Vol 29, No 1 Jan., 2009

金圣圣, 贺纪正, 郑袁明, 等. 2009 生物氧化锰矿物对几种重金属的吸附作用[J]. 环境科学学报, 29(1): 132-139

Jin S S, He J Z, Zheng Y M, et al. 2009. Adsorption of heavy metals by biogenic manganese oxides [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29 (1): 132 - 139

生物氧化锰矿物对几种重金属的吸附作用

金圣圣12, 贺纪正1, 郑袁明1, 孟佑婷1,2, 张丽梅1,*

1 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085

2 中国科学院研究生院, 北京 100049

收稿日期: 2008-03-28 修回日期: 2008-05-16 录

录用日期: 2008-09-25

摘要: 从土壤铁锰结核及其附近土壤中分离、培养并筛选到 3株 锰氧化细菌: 芽孢杆菌 (Bacillus sp)WH 4和 GY 16, 假单胞菌 (Pseulomonas sp)WH S26, 应用这 3个菌株大量合成了生物氧化锰. 在此基础上, 比较研究了这 3个菌株催化合成的生物氧化锰与一种化学合成锰氧化物矿物 (SM nO_x : Synthesized M noxide)对重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特征. 结果表明, 3种生物氧化锰对重金属的吸附具有明显优势, 其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量约为 SM nO_x 的 $10\sim 100$ 倍; 各种氧化锰对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附过程均符合 Langmuir等温吸附模型, 且是一个快速吸附的过程; 3种锰氧化物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 3种重金属的最大吸附量与其比表面积呈正相关, 吸附过程受 LM 影响, 最适的 LM 围为 LM 3~ 6.

关键词: 生物氧化锰; 锰氧化细菌; 土壤; 铁锰结核; 吸附; 重金属

文章编号: 0253-2468(2009)01-132-08

中图分类号: X 172

文献标识码: A

Adsorption of heavy metals by biogenic manganese oxides

JIN Shengsheng^{1,2}, HE Jizheng¹, ZHENG Yuanm ing¹, MENG Youting¹, ZHANG Limei^{1,*}

- 1 State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
- 2 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 28 M arch 2008

received in revised form 16 May 2008;

accepted 25 September 2008

Abstract Microbially mediated manganese (Mn) oxidation is a key process in the biogeochemical cycling of Mn, and is responsible for the formation of Mn oxide minerals. Biogenic Mn oxides are highly reactive, have a huge surface area and a nanocrystalline structure. In this study, three strains of bacteria with high Mn-oxidizing activity were isolated from iron-manganese nodules and their surrounding soil and identified as Bacillus sp WH4, GY16, and Pseudomonas sp WHS26. Biogenic Mn oxides produced by these three bacteria and one chemically synthesized in the laboratory, were investigated to determine their adsorption characteristics for the heavy metal ions Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺. The adsorption capacities of the biogenic Mn oxides for heavy metals were 10~100 times greater than that of the synthesized Mn oxide. Adsorption equilibriums were established quickly in 3 hours. The greatest adsorption capacity of biogenic Mn oxides for heavy metals was positively correlated with their surface area. The adsorptive processwas strongly affected by pH and the optimal pH. for the adsorption by the three biogenic Mn oxides ranged from 3 to 6.

Keywords manganese oxides manganese-oxidizing bacteria, soil, iron-manganese nodules, adsorption, heavy metals

1 引言 (Introduction)

锰氧化物是自然界广泛存在的具有高度反应 活性的一类氧化物. 作为天然强氧化剂, 锰氧化物 广泛参与自然界中各种有机和无机化合物的氧化 还原反应,对土壤、沉积物和水体的化学组成及化学性质有着广泛影响 (Post 1999). 锰氧化物还具有很强的吸附能力, 能吸附多种重金属和微量元素 (如 Cu, Zn, Ph, Co, Cd, Hg, As, Cr等), 控制着海洋、地壳中的放射性元素 (如 U、Pu, Th, Ra)和其它重要

基金项目: 国家自然科学基金 ($N\alpha$ 50621804); 中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 ($N\alpha$ RCEES-QN-200708); 中国科学院生态环境研究中心青年人才专项基金

Supported by the Natural Science Foundation of China (Na 50621804), the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Science (Na RCEES-QN-200708) and the Special Funds for Young Scholars of RCEES, CAS

作者简介: 金圣圣 (1981-), 女; * 通讯作者 (责任作者), E-m ail zh anglm@ rcees ac cn

元素的形态、迁移和转化 (Todd *et al*, 1988, Tebo *et al*, 2004, 赵安珍等, 2006, 郑德圣等, 2003).

虽然化学氧化 M n2+ 离子形成 M n3+ /M n4+ 氧化 物是热力学的自发过程,但此氧化过程的动力学速 度较慢, 微生物, 特别是细菌可强烈催化 M n²⁺的氢 化及锰氧化物的生成, 使 M n3+ /M n4+的生成速率比 表面化学氧化快得多(快至 10^5 倍)(Tebo et al, 2004). 因此, 生物氧化被认为是控制环境中锰氧化 物形成的重要因素之一. 生物催化氧化形成的氧化 锰再经过其它无机反应或老化过程, 形成各种具有 规则结构的锰氧化矿物 (M iyata et al, 2007). 很多 研究表明,由微生物催化合成的锰氧化物即生物氧 化锰除与环境中自然形成的锰氧化物具有相似的 特征外,与人工化学合成的锰氧化物相比还具有以 下特点:结晶弱、粒径小、Mn价态高、结构中八面体 空穴多,因而其具有更强的吸附、氧化等表面活性 (Toner et al, 2006). 如从海洋分离到的盘状纤发菌 (Leptothrix discophora) SP-6菌株能合成类似钙锰矿 (Todorokite)的生物氧化锰, 其长和宽分别为 20~ 100 nm 和 1.5~4 nm, 具有纳米材料的结构和性质 (Kim et al, 2003). 盘状纤发菌的另一菌株 SS-1的 锰氧化产物也具有相似的特点, 对 Pb 的吸附能力 高达化学合成锰氧化物的 500~5000倍 (Nelson et al, 2002). 恶臭假单胞菌 (Pseudomonas putida) M nB1生成的锰氧化物吸附的 Zn²⁺位于其结构空穴 的上下方,最大吸附量达 4 1 m of kg⁻¹,与锰氧化物 的阳离子空穴量相吻合,而且锰氧化物优先于其它 生物物质 (生物膜等)吸附重金属 (Toner et al, 2006). 更多的研究还表明, 生物合成的锰氧化物对 Co²⁺、N i²⁺、Cd²⁺、U ⁶⁺、A s³⁺等金属元素也有较强的 吸附和氧化能力,是具有重要开发潜能的新型吸附 剂、离子交换剂和催化剂材料 (Nelson et al., 1999, 2002 Tani et al., 2004 Villalobos et al., 2005a Webb et al, 2006, Miyata et al, 2007), 也是目前国 际上研究的热点.

具有锰氧化活性的微生物种类多样,广泛分布于海洋、淡水和土壤环境中,但目前国际上对于锰的生物氧化合成的研究仅限于从海相和湖相分离的锰氧化微生物.本研究中从土壤铁锰结核及其附近土壤中分离筛选得到 3株具有高锰氧化活性的细菌,并应用这 3个菌株合成大量生物氧化锰,在此基础上,比较研究了合成的生物氧化锰与化学合成的氧化锰对重金属 Cu²+、Zn²+、Cd²+的吸附特征.旨在研究生物氧化锰在吸附重金属方面的特殊性能及其在生物地球化学循环过程中的作用,并希望可以

将其应用于重金属污染环境的修复.

2 材料方法 (Materials and methods)

21 菌种来源

选取自湖北武汉的粘磐湿润淋溶土 (Hapludalf) 和湖南桂阳的富铝湿润富铁土 (Hapluduli)亚表层的铁锰结核及覆盖于其周围的 土壤样品各 10~20g 铁锰结核以 0 1% 的 N aCD 溶 液表面消毒后在无菌操作条件下研磨成粉状并以 无菌水作系列稀释,土壤样品直接加无菌水充分震 荡混匀后作系列稀释. 取 2种稀释液分别涂布于含 100μm of L⁻¹ M nSO₄或 M nC l的改进 K 培养基上 (Knumbe in et al., 1973, Boogerd et al., 1987), 25~ 30℃下培养 2~ 3周, 选取代表不同菌落特征的棕色 或褐色的单菌落划线分离获得纯培养物. 以多氯联 笨胺显色定性检测纯化菌株是否具有氧化锰的能 力,并以 Leucoberbe lin blue(LBB)比色法 (Krumbe in et al, 1973)定量检测生成锰氧化物的浓度,以表 征各菌株催化 M n²⁺ 氧化形成 M n⁴⁺ 的活性, 最终筛 选出 3株高锰氧化活性的细菌,结合形态、生理生化 特征和 16S rDNA 序列分析鉴定这 3个菌株分别为: 芽孢杆菌 (Bacillus sp) WH 4和 GY 16, 假单胞菌 (Pseudomonas sp.) WHS26

22 生物氧化锰的合成

以改进的 K 培养基为基础培养基, 调节 pH 至 7. 5, 115°C下灭菌 $20\,\mathrm{m}$ ir, 冷却至室温后加入过滤灭菌的 HEPES(pH = 7. 5)及 M nC 1, HEPES 的终浓度为 $20\,\mathrm{mm}$ of L^{-1} , $M\,\mathrm{n}^{2+}$ 的终浓度分别为 $1\,\mathrm{mm}$ of L^{-1} (用于培养种子菌)和 $10\,\mathrm{mm}$ of L^{-1} (用于合成生物氧化锰). 细菌按 2% 的接种量接种后于 25°C恒温摇床上 ($170\,\mathrm{mm}$ in 1)连续培养 4周, 离心分离收集锰氧化物沉淀, 用双蒸水反复冲洗后备用. 所得生物氧化锰分别命名为 WH4氧化锰、GY 16氧化锰、WHS26氧化锰.

2 3 化学合成锰氧化物 (S-M nO_x)

化学合成锰氧化物的方法参照 (冯雄汉等,2005, Feng et al , 2007)中 B imess ite 的合成方法:将 $500\,\mathrm{mL}~0~4\,\mathrm{mol}~\mathrm{L}^{-1}$ 的 KM nO_4 溶液在恒温磁力搅拌器上加热至沸腾,开启搅拌后,按 $0~7~\mathrm{L}^{\bullet}$ m in $^{-1}$ 的 速率滴加 $35~\mathrm{mL}$ 的浓盐酸和 $15~\mathrm{mL}$ 水的混合溶液,滴加完毕后在沸腾条件反应 $30~\mathrm{m}$ in 反应结束后,将悬浮液自然冷却至室温. 悬浮液在 $60~\mathrm{Cr}$ 老化 $12~\mathrm{h}$ 后经高速离心 (离心力 $2~54\times10^4~\mathrm{g}$)分离,用 MQ 水 (M illiPore M illi-Q,电阻大于 $18~0~\mathrm{M}\Omega$)洗涤生成的矿物至无氯离子反应,产物经冻干后备用。

2 4 锰氧化物的基本性质表征

比表面积测定: 取一定量的生物氧化锰和 SM nO_x 于称量瓶中, 经冷冻干燥用比表面积测定仪 (A SAP 2000 M icromeritics Co USA) 测定其比表面积

扫描电镜(SEM)分析: 取冷冻干燥的锰氧化物样品用扫描电子显微镜(S-3000N, HITACHI)进行观察,加速电压为 20 0 kV.

粉晶 X射线衍射 (XRD)分析: 取粉末状化学合成锰氧化物和悬浊液态生物氧化锰, 采用压片法分别进行 XRD 分析. 所用分析仪器为日本 R igaku公司 D/max-rA 12KW 旋转阳极 X射线衍射仪. 测试条件为: CuKα辐射,管压 40 kV,管流 100 mA, 步宽 0 02°. 2 5 锰氧化物对重金属的吸附

锰氧化物对重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附: 以 1:1:1的浓度比配置一系列混合重金属溶液 (0,0 4,0 8,1 6,2 4,3 2,4.0 mm ole L^{-1}), 以 $NaNO_3$ 调节体系的离子强度为 0 01 mole L^{-1} . 取 1 mL生物氧化锰悬液, 或 0 0100 g $SMnO_x$, 将其与系列重金属溶液混合, 调节 pH 至 6 0,总体积为 10 mL 在室温 (约 25°C)下震荡 24 h, 11000 e m in $^{-1}$ 离心, 用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP – OES, OPT MA 2000, Perk in Elmer Co. U. S.A.)测定上清液中重金属离子浓度.

锰氧化物对重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附动力学: 选择较高浓度混合重金属溶液(4 mmo $^{\frac{1}{2}}L^{-1}$). 取 ImL生物氧化锰悬液,或 0 0100 g S-M nO_x ,将其与重金属溶液混合,调节 pH至 6 Q总体积为 10 mL 室温下震荡,分别在 Q 3Q 60 m in 3, 6, 12, 24, 36 h 取样品,11000 $r^{\frac{1}{2}}$ m in r^{-1} 下离心,用 CP-OES测定上清液中重金属离子浓度.

 μ H 对吸附的影响实验: 取 1 mL生物氧化锰悬液, 或 $0 0100 \text{ g S-M nO}_x$, 将其与混合重金属溶液

(0.4 mm o ł L⁻¹)混合,调节 pH 分别为 2 Q 3 Q 4 Q 5 Q 6 Q 7 Q 总体积为 10 mL 在 25°C条件下震荡 24h, 11000 r m in⁻¹条件下离心,在 ICP-OES上测定上清液中重金属离子浓度.

以上实验均重复 3次.

26 数据分析

数据分析及作图用软件 Sigm aP bt 10 0 等温吸附曲线采用 Langmu ir方程拟合:

$$Y = A_{m,sx} K C (1 + KC)^{-1}$$
 (1)

式中, Y代表单位质量锰氧化物对重金属的吸附量 $(mm \circ \mathbf{1} \ kg^{-1}); A_{max}$ 代表锰氧化物对重金属的最大吸附 量; C 代表 平衡溶液中重金属的浓度 $(mm \circ \mathbf{1} \ L^{-1}); K$ 为与吸附结合能有关的常数, 是吸附热和温度的函数.

3 结果(Results)

3.1 锰氧化物的性质

结果显示,3种生物氧化锰中 WH S26氧化锰的比表面积最大为 ($118\ 13\ \pm 1\ 56$) $m^2\ g^{-1}$; 其次 GY 16氧化锰为 ($48\ 86\ \pm 0\ 46$) $m^2\ g^{-1}$; WH4氧化锰为 ($30\ 36\ \pm 0\ 46$) $m^2\ g^{-1}$; S-M nO_s 的比表面积介于 WHS26和 GY 16氧化锰之间,为 ($64\ 69\ \pm 0\ 12$) $m^2\ g^{-1}$.

图 1 为 S-M nO_x 和 WH 4 氧 化锰的扫描电镜 (SEM)照片. 在放大 5000 倍观察时, 化学合成的 S-M nO_x呈细颗粒状(图 1a), 而 WH 4 氧化锰呈无明显规则结构、弱结晶质的聚集体(图 1b), WH 4 细菌的菌体或芽孢(呈光滑、圆润、半透明状)嵌入生物氧化锰结构内部或被氧化锰包围, 与之成为一个整体; 图 1c为放大 600倍的 WH 4 氧化锰, 可以更完整地看到较大的生物氧化锰聚合体的形态, 它具有类似于岩石的孔状、细粒状粗糙表面. GY 16 WH S26氧化锰的 SEM 图像与 WH 4 类似, 此处不再描述.

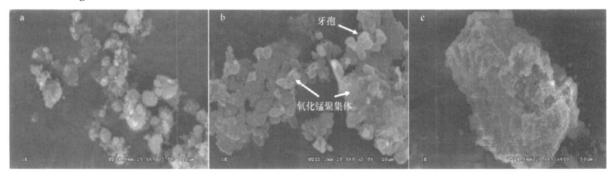


图 1 锰氧化物的扫描镜图 (a SM nOx, 5000×; b WH 4氧化锰, 5000×; c WH 4氧化锰, 600×)

 $Fig \quad 1 \quad SEM \ \ \text{in ages of Mn ox ides} \ (a \quad S-MnOx, \quad 5000 \times; \quad b \quad WH4 \ \ \text{biogenic Mn ox ide}, \quad 5000 \times; \quad c \quad WH4 \ \ \text{biogenic Mn ox ide}, \quad 600 \times)$

XRD衍射分析结果表明, 化学合成锰氧化物主要为锰钾矿 (Cryptomelane) 和黑锰矿 (Hausmannite)

的混合物, 见图 2 三种生物氧化锰矿物为无定形态, 但也有微弱水钠锰矿的特征峰.

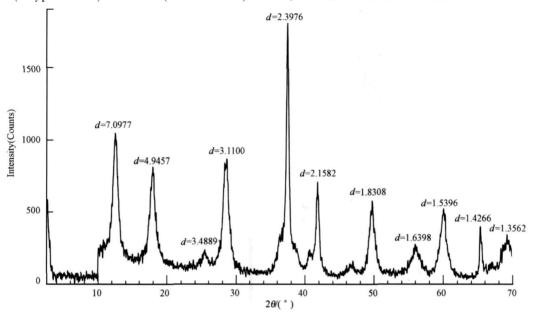


图 2 合成锰氫化物的粉晶 XRD图谱

Fig. 2 Powder XRD patterns of synthesized Mn oxide minerals

3 2 吸附等温线

4种锰氧化物对重金属 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的等温吸附曲线基本呈 L型 (图 3). 平衡溶液中重金属浓度较

低时, 吸附量随重金属浓度升高而增加, 平衡浓度达到一定时, 吸附量趋于稳定, 达到吸附饱和. 等温曲线用 Langnuir方程拟合, 相关拟合参数如表 1所示.

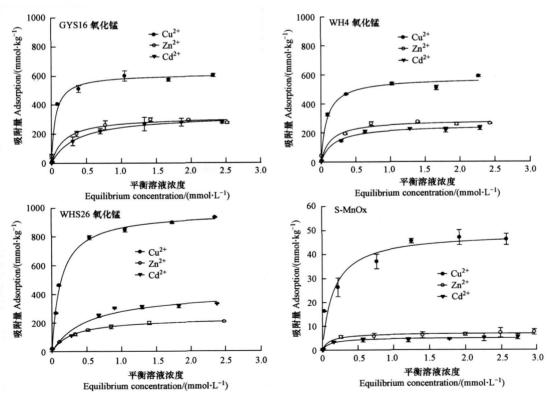


图 3 WH4 GY16 WHS26氧化锰和 S-MnOx 对重金属的等温吸附曲线

与化学合成的 $S-M nO_x$ 相比,3种生物氧化锰对重金属的吸附具有明显优势,其对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量约为 $S-M nO_x$ 的 $10 \sim 100$ 倍. 3 种生物氧化锰对 3 种重金属最大吸附量的总和按 WH4、GY 16 WHS 26氧化锰的顺序依次增大,与其比表面积呈现明显的正相关(sig = 0 044 Pearson correlation = 0.998). 3种生物氧化锰分别对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量与其比表面积之间的相关

性不明显. S-M nO_x 虽然也具有较大的比表面积, 但吸附量明显低于生物氧化锰, 这说明其它影响吸附能力的因素的存在, 包括锰氧化物的表面结合能、结构特征等.

对 3种重金属来说, Cu^{2+} 的吸附量均明显高于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} . WH 4氧化锰和 SM nO_x 对 Zn^{2+} 的吸附量高于 Cd^{2+} 的吸附量,而 GY 16 WH S26氧化锰对 Cd^{2+} 的吸附量高于对 Zn^{2+} 的吸附量.

表 1 Langmuir方程拟合锰氧化物等温吸附重金属的有关参数

Table 1 Langmuir parameters for adsorption of heavy metals by manganese oxides

重金属	WH 4			GY 16			WHS26			S-M nOx		
	A _{m ax} / (mmo•l kg ⁻¹)	K	R^2	$\frac{A_{\text{m ax}}}{(\text{mm of kg}^{-1})}$	K	R^2	A _{m ax} / (mm of kg ⁻¹)	K	R^2	A_{max} / (mm of kg ⁻¹)	K	R ²
Cu	576. 8	11. 76	0. 978	611. 1	17. 90	0 972	967. 4	7. 87	0. 996	48 9	6 43	0 938
Zn	285. 2	7. 51	0. 936	314 3	5 54	0 936	231. 9	3. 45	0. 986	7. 1	9 77	0 969
Cd	250. 1	5. 51	0. 989	326 6	2 90	0 998	420. 5	1. 96	0. 961	5 1	9 20	0 949
总和	1112			1252			1620			61		

3 3 吸附动力学曲线

GY 16, WH 4氧化锰和 S-M nO_a 经 0.5 h对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附已经基本达到饱和, WHS26氧

化锰在 3 h也基本达到了平衡; 而在此后的很长时间内, 吸附量保持小幅度的增长, 但变化并不明显 (图 4).

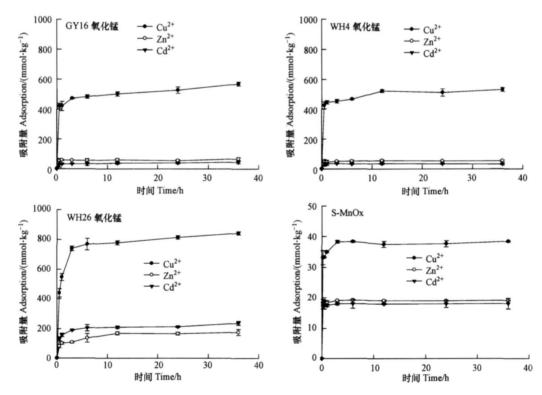


图 4 四种锰氧化物对重金属 Cu Zn Cd的吸附动力学曲线

Fig 4 Dynam ics of heavy metals adsorption by manganese oxides

3 4 pH 对吸附作用的影响

pH 值对锰氧化物吸附重金属的影响如图 5所

示. 由图可以看出,pH 值对 3 种生物氧化锰的吸附过程影响较大,而对 S-M nO_x 的吸附作用影响不明

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显. 尤其 Cu^{2+} 的吸附受 pH 影响显著, 在低 pH 时, 吸附量较低, 且随 pH 升高吸附量增加, pH 近中性时, 吸附能力又开始明显下降; 而当 pH 值升高并超

过金属离子微沉淀的上限时, 溶液中大量 Cu²+以不溶的氧化物和氢氧化物微粒的形式存在.

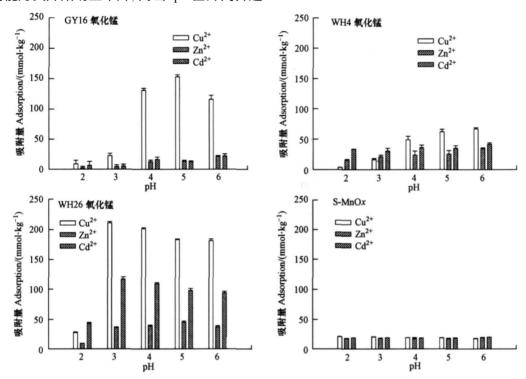


图 5 pH 值对锰氧化物吸附重金属的影响

Fig. 5 Effect of pH on the sorption of Cu, Zn and Cd by manganese oxides

4 讨论 (Discussion)

4 1 生物氧化锰与化学锰氧化物对重金属的吸附能力

3种生物氧化锰对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量是 SM nO_x 的 $10\sim 100$ 倍,此结果与前人研究有相似特点. 如锰氧化真菌 KR 21-2 的锰氧化产物对 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、N i^{2+} 的吸附量是化学合成锰氧化物的 10 倍 (Taniet al, 2004). 盘状纤发菌 SS-1 的锰氧化产物对 Pb^{2+} 的吸附能力高达化学合成锰氧化物的 $500\sim 5000$ 倍 (N elson et al, 2002). SM nOx 虽然具有较大的比表面积,但吸附量明显低于生物氧化锰,这说明了其它影响吸附能力的因素的存在. 扫描电镜观察结果显示,化学合成的 SM nOx 呈明显的颗粒态;相比之下,3种生物氧化锰呈无明显规则结构的聚集体,使得金属离子也更容易进入其内部空穴. M iyata等(2007)报道,生物氧化锰具有更高的表面结合能,从而比化学锰氧化物更有利于对重金属的吸附;而且,生物氧化锰结构中 M n^{3+} 含量很

位上(Villalobos et al, 2003, Bargar et al, 2005, Miyata et al, 2006). 另外, 生物氧化锰还有"生长"特性, 重金属存在条件下本身结构发生变化, 使重金属更容易进入氧化锰结构中(Webb et al, 2006).

4 2 锰氧化物对重金属离子 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的吸 附特征

对 3种重金属来说, Cu^{2+} 的吸附量明显高于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} ,这与金属离子的一级水解常数 $(Cu^{2+}:10^{-7.9}; Zn^{2+}:10^{-9.9}; Cd^{2+}:10^{-10.1})$ 有关. Cu^{2+} 的水解常数明显大于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的水解常数,因此,也表现出明显较大的吸附量. 这说明,金属可能主要是以羟基化阳离子的形态进行吸附,重金属在锰氧化物表面诱导下水解生成羟基化阳离子,降低了专性吸附的能垒,促进了吸附 $(Feng\ et\ al\ ,2007)$. 另也有研究表明,被吸附的 Zn^{2+} 离子很容易被 Cu^{2+} 离子置换出来 $(Tani\ et\ al\ ,2004)$,说明 Cu^{2+} 对 Zn^{2+} (Cd^{2+}) 有竞争吸附作用,使 Cu^{2+} 的吸附量明显大于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量 $(Jeon\ et\ al\ ,2003)$. WH4氧化锰和 SM DO3对 Zn^{2+} 的吸附量高于 Cd^{2+} 的吸附

量,符合水解常数的变化趋势. 但是, GY16 WHS26 氧化锰对 Cd^+ 的吸附量高于对 Zn^{2+} 的吸附量,这可能是由于许多因素,包括金属离子水合半径、配位方式、锰氧化物结构类型、锰氧化物结构中其他有机、无机离子的存在等,都会影响整个吸附过程,因此,造成了吸附顺序的不完全相同($Feng\ et\ al$,2007). 此外,本研究中直接以微生物合成的生物氧化锰为实验材料,其中包含的细菌胞外聚合物、生物被膜等生物质可能会影响吸附特性.

4种锰氧化物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附在 3 h内均达到吸附饱和,可见此过程是一个快速吸附的过程. 同时也可以推断, 锰氧化物对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附分为 2个阶段,第 1个阶段为表面的非专性吸附,以静电吸附及离子交换为主;第 2个阶段发生较慢的专性吸附,形成内圈化合物 (inner sphere compounds). 此吸附模式与其他研究者的研究结果相一致 (M atocha etal, 2001; Jeon etal, 2003; V illa bbos etal, 2005b). Cu^{2+} 容易被吸附,对 Zn^{2+} (Cd^{2+})有取代作用 (Tanietal, 2004),因此,也部分解释了 Cu^{2+} 的吸附量高于 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附量.

3种生物氧化锰对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cc^{2+} 的吸附过程受 pH 的影响, pH 可通过改变氧化物表面电荷等基本性质影响锰氧化物对重金属吸附特性. 在低 pH 条件下, 大量 H^+ 的存在与金属离子竞争吸附位点,使得吸附量较小. 随着 pH 的升高但尚未超出金属离子沉淀的下限时, 锰氧化物表面负电荷增多从而提高了吸附量. 总体来看, 3种生物氧化锰对重金属离子吸附的最适 pH 范围为 $4\sim6$ 与菌株来源土壤样点的 pH 值范围 $(5\sim6)$ (谭文峰, 2000, Liu et al , 2002; Tan et al , 2006)一致, 这正好解释了重金属元素在土壤锰氧化矿物中的富积现象,也可以看出锰氧化细菌及其形成的生物氧化锰对土壤中重金属的迁移和转化起着重要作用.

5 结论 (Conclusions)

1)从陆地土壤铁锰结核及其邻近土壤中分离筛选得到高锰氧化活性的细菌菌株,应用这些菌株合成的生物氧化锰对重金属 Cu²+、Zn²+、Cd²+的吸附能力远大于化学合成锰氧化物的吸附能力,且生物氧化锰对重金属的吸附能力与其比表面积成正相关关系. 这些特征与其他研究者报道的水相来源的锰氧化细菌生成的生物氧化锰的特征一致.......

- 2)生物氧化锰对 Cu^{2+} 的吸附能力高于对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力,这部分地解释了天然形成的氧化锰矿物中出现的 Cu^{2+} 积累现象.
- 3) 各种锰氧化物对重金属的吸附是一个快速吸附的过程, 生物氧化锰在 H 为 4~6范围内对重金属的吸附量较大, 类似于菌株来源土壤样点的 H 特征, 说明锰氧化物特别是新生态的生物氧化锰在重金属的生物地球化学循环中起到着重要作用, 这也为重金属污染环境提供了一个新的修复途径.

责任作者简介: 张丽梅 (1977—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤微生物学研究. E-mail zhangh@ rcees ac cn

参考文献 (References):

- Bargar J R, Tebo B M, Bergmann U, et al. 2005. Biotic and abiotic products of Mn (II) oxidation by spores of the marine Bacillus sp. Strain SG-1 [J]. American Mineralogist 90(1): 143—154
- Boogerd F C, de Vrind J P. 1987. Manganese oxidation by Leptothrix discophora [J]. Journal of Bacteriology, 169(2): 489—494
- 冯雄汉, 翟丽梅, 谭文峰, 等. 2005 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的吸附和氧化特性 [J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 531-538
- Feng X H, Zhai L M, Tan W F, et al. 2005. The syntheses of several M n oxidem inerals and their adsorption and redox characteristics for heavy metals [J]. A cta Petrologica Et M ineralogica, 24(6): 531—538 (in Chinese)
- Feng X H, Zhai L M, Tan W F, et al. 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized M n oxide minerals [J]. Environmental Pollution, 147(2): 366—373
- Jeon B H, Dempsey B A, Burgos W D, et al. 2003 Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II) Me(II) on to hematice [J]. Water Research, 37(17): 4135—4142
- K in H. S. Pasten P. A., Gaillard J. F., et al. 2003. Nanocrystalline todorok ite-like manganese oxide produced by bacterial catalysis [J].

 Journal of the American Chemical Society, 125 (47): 14284—14285
- Krumbein W.E., Altmann H.J. 1973. A new method for the detection and enumeration of manganese oxidizing and reducing microorganisms.

 [J]. Helgol/anderwiss Meeresunters, 25: 347—356
- Liu F, Colombo C, Adamo P, et al. 2002 Trace elements in manganese iron nodules from a Chinese alfisol [J]. Soil Science Society of America Journal 66(2): 661-670
- Matocha C. J. Elzinga E. J. Sparks D. L. 2001. Reactivity of Pb (II) at the Mn (III, IV) (oxyhydr) oxide-water interface [J]. Environmental Science & Technology 35 (14): 2967—2972
- Miyata N, Tani Y, Maruo K, *et al.* 2006. Manganese (IV) oxide production by *Acron on ium* sp. strain KR21-2 and extracellular Mn (II) oxidase activity [J]. Applied and Environmental Microbiology,

的<mark>锰氧化细菌生成的生物氧化锰的特征一致. 72(10): 6467—6473</mark> - 6467—6473 — 6467—6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473 — 6473

- Miyata N, Tani Y, Sakata M, et al. 2007. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering 104(1): 1—8
- Nelson Y M, Lion L W, Ghiorse W C, et al. 1999. Production of biogenic M noxides by Leprothrix disceptora SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics [J]. Applied and Environmental Microbiology, 65 (1): 175—180
- Nelson Y M, Lion L W, Shuler M I, et al 2002 Effect of oxide formation mechanisms on lead adsorption by biogenic manganese (hydr) oxides, iron (hydr) oxides, and their mixtures [J]. Environmental Science & Technology, 36(3): 421—425
- Post J. E. 1999. Manganese oxide minerals. Crystal structures and economic and environmental significance [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 96 (7): 3447—3454
- 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 2000 我国几种土壤铁锰结核中的锰矿物类型 [J]. 土壤学报, 37(2): 192-201
- TanW F, Liu F, Liy H, et al. 2000. M ineralogy of manganese in iron-manganese nodules of several soils in China [J]. Acta Pedologica Sinica, 37(2): 192—201 (in Chinese)
- Tan W F, Liu F, Li Y H, et al. 2006 Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China [J]. Pedosphere 16(1): 72—81
- TaniY, OhashiM, MiyataN, et al. 2004. Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on biogenic manganese oxides produced by a Mnoxidizing fungus, strain KR2I-2 [J]. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 39(10): 2641—2660
- TeboBM, Bargar JR, Clement BG, et al. 2004. Biogenic manganese oxides Properties and mechanisms of formation [J]. AnnualReview of Earth and Planetary Sciences, 32: 287—328
- Todd J F, Elsinger R J Moore W S 1988. The distributions of

- uranium, radium and thorium isotopes in two anoxic fjords
 Framvaren fjord (Norway) and Saanich Inlet (British Columbia)
 [J]. Marine Chemistry, 23: 393—415
- Toner B, Manceau A, Marcus MA, et al. 2005 Zinc sorption by a bacterial biofilm [J]. Environmental Science & Technology, 39 (21): 8288-8294
- Toner B, Manceau A, Webb S M, et al. 2006. Zinc sorption to biogenic hexagonal SM nOx particles within a hydrated bacterial biofilm [J]. Geoch in ica Et Cosmoch in ica Acta. 70(1): 27—43
- Villalobos M, Toner B, Bargar J et al. 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomona sputida* strain MnB1 [J]. Geoch in ica Et Cosmoch in ica Acta. 67 (14): 2649—2662.
- Villalobos M, Bargar J Sposito G. 2005 a Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles [J]. Elements, 1(4): 223—226
- VillalobosM, Bargar J Sposito G 2005 h Mechanisms of Pb (II) sorption on a biogenic manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology, 39(2): 569-576
- Webb SM, Fuller CC, Tebo BM, et al. 2006 Determination of uranyl incorporation into biogenic manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy and scattering [J]. Environmental Science & Technology, 40(3): 771—777
- 赵安珍, 徐仁扣. 2006 二氧化锰对 A s(III)的氧化及其对针铁矿去除水体中 A s(III)的影响 [J]. 环境污染与防治, 28(4): 252—253, 274
- Zhao A Z, Xu R K. 2006. Oxidation of As(III) by MnO₂ and its effect on the removal of arsenic from water by goethite [J]. Environmental Pollution & Control 28(4): 252—253, 274 (in Chinese)
- 郑德圣, 鲁安怀, 高翔, 等. 2003 天然锰钾矿处理含 Cd²⁺ 废水实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 360-364
- Zheng D S, Lu A H, Gao X, et al., The Treatment of Cd²⁺ bearing sewage by natural crytomelane [J]. Acta Petrologica Et M ineralogica 22(4): 360—364 (in Chinese)