

锰氧化菌及其生物锰氧化物在环境污染修复中的应用研究进展

廖水姣¹ 王革娇²

1. 华中农业大学理学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学生命科学技术学院/农业微生物学国家重点实验室, 武汉 430070

摘要 目前, 重金属和有毒有机污染物的环境污染受到社会广泛的关注。已有的研究表明, 环境中广泛存在的锰氧化菌能修复环境中的 Mn(II) 污染及生产锰氧化物(简称生物锰氧化物); 生物锰氧化物较化学合成氧化锰矿物结晶弱, 粒径小, Mn 价态高, 结构中八面体空穴多, 比表面积大, 具有比化学合成锰氧化物更强的吸附、氧化和光还原溶解特性; 生物锰氧化物能吸附 Cu(II)、Zn(II)、Pb(II)、Co(III)、Cd(II)、Hg(II) 等多种重金属, 氧化 Co(II)、As(III)、Cr(III)、U(IV)、Ce(III) 等低价重金属离子, 降解乙炔基雌二醇等有机污染物, 是具有广泛应用前景的环境材料。

关键词 锰氧化菌; 生物锰氧化物; 锰; 重金属; 有毒有机污染物

中图分类号 X 172; Q 939.9 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2013)05-0009-06

在自然状态下, 微生物的锰氧化速度可达非生物过程的 10 万倍^[1]。许多种细菌、酵母、藻类和真菌, 都能氧化可溶的 Mn^{2+} 成不溶的锰氧化物(简称生物锰氧化物)。因此, Mn(II) 的微生物氧化被认为是控制环境中锰氧化物形成的主导因素^[2]。生物锰氧化物能吸附多种重金属和微量元素, 控制着它们在环境中的迁移和转化, 可修复环境中的重金属污染, 能氧化降解有机污染物^[3-4], 在有机污染的修复中也具有重要的意义和广阔的发展前景。本文主要综述锰氧化细菌及生物锰氧化物在污染修复中的应用。

1 锰氧化菌在环境修复中的作用

1.1 Mn(II) 污染现状及危害

锰是动植物必需的微量营养元素, 锰作为人体必需微量元素以离子形式存在于体内, 过量的锰会导致锰中毒。世界各国对于饮用水中锰含量都进行了严格的限制, 如我国的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-1985) 中规定锰的含量最高不超过 0.1 mg/L。在我国的长江中、下游地区和松花江流域等地地下水的锰含量分别为 0.5~2.0、0.4~1.0

mg/L, 吉林和襄阳高达 4.0 和 2.4 mg/L, 超过国家标准允许的几倍到几十倍^[5]。在重庆秀山、湖南花垣、贵州松桃, 由于锰矿开采导致的锰污染最严重, 对当地的生态环境、水质造成了严重影响。在国外, 地下水含锰也较普遍, 在芬兰 Bedrock, 地下水含锰最高达 7.6 mg/L^[6]。我国含锰地下水分布和使用都很广泛。地下水中含锰量高, 过量摄入对人体可能有慢性毒害; 锰被氧化后增加水的浊度及色度, 污染卫生洁具, 使一些织物和某些工业品着色, 严重影响水的使用价值; 在水输送过程中, 锰可逐渐附着在管壁上, 促进锰细菌在输配水管网中的生长, 水流阻力增大, 增加了输水的动力消耗, 降低饮用水水质^[7-8]。因此, 对地下水进行除锰处理非常有必要。

1.2 微生物介导下 Mn(II) 的氧化

许多种微生物都能快速氧化 Mn(II) 成锰氧化物。目前研究的锰氧化细菌主要有 *Leptothrix discophora* SS-1^[9] 和 SP-6^[10]、*Pseudomonas putida* MnB1^[11] 和 *Pseudomonas fluorescens* GB-1^[12]、*Bacillus* sp. SG-1^[2], 均可在细胞表面形成生物锰氧化物; 此外, 一些真菌也能产生生物锰氧化物^[13-14]。细菌氧化 Mn(II) 的效率跟细菌的培养环境有关, 如

收稿日期: 2013-06-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(31010103903)和中央高校基本科研业务费专项(2013PY122)

廖水姣, 博士, 副教授, 研究方向: 生态环境材料, E-mail: liaosj@mail.hzau.edu.cn

通讯作者: 王革娇, 博士, 教授, 研究方向: 环境微生物, E-mail: gejiao@mail.hzau.edu.cn

Bacillus sp. SG-1 生产的锰氧化物的量在 Ca^{2+} 浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$ 时为无 Ca^{2+} 时的 4~5 倍^[15]。共存离子类型影响生物锰氧化物的结晶度、 MnO_6 八面体层堆积混乱度和空穴的量,如 Ca^{2+} 和 Na^+ 的存在有利于形成晶型的锰氧化物, H^+ 和 Ni^{2+} 的存在增加了 MnO_6 八面体空穴的量^[16]。笔者所在课题组分离鉴定了十多株锰氧化菌,从锰污染土壤中分离到 1 株锰氧化菌 *Bacillus* sp. MK3-1,对 MnCl_2 有较高抗性,其最低抑制浓度为 20 mmol/L 。试验表明该菌在培养基中 Mn(II) 的去除率高达 96%,处理后溶液 Mn(II) 符合国家排放标准^[17]。自太平洋深海锰钴结核分离的锰氧化细菌 *Brachybacterium* sp. Mn32 对多种重金属具有较高的抗性,尤其对 Mn(II) 的抗性达到 54.6 mmol/L ,是目前所知对 Mn(II) 抗性最高的锰氧化细菌^[18]。Mn32 能快速氧化培养基中的 Mn(II) 形成锰氧化物,4 d 内几乎 100% 去除 0.2 mmol/L 的 Mn(II) ,其中 65% 的 Mn(II) 生成了锰氧化物。研究还发现,Mn32 菌对 Mn(II) 的氧化被叠氮化钠和邻菲罗啉所抑制,说明 Mn32 菌对 Mn(II) 的氧化主要是由酶催化的。王文明等^[19]测得 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 对 Mn32 的最小抑菌浓度分别为 1.0 、 5.0 、 0.2 mmol/L 。廖水姣等^[20]的研究发现深海锰氧化菌 *Marinobacter manganoxydans* MnI7-9 对 MnCl_2 有较高抗性,其最低抑制浓度为 45 mmol/L 。该菌在含 10 mmol/L MnCl_2 培养基中 Mn(II) 的去除率高达 99%, Mn(II) 的氧化率达 76.4%;在含 10 mmol/L Mn(II) 和 $55 \mu\text{mol/L}$ As(III) 的共培养试验中能使 83.5% As(III) 氧化。MnI7-9 对 As(III) 、 As(V) 、 Cr(VI) 、 Zn(II) 其最小抑制浓度分别为 5.0 、 17.0 、 0.5 、 0.4 mmol/L ,均呈现了较高的抗性。对多种重金属具有抗性使锰氧化菌在重金属污染废水处理中具有潜在的应用价值。

1.3 Mn(II)污染的微生物修复

与传统除铁除锰工艺(以化学氧化理论为指导的除铁除锰技术)相比,利用锰氧化菌去除水体锰污染可降低成本、避免二次污染且除锰效率高^[21-23]。生物除铁除锰技术目前在法国、德国、比利时、保加利亚、日本等国都有研究和应用,均取得良好效果,且目前处于两级曝气、两级过滤的研究和应用阶段,即一级曝气后接触氧化除铁,然后再曝气进行二级生物氧化除锰,若原水中有硫化氢、 NH_4^+ 等存在时

需要在除锰前除去,但在大型水厂没有应用^[24-26]。在我国,张杰院士带领其课题组经过数年来在锰氧化菌的分离、鉴定、复配、不同条件下锰氧化菌去除锰的效果等方面的深入研究,提出了生物固锰除锰理论,指出在 pH 中性范围内, Mn^{2+} 的氧化不是锰氧化物的自催化作用,而是以 Mn^{2+} 氧化菌为主的生物氧化作用。 Mn^{2+} 首先吸附于细菌表面,然后在细菌胞外酶的催化下氧化为 MnO_x ,从而除掉水中 Mn^{2+} ^[27]。在生物固锰除锰理论的指导下,于 2003 年在沈阳张士开发区建立了我国首座大型生物除铁除锰水厂,该水厂设计总规模为 $12 \text{ 万 m}^3/\text{d}$,其中一期工程为 $6 \text{ 万 m}^3/\text{d}$,采用弱曝气加一级过滤流程。采集土著锰氧化菌经扩增培养后接种于滤池中,经过 3 个月的培养后取得了强劲的除锰效果。当原水 Mn^{2+} 为 $1\sim 3 \text{ mg/L}$ 、 Fe^{2+} 为 0.5 mg/L 时,在正常滤速下 (5 m/h) 滤后水 Mn^{2+} 减至 0.05 mg/L 、总铁为痕量^[28]。采用强化曝气溶氧,无烟煤锰砂双层滤料一级生物过滤的工艺流程,实现了寒区高铁锰氨氮伴生的潜流地下水的同池深度净化,并将研究成果应用于哈尔滨市松北区前进水厂一期净水系统的改造,出厂水总铁 $< 0.2 \text{ mg/L}$,锰 $< 0.05 \text{ mg/L}$,氨氮 $< 0.2 \text{ mg/L}$,满足国标要求,且长期高效、稳定运行^[29]。目前,尚未发现针对南方温暖地区地下水生物除锰的示范工程。

2 生物锰氧化物在环境修复中的作用

2.1 生物锰氧化物的特点

微生物锰氧化物较化学合成氧化锰矿物结晶弱、粒径小、Mn 价态高,结构中八面体空穴多,具有较大的比表面积。如 *Leptothrix discophora* SP-6 氧化 Mn(II) 后形成的氧化锰,根据 XANES 分析锰氧化数为 3.8 ± 0.3 ,其 MnO_6 八面体链中有 $(12 \pm 4)\%$ 的位点为八面体空穴,粒径为 $10\sim 100 \text{ nm}$ ^[10],*Leptothrix discophora* SS-1 菌株氧化 Mn(II) 所形成产物的表面积为 $224 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[30]。

笔者所在课题组对深海锰氧化细菌 *Brachybacterium* sp. Mn32 的研究发现其代谢生成的锰氧化物为层状或片状,形成外壳包裹在 Mn32 细胞表面。包裹着细胞的生物锰氧化物聚集体外形均一、呈纺锤状,长约 $2 \mu\text{m}$,宽约 $1 \mu\text{m}$ 。Mn32 产锰氧化物主要为 $\text{Mn(IV)}\delta\text{-MnO}_2$ 及 $\text{Mn(III)}\gamma\text{-MnOOH}$,其吸附 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的量为化学合成 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 2~3

倍^[19]。一般认为微生物氧化锰对金属离子的吸附大于化学合成氧化锰的主要原因在于:被吸附的金属离子易于进入生物的锰氧化物晶格中,如U(VI)可以进入到微生物氧化锰的结构中,形成与钙锰矿类似的最终产物;氧化锰结构中Mn(III)少,吸附作用更多的发生在MnO₆八面体层空穴处^[31]。氧化锰有很高的氧化还原电位(Mn(IV)/Mn(II)的标准电极电位为1.22 V, Mn(III)/Mn(II)的标准电极电位是1.54 V),微生物锰氧化物具有很强的氧化能力。He等^[32]的研究表明微生物氧化锰氧化Cr(III)能力是化学合成氧化锰的3倍,达到0.24 mmol/g。Kideok等^[33]采用自旋极化的密度泛函理论(DFT)对有空位的水钠锰矿和无空位的二氧化锰进行了研究,结果证明,空位的存在减小了水钠锰矿的带隙能,有利于光生电子和空穴的分离,延缓其复合,导致其易于光还原溶解。因而,微生物锰氧化物因其结构中八面体空穴多于化学合成锰氧化物使其具有更强光还原溶解活性。

2.2 生物锰氧化物在重金属污染修复中的作用

Leptothrix discophora SS-1生成的锰氧化物对Pb²⁺表现出很强的吸附能力,吸附后Pb与Mn的物质的量之比达到了0.5,是化学合成的 δ -MnO₂的吸附能力的2~5倍,是商业MnO₂的数倍^[30]。*Pseudomonas putida*产锰氧化物吸附Zn²⁺后Zn与Mn的物质的量之比可达到0.37^[34]。KR21-2生成的生物锰氧化物对Zn²⁺的吸附要比对Co²⁺、Ni²⁺的吸附高,吸附Zn²⁺后Zn与Mn的物质的量之比达到了0.3,且大部分(80%)被吸附的Zn²⁺可以被Cu²⁺置换出来,而Co²⁺、Ni²⁺几乎是不可置换的^[35]。Ni²⁺被生物锰氧化物吸附后Ni与Mn的物质的量之比为0.12,CuSO₄置换试验表明Ni²⁺是不可逆吸附,对Ni²⁺的吸附发生在微生物锰氧化物八面体空穴处,合成时pH越小,其吸附量越大;Ni²⁺被*Pseudomonas putida* GB-1生成的锰氧化物吸附时,吸附后Ni与Mn的物质的量之比0.13,EXAFS分析表明,在过滤地下水的砂土滤层的石英砂上的锰氧化物上,Ni²⁺替代了Mn²⁺^[35-37]。Acremonium KR21-2产锰氧化物能吸附Co(III),吸附后Co与Mn的物质的量之比达到0.23,且不能被Cu²⁺置换^[35]。*Bacillus* sp. WH4产锰氧化物对Cd²⁺的最大吸附量为2.04 mmol/g^[38]。

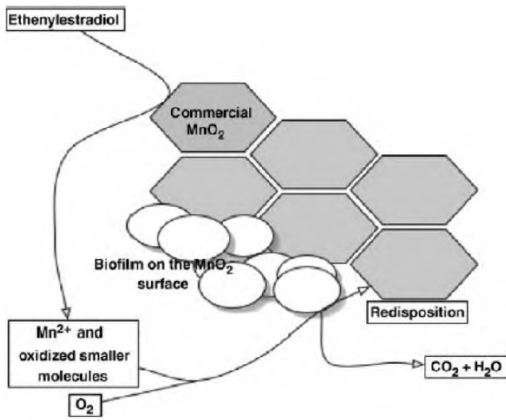
笔者所在课题组近期报道了深海锰氧化菌

MnI7-9生成的锰氧化物氧化As(III)的研究,加入该生物锰氧化物后,As(III)从初始55.02 μ mol/L减少至96 h后的5.55 μ mol/L,反应20 h内上清液中基本没有检测到As(V);在96 h后,上清液中As(V)浓度升至49.98 μ mol/L,有90%以上的As(III)被氧化成As(V),Mn²⁺浓度为29 μ mol/L,发生了生物锰氧化物对As(III)的氧化降毒反应^[20]。微生物锰氧化物能将Co²⁺氧化为Co(III)^[39]、U(IV)氧化为U(VI)^[40]、Ce(III)氧化成Ce(IV)^[41]。Cr(III)可氧化成Cr(VI)^[32,42-43],其中,*Bacillus* sp. SG-1产锰氧化物氧化Cr³⁺成Cr⁶⁺的速度是化学氧化锰的7倍^[43]。三价铬则以Cr(OH)₃的形式沉淀而吸附在矿物的表面,六价铬在土壤和水体中具有很高的移动性且毒性要大,因此,生物锰氧化物会增加铬的环境风险。

综上所述,生物锰氧化物能吸附多种重金属(如Cu、Zn、Pb、Co、Cd、Hg),控制着海洋、地壳中的放射性元素如U、Pu、Th、Ra等的迁移和转化^[44]。

2.3 生物锰氧化物在有机污染修复中的作用

微生物锰氧化物具有强氧化能力,能氧化胡敏酸成乙酸类小分子为锰细菌所利用,与生态系统的碳循环有关^[45]。微生物锰氧化物可使7.9 mg/L的合成雌激素(17 α -ethynylestradiol)在2 h内降解87%^[46];相同条件下两者对17 β -雌二醇的降解率分别是69.7%和39.3%^[47]。Rudder等^[48]在2 L的外裹铝箔的生化反应器里填上0.75 L的MnO₂,从反应器的下端压入含15 μ g/L的合成雌激素17 α -乙炔基雌二醇(17 α -ethynylestradiol)的自来水并使其在反应器中停留1 h,发现17 α -ethynylestradiol有81.7%降解,提示在该反应器中可能存在图1所示的1个循环过程。Forrez等^[3]构建了一个装有Mn(II)、锰氧化菌和硝化细菌的反应器和1个只装化学合成的MnO₂反应器并分别处理含EE2的废水,发现当废水的流速为20 μ g/(L·d),前者对EE2的去除率大于后者,分别是83%和60%,当加大流速到40 μ g/(L·d),发现前者对EE2的去除率减小且流出液中检测到Mn(II)。Forrez等^[4]报道了中性溶液中*Pseudomonas putida* MnB6微生物锰氧化物降解双氯芬酸为化学合成二氧化锰的10倍,降解过程中Mn(II)的质量浓度一直小于0.05 mg/L,说明锰氧化菌可再利用被双氯芬酸还原的Mn(II)。总之,生物锰氧化物能降解去除有机污染



锰氧化菌氧化被 17 α -乙炔基雌二醇还原的 Mn(II), 补充催化氧化 17 α -乙炔基雌二醇消耗的 MnO₂ Manganese-oxidizing bacteria are able to reoxidize the Mn(II) from the MnO₂-catalysed oxidation of 17 α -ethinylestradiol, thus enabling redeposition of biogenic manganese oxides.

图 1 MnO₂ 催化氧化降解 17 α -乙炔基雌二醇的模型

Fig. 1 Conceptual model of MnO₂-catalysed oxidation of 17 α -ethinylestradiol (EE2)

物, 在有机污染物的修复中有巨大的应用潜力。

3 展望

利用锰氧化菌去除水体锰污染, 可降低成本、避免二次污染且除锰效率高。在我国的西南温暖地区锰污染状况也很严峻, 如湖南花垣县、贵州松桃县和重庆的秀山县三地交界处的“锰三角”地区及珠江三角洲地区, 其地下水最高锰检出量为 8.32 mg/L, 平均检出质量浓度为 0.34 mg/L, 超标率达 49.4%^[49]。建立针对南方温暖地区地下水生物除锰的示范工程是解决这些地方锰污染的一个有效途径。

锰氧化菌可修复 Mn(II) 的污染, 生物锰氧化物具有强氧化能力, 能降解去除有机污染物。目前, 环境中微量的环境激素和抗生素引起了社会广泛的关注, 笔者认为, 构建锰氧化菌和 Mn(II) 体系修复其污染应是一种可行的方法。此外, 锰氧化菌体及其生物锰氧化物复合体具有精巧的结构, 以此为框架对其进行改性制备新的环境材料也是一个新的、有前景的研究课题。

参 考 文 献

[1] 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.

- [2] 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 SG2-1 [J]. American Mineralogist, 2005, 90: 143-154.
- [3] FORREZ I, CARBALLA M, NOPPE H, et al. Influence of manganese and ammonium oxidation on the removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) [J]. Water Research, 2009, 43(1): 77-86.
- [4] FORREZ I, CARBALLA M, VERBEKEN K, et al. Diclofenac oxidation by biogenic manganese oxides [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3449-3454.
- [5] 严熙世, 范谨初. 给水工程 [M]. 4 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 233-375.
- [6] CARLSON L, SCHWERTMANN U. Iron and manganese oxides in Finnish ground water treatment plants [J]. Water Research, 1987, 21(2): 165-170.
- [7] 周鹏. 地下水中铁和锰的危害及去除方法 [J]. 山西建筑, 2008(23): 189-190.
- [8] RITTMANN B E, SNOEYINK V L. Achieving biologically stable drinking water [J]. Journal AWWA, 1984, 76(10): 106-114.
- [9] CORSTJENS P L A M, DEVRIND J P M, GOOSEN T, et al. Identification and molecular analysis of the leptothrix-discophora SS-1 *moFA* gene, a gene putatively encoding a manganese-oxidizing protein with copper domains [J]. Geomicrobiology Journal, 1997, 14(2): 91-108.
- [10] SARATOVSKY I, WIGHTMAN P G, PASTEN P A, et al. Manganese oxides: parallels between abiotic and biogenic structures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(34): 11188-11198.
- [11] 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.
- [12] OKAZAKI M, SUGITA T, SHIMIZU M, et al. Partial purification and characterization of manganese oxidizing factors of *Pseudomonas fluorescens* GB-1 [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(12): 4793-4799.
- [13] GRANGEON S, LANSON B, MIYATA N, et al. Structure of nanocrystalline phyllo-manganates produced by freshwater fungi [J]. American Mineralogist, 2010, 95(11/12): 1608-1616.
- [14] MIYATA N, MARUO K, TANI Y, et al. Production of biogenic manganese oxides by anamorphic ascomycete fungi isolated from streambed pebbles [J]. Geomicrobiology Journal, 2006, 23: 63-73.
- [15] TOYODA K, TEBO B M. The effect of Ca²⁺ ions and ionic strength on Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. SG-1 [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 101: 1-

- 11.
- [16] ZHU M Q, GINDER-VOGEL M, PARIKH S J, et al. Cation effects on the layer structure of biogenic Mn-oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4465-4471.
- [17] 刘颜军, 周静晓, 王革娇. 锰氧化菌 *Bacillus* sp. MK3-1 的 Mn(II) 氧化特性和除锰能力研究[J]. *微生物学通报*, 2009, 36(4): 473-478.
- [18] 田美娟, 邵宗泽. 深海抗锰细菌的分离鉴定[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2006, 45: 272-276.
- [19] WANG W, SHAO Z, LIU Y, et al. Removal of multi-heavy metals using biogenic manganese oxides generated by a deep-sea sedimentary bacterium-*Brachy bacterium* sp. strain Mn32 [J]. *Microbiology*, 2009, 155(6): 1989-1996.
- [20] LIAOS J, ZHOU J, WANG H, et al. Arsenite oxidation using biogenic manganese oxides produced by a deep-sea manganese-oxidizing bacterium, *Marinobacter* sp. MnI7-9[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2013, 30(2): 150-159.
- [21] SEPPANEN T. Experience of biological iron and manganese removal in Finland[J]. *J IWEM*, 1992(6): 333-341.
- [22] BOURGINE F P, GENNERY M, CHAPMAN J I. Biological processes at saints hill water-treatment plant [J]. *J IWEM*, 1994, 8(4): 379-391.
- [23] TALIZAWA S, FU L, PRADHAN N, et al. Pretreatment processes for membrane filtration of raw water containing manganese[J]. *Wat Sci Tech*, 2001, 1(5): 341-348.
- [24] MOUCHET P. From conventional to biological removal of iron and manganese in France[J]. *Journal American Water Works Association*, 1992, 84: 158-167.
- [25] KATSOYIANNIS I A, ZOUBOULIS A I. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization [J]. *Water Research*, 2004, 38: 1922-1932.
- [26] STEMBAL T, MARKIC M, RIBICIC N, et al. Removal of ammonia, iron and manganese from ground-waters of northern croatia-pilot plant studies[J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 327-335.
- [27] 李冬, 曾辉平, 张杰. 饮用水除铁除锰科学技术进展[J]. *给水排水*, 2011, 37(6): 7-13.
- [28] 李冬, 杨宏, 张杰. 首座大型生物除铁除锰水厂的实践[J]. *中国工程科学*, 2003, 5(7): 53-57.
- [29] 李冬, 曾辉平, 张杰. 高铁锰氨氮伴生地下水生物深度净化的工程实践[J]. *给水排水*, 2011, 37(9): 11-15.
- [30] NELSON Y M, LION L W, GHIORSE W C, et al. Production of biogenic Mn oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a chemical defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65: 175-180.
- [31] WEBB S M, FULLER C C, TEBO B M, et al. Determination of uranyl incorporation into biogenic manganese oxides using X-ray absorption spectroscopy and scattering[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 771-777.
- [32] HE J, MENG Y, ZHENG Y, et al. Cr(III) oxidation coupled with Mn(II) bacterial oxidation in the environment[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10: 767-773.
- [33] KIDEOK D K, KEITH R, GARRISON S. On the role of Mn(IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73: 4142-4150.
- [34] 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.
- [35] TANI Y, OHASHI M, MIYATA N, et al. Sorption of Co(II), Ni(II) and Zn(II) ions on biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2 [J]. *J Environ Sci Health A*, 2004, 39: 2641-2660.
- [36] ZHU M, GINDER-VOGEL M, SPARKS D L. Ni(II) Sorption on biogenic Mn-oxides with varying Mn octahedral layer structure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(12): 4472-4478.
- [37] PENA J, KWON K D, REFSON K, et al. Mechanisms of nickel sorption by a bacteriogenic birnessite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 3076-3089.
- [38] MENG Y, ZHENG Y, ZHANG L, et al. Biogenic Mn oxides for effective adsorption of Cd from aquatic environment [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2577-2583.
- [39] LEE Y T, TEBO B M. Cobalt(II) oxidation by the marine manganese(II)-oxidizing *Bacillus* sp. strain SG-1 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1994, 60: 2949-2957.
- [40] CHINNI S, ANDERSON C R, ULRICH K U, et al. Indirect UO_2 oxidation by Mn(II)-oxidizing spores of *Bacillus* sp. strain SG-1 and the effect of U and Mn concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 8709-8714.
- [41] OHNUKI T, OZAKI T, KOZAI N, et al. Concurrent transformation of Ce(III) and formation of biogenic manganese oxides [J]. *Chem Geology*, 2008, 253: 23-29.
- [42] MURRAY K J, MOZAFARZADEH M L, TEBO B M. Cr(III) oxidation and Cr toxicity in cultures of the manganese(II)-oxidizing *Pseudomonas putida* strain GB-1 [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2005, 22: 151-159.
- [43] 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 & Technology*, 2007, 41: 528-533.
- [44] MIYATA N, TANI Y, SAKATA M, et al. Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2007, 104: 1-8.
- [45] SUNDA W G, KIEBER D J. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic sub-

strates[J]. *Nature*, 1994, 367(6458): 62-64.

[46] KIM D, JIANG S, JEONG K, et al. Removal of 17 α -ethynylestradiol by biogenic manganese oxides produced by the *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. *Water Air Soil Pollution*, 2012, 223: 837-846.

[47] 张璐, 姜理英, 陈建孟, 等. 生物氧化锰对水体中 17 β -雌二醇的

氧化降解[J]. *水处理技术*, 2012, 38(10): 57-61.

[48] RUDDER J, WIELE T V, DHOOGHE W, et al. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) [J]. *Water Research*, 2004, 38: 184-192.

[49] 梁国玲, 孙继朝, 黄冠星, 等. 珠江三角洲地区地下水锰的分布特征及其成因[J]. *中国地质*, 2009, 36(4): 901-906.

Application of manganese oxidizing bacteria and biogenic manganese oxide in remediation of environmental pollution: a review

LIAO Shui-jiao¹ WANG Ge-jiao²

1. *College of Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*

2. *College of Life Science and Technology/State Key Laboratory of Agricultural Microbiology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

Abstract At present, the environmental pollution of heavy metals and toxic organic pollutants has been widely concerned in the community. Some researches indicated that manganese-oxidizing bacteria widely existed in the environment can remediate Mn(II) pollution and produce biogenic manganese oxides. The biogenic manganese oxides have weaker crystalline, smaller particle size, higher Mn valence, more cavity structure in octahedral, larger specific surface area, stronger adsorption, oxidation and photochemical reductive dissolution characteristics than that of the chemical Mn oxides. The biogenic manganese oxides can absorb Cu(II), Zn(II), Pb(II), Co(III), Cd(II), Hg(II), oxidize Co(II), As(III), Cr(III), U(IV), Ce(III), degrade ethynylestradiol and other organic pollutants. The biogenic manganese oxides are environmental materials with wide application prospect.

Key words manganese-oxidizing bacteria; biogenic manganese oxides; Mn(II); heavy metal; toxic organic pollutants

(责任编辑: 张志钰)