射线显微镜(STXM)等技术和理论的应用,使得实时分析非晶物质的短程有序结构、原子的电子态和化学态、从分子尺度上直接测定原子的相互作用及其含量、价态和结构变化成为可能。这对生物成矿与转化过程中多处于非晶态或弱晶态且多相共生的锰氧化物的鉴定和表征、揭示其形成机制和环境行为提供了重要的分析手段。研究表明,SG-1孢子氧化Mn(II)的产物受温度、Mn(II)浓度、pH、老化时间及介质条件等因素影响。Mn(II)浓度较低时,生成的Mn(IV)矿相为类似于钙锰矿的1 nm稳定锰矿物;Mn(II)浓度高时,生成Mn(III),在70 $^\circ\text{C}$ 和30 $^\circ\text{C}$ 的矿相分别为黑锰矿和六方水锰矿,长时间老化则转化为水锰矿^[37]。SS-1菌株氧化Mn(II)所形成产物的表面积为224 m^2/g ,远高于相应的合成矿物^[38]。随培养时间的延长,Mn的氧化度逐渐增加,90天后形成结晶弱的Mn(IV)层状矿物^[26]。但另有研究表明,在一定条件范围内,SG-1孢子氧化Mn(II)不受初始Mn(II)浓度、 O_2 或空气环境、海水或缓冲溶液介质等影响,起始产物均为类似于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的无定形Mn(IV)锰矿物,当Mn(II)浓度较高时,过量的Mn(II)与生物锰氧化物经二次化学过程,生成六方水锰矿^[12]。共存离子类型影响产物结晶度、 MnO_6 八面体层堆积混乱度和对称性^[39]。MnB1菌株氧化Mn(II)的产物为六方对称弱晶质层状Mn(IV)矿物,与 $\delta\text{-MnO}_2$ 和酸性介质中合成的水钠锰矿最为接近^[40]。从淡水环境中分离的SP-6菌株氧化Mn(II)可生成类似于水钠锰矿的微晶^[41]或类似钙锰矿的纤维状纳米晶^[42]。在土壤形成环境条件下,土壤物质组成(如粘土矿物和有机质)、土壤物理化学等因素如何影响锰氧化物的生物形成,尚无研究。

与化学合成氧化锰矿物相比,生物成因的锰氧

化物(或称为生物氧化锰)结晶弱,粒径小,沿 c 轴堆积无序, Mn 价态高,结构中八面体空穴多,因而具有更强的吸附、氧化等表面活性^[3,14,16]。在实验室中性 pH 条件下化学合成的锰氧化物的锰氧化度较低,约为 3.1,而在大部分自然状态下水中由微生物活动所形成的锰氧化物的锰氧化度往往高于 3.4^[35]。X 射线发射光谱(XES)和 X 射线吸收近边结构(XANES)分析表明,在 NaCl 缓冲溶液中得到生物氧化锰的平均氧化度接近 4.0。在 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 Mn(II)溶液中 SS-1 菌株合成的锰氧化物培养 11 h 后氧化度为 3.32,15 h 后为 3.46,30 d 后增长到 3.62^[26]。生物氧化锰的平均氧化度高,可能与生物氧化 Mn(II)生成 Mn(IV)是酶催化的两个连续的快速单电子传递过程, Mn(III)在溶液中只以与酶结合的瞬时中间态存在,无 Mn(III)固相生成有关。盘状丝发菌 SP-6 氧化 Mn(II)后形成层状的 MnO_x ,其 Mn(IV) O_6 八面体链中有 $12 \pm 4\%$ 的位点为八面体空穴^[43]。Friedl 等通过 EXAFS 对瑞士富营养化的 Sempach 湖底沉积物中氧化锰的研究认为,氧化锰主要是类似 c 轴无序的 H-水钠锰矿,大量八面体空穴存在于 MnO_6 八面体链中,其上或下方被吸附态的金属离子所占据^[44]。恶臭假单胞菌 MnB1 氧化 Mn(II)形成的弱结晶六方水钠锰矿结构中最高可含有约 17% 的八面体空穴,此类锰矿物八面体层中不含 Mn(III) O_6 八面体^[45]。

4 生物成因氧化锰的环境意义

4.1 对重金属的吸附和氧化

生物氧化锰与金属离子相互作用的研究已陆续有些报道,其作用的机制与化学合成产物不完全相同,表现在^[3]:(1)生物活动产生的锰氧化物一直保持较高的生长活性,受环境污染元素影响小,这大大减少将金属结合到锰氧化物中所需的活化能;(2)生物锰氧化物结构中 Mn(III)少,由恶臭假单胞菌 MnB1 菌株生成的锰氧化物,其层结构中几乎全部是 Mn(IV),以致吸附作用更多的发生在 MnO_6 八面体层空穴处;(3)胞外聚合物、生物被膜或菌鞘等影响吸附特性。U(VI)进入正在生长的生物锰氧化物,形成与钙锰矿相似的生物锰矿物,而合成的层状锰矿物却不能发生类似转变,因此,在一些情况下,具有隧道结构的钙锰矿被认为是一种具有生物起源的锰矿物^[46]。Toner 等应用 EXAFS 比较研究了三

种情况下,即没有生物锰氧化物的细菌细胞、已经形成生物氧化锰的细菌细胞和正在形成生物氧化锰的细菌细胞对 Zn(II)和 Ni(II)的吸附作用。结果表明^[16,47]:当体系只有细菌细胞时,Zn 主要与磷酸基团络合,而羧基是与 Ni 键合的更重要基团;有生物氧化锰存在时,两种金属离子都对锰氧化物表现出高的亲合性,此时细胞对金属的键合贡献很小;当吸附作用发生在 Mn(II)氧化过程中时,对金属离子的吸附会更大。在高和低表面覆盖度的情况下,应用 EXAFS 对生物氧化锰吸附 Zn 的 Zn—O 和 Zn—Mn 键长的分析表明,其结构均为四配位的三齿共角 Zn 络合物。这意味着在合成的水钠锰矿和由恶臭假单胞菌生成的锰氧化物之间存在着差异,前者在不同 Zn 覆盖度下配位不同。对于 Pb(II)的吸附也进行了类似的研究,在没有锰氧化物存在的情况下 Pb(II)也表现出与有机基团键合,但在有锰氧化物存在的情况下,Pb(II)在层间八面体空穴处与三个氧原子形成三齿络合物^[15]。Pb²⁺ 在 SS-1 生成的锰氧化物上的吸附量远大于合成锰矿物^[48]。MnB1 锰氧化物吸附的 Zn²⁺ 位于空穴的上下方,最大吸附量达 4.1 mol/kg,与其中的总空穴数非常吻合;生物被膜等在锰氧化物饱和和吸附后才吸附 Zn²⁺,吸附量可占总吸附量的 38%^[16];Cu²⁺ 以三齿共角顶 O 的配合物的形态吸附在 SG-1 形成的锰氧化物的空穴处,Co²⁺ 则快速氧化后进入 MnO_6 八面体层结构中^[3]。锰氧化物是 As(III)的重要氧化剂之一,在只有菌液而没有 Mn(II)存在条件下,未发现 As(III)被氧化,这说明 As(III)不是被锰氧化菌直接氧化;当 As(III)和生物氧化锰同时存在时,生物氧化锰吸附的 As(III)很少,As(III)是先被氧化为 As(V)才被吸附的^[49]。化学成因的锰氧化物通过自身价态的变化,对一些变价元素、除草剂、抗菌剂、杀虫剂等有机污染物的氧化降解及转化、催化多酚等有机分子的梅拉德反应形成腐殖质的研究已有一些报道^[50-52],但关于生物氧化锰与有机分子相互作用的研究还很少。

4.2 生物 Mn(III)中间体的环境影响

在 Mn(II)至 Mn(IV)的氧化反应中,Mn(III)中间体及真菌的胞外酶、特别是漆酶、木质素过氧化酶和锰过氧化酶等提取物的重要性值得关注。在这些体系中,Mn(III)产物是有机酸的络合物,Mn(III)络合物可以从酶的活性部位扩散开来,成为一类重要的氧化剂。因此,细菌产生的 Mn(III)

络合物在水体和陆地环境中可能扮演着重要的扩散性氧化剂作用,它们可以参与有机和无机化合物氧化还原反应。Mn(III)可能与含铁细胞(含铁配合基)进行络合,与其中的Fe(III)发生竞争和交换,从而影响生物体对铁の利用^[3,53-54]。

微生物氧化Mn(II)过程中产生的Mn(III)中间体可以赋予酶某种共代谢活性。例如,球形芽孢杆菌SG-1属芽孢催化Co(II)至Co(III)、Cr(III)至Cr(VI)的反应与Mn(III)有关^[3,17,55]。由于Cr(VI)的毒性远远高于Cr(III),以致于Cr(III)的氧化作用非常重要。用不同锰氧化度矿物进行Cr(III)氧化反应速率分析得出氧化速率与Mn(III)的含量有关。Nico和Zasoski进一步研究表明,在合成 δ -MnO₂中引入Mn(III),加入焦磷酸钠,可以降低Cr(III)的氧化反应速率,该结果支持了Mn(III)是Cr(III)发生氧化反应主要位点的假设^[56]。比较化学和生物形成的锰氧化物对Cr(III)氧化反应的催化作用表明,与细胞相关的Mn(III)中间体在很大程度上决定了环境系统中Cr(III)的环境行为^[17]。Mn(III)是很强的氧化剂,它能影响很多其他元素的循环,包括C、N、Fe和S等。在Mn(II)氧化的过程中,Mn(III)与有机或无机的配体结合形成可溶的复合体的形式存在,在环境中的作用可能比我们以往所认为的重要得多^[3,13,53-57]。

4.3 细菌氧化Mn(II)作用与碳循环

研究表明,一株能催化Mn(II)氧化的细菌含有编码1,5-二磷酸核酮羧化酶/加氧酶的基因,这种酶在多种好氧化能自养型生物中能固定CO₂,虽然在该菌株中没有检测出有酶活力,但在*E. coli*中由该基因所表达的蛋白质具有固定CO₂活性^[58]。生盘纤发菌在腐殖质培养基上的生长实验证明,微生物在生成锰氧化物过程中可以使有机质的利用加快,而且一些其他海洋锰氧化菌也可能是通过这种方式来获得碳源和能量^[13,35]。尽管到目前为止细菌氧化Mn(II)作用与CO₂固定和释放之间的相互关系仍不清楚,但已有的研究使我们对锰氧化菌在碳的生物地球化学循环中的作用有了更新的认识。

5 结语

综上所述,关于环境中氧化锰矿物的生物形成及其环境效应还有许多问题有待澄清,这也给我们

提供了许多新的、有趣的研究课题。已取得的研究进展和将开展的研究,无疑会有助于阐明元素在自然环境中发生的一系列无机-有机-生物的复杂反应;揭示在微生物与其他圈层界面的元素迁移转化的地球化学过程和机理;加深对锰氧化细菌和它们产生的锰矿物性质及其蛋白质的认识,可能使其具有重要的应用潜力,包括合成新物质(例如:吸附剂、氧化剂和催化剂)或对污染的转移和清除应用。

References:

- [1] Post J E. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999, 96: 3447-3454.
- [2] McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides[C]// Dixon J B, Weed S B. Minerals in soil environments. 2nd ed. SSSA Book Series 1; Madson WI, 1989: 439-465.
- [3] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2004, 32: 287-328.
- [4] Lu A H, Lu X Y, Ren Z P, et al. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(2): 473-483(in Chinese).
- [5] Sunda W G, Kieber D J. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substances[J]. Nature, 1994, 367: 62-65.
- [6] Chen Z, Kim K W, Zhu Y G, et al. Adsorption (As^{III-V}) and oxidation (As^{III}) of arsenic by pedogenic Fe-Mn nodules[J]. Geoderma, 2006, 135(3-4): 566-572.
- [7] Tan W F. The composition and surface chemistry characteristics of Fe-Mn nodules of several soils in China[D]. Wuhan, China: Huazhong Agricultural University, 2000 (in Chinese).
- [8] Post J E. Crystal structures of manganese oxide minerals[M]// Skinner H C W, Fitzpatrick R W. Biomineralization processes of iron and manganese—modern and ancient environments. Cremlingen-Destedt, Germany: CATENA Verlag, 1992: 51-73.
- [9] Feng X H. Syntheses, transformations and surface chemistry characteristics of the common manganese oxide minerals in soils[D]. Wuhan, China: Huazhong Agricultural University, 2004(in Chinese).
- [10] Feng X H, Tan W F, Liu F, et al. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 4330-4336.
- [11] Nealon K H, Tebo B M, Rosson R A. Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese[J]. Ad-

- vances in Applied Microbiology, 1988, 33: 279-318.
- [12] Bargar J R, Tebo B M, Bergmann U, et al. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. American Mineralogist, 2005, 90: 143-154.
- [13] Webb S M, Dick G J, Bargar J R, et al. Evidence for the presence of Mn(III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn(II) [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2005, 102: 5558-5563.
- [14] Toner B, Fakra S, Villalobos M, et al. Spatially resolved characterization of biogenic manganese oxide production within a bacterial biofilm[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71: 1300-1310.
- [15] Villalobos M, Bargar J, Sposito G. Mechanisms of Pb(II) sorption on a biogenic manganese oxide[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 569-576.
- [16] Toner B, Manceau A, Webb S M, et al. Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70: 27-43.
- [17] Murray K J, Tebo B M. Cr(III) is indirectly oxidized by the Mn(II)-oxidizing bacterium *Bacillus* sp strain SG-1[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41: 528-533.
- [18] Adams L F, Ghiorse W C. Characterization of an extracellular Mn²⁺-oxidizing activity and isolation of Mn²⁺-oxidizing protein from *Leptothrix discophora* SS-1[J]. Journal of Bacteriology, 1987, 169: 1279-1285.
- [19] Boogerd F C, de Vrind J P M. Manganese oxidation by *Leptothrix discophora* [J]. Journal of Bacteriology, 1987, 169: 489-494.
- [20] Rosson R A, Nealson K H. Manganese binding and oxidation by spores of a marine bacillus[J]. Journal of Bacteriology, 1982, 151: 1027-1034.
- [21] Lin C Y, Bian L Z, Zhang F S, et al. Classification of the microbes and study of the beaded ultra-microfossils in pelagic manganese nodules[J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41 (16): 1364-1368.
- [22] Hu W X, Zhou H Y, Gu L X, et al. New evidence of microbe origin for ferromanganese nodules from the East Pacific deep sea floor[J]. Science in China; Series D, 2000, 43(2): 187-192.
- [23] Douka C. Study of bacteria from manganese concretions[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1977, 9: 89-97.
- [24] Sullivan L A, Koppi A J. Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores. I. Morphology, composition and genesis[J]. Australian Journal of Soil Research, 1992, 30: 409-427.
- [25] Zhang L M, Liu F, Tan W F, et al. Microbial DNA extraction and analyses of soil iron-manganese nodules[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2008, 40(6): 1364-1369.
- [26] Adams L F, Ghiorse W C. Oxidation state of Mn in the Mn oxide produced by *Leptothrix discophora* SS-1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 2073-2076.
- [27] Mandernack K W, Fogel M L, Usui A, et al. Oxygen isotope analyses of chemically and microbially produced manganese oxides and manganates[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 4409-4425.
- [28] Larsen E I, Sly L I, McEwan A G. Manganese (II) adsorption and oxidation by whole cells and a membrane fraction of *Pedomicrobium* sp. ACM 3067[J]. Archives of Microbiology, 1999, 171: 257-264.
- [29] Brouwers G J, Corstjens P L A M, de Vrind J P M, et al. Stimulation of Mn²⁺ oxidation in *Leptothrix discophora* SS-1 by Cu²⁺ and sequence analysis of the region flanking the gene encoding putative multicopper oxidase M of A[J]. Geomicrobiology Journal, 2000, 17: 25-33.
- [30] Francis C A, Co E M, Tebo B M. Enzymatic manganese (II) oxidation by a marine α -proteobacterium[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67: 4024-4029.
- [31] Bargar J R, Tebo B M, Villinski J E. *In situ* characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64: 2777-2780.
- [32] Emerson D, Garen R E, Ghiorse W C. Formation of Metallogenium-like structures by a manganese oxidizing fungus[J]. Archives of Microbiology, 1989, 151: 223-231.
- [33] Golden D C, Zuberer D A, Dixon J B. Manganese oxides produce by fungal oxidation of manganese from siderite and rhodochrosite[M]//Skinner H C W, Fitzpatrick R W. Biomineralization processes of iron and manganese—modern and ancient environments. Cremlingen-Destedt, Germany: CA-TENA Verlag, 1992: 161-168.
- [34] Miyata N, Maruo K, Tani Y, et al. Produce of biogenic manganese oxides by Anamorphic Ascomycete Fungi isolated from streambed pebbles[J]. Geomicrobiology Journal, 2006, 23: 63-73.
- [35] Tebo B M, Ghiorse W C, van Waasbergen L G, et al. Bacterially-mediated mineral formation: insights into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies [M]//Banfield J F, Nealson K H. Geomicrobiology: interactions between microbes and minerals, 35. Washington DC: Mineralogical Society of America, 1997, 225-266.
- [36] Emerson D, Ghiorse W C. Isolation, cultural maintenance, and taxonomy of a sheath-forming strain of *Leptothrix discophora* and characterization of manganese-oxidizing activity associated with the sheath[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58: 4001-4010.
- [37] Mandernack K W, Post J, Tebo B M. Manganese mineral formation by bacterial spores of a marine *Bacillus*, strain SG-1: evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV)[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 4393-4408.
- [38] Nelson Y M, Lion L W, Ghiorse W C, et al. Production of

- biogenic Mn oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1999, 65: 175-180.
- [39] Webb S M, Tebo B M, Bargar J R. Structure influence of sodium and calcium ions on the biogenic manganese oxides produce by the marine *Bacillus* sp. strain SG-1[J]. Geomicrobiology Journal, 2005, 22: 181-193.
- [40] Villalobos M, Toner B, Bargar J, et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67: 2649-2662.
- [41] Jurgensen A, Widmeyer J R, Grodon R A, et al. The structure of the manganese oxide on the sheath of the bacterium *Leptothrix discophora*: an XAFS study[J]. American Mineralogist, 2004, 89: 1110-1118.
- [42] Kim H S, Pasten P A, Gaillard J F, et al. Nanocrystalline todorokite-like manganese oxide produce by bacterial catalysis [J]. Journal of American Chemical Society, 2003, 125: 14284-14285.
- [43] Saratovsky I, Wightman P G, Pasten P A, et al. Manganese oxides: parallels between abiotic and biotic structures[J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128: 11188-11198.
- [44] Friedl G, Wehrli B, Manceau A. Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: new insights from EXAFS spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61: 275-290.
- [45] Villalobos M, Lanson B, Manceau A, et al. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida* [J]. American Mineralogist, 2006, 91: 489-502.
- [46] Web S M, Fuller C C, Tebo B M, et al. Determination of uranic incorporation into biogenic manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy and scattering[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 771-777.
- [47] Toner B, Manceau A, Marcus M A, et al. Zn sorption by a bacterial biofilm[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 8288-8294.
- [48] Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, et al. Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms[J]. Limnology and Oceanography, 1999, 4: 1715-1729.
- [49] Tani Y, Miyata N, Ohashi M, et al. Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(24): 6618-6624.
- [50] Barrett K A, McBride M B. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 9223-9228.
- [51] Zhang H, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 4474-4483.
- [52] Jokic A, Wang M C, Liu C, et al. Integration of the polyphenol and Maillard reactions into a unified abiotic pathway for humification in nature: the role of d-MnO₂[J]. Org Geochem, 2004, 35: 747-762.
- [53] Duckworth O W, Sposito G. Siderophore-promoted dissolution of synthetic and biogenic layer-type Mn oxides [J]. Chemical Geology, 2007, 242: 497-508.
- [54] Duckworth O W, Sposito G. Siderophore-manganese (III) interactions. II. Manganite dissolution promoted by desferrioxamine B[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 6045-6051.
- [55] Wu Y, Deng B, Xu H, et al. Chromium (III) oxidation coupled with microbially mediated Mn(II) oxidation[J]. Geomicrobiology Journal, 2005, 22: 161-170.
- [56] Nico P S, Zasoski R J. Importance of Mn(III) availability on the rate of Cr(III) oxidation on δ -MnO₂ [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3363-3367.
- [57] Trouwborst R E, Clement B G, Tebo B M, et al. Soluble Mn(III) in suboxide zones[J]. Science, 2006, 313: 1955-1957.
- [58] Caspi R, Haygood M G, Tebo B M. Unusual ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase genes from a marine manganese-oxidizing bacterium [J]. Microbiology, 1996, 142: 2549-2559.

参考文献:

- [4] 鲁安怀,卢晓英,任子平,等.天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J].地学前缘,2000,7(2):473-483.
- [7] 谭文峰.我国几种土壤中铁锰结核的物质组成与表面化学性质[D].武汉:华中农业大学,2000.
- [9] 冯雄汉.土壤中常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D].武汉:华中农业大学,2004.