

锰氧化菌的分类及作用机制和去除有机污染物的研究进展

崔喜晴, 王雪琴, 杨志博, 高莹, 王华伟

青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛

收稿日期: 2024年10月11日; 录用日期: 2024年11月3日; 发布日期: 2024年12月13日

摘要

锰的生物地球化学循环过程与全球尺度的营养元素循环紧密联系, 是影响全球生态平衡及气候变化的重要因素之一。锰氧化菌在环境修复领域具有较大的应用潜力, 已成为生物环境地球化学循环领域的研究热点之一。本文综述了锰氧化菌的分类、作用机制、生物锰氧化物矿物特性以及在去除有机污染物方面的研究进展。详细介绍了锰氧化菌的种类, 探讨了锰氧化菌的锰氧化机制以及生物锰氧化物矿物特性, 进一步分析了锰氧化菌在去除有机污染物方面的显著作用和相关进展。最后, 对锰氧化菌在环境修复和生物技术领域的应用前景进行了展望。

关键词

锰氧化菌, 生物锰氧化物, 多铜氧化酶, 有机污染物, 环境修复

Classification and Mechanism of Manganese Oxidizing Bacteria and Research Progress in Removing Organic Pollutants

Xi Qing Cui, Xue Qin Wang, Zhi Bo Yang, Ying Gao, Hua Wei Wang

School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao Shandong

Received: Oct. 11th, 2024; accepted: Nov. 3rd, 2024; published: Dec. 13th, 2024

Abstract

The biogeochemical cycling process of Mn is closely associated with the global-scale nutrient cycling and constitutes one of the crucial factors influencing global ecological balance and climate change.

文章引用: 崔喜晴, 王雪琴, 杨志博, 高莹, 王华伟. 锰氧化菌的分类及作用机制和去除有机污染物的研究进展[J]. 微生物前沿, 2024, 13(4): 247-259. DOI: 10.12677/amb.2024.134026

Mn-oxidizing bacteria possess significant potential for application in the domain of environmental remediation and have emerged as a hot research topic in recent years. This article undertakes a review of the classification, mechanism of action, characteristics of biogenic Mn oxides, and research progress in the removal of organic pollutants by Mn-oxidizing bacteria. The types of Mn-oxidizing bacteria are introduced in detail, and the Mn oxidation mechanism of manganese-oxidizing bacteria as well as the characteristics of biogenic Mn oxide minerals are deliberated. Moreover, the significant role and related progress of Mn-oxidizing bacteria in the elimination of organic pollutants are analyzed. Finally, the application prospects of Mn-oxidizing bacteria in environmental remediation and biotechnology are discussed.

Keywords

Manganese Oxidizing Bacteria, Biogenic Mn Oxides, Multi Copper Oxidase, Organic Pollutants, Environmental Remediation

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锰(Manganese)是一种化学元素,元素符号为 Mn。Mn 主要以 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)形式广泛存在于自然界中[1]。锰氧化物包括天然矿物锰氧化物、化学合成锰氧化物和生物锰氧化物[2]。由于锰氧化物的强氧化性和吸附能力强的特点,其在环境中具有多种重要作用。锰氧化物可以吸附重金属、去除污染物和催化氧化反应等,所以被广泛应用于污染环境修复中。

锰氧化菌是一种可以利用锰离子进行代谢活动的微生物。锰氧化菌可以产生生物锰氧化物(Biogenic Mn oxides, BMO),具有比表面积广阔、晶粒尺寸微细、内部孔穴结构发达、氧化还原电势较高、吸附性能优异等独特性能。生物锰氧化物通过吸附重金属离子可以有效去除环境中的重金属离子[3]。生物氧化锰可以吸附一些常见金属 Cu、Zn、Cr、As 等,具有一定的实用价值[4]。其次,生物锰氧化物广泛参与地球生物化学循环,对多种污染物有较好的吸附固定和降解能力,在有机物的降解中发挥着重要作用。因此,锰氧化菌在污染环境修复方面具有非常重要的应用价值。

现如今,有机污染物在环境中广泛存在,它对生态环境和人体健康造成严重危害。锰氧化菌作为一类特殊的微生物,可以通过诱导产生 BMO,在一些环境有机污染物的生物降解和环境修复中有着重要作用。

2. 锰氧化微生物

锰氧化微生物在自然界中广泛存在,主要包括细菌、真菌等,到目前为止对锰氧化细菌研究较多[5]。

2.1. 锰氧化微生物的分类

细菌和真菌等锰氧化微生物在自然界中分布广泛,主要聚集在含有锰矿物质的环境中,如土壤、沼泽、海洋以及矿井等处[4]。

2.1.1. 锰氧化细菌

在自然环境中,某些微生物通过直接或间接的方式参与了锰的生物地球化学循环。这些锰氧化微生物能够将溶解态的二价锰离子(Mn^{2+})氧化成生物锰氧化物沉淀。这类参与锰循环的细菌被称为锰氧化细菌。

目前为止锰氧化细菌主要有从属于厚壁菌门(*Firmicutes*)、变形菌门(*Proteobacteria*)和放线菌门(*Actinobacteria*) [6]。锰氧化细菌有五种模式菌株, 它们分别是 *Pseudomonas putida* MnB1 和 *Pseudomonas putida* GB-1、*Leptothrix discophora* SS-1、*Bacillus subtilis* SG-1、以及 *Pedomicrobium* ACM3067, 见表 1。

Table 1. Common manganese oxidizing bacteria
表 1. 常见的锰氧化细菌

Microorganisms	name	Sources	References
Bacteria	<i>Pseudomonas putida</i> MnB1	Mn crust that accumulated in drinking water pipes in Trier, Germany	[7] [8]
	<i>Pseudomonas putida</i> GB-1	Green Bay nearly	[9] [10]
	<i>Bacillus</i> sp. SG-1	The shallow marine sediment near San Diego, California	[11] [12]
	<i>Leptothrix discophora</i> SS-1	Swamp water	[13]
	<i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	Manganese ore soil	[14]

2.1.2. 锰氧化真菌

锰氧化真菌分布也很广泛, 已经发现锰氧化真菌主要有弯孢霉属 *Curvularia*、担子菌属 *Basidiomycetes*、链格孢属 *Alternaria*、轮生菌属 *Verticillium*、盾壳霉属 *Coniothyrium*、枝顶孢菌属 *Acremonium* 和青霉属 *Penicillium* 中的某些种[15]-[19], 见表 2。

虽然一些细菌和真菌都属于锰氧化微生物, 但是它们的体内锰氧化酶的种类不同, 因此锰氧化酶学机制有所不同。

Table 2. Common manganese oxidizing fungi
表 2. 常见的锰氧化真菌

Microorganisms	name	Sources	References
Fungi	<i>Saccharomyces</i> sp.	The fermentor at a brewery located near Chennai, India.	[10] [18]
	<i>Acremonium</i> sp. KR21-2	Manganese deposit surface in the Kikukawa river system (Shizuoka, Japan).	[20]
	<i>Phoma</i> sp. AP3s5J1a	A natural freshwater lake in the Ashumet Pond, MA.	[21]
	<i>Cephalosporium</i> sp.	In coarse-textured soil material underlying acid peat deposits in the humid regions of Newfoundlan.	[15]

3. 锰氧化的作用机制

在自然环境中, Mn(II)的氧化过程主要包括生物氧化和非生物氧化(即化学氧化)两种。然而, 多数情况下, 锰的氧化主要是通过微生物的作用完成的。事实上, 在 pH 为 6.0~8.5 的范围内, 非生物氧化作用相当缓慢; 而当锰氧化微生物如细菌、酵母、藻类和真菌等存在时, 可以显著加快锰的氧化速率, 相比于化学氧化, 生物催化作用可提高锰氧化速度高达 10^5 倍[5] [22]。通常, 生物氧化过程主要发生在 pH 为 6.5~8.5 的环境中, 当 pH 大于 9.5 时, 化学氧化速率则会明显加快。因此, 生物氧化被认为是环境中锰氧化物生成的主要原因。

3.1. 生物锰氧化物矿物特性

锰的微生物氧化在地球循环中有着重要作用。生物锰氧化物的形成受多种环境因素的影响, 如 pH 值、

温度、Mn(II)浓度以及盐度等。生物锰氧化物是一种层状结构的锰氧化物[22]。生物锰氧化物是纳米颗粒状的隐晶质材料，环境中最具反应性和重要性的锰氧化物之一。它们是环境中自然存在的氧化剂之一，参与许多氧化还原和吸附反应，从而控制许多其他微量元素和污染物元素的分布[6]。现已发现的生物氧化锰矿物包括以下几种： δ -MnO₂、 α -MnO₂、 α -Mn₂O₃、 β -MnOOH、 γ -MnOOH、Mn₃O₄等。这些矿物在晶胞参数和 Mn 氧化程度上存在差异，表明不同菌株及实验条件可以产生多种形式的生物氧化锰矿物[23]。

生物锰氧化物除具有天然形成的锰氧化物的特征外，与化学合成的锰氧化矿物相比其具有明显不同的物理化学特征：如结晶弱、粒径小 Mn 价态高、结构中八面体空穴多、更大的比表面积等[22]。目前，生物锰氧化物按照构造来分一般有三种形式：隧道结构、层状结构、低价锰氧化矿物形态。与隧道状锰氧化物相比，层状结构的锰氧化物由于其矿物的对称结构(六方晶系，准正交晶系)、阳离子空位数量的差异、Mn(III)含量分布以及随机堆积排列造成的结构多样性而呈现出多种类型。与化学合成的锰氧化物相比，生物锰氧化物具有较大的比表面积，如 *Leptothrix discophora* SS-1 和 *Pseudomonas putida* MnB1 诱导形成的生物锰氧化物比表面积分别为 224 m²/g 和 98 m²/g，而化学合成的锰氧化物仅为 58 m²/g，市售锰氧化矿物的比表面积更小，仅为 0.048 m²/g 和 4.7 m²/g [24] [25]。此外，这些 BMO 具有很高的负电荷，能够通过表面吸附、离子交换和矿物结构嵌入等机制吸附多种金属离子，还可以吸附其他阳离子，如 H⁺、Na⁺、K⁺、Mn(II)、Ca(II)和水分子(H₃O⁺)，所以生物锰氧化物在吸附重金属离子方面有着重要作用[26]。此外，BMO 是可以氧化去除难降解的污染物，能够氧化大分子使其成为小分子，可成为锰氧化菌的营养物，从而起到降低污染的效果。

3.2. 锰氧化菌的锰氧化动力学过程

综上所述，细菌介导锰氧化的机制主要有两种[6] (如图 1 所示)：一是生物诱导作用，即通过细菌代谢活动改变周围微环境(如 pH 值)以促进锰的氧化；二是生物控制作用，即生物锰氧化过程受微生物酶系统的调控，酶作用使 Mn 的存在状态发生改变[27]。此外，细胞间相互作用还可能诱导产生细胞外超氧化物，从而氧化 Mn(II)。已知与微生物锰氧化相关的酶包括多铜氧化酶(MCOs)、锰过氧化氢酶(MnC)、锰过氧化物酶(MnPs)、漆氧化酶、锰过渡二氧化物色素降解酶等[28]-[31]。

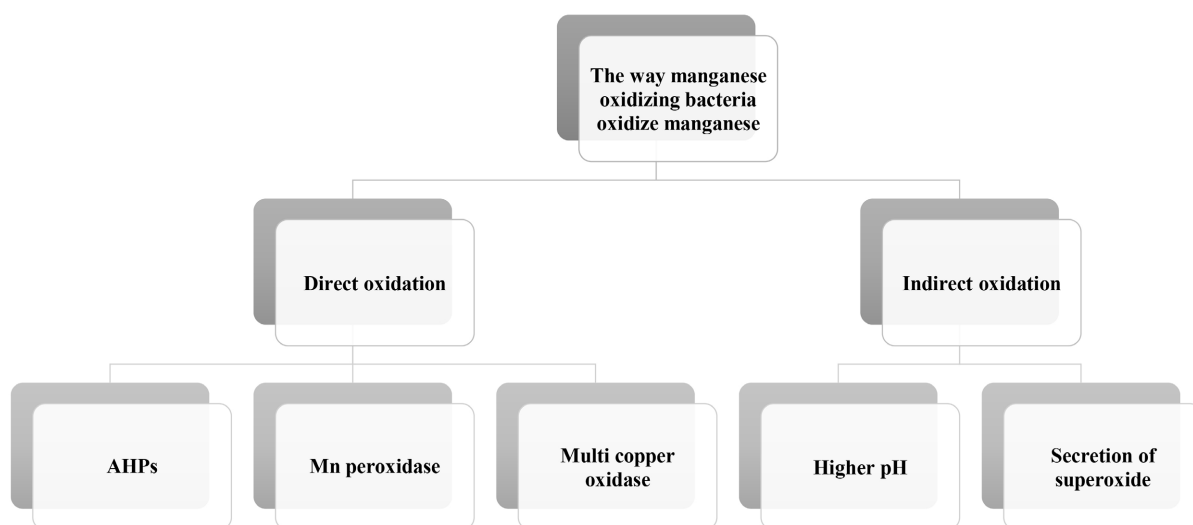


Figure 1. The way manganese oxidizing bacteria oxidize manganese

图 1. 锰氧化菌锰氧化的方式

在生物诱导作用中，微生物的生长和新陈代谢过程会导致周围环境发生改变，包括 pH 和还原电位

(Eh)升高、CO₂或酸的消耗、氧气的增加、氨的释放、羟基等自由基的生成、H₂O₂和过氧化物等氧化产物增加,以及有机螯合剂和Mn(II)螯合剂的分泌。这些环境变化最终会促进锰的氧化反应。在关于锰氧化菌 *Aminobacter sp.* H1 的研究中,在细菌生长过程中,随着时间的不断变化,pH 在不断升高,生物锰氧化物的量也在不断增长,这可能是因为菌在生长过程中产生或分泌碱性物质[32]。铁载体在某种程度上也可以促进锰氧化过程[33]。

在生物控制方面,主要是微生物在生长繁殖过程中产生特定的锰氧化酶来催化锰的氧化。研究表明,锰氧化菌可以分泌某种氧化活性因子,这个活性因子在起氧化作用的物质在细胞内合成后再释放到胞外起作用。在锰氧化过程中,Mn(II)被催化氧化形成瞬态 Mn(III)中间体,进一步反应生成 Mn(IV) [34]。

在超氧自由基间接方面,通过细菌体内的酶促作用产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)进行间接的生物锰氧化。研究表明,玫瑰杆菌 *Roseobacter sp.* AzwK-3b 通过酶促作用间接产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 来氧化锰;在这个过程中,加入蛋白酶会抑制生物锰氧化物的生成,表明此过程需要酶的活性;添加超氧歧化酶消耗 $\cdot\text{O}_2^-$ 可以抑制该细菌在光照和黑暗条件下的生物锰氧化[35]。

3.3. 生物锰氧化相关的酶类

3.3.1. 多铜氧化酶(multicopper oxidase, MCO)

多铜氧化酶是一类活性中心含有 Cu(II)的氧化酶。在催化过程中,电子经由酶内部不同类型的 Cu(II)从底物转移至氧分子,从而实现有机化合物和金属的氧化。这些酶能够在单一电子步骤中氧化底物,并将 O₂ 还原为水。多铜氧化酶广泛存在于自然界,如植物和真菌中的漆酶、植物和细菌中的抗坏血酸氧化酶、人体中的血浆铜蓝蛋白、酵母中的 *Fet3p* 以及细菌中的 *CopA* 等[36]。

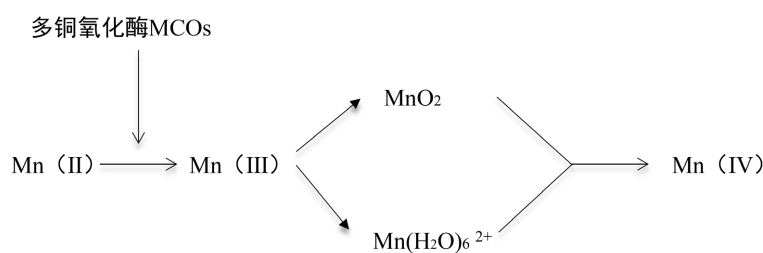


Figure 2. Process diagram of multi copper oxidase participating in manganese oxidation
图 2. 多铜氧化酶参与锰氧化流程图

多铜氧化酶参与细菌的锰氧化,是锰氧化过程中的关键酶。多铜氧化酶参与细菌锰氧化过程如图 2 所示。Mn(II)在多铜氧化酶的作用下可发生单电子转移氧化,生成 Mn(III)中间产物。相比之下,将 Mn(II)直接氧化至 Mn(IV)则需要转移 2 个电子。2005 年,Webb 等[37]对 *Bacillus sp.* SG-1 锰氧化的过程展开研究,通过加入焦磷酸盐成功捕获到了 Mn(III)-焦磷酸盐复合物,从而证实了 Mn(III)中间态的存在。Mn(II)在多铜氧化酶作用下生成 Mn(III)中间产物,Mn(III)既可作为电子受体生成可溶性的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$,也可作为电子供体生成不溶性的 MnO_2 ,最终形成 Mn(IV)沉淀氧化物,这一过程普遍认为与生物氧化锰矿物的形成有关[23]。

近年来,随着基因组学的发展,目前已有多种具有锰氧化活性的 MCOs 细菌被报道。进一步研究发现编码该酶的基因常以基因簇的形式存在,如表 3 所示。比如 *Bacillus pumilus* WH4 的 *CotA* 操纵子[38]、*Bacillus sp.* PL-12、*Bacillus marinus* PL-12 的 *Mnx* 操纵子[39]、*Pseudomonas putida* MnB1 的 *ccm* 操纵子[7]、*Leptothrix discophora* SS-1 的 *mofA*、*mofB* 和 *mofC* 操纵子[40]。近年来进一步研究表明:*Pedomicrobium* ACM 3067 (*MoxA*)、*Bacillus subtilis* SG-1 (*MnxG*)、*Pseudomonas putida* MnB1 和 GB-1 (*CumA*)以及 *Leptothrix*

discophora SS-1 (*MofA*)等锰氧化细菌的多铜氧化酶参与了 Mn(II)的氧化过程。研究表明,假单胞细菌锰氧化活性的必要成分是 *CumA* [36] [41],例如假单胞细菌 *Pseudomonas sp.* QJX-1,当基因 *CumA* 受损而无法编码锰氧化酶时,菌株会失去锰氧化活性,表明 *CumA* 在该过程中起着必不可少的作用[42]。然而,并非所有 MCOs 都与锰氧化直接相关。以前报道的模式菌株 *P. putida* GB-1 中的 MCOs,在敲除 *CumA* 读码框后,该菌株的锰氧化活性并未受到影响。

Table 3. Common genes encoding manganese oxidase
表 3. 常见的编码锰氧化酶的基因

细菌名称	编码基因	参考文献
<i>Bacillus pumilus</i> WH4	<i>CotA</i> 操纵子	[38]
<i>Bacillus sp.</i> PL-12	<i>Mnx</i> 操纵子	[39]
<i>Bacillus marinus</i> PL-12		
<i>Leptothrix discophora</i> SS-1	<i>mofA</i> 、 <i>mofB</i> 和 <i>mofC</i> 操纵子	[40]
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>ccm</i> 操纵子	[7]

3.3.2. 动物血红素过氧化物酶(AHPs)

AHPs 是一类以血红素作为辅因子的蛋白酶类,可以利用 H₂O₂ 作为电子受体,催化一系列的氧化还原反应。研究发现动物血红素过氧化物酶(AHPs)位于细胞外膜和分泌物中,负责 Mn(II)的氧化[43]。在系统分类上,AHPs 属于过氧化物酶蛋白家族的过氧化物酶-环氧酶超家族(cyclooxygenase-peroxidase superfamily) [44]。目前已经发现的利用 AHPs 进行锰氧化的细菌见表 4。

Table 4. Bacteria utilizing AHPs for manganese oxidation
表 4. 利用 AHPs 进行锰氧化的细菌

细菌名称	分类	氧化方式	来源
<i>Roseobacter sp.</i> AzwK-3b	Alpha proteobacteria	间接氧化	[45]
<i>Aurantimonas manganoxydans</i> SI85-9A1	Alpha proteobacteria	直接氧化	[34]
<i>Pseudomonas putida</i> GB-1	Gamma proteobacteria	直接氧化	[46]
<i>Erythrobacter sp.</i> SD21	Alpha proteobacteria	直接氧化	[34]

研究发现,细菌中 AHPs 参与锰氧化主要有两种形式,如图 3 所示。一种形式就是直接氧化;大肠杆菌异源表达 *MopA* 的体外实验证明了赤杆菌 SD-21 中的 *MopA* 具有 Mn(II)氧化能力,且 *MopA* 进行锰氧化时需要血红素和 NAD⁺的作用[47]。值得注意的是赤杆菌 SD-21 的 *MopA* 的表达需要 Mn(II),在没有 Mn(II)存在的前提下,*MopA* 基因并不表达[34]。Leukoberbelin blue (LBB)显色实验可以检测到体系中锰氧化物的形成[48]。在 AHPs 的直接氧化过程中,发现了焦磷酸钠-Mn(III)络合物(258 nm),体现了 AHPs 直接氧化 Mn(II)过程中产生了中间产物 Mn(III)。

另一种形式就是间接氧化,与直接氧化的方式有所不同,间接氧化是 AHPs 通过产生超氧自由基·O²⁻使锰得到氧化,例如研究已知的玫瑰杆菌 AzwK-3b 可以通过 AHPs 进行间接的锰氧化,利用氯化硝基四氮唑蓝(Nitroblue tetrazolium, NBT)与·O²⁻反应生成不溶蓝色产物的这一特性,发现 NBT 有显色反应,反应体系中有·O²⁻的生成,当加入超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase, SOD)消耗掉·O²⁻后,则几乎检测不到锰氧化物的生成[35] [43];在间接氧化的过程中,氧化产生 H₂O₂,它可以组织 Mn(III)的进一步氧化,

所以研究者认为体内要有降解过氧化氢的酶。研究者以含有和不含有活性 AHPs 的细菌培养液和无细胞滤液为材料, 添加了相同浓度的 H_2O_2 , 并在一定时间内对反应液中 H_2O_2 的含量进行监测。结果表明, H_2O_2 在有活性 AHPs 的培养液中才会被迅速分解, 因此推断其中的 AHPs 可以降解 H_2O_2 。虽然两种氧化方式有所不同, 但是它们都是通过两个单电子反应将 Mn(II) 变 Mn(IV) 。

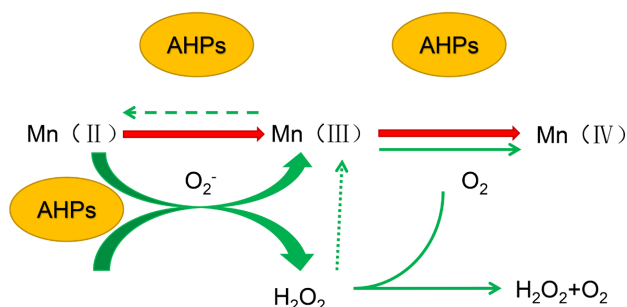


Figure 3. Two possible pathways for AHPs oxidation of Mn(II)
图 3. AHPs 氧化 Mn(II) 可能的两种途径

AHPs 对 Mn(II) 的氧化受各种因素的影响。AHPs 对 Mn(II) 的氧化主要是通过产生超氧化物, 所以超氧化物清除剂会影响 AHPs 的氧化。例如一种超氧化物清除剂 SOD, 在生物体内, SOD 可以将过量的 $\cdot\text{O}_2^-$ 歧化为 H_2O_2 和 O_2 , 消耗掉大量 $\cdot\text{O}_2^-$, 因此氧化过程会受到显著抑制。除了上述因素之外, 辅因子类、还原剂、氧化还原酶抑制剂也会对 Mn(II) 的氧化产生影响[1]。

当前的研究主要聚焦于少数几株源自海洋的模式菌株, 而对于来自陆地及其他来源的菌株研究相对匮乏。应当多元化地从各种不同生境中更广泛地分离和鉴定锰氧化菌, 深度探究不同种类锰氧化菌普遍存在的锰氧化机制, 这有利于在更广阔的研究范畴内揭示微生物锰氧化作用的共同特性和规律[49] [50]。

3.4. 影响锰氧化菌生物锰氧化性能的因素

3.4.1. 温度

温度在对微生物的影响是非常显著的, 温度过高或过低都会影响锰氧化菌的生长。探究温度对锰氧化菌的影响作用具有重要的意义。温度对锰氧化菌的影响主要是通过影响锰氧化酶的活性, 例如 MCOs、锰过氧化酶等[51] [52]。温度对 MCOs 的影响可能会改变其结构和活性, 进而影响其与底物的相互作用和催化效率。晏平等[32]研究 *Aminobacter sp.* H1 锰氧化活性发现, 当温度为 35°C 时, 锰氧化效果最佳, 细菌生长量也最大。当温度大于 35°C 时, 锰氧化速率和细菌的生长量明显降低。温度过高时, 酶、核酸等功能物质的结构受到一定程度的破坏或失活, 从而导致锰氧化速率降低。万文结等[14]研究发现锰氧化菌 *Arthrobacter sp.* HW-16 的锰氧化速率也受温度的影响, 当温度小于 30°C 时, Mn 氧化率随着菌株 HW-16 生物量的增加而变大, 高温 ($\geq 40^\circ\text{C}$) 在一定程度上有助 Mn 氧化[53]。

3.4.2. pH

环境中 Mn(II) 的氧化可分为生物氧化和化学氧化[5] [54], 化学氧化在 $\text{pH} < 9.0$ 条件下很难发生, 其反应速率极其缓慢, 而在 pH 值为 $5.5\sim 8.0$ 条件下, 生物氧化的速率约为化学氧化的 5 个数量级[5] [55]。 pH 值不仅影响锰的存在形态和微生物的生命活动, 还会对锰氧化菌的氧化活性产生一定的影响[50]。陈明珠等[56]分离得到一株锰氧化菌 *Brevibacillus brevis* MM2 在 pH 为 4 时锰氧化速率几乎为 0。不同的锰氧化菌适应的 pH 也各不相同, 如锰氧化细菌 MN1405 初始 pH 为 6 时对锰离子的吸附量达到最大, 当 $\text{pH} = 7$ 时生物氧化率最大[57] [58], 周娜娜等[42]从锰矿土壤样品中分离纯化到 1 株高效锰氧化细菌

Pseudomonas sp. QJX-1 进行生物锰氧化的最适 pH 为 7.5。

研究表明, pH 值主要通过调节锰氧化酶的活性来影响微生物的锰氧化过程。值得注意的是, 锰氧化酶的活性对 pH 值的变化十分敏感。苏键镁[59]报道的锰氧化物酶 CueO 在 7.6~8.2 的 pH 范围内显示出最佳活性, 但是部分锰氧化细菌也能够适应酸性环境, 在低 pH 下发生锰氧化作用。Denise M [15]在 2014 年首次从低 pH 污染的前铀矿中分离出两株耐酸性的锰氧化细菌 *Duganella sp.*AB-14 和铁还原菌 TB-2, 都能够在 pH = 5.5 的酸性环境下氧化 Mn(II), 有助于酸性富锰污染环境下的环境修复。

3.4.3. 抑制剂

锰氧化细菌的活性受到抑制剂影响。Okazaki 等[60]对假单胞细菌进行了 Mn^{2+} 氧化过程的基本性质的研究, 发现 KCN、Tris、EDTA、邻二氮杂菲(o-phenanthroline)、 NaN_3 等能够抑制假单胞细菌的生物氧化锰。HgCl₂ 对锰氧化的影响主要表现为抑制作用。研究发现, 锰氧化活性对 HgCl₂ 敏感, 即汞氯化物可以抑制锰氧化的活性。这表明 HgCl₂ 可能通过与锰氧化因子中的蛋白质或金属中心发生相互作用, 从而抑制了锰氧化的发生。

4. 锰氧化菌应用于有机污染物修复

锰氧化菌可以将二价锰氧化成为生物锰氧化物, 生物锰氧化物的特殊结构在去除环境污染物中有着重要作用。因此, 研究锰氧化菌及其原位诱导产生的生物锰氧化物在去除有机污染物方面具有重要意义。目前, 受关注较多的有机污染物有内分泌干扰物、抗生素、多环芳烃等。

4.1. 抗生素

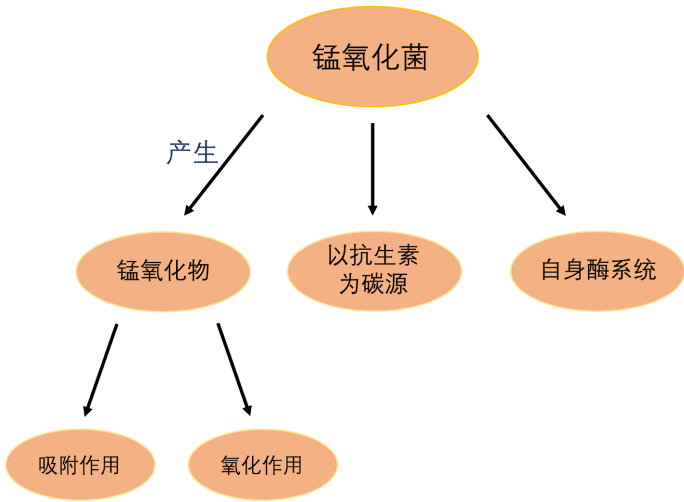


Figure 4. The pathway of manganese oxidizing bacteria degrading antibiotics
图 4. 锰氧化菌降解抗生素的途径

锰氧化菌对抗生素的降解作用是一个复杂的过程。锰氧化菌降解抗生素可能的途径如图 4 所示。一些锰氧化菌可以通过酶促反应将抗生素分解为较小的分子或无害物质。这些降解过程可能涉及到微生物体内的酶系统; 此外, 通过锰氧化菌产生的锰氧化物具有较大的表面积, 也可以对抗生素有吸附和固定作用。研究表明, 在锰氧化的过程中产生的生物锰氧化物可以包裹过滤砂的表面, 从而同时去除抗生素 [61]。Bai 等[62]研究发现假单胞细菌 H117 可以去除四环素(TC), 在 TC 初始浓度为 10 mg/L 的条件下, 菌株 H117 利用 TC 作为碳源, 在 96 h 内对 TC 的去除率为 68.86%; 另外, 模式菌 *Pseudomonas putida*

MnB1 能降解一种抗生素环丙沙星(CIP)。MnB-1 细胞内形成的锰氧化物颗粒与进入细胞的 CIP 发生反应, 从而降解 CIP。这些锰氧化物颗粒在与 CIP 反应后会消失, 留下一些残留物, 表明它们与 CIP 发生了化学反应。在 CIP 氧化过程中, 系统中的 Mn(II)浓度保持不变, 而 Mn(III&IV)浓度保持在一个恒定水平。这表明细菌细胞在锰氧化物的保护下保持活性, 能够重新氧化从 BioMnOx 介导的 CIP 降解中释放出的 Mn(II)。这种机制使得 CIP 的降解过程中 Mn(II)和 Mn(III&IV)的浓度保持不变[63]; Li 等[64]研究表明锰氧化菌 *Pseudomonas sp.* F2 可以有效降解氧氟沙星(OFL), 降解率最高可达 100%。在初始 OFL 浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 时, 48 h 内几乎完全去除。Mn(III)中间体和细菌的生物活性在 OFL 降解中起到关键作用。经过 F2 的作用, OFL 的毒性也明显降低; 张星星等[65]研究发现锰氧化菌 *Pseudomonas sp.* QJX-1 可以降解氧四环素(OTC), 微量的 OTC 可以促进 QJX-1 的生长及其对 Mn^{2+} 的氧化, QJX-1 及其催化生成的 BMO 对 OTC 的去除效果较好, 在 OTC 的初始浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 时, QJX-1 在第 168 h 时对 OTC 的去除率达到 99%; 通过 RT-qPCR 结果表明, 微量的 OTC 促进了细菌多铜氧化酶基因 *CumA* 的表达, 提高了 BMO 的生成速率, 从而增强了对 OTC 的去除效果。

4.2. 内分泌干扰物

内分泌干扰物(Endocrine disrupting chemicals, EDCs)是一种新型污染物。锰氧化菌可以对内分泌干扰物有一定的降解作用。目前, 现有文献关于锰氧化菌降解内分泌干扰主要集中在双酚 A (BPA)和雌激素类化合物方面。在双酚 A 降解方面, 目前已经发现多种锰氧化物材料去除双酚 A, 例如商业化 MnO_2 [66]、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、以及在沙土表面的 Mn 氧化物涂层。三种锰氧化细菌(*Roseobacter sp.* AzwK-3b、*Erythrobacter sp.* SD-21 和 *Pseudomonas putida* GB-1)在有 Mn(II)存在时能够更好地降解双酚 A。这表明这些细菌产生的生物锰氧化物可以促进 BPA 的非生物降解[67]。值得注意的是, *Roseobacter sp.* AzwK-3b 对 BPA 有一定的抑制作用, 但在有 Mn(II)存在时, 生物锰氧化物的形成缓解了这种抑制作用, 表明生物锰氧化物可以降解 BPA 从而减轻其毒性。雌激素类化合物 E1、E2、E3、EE2 也很容易被锰氧化物氧化。研究发现, 锰氧化菌 *Pseudomonas putida* MnB1 可以降解 EE2, 其降解过程既有 BMO 的非生物过程也有锰氧化细菌介导活性的过程[68]。MnB1 诱导产生锰氧化物去除 EE2 的过程如图 5 所示。已有研究揭示, 生物锰氧化物和细菌 *Pseudomonas putida* MnB1 能够协同作用去除环境中的 EE2。生物锰氧化物能够部分降解 EE2, 而 MnB1 菌株则可进一步氧化生物锰氧化物在 EE2 降解过程中释放的 Mn(II), 从而生成更多的生物锰氧化物。这一协同作用机制表明, 将生物锰氧化物与特定微生物结合可以高效去除 EE2 污染。

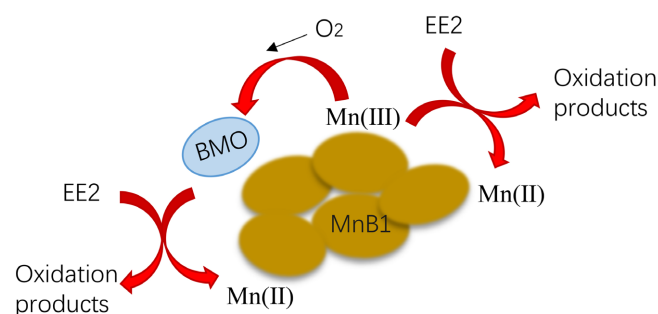


Figure 5. EE2 removal by BMO coupled with *P. putida* MnB1

图 5. BMO 耦合恶臭假单胞菌 MnB1 去除 EE2 的过程

5. 总结与展望

本研究综述了锰氧化微生物分类、锰氧化机制以及锰氧化菌对有机污染物方面的降解作用, 其中锰

氧化菌对有机污染物方面的降解作用方面,重点从锰氧化菌对内分泌干扰物、抗生素等典型有机物方面展开讨论。

锰氧化菌在环境修复和生物技术领域展现出令人期待的应用前景。在环境修复方面,随着环境污染问题的日益严峻,锰氧化菌有望成为处理污染环境修复领域的有力工具。锰氧化菌其独特的氧化特性能够高效吸附固定重金属,氧化降解有机污染物,对于污染环境修复的技术发展意义重大。此外,在生物技术领域,锰氧化菌可能为生物材料的研发带来创新。例如,利用其代谢产物开发新型生物传感器,用于快速检测环境中的污染物。此外,通过基因工程等手段对锰氧化菌进行改造,提高其降解能力和适应性,有望为解决复杂的环境问题提供更精准的解决方案。

总之,锰氧化菌在污染环境修复领域的应用潜力巨大,将为环境修复和生物技术的发展注入新的活力。

基金项目

国家自然科学基金(52370173; 41907111)。

参考文献

- [1] 郑洁, 孟佑婷, 等. 动物血红素过氧化物酶参与细菌氧化 Mn(II)的研究进展[J]. 微生物学报, 2017, 57(7): 969-977.
- [2] 金圣圣, 张丽梅, 等. 锰氧化物与环境中有机物的作用及其在环境修复中的应用[J]. 环境科学学报, 2008, 28(12): 2394-2403.
- [3] 李斐, 吴超, 等. 锰氧化微生物及其在土壤环境中的作用[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(10): 1298-1304.
- [4] 易春龙, 叶欣, 等. 生物锰氧化物对 4 种重金属的吸附特性研究[J]. 工业安全与环保, 2021, 47(3): 94-98.
- [5] Nealson, K.H., Tebo, B.M. and Rosson, R.A. (1988) Occurrence and Mechanisms of Microbial Oxidation of Manganese. *Advances in Applied Microbiology*, **33**, 279-318. [https://doi.org/10.1016/s0065-2164\(08\)70209-0](https://doi.org/10.1016/s0065-2164(08)70209-0)
- [6] Tebo, B.M., Johnson, H.A., McCarthy, J.K. and Templeton, A.S. (2005) Geomicrobiology of Manganese(II) Oxidation. *Trends in Microbiology*, **13**, 421-428. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2005.07.009>
- [7] Caspi, R., Tebo, B.M. and Haygood, M.G. (1998) *c*-Type Cytochromes and Manganese Oxidation in *pseudomonas putida* MnB1. *Applied and Environmental Microbiology*, **64**, 3549-3555. <https://doi.org/10.1128/aem.64.10.3549-3555.1998>
- [8] McKee, K.P., Vance, C.C. and Karthikeyan, R. (2016) Biological Manganese Oxidation by *Pseudomonas putida* in Trickling Filters. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **51**, 523-535. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1141618>
- [9] Cahyani, V.R., Murase, J., Ishibashi, E., Asakawa, S. and Kimura, M. (2008) Phylogenetic Positions of Mn²⁺-Oxidizing Bacteria and Fungi Isolated from Mn Nodules in Rice Field Subsoils. *Biology and Fertility of Soils*, **45**, 337-346. <https://doi.org/10.1007/s00374-008-0337-8>
- [10] Parikh, S.J. and Chorover, J. (2005) FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas putida* GB-1. *Geomicrobiology Journal*, **22**, 207-218. <https://doi.org/10.1080/01490450590947724>
- [11] Bargar, J.R., Tebo, B.M., Bergmann, U., Webb, S.M., Glatzel, P., Chiu, V.Q., *et al.* (2005) Biotic and Abiotic Products of Mn(II) Oxidation by Spores of the Marine *Bacillus* sp. Strain SG-1. *American Mineralogist*, **90**, 143-154. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1557>
- [12] Tang, W., Gong, J., Wu, L., Li, Y., Zhang, M. and Zeng, X. (2016) DGGE Diversity of Manganese Mine Samples and Isolation of a *Lysinibacillus* sp. Efficient in Removal of High Mn(II) Concentrations. *Chemosphere*, **165**, 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.134>
- [13] Ghiorse, W.C. and Chapnick, S.D. (1983) Metal-Depositing Bacteria and the Distribution of Manganese and Iron in Swamp Waters. *Ecological Bulletins*, **9**, 367-376.
- [14] 万文结, 薛芷筠, 等. 锰氧化菌 *Arthrobacter* sp.HW-16 的锰氧化特性和氧化机制[J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2036-2043.
- [15] Akob, D.M., Bohu, T., Beyer, A., Schäffner, F., Händel, M., Johnson, C.A., *et al.* (2014) Identification of Mn(II)-Oxidizing Bacteria from a Low-Ph Contaminated Former Uranium Mine. *Applied and Environmental Microbiology*, **80**, 5086-5097. <https://doi.org/10.1128/aem.01296-14>

- [16] Khalilnezhad, R., Olya, M.E., Khosravi, M. and Marandi, R. (2014) Manganese Biosorption from Aqueous Solution by *Penicillium Camemberti* Biomass in the Batch and Fix Bed Reactors: A Kinetic Study. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **174**, 1919-1934. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1076-y>
- [17] Parvathi, K., Naresh Kumar, R. and Nagendran, R. (2006) Biosorption of Manganese by *Aspergillus Niger* and *Saccharomyces Cerevisiae*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **23**, 671-676. <https://doi.org/10.1007/s11274-006-9281-7>
- [18] Fadel, M., Hassanein, N.M., Elshafei, M.M., Mostafa, A.H., Ahmed, M.A. and Khater, H.M. (2017) Biosorption of Manganese from Groundwater by Biomass *Osfaccharomyces Cerevisiae*. *HBRC Journal*, **13**, 106-113. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2014.12.006>
- [19] Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M. and Iwahori, K. (2007) Microbial Manganese Oxide Formation and Interaction with Toxic Metal Ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **104**, 1-8. <https://doi.org/10.1263/jbb.104.1>
- [20] Miyata, N., Tani, Y., Maruo, K., Tsuno, H., Sakata, M. and Iwahori, K. (2006) Manganese(IV) Oxide Production by *Acremonium* sp. Strain KR21-2 and Extracellular Mn(II) Oxidase Activity. *Applied and Environmental Microbiology*, **72**, 6467-6473. <https://doi.org/10.1128/aem.00417-06>
- [21] Tang, Y., Zeiner, C.A., Santelli, C.M. and Hansel, C.M. (2012) Fungal Oxidative Dissolution of the Mn(II)-Bearing Mineral Rhodochrosite and the Role of Metabolites in Manganese Oxide Formation. *Environmental Microbiology*, **15**, 1063-1077. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12029>
- [22] Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., *et al.* (2004) Biogenic Manganese Oxides: Properties and Mechanisms of Formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **32**, 287-328. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.32.101802.120213>
- [23] 陈虎, 王世杰, 等. 生物氧化锰矿物的研究进展[J]. 矿物学报, 2022, 42(1): 21-28.
- [24] Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J. and Sposito, G. (2003) Characterization of the Manganese Oxide Produced by *Pseudomonas Putida* Strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2649-2662. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00217-5)
- [25] Nelson, Y.M., Lion, L.W., Ghiorse, W.C. and Shuler, M.L. (1999) Production of Biogenic Mn Oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a Chemically Defined Growth Medium and Evaluation of Their Pb Adsorption Characteristics. *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 175-180. <https://doi.org/10.1128/aem.65.1.175-180.1999>
- [26] 孟佑婷, 郑袁明, 等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. 环境科学, 2009, 30(2): 574-582.
- [27] Francis, C.A., Co, E. and Tebo, B.M. (2001) Enzymatic Manganese(II) Oxidation by a Marine α -Proteobacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, **67**, 4024-4029. <https://doi.org/10.1128/aem.67.9.4024-4029.2001>
- [28] Tang, W., Liu, Y., Gong, J., Chen, S. and Zeng, X. (2019) Analysis of Manganese Oxidase and Its Encoding Gene in *Lysinibacillus* Strain Mk-1. *Process Safety and Environmental Protection*, **127**, 299-305. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.002>
- [29] Renganathan, V., Miki, K. and Gold, M.H. (1985) Multiple Molecular Forms of Diarylpropane Oxygenase, an H_2O_2 -Requiring, Lignin-Degrading Enzyme from *Phanerochaete Chrysosporium*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **241**, 304-314. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(85\)90387-x](https://doi.org/10.1016/0003-9861(85)90387-x)
- [30] Shaner, D.L. and Singh, B.K. (1991) Imidazolinone-Induced Loss of Acetohydroxyacid Synthase Activity in Maize Is Not Due to the Enzyme Degradation. *Plant Physiology*, **97**, 1339-1341. <https://doi.org/10.1104/pp.97.4.1339>
- [31] Hirano, T., Honda, Y., Watanabe, T. and Kuwahara, M. (2000) Degradation of Bisphenol a by the Lignin-Degrading Enzyme, Manganese Peroxidase, Produced by the White-Rot Basidiomycete, *Pleurotus ostreatus*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **64**, 1958-1962. <https://doi.org/10.1271/bbb.64.1958>
- [32] 晏平, 姜理英, 等. 锰氧化菌 *Aminobacter* sp.H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1428-1436.
- [33] Hullo, M., Moszer, I., Danchin, A. and Martin-Verstraete, I. (2001) Cota of *Bacillus subtilis* Is a Copper-Dependent Laccase. *Journal of Bacteriology*, **183**, 5426-5430. <https://doi.org/10.1128/jb.183.18.5426-5430.2001>
- [34] Anderson, C.R., Johnson, H.A., Caputo, N., Davis, R.E., Torpey, J.W. and Tebo, B.M. (2009) Mn(II) Oxidation Is Catalyzed by Heme Peroxidases in “*Aurantimonas manganoxydans*” Strain SI85-9A1 and *Erythrobacter* sp. Strain SD-21. *Applied and Environmental Microbiology*, **75**, 4130-4138. <https://doi.org/10.1128/aem.02890-08>
- [35] Learman, D.R., Voelker, B.M., Vazquez-Rodriguez, A.I. and Hansel, C.M. (2011) Formation of Manganese Oxides by Bacterially Generated Superoxide. *Nature Geoscience*, **4**, 95-98. <https://doi.org/10.1038/ngeo1055>
- [36] Brouwers, G.J., Vijgenboom, E., *et al.* (2000) Bacterial Mn^{2+} oxidizing Systems and Multicopper Oxidases: An Overview of Mechanisms and Functions. *Geomicrobiology Journal*, **17**, 1-24. <https://doi.org/10.1080/014904500270459>

- [37] Webb, S.M., Dick, G.J., Bargar, J.R. and Tebo, B.M. (2005) Evidence for the Presence of Mn(III) Intermediates in the Bacterial Oxidation of Mn(II). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 5558-5563. <https://doi.org/10.1073/pnas.0409119102>
- [38] Su, J., Bao, P., Bai, T., Deng, L., Wu, H., Liu, F., *et al.* (2013) Cota, a Multicopper Oxidase from *Bacillus pumilus* WH4, Exhibits Manganese-Oxidase Activity. *PLOS ONE*, **8**, e60573. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0060573>
- [39] Butterfield, C.N. and Tebo, B.M. (2017) Substrate Specificity and Copper Loading of the Manganese-Oxidizing Multicopper Oxidase Mnx from *Bacillus* sp. PL-12. *Metallomics*, **9**, 183-191. <https://doi.org/10.1039/c6mt00239k>
- [40] Corstjens, P.L.A.M., de Vrind, J.P.M., Goosen, T. and Jong, E.W.D.V. (1997) Identification and Molecular Analysis of the *Leptothrix discophora*-1 *mofA* Gene, a Gene Putatively Encoding a Manganese-Oxidizing Protein with Copper Domains. *Geomicrobiology Journal*, **14**, 91-108. <https://doi.org/10.1080/01490459709378037>
- [41] Brouwers, G., de Vrind, J.P.M., Corstjens, P.L.A.M., Cornelis, P., Baysse, C. and de Vrind-de Jong, E.W. (1999) *cumA*, a Gene Encoding a Multicopper Oxidase, Is Involved in Mn^{2+} Oxidation in *Pseudomonas putida* GB-1. *Applied and Environmental Microbiology*, **65**, 1762-1768. <https://doi.org/10.1128/aem.65.4.1762-1768.1999>
- [42] 周娜娜, 柏耀辉, 等. *Pseudomonas* sp.QJX-1 的锰氧化特性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(2): 740-745.
- [43] Andeer, P.F., Learman, D.R., McIlvin, M., Dunn, J.A. and Hansel, C.M. (2015) Extracellular Haem Peroxidases Mediate Mn(II) Oxidation in a Marine *Roseobacter* Bacterium via Superoxide Production. *Environmental Microbiology*, **17**, 3925-3936. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.12893>
- [44] Torres, E. and Ayala, M. (2010) Biocatalysis Based on Heme Peroxidases: Peroxidases as Potential Industrial Biocatalysts. Springer, 1-358.
- [45] Learman, D.R. and Hansel, C.M. (2014) Comparative Proteomics of Mn(II)-Oxidizing and Non-Oxidizing *Roseobacter* Clade Bacteria Reveal an Operative Manganese Transport System but Minimal Mn(II)-Induced Expression of Manganese Oxidation and Antioxidant Enzymes. *Environmental Microbiology Reports*, **6**, 501-509. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12164>
- [46] Geszvain, K., Smesrud, L. and Tebo, B.M. (2016) Identification of a Third Mn(II) Oxidase Enzyme in *Pseudomonas putida* GB-1. *Applied and Environmental Microbiology*, **82**, 3774-3782. <https://doi.org/10.1128/aem.00046-16>
- [47] Medina, M., Rizo, A., Dinh, D., Chau, B., Omidvar, M., Juarez, A., *et al.* (2018) Mopa, the Mn Oxidizing Protein from *Erythrobacter* sp. SD-21, Requires Heme and NAD^+ for Mn(II) Oxidation. *Frontiers in Microbiology*, **9**, Article 2671. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02671>
- [48] Nakama, K., Medina, M., Lien, A., Ruggieri, J., Collins, K. and Johnson, H.A. (2014) Heterologous Expression and Characterization of the Manganese-Oxidizing Protein from *Erythrobacter* sp. Strain Sd21. *Applied and Environmental Microbiology*, **80**, 6837-6842. <https://doi.org/10.1128/aem.01873-14>
- [49] 张米. 植物内生菌 *Salinicola tamaricis* F01 锰生物氧化机制研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东师范大学, 2019.
- [50] 刘振洋, 金琳, 等. 锰氧化细菌分类及作用机制研究进展[J]. 当代化工研究, 2021(22): 163-164.
- [51] Knop, D., Levinson, D., Makovitzki, A., Agami, A., Lerer, E., Mimran, A., *et al.* (2016) Limits of Versatility of Versatile Peroxidase. *Applied and Environmental Microbiology*, **82**, 4070-4080. <https://doi.org/10.1128/aem.00743-16>
- [52] Romano, C.A., Zhou, M., Song, Y., Wysocki, V.H., Dohnalkova, A.C., Kovarik, L., *et al.* (2017) Biogenic Manganese Oxide Nanoparticle Formation by a Multimeric Multicopper Oxidase Mnx. *Nature Communications*, **8**, Article No. 746. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00896-8>
- [53] Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. (2007) Utilization of Fermentation Waste (*Corynebacterium glutamicum*) for Biosorption of Reactive Black 5 from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 45-52. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.081>
- [54] 段国文, 耿新燕, 等. 锰氧化细菌的生理生态功能与作用机制研究进展[J]. 微生物学通报, 2020, 47(9): 3039-3053.
- [55] Tebo, B.M. (1991) Manganese(II) Oxidation in the Suboxic Zone of the Black Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **38**, S883-S905. [https://doi.org/10.1016/s0198-0149\(10\)80015-9](https://doi.org/10.1016/s0198-0149(10)80015-9)
- [56] 陈明珠, 张林义, 等. 酸性矿山废水中锰氧化菌的分离鉴定及其对 Mn^{2+} 的去除作用[J]. 环境科学学报, 2022, 42(9): 30-39.
- [57] 冯福鑫, 王芳, 等. 理化因素对锰细菌 *Arthrobacter chlorophenolicus* MN1409 氧化 Mn^{2+} 的影响[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(2): 37-40.
- [58] 许旭萍, 王芳, 等. *Arthrobacter echigonensis* 介导生物氧化锰形成的机制及生物氧化锰的成分[J]. 环境科学, 2011, 32(6): 1772-1777.
- [59] 苏键镁. 细菌氧化锰的作用机理及生物锰氧化物的特性研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2015.

-
- [60] Okazaki, M., Sugita, T., Shimizu, M., Ohode, Y., Iwamoto, K., de Vrind-de Jong, E.W., *et al.* (1997) Partial Purification and Characterization of Manganese-Oxidizing Factors of *Pseudomonas Fluorescens* GB-1. *Applied and Environmental Microbiology*, **63**, 4793-4799. <https://doi.org/10.1128/aem.63.12.4793-4799.1997>
- [61] Cai, Y., He, J., Zhang, J. and Li, J. (2020) Antibiotic Contamination Control Mediated by Manganese Oxidizing Bacteria in a Lab-Scale Biofilter. *Journal of Environmental Sciences*, **98**, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.05.024>
- [62] Bai, Y., Su, J., Wen, Q., Li, G., Xue, L. and Huang, T. (2020) Removal of Tetracycline by Denitrifying Mn(II)-Oxidizing Bacterium *Pseudomonas* sp. H117 and Biomaterials (BMO and MBMO): Efficiency and Mechanisms. *Bioresource Technology*, **312**, Article ID: 123565. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123565>
- [63] Zhou, N., Liu, D., Min, D., Cheng, L., Huang, X., Tian, L., *et al.* (2018) Continuous Degradation of Ciprofloxacin in a Manganese Redox Cycling System Driven by *Pseudomonas putida* MnB-1. *Chemosphere*, **211**, 345-351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.117>
- [64] Li, K., Xu, A., Wu, D., Zhao, S., Meng, T. and Zhang, Y. (2021) Degradation of Ofloxacin by a Manganese-Oxidizing Bacterium *Pseudomonas* sp. F2 and Its Biogenic Manganese Oxides. *Bioresource Technology*, **328**, Article ID: 124826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124826>
- [65] 张星星, 李司令, 等. 锰氧化菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 对氧四环素的去除作用与机制[J]. 环境科学学报, 2021, 41(11): 4494-4500.
- [66] Gao, N., Hong, J., Yu, Z., Peng, P. and Huang, W. (2011) Transformation of Bisphenol a in the Presence of Manganese Dioxide. *Soil Science*, **176**, 265-272. <https://doi.org/10.1097/ss.0b013e31821d0b97>
- [67] Shobnam, N., Sun, Y., Mahmood, M., Löffler, F.E. and Im, J. (2021) Biologically Mediated Abiotic Degradation (BMAD) of Bisphenol a by Manganese-Oxidizing Bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, **417**, Article ID: 125987. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125987>
- [68] Tran, T.N., Kim, D. and Ko, S. (2018) Synergistic Effects of Biogenic Manganese Oxide and Mn(II)-Oxidizing Bacterium *Pseudomonas putida* Strain Mnb1 on the Degradation of 17 α -Ethinylestradiol. *Journal of Hazardous Materials*, **344**, 350-359. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.045>