#### 2009年 1月

## 环境科学学报

A cta Scientiae Circum stantiae

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 SS, He JZ, Zheng Y M, *et al.* 2009 Adsorption of heavy metals by bigenic manganese oxides[J]. Acta Scientiae Circum stanting 29(1): 132-139 - 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,\*

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
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 )WH4和 GY16, 假单胞菌 (*Pseul an onas* sp )WHS26 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<sub>x</sub>: Syn thesized M n oxide)对重金属 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 的最大吸附量约为 SM nO<sub>x</sub>的 10~ 100倍; 各种氧化锰对 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 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 H 影响, 最适的 pH 范 围为 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: X172 文献标识码: A

## Adsorption of heavy metals by biogenic manganese oxides

JIN Shengsheng<sup>1,2</sup>, HE Jizheng<sup>1</sup>, ZHENG Yuanm ing<sup>1</sup>, MENG Youting<sup>1</sup>, ZHANG Line<sup>1,\*</sup>

State K ey Laboratory of Urban and Regional E cology, R esearch C enter for E co-environmental Sciences, Chinese A cademy of Sciences, Beijing 100085
Graduate University of the Chinese A cademy of Sciences, Beijing 100049

Received 28 M arch 2008; received in revised form 16 May 2008; accepted 25 September 2008

A bstract M icrobially mediated manganese (M n) oxidation is a key process in the biogeochem ical 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 WH 4, GY 16, and *P seud on onas* sp WH S26. Biogenic Mn oxides produced by these three bacteria and one chemically synthesized in the laboratory, were investigated to determ ine their adsorption characteristics for the heavy metal ions  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ . The adsorption capacities of the biogenic Mn oxides for heavy metals were  $10\sim 100$  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 ion-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 (Na 50621804);中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目 (Na 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 A cadeny of Science(Na RCEES-QN-200708) and the Special Funds for Young Schokus of RCEES, CAS

作者简介: 金圣圣(1981-), 女; \* 通讯作者(责任作者), E-mail zhangh@ reces ac en

Biography. JN Shengsheng(1981—), female \* Corresponding author E-mail zhangh@ recess ac cn © 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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 n<sup>2+</sup> 离子形成 M n<sup>3+</sup> /M n<sup>4+</sup> 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  $Mn^{2+}$ 的氧 化及锰氧化物的生成, 使 M n<sup>3+</sup> / M n<sup>4+</sup> 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 (Miyata 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 (Kin 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) MnB1生成的锰氧化物吸附的 Zn<sup>2+</sup>位于其结构空穴 的上下方,最大吸附量达 4 1 mol  $kg^{-1}$ , 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 Co<sup>2+</sup>、N<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、U<sup>6+</sup>、A<sup>3+</sup>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 Villabbos 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 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>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 (H ap ludu lt)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 100<sup>µ</sup>m ol L<sup>-1</sup> M nSO<sub>4</sub>或 M nC l的改进 K 培养基上 (Knumbein 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 Leucoberbelin blue(LBB)比色法 (Krumbein 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 n<sup>2+</sup> 氧化形成 M n<sup>4+</sup> 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 dDNA 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.) WH S26

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 <sub>p</sub>H 至 7.5, 115℃下灭菌 20 m ir; 冷却至室温后加入过滤灭 菌的 HEPES( <sub>p</sub>H = 7.5)及 M nC ł, HEPES 的终浓 度为 20 mm ol•  $L^{-1}$ , M n<sup>2+</sup> 的终浓度分别为 1 mm oł  $L^{-1}$ (用于培养种子菌)和 10 mm oł  $L^{-1}$ (用于 合成生物氧化锰). 细菌按 2% 的接种量接种后于 25℃恒温摇床上 (170 r m in<sup>-1</sup>)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、GY16 氧化锰、WHS26氧化锰.

23 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 imessite 的合成方法: 将 500 mL 0 4 m ot L<sup>-1</sup>的 KM nO<sub>4</sub>溶液在恒温磁力搅 拌器上加热至沸腾,开启搅拌后,按 0 7 L• m in<sup>-1</sup>的 速率滴加 35 mL 的浓盐酸和 15 mL 水的混合溶液, 滴加完毕后在沸腾条件反应 30 m in 反应结束后,将 悬浮液自然冷却至室温.悬浮液在 60°C下老化 12 h 后经高速离心(离心力 2 54 × 10<sup>4</sup> g)分离,用 MQ 水 (M ill Pore M illi-Q, 电阻大于 18 0 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<sub>x</sub> 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 ol· L<sup>-1</sup>),以 NaNO<sub>3</sub>调节体系的离子强度为 0 01 mol· L<sup>-1</sup>.取 1 mL生物氧化锰悬液,或 0 0100 g S-M nO<sub>4</sub>,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℃)下震荡 24 h 11000 r m in<sup>-1</sup>离 心,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP – OES, OPT MA 2000, Perk in Emer 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 mmolt  $L^{-1}$ ).取 lmL生物氧化锰悬液,或0 0100 g S-M nO<sub>x</sub>,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• m in<sup>-1</sup>下离心,用 CP-OES测定上清液中重金属离子浓度.

pH 对吸附的影响实验:取 1 mL生物氧化锰悬液,或 0 0100 g S-M nO<sub>x</sub>,将其与混合重金属溶液

(0.4 mm of L<sup>-1</sup>)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<sup>-1</sup>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 Sign aP bt 10 0 等温吸 附曲线采用 Langmu ir方程拟合:

 $Y = A_{\rm max} K C \left( 1 + K C \right)^{-1} \tag{1}$ 

式中, *Y*代表单位质量锰氧化物对重金属的吸附量 (mm of kg<sup>-1</sup>);  $A_{max}$ 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 of L<sup>-1</sup>); *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)

31 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 ±1 56) m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; 其次 GY 16氧化 锰为 (48 86 ±0 46) m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; WH4氧化锰为 (30 36 ± 0.46) m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; S-M nO<sub>4</sub>的比表面积介于 WHS26和 GY 16 氧化锰之间, 为 (64 69 ±0 12) m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

图 1 为 S-M nO<sub>x</sub> 和 WH4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<sub>x</sub>呈细颗粒状(图 1a), 而 WH4氧化锰呈无明 显规则结构、弱结晶质的聚集体(图 1b), WH4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 WH4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 WHS26 氧化锰的 SEM 图像与 WH4类似, 此处不再描述.



图 1 锰氧化物的扫描镜图(a S-M nOx, 5000×; b WH 4氧化锰, 5000×; c WH 4氧化锰, 600×) Fig 1 SEM in ages of M n oxides (a S-M nOx, 5000×; b WH 4 bigenic M n oxide, 5000×; c WH 4 bigenic M n oxide, 600×)



图 2 合成锰氧化物的粉晶 XRD图谱 Fig 2 Powder XRD patterns of synthesized Mn oxidem inerals

32 吸附等温线

4种锰氧化物对重金属 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 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<sub>x</sub>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 的 10~100倍.3种生物 氧化锰对 3种重金属最大吸附量的总和按 WH4 GY16 WHS26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<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的最大吸附量与其比表面积之间的相关

性不明显. S-M nO. 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<sup>2+</sup> 的吸附量均明显高于  $Zn^{2+}$ 和  $Cd^{2+}$ . WH 4氧化锰和 S-M nOx对  $Zn^{2+}$ 的吸附 量高干 Cd<sup>2+</sup> 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 Langu uir 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	WH4			GY 16			WHS26			S-M nOx		
	A <sub>max</sub> / (mmo•l kg <sup>-1</sup> )	K	$R^2$	A <sub>m ax</sub> / (mm oł kg <sup>-1</sup> )	K	<i>R</i> <sup>2</sup>	A <sub>m ax</sub> / (mm of kg <sup>-1</sup> )	K	<i>R</i> <sup>2</sup>	$\frac{A_{\rm max}}{(\rm mm  ol  kg^{-1})}$	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	g 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<sub>x</sub>经 0 5 h对 Cu<sup>2+</sup>、  $Zn^{2+}$ 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).

600 600 400 400 200 200 0 0 10 20 30 20 30 40 10 时间 Time/h 时间 Time/h 1000 50 S-MnOx WH26 氧化锰 吸附量 Adsorption/(mmol·kg<sup>-1</sup>) 吸附量 Adsorption/(mmol·kg<sup>-1</sup>) 40 800 Cu2+ Cu<sup>24</sup> 30 Zn<sup>2+</sup> 600 Zn<sup>2+</sup> Cd2+ Cd<sup>2+</sup> 20 400 10 200 0 0 10 20 30 40 0 10 20 30 时间 Time/h 时间 Time/h 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 Dynamics of heavy metals adsorption by manganese oxides

3 4 pH 对吸附作用的影响 示. 由图可以看出, pH 值对 3种生物氧化锰的吸附 pH 值对锰氧化物吸附重金属的影响如图 5所 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 Cu<sup>2+</sup> 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)
- 41 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 S-MnQ:的 10~ 100倍, 此结果与前人研究有 相似特点. 如锰氧化真菌 KR21-2的锰氧化产物对 Zn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、N<sup>2+</sup>的吸附量是化学合成锰氧化物的 10倍 (Tanietal, 2004). 盘状纤发菌 SS-1的锰氧化 产物对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附能力高达化学合成锰氧化物的 500~ 5000倍 (Nelson et al, 2002). S-M nOx 虽然具 有较大的比表面积,但吸附量明显低于生物氧化 铥,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 S-M 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. Miyata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<sup>3+</sup> 含量很 低,几乎全部是Mn<sup>4</sup> 有利于重金属嵌入到四价空 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 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>的吸附特征

对 3种重金属来说,  $Cu^{2+}$ 的吸附量明显高于 Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>, 这与金属离子的一级水解常数 ( $Cu^{2+}$ :  $10^{-7.9}$ ; Zn<sup>2+</sup>:  $10^{-9.0}$ ; Cd<sup>2+</sup>:  $10^{-10.1}$ )有关.  $Cu^{2+}$ 的水 解常数明显大于 Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>离子很容易被 Cu<sup>2+</sup>离 子置换出来 (Tani *et al*, 2004), 说明 Cu<sup>2+</sup>对 Zn<sup>2+</sup> (Cd<sup>2+</sup>)有竞争吸附作用, 使 Cu<sup>2+</sup>的吸附量明显大 于 Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>的吸附量 (Jeon *et al*, 2003). WH4 氧化锰和 S-M nO.对 Zn<sup>2+</sup>的吸附量高于 Cd<sup>2+</sup> 的吸附 量,符合水解常数的变化趋势.但是,GY16,WHS26 氧化锰对 Cd<sup>2+</sup>的吸附量高于对 Zn<sup>2+</sup>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 *et al*, 2001; Jeon *et al*, 2003; V illabbos *et al*, 2005b).  $Cu^{2+}$ 容易被吸附, 对  $Zn^{2+}$ ( $Cd^{2+}$ )有取代作用 (Tan *i et al*, 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  $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 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<sup>+</sup>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~ 6, 与菌株来源土壤 样点的 pH 值范围 (5~ 6)(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)

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<sub>1</sub>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<sub>1</sub>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(1977一),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, Bergm ann 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 Leptothric 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, Demp sey B A, Burgos W D, et al. 2003 Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II) M e(II) on to hom at ite [J]. Water Research 37(17): 4135-4142
- K in H Ş. Pasten P A, Gaillard J F, et al 2003 Nanocrystalline todorok ite-like m anganese ox ide produced by bacterial catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 125 (47): 14284–14285
- K rumbein W E, Altmann H J 1973 A new method for the detection and enumeration of manganese oxidizing and reducing microorganisms [J]. Helgo kinder wiss 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 E kinga E J Sparks D L 2001. Reactivity of Pb(II) at the M n(III, N) (oxyhydr) oxide-water in terface[J]. Environm ental 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 KR 21–2 and extracellular Mn (II) oxidase activity [J]. Applied and Environmental Microbiology,

孟氧化细菌生成的生物氧化锰的特征一致. 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 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 n oxides by Leprothrix discephora 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 L, 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 inerabgy of manganese in ironmanganese 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. Sometion of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on biogenic manganese oxides produced by a Mnoxidizing fungus, strain KR21-2 [J]. Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 39(10): 2641-2660
- Tebo B M, Bargar J R, C km en t B G, *et al.* 2004. Biogenic manganese oxides Properties and mechanisms of formation [J]. AnnualR eview 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 M A, et al. 2005 Z inc sorption by a bacterial biofilm [J]. Environmental Science & Technology, 39 (21): 8288-8294
- Toner B, Manceau A, Webb S M, et al 2006. Z inc sorption to biogenic hexagonal-S-MnOx particles within a hydrated bacterial biofilm [J]. Geochim ica Et Cosmochim ica Acta 70 (1): 27–43
- V ilklobosM, Toner B, Bargar J et al 2003 Characterization of the manganese ox ide produced by *Pseudom ona sputida* strain MnB1 [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta 67 (14): 2649–2662
- V ilklobos M, Bargar J Sposito G. 2005 a Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles [J]. Elements 1(4): 223-226
- V ilklobosM, Bargar J Sposito G 2005 b M echanisms of Pb (II) sorption on a biogenic m anganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 39(2): 569-576
- Webb SM, Fuller C C, Tebo BM, et al 2006 Determination of unanyl incorporation into biogenicm anganese 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 M nO<sub>2</sub> 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 Cd<sup>2+</sup> 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 Cd<sup>2+</sup> bearing sewage by natural crytomelane [J]. Acta Petrologica Et Mineralogica 22(4): 360-364 (in Chinese)