

γ -MnO₂ 介导蛋白胨非生物氮矿化作用机制及其影响因素*

洪俊, 夏贤格, 陈云峰, 刘波, 段小丽, 张敏敏, 聂新星, 杨利[†]

(湖北省农业科学院植保土肥研究所/农业农村部废弃物肥料化利用重点实验室/农业环境治理湖北省工程研究中心, 武汉 430064)

摘要: 现有研究多关注微生物活动对土壤有机氮矿化的影响, 忽视了非生物作用对其贡献, 尤其是典型锰氧化物介导下有机氮的非生物矿化过程。以六方锰矿(γ -MnO₂)为供试矿物, 大豆源蛋白胨为土壤有机氮代表, 设计了3个实验体系, 即蛋白胨(0.25 g·L⁻¹)单一体系、 γ -MnO₂(1.0 g·L⁻¹)单一体系以及蛋白胨(0.25 g·L⁻¹)与 γ -MnO₂(0.25~2.0 g·L⁻¹)混合体系, 研究了近中性环境条件下 γ -MnO₂介导蛋白胨非生物氮矿化过程和反应机制。结果表明, 在pH 7.0、空气氛围下, γ -MnO₂可促使蛋白胨氮矿化, 生成无机态氮。蛋白胨(0.25 g·L⁻¹)矿化速率随着初始 γ -MnO₂浓度(0.0~2.0 g·L⁻¹)的提高先增大后趋于平衡; Mn(IV)、Mn(III)以及矿物表面产生的活性氧物种(ROS)是蛋白胨矿化生成无机态氮的主要氧化剂。本研究有望深化农田土壤有机氮矿化机理, 丰富对农田生态系统中氮循环的认知。

关键词: 土壤矿物; γ -MnO₂; 非生物氮矿化; 活性中间体; 活性氧物种

中图分类号: X142 文献标志码: A

The Mechanism of γ -MnO₂-mediated Abiotic Nitrogen Mineralization in Peptone and Its Influencing Factors

HONG Jun, XIA Xiange, CHEN Yunfeng, LIU Bo, DUAN Xiaoli, ZHANG Minmin, NIE Xinxin, YANG Li[†]

(Institute of Plant Protection and Soil Fertilizer, Hubei Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Fertilization from Agricultural Wastes, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/Hubei Engineering Research Center for Agricultural Environmental Control, Wuhan 430064, China)

Abstract: 【Objective】Existing literature has predominantly concentrated on the influence of microbial activity on soil organic nitrogen mineralization. However, the role of abiotic processes, particularly the non-biological mineralization of organic nitrogen facilitated by typical manganese oxides, has received little attention. 【Method】This study employed nsutite (γ -MnO₂) as the experimental mineral and soybean-derived peptone as a representative of soil organic nitrogen to investigate the effect of abiotic nitrogen mineralization mediated by γ -MnO₂ under a near-neutral environment and elucidated the reaction mechanism. Three experimental systems were designed: a peptone system (0.25 g·L⁻¹), a γ -MnO₂ system (1.0 g·L⁻¹), and a mixed system comprising both peptone (0.25 g·L⁻¹) and γ -MnO₂ (0.25~2.0 g·L⁻¹). 【Result】The results indicated that under pH 7.0 and in an air atmosphere, γ -MnO₂ could facilitate the mineralization of peptone nitrogen, producing inorganic nitrogen. The mineralization rate of peptone (0.25 g·L⁻¹) initially increased and then tended to stabilize with increasing initial γ -MnO₂ concentrations (0.0-2.0 g·L⁻¹). In this process, Mn(IV) and Mn(III) present in γ -MnO₂, along with reactive oxygen species (ROS) generated on the mineral surface, served as the principal oxidizing agents facilitating the mineralization of peptone into inorganic nitrogen. 【Conclusion】This study is anticipated to advance the understanding of organic nitrogen mineralization mechanisms in farmland soils and to enhance the comprehension of nitrogen cycling processes within agricultural ecosystems.

Key words: Soil minerals; γ -MnO₂; Abiotic nitrogen mineralization; Reactive intermediates; Reactive oxygen species

*国家重点研发计划项目(2021YFD1901205)、中国博士后科学基金面上项目(2022M721078)和湖北省技术创新计划项目(2024BCB083)资助 Supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFD1901205), the General Projects by the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2022M721078), and the Key Technology Innovation Program of Hubei Province, China (No. 2024BCB083)

[†]通讯作者 Corresponding author, E-mail: 516416134@qq.com

作者简介: 洪俊(1991—), 男, 湖北武汉人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤改良与修复相关研究。E-mail: 15527816828@163.com
收稿日期: 2024-12-05; 收到修改稿日期: 2025-02-28; 网络首发日期 (www.cnki.net):

农业生产中, 氮素不仅是作物生长所必需的营养元素, 更是制约其生产力发展的关键因素^[1]。土壤氮素多以有机物形式存在, 而作物主要吸收无机氮(硝态氮和铵态氮)。因此, 有机氮矿化一直是土壤学和环境科学等领域研究的热点与难点^[2]。土壤有机物根据其存在状态可分为颗粒有机物和矿物伴生有机物^[3]。作为单一最大的有机氮库, 蛋白质对土壤矿物有很强亲和力, 能形成矿物伴生有机氮^[4]。矿物质可阻碍微生物分泌的胞外酶对伴生有机氮水解, 但相比颗粒有机氮, 矿物伴生有机氮营养更丰富, 分解活化能更低^[3-5]。因此, 矿物伴生有机氮虽被认为是惰性氮源, 但其周转可能是植物所需氮的重要来源^[3, 6]。

微生物活动一直被认为是影响土壤有机氮矿化的主要因子^[2], 但非生物作用在有机氮矿化中也做出了不可忽视的贡献^[6-7]。大量研究表明, 土壤有机物与活性金属氧化物间的吸附反应并不是有机物的最终归宿, 而是两者之间进一步反应的条件^[8]。锰氧化物广泛存在于土壤中且具有较高吸附与氧化还原活性, 其可能是有机质氧化的一个特别重要的驱动因子^[9]。大量研究^[10-12]发现, 在北方和温带土壤中, 有机质氧化速率与锰(Mn)含量之间存在很强的正相关关系。在好氧条件下, Mn可在湿地、泥炭地森林、农田等多种土壤系统中介导大分子氧化分解^[13]。同时, 蛋白质与土壤矿物模拟矿化实验以及分子动力学计算证实, 蛋白质能够被锰氧化物解离, 形成碎片残基^[14-16]。土壤中与矿物结合的有机氮库规模巨大, 因此即使小部分矿物伴生有机氮通过非生物作用矿化, 也可在作物氮吸收中发挥重要作用^[4]。目前尚未系统性研究锰氧化物介导下有机氮非生物矿化的界面反应过程和机制, 探明上述问题有利于认识和掌握锰氧化物介导下有机氮的矿化量与矿化速率。

锰氧化物可通过多种途径如直接电子转移、催化以及生成中间产物(如活性氧物种和Mn(III))分解有机物^[8]。直接氧化过程一般被认为是土壤有机物氧化、转化和矿化的重要途径之一, 主要涉及有机物吸附于矿物表面、电子转移至矿物宿主金属、被还原的金属离子和被氧化的有机分子释放至环境中^[8]。在催化过程中, 锰氧化物可通过直接键合、与有机物表面羟基反应以及氧气存在下的异相氧化来改变有机物的结构和电子态^[16-17]。锰氧化物还可通过与矿物表面缺陷位点上吸附的水和氧气反应生成活性氧物种, 这是土壤有机物转化中重要但尚未引起足够重视的参与者^[18]。上述途径对锰氧化物介导下有机氮非生物矿化过程的影响与贡献仍需进行深入研究。

土壤中与矿物结合的有机态氮储库量巨大, 其分解过程在调控陆地生态系统氮素生物有效性方面具有关键作用^[4]; 即使仅有少量矿物结合态有机氮发生非生物矿化, 仍能促进作物对氮素的吸收利用。这种非生物转化过程作为土壤氮循环的重要环节, 其研究突破将深化对土壤有机氮矿化路径的理解。因此, 本研究选取典型锰氧化物, 通过模拟矿化实验, 探明其影响有机氮矿化的过程与机制; 将焦磷酸钠(Na-PP)作为Mn(III)捕获剂, 探究活性中间体Mn(III)对二氧化锰与蛋白脲相互作用的影响; 利用电子顺磁共振光谱仪(EPR)等关键技术与检测手段分析反应体系中产生的活性氧物种。本研究结果可为认知土壤有机氮矿化过程提供新的视角, 完善对氮素地球化学循环的认识。

1 材料与amp;方法

1.1 试剂与amp;材料

大豆蛋白脲(BR)、硫柳汞钠(AR, 98%)、焦磷酸钠(AR, 99%)、二氧化锰(AR, ≥97.5%)均购自于国药集团化学试剂有限公司。所有实验体系均使用除氧去离子水(18.2 MΩ·cm)。利用X-射线衍射仪(XRD, LabX XRD-6100, SHIMADZU, 日本)对二氧化锰晶型进行定性分析; 利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, VERTEX 70, BRUKER, 德国)对其进行表征分析; 采用X-射线光电子能谱仪(XPS, VG Multilab2000 X, VG Scientific, 英国, Al Kα, 1486 eV)对二氧化锰表面Mn、氧(O)和氮(N)的价态和化学键进行表征分析。

1.2 试验设计

蛋白质是土壤中单一最大的有机氮库, 因此本研究以植物源蛋白质——大豆蛋白脲(SP)作为土壤有机氮代表^[4], 与土壤中普遍存在的活性矿物——二氧化锰建立实验体系。模拟矿化实验中, 所有二氧化锰与蛋白脲的批次实验均在空气氛围, pH 7.0和25 °C条件下进行磁力搅拌60 h。在一系列的实验中, 向经过灭菌的反应瓶(500 mL)中加入0.25 g·L⁻¹

蛋白胨以及 0.0~2.0 g·L⁻¹ 二氧化锰, 同时为了抑制微生物的生长, 向所有反应体系中均加入微量抑菌剂(0.2 g·L⁻¹ 硫柳汞钠)^[15]。然后向反应瓶中加入 300 mL 无菌超纯水(经过 0.22 μm 过滤器过滤)。为避免光照的影响, 用铝箔纸包裹反应瓶。在预定的时间点, 用 0.22 μm 滤膜过滤 20 mL 悬浊液, 收集液相和固相。利用 2 mol·L⁻¹ KCl 对不同时间点收集的固相进行解析试验, 在密闭式恒温摇床中振荡 1 h, 然后离心过滤洗涤, 收集液相待测。

活性中间产物(活性氧物种和 Mn(III))在锰氧化物的氧化还原过程中可能发挥着重要作用。利用电子顺磁共振光谱仪(EPR)分析反应体系中产生活性氧物种的种类^[19]。焦磷酸根离子(PP)可捕获 Mn(III)形成稳定的络合物(Mn(III)-PP), 且在 258 nm 处存在特征吸收峰^[20]。反应体系中加入 10.0 mmol·L⁻¹ 焦磷酸钠, 研究 Mn(III)的形成与作用。为确保实验数据的准确性, 以上每组实验均进行了三次重复。

1.3 分析方法

待测样品中铵态氮(NH₄⁺-N)浓度采用靛酚蓝比色法在波长为 625 nm 处使用紫外-可见分光光度计检测^[21]。待测样品中硝态氮(NO₃⁻-N)同样采用比色法测定其含量。溶解的有机质在 220 nm 和 275 nm 处均有吸收, 而 NO₃⁻在 275 nm 处无吸收, 因此将样品分别在 220 nm 和 275 nm 处进行比色测定, 最后利用吸光度 $A=A_{220}-2A_{275}$ 计算 NO₃⁻-N 的含量^[21]。待测样品中 Mn(II)浓度使用原子吸收光谱仪(PinAAcle 900, PerkinElmer, 美国)测定。

为了检验反应过程中活性中间产物如活性氧物种和 Mn(III)的存在及其作用, 采用电子顺磁共振光谱仪(EPR, EMX-PLUS, BRUKER, 德国), 以 5, 5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO, 100 mmol·L⁻¹)作为自旋捕获剂, 对羟基自由基(·OH)和超氧根自由基(O₂^{·-})进行定性分析^[19]。向反应体系中加入 10.0 mmol·L⁻¹ 焦磷酸钠, 利用二极管阵列紫外-可见分光光度计(UV-6000, 元析仪器, 上海)对反应体系溶液进行紫外-可见全波段扫描, 确定反应过程体系中 Mn(III)-PP 络合物的形成^[20]。用改进的 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉法在波长为 454 nm 处使用紫外-可见分光光度计检测在反应过程不同时间点形成的瞬时过氧化氢(H₂O₂)浓度^[22]。

过滤所得固相产物粉末用 XRD 表征分析。测试条件为: Cu Kα (λ=0.15418 nm)、管压 40 kV、管流 40 mA、步进扫描(步长为 0.02°), 扫描速度为 4°·min⁻¹。固相粉末在 40 °C 的真空烘箱烘干后进一步用 FTIR 分析其组分。取适量干燥样品以质量比 2: 98 与干燥 KBr 一起在玛瑙研钵中碾磨混匀、压片。扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, JEOL, 日本)观察反应前后矿物表面形貌变化。固相产物样品表面中 Mn、O 和 N 的价态和化学键用 XPS 进行表征分析。电荷效应通过调整 C 1s 峰值的结合能至 284.80 eV 来进行修正。XPS 拟合分析使用 Avantage 5.52 软件。

1.4 数据处理

试验所得数据采用 Excel 2019 和 Origin 2024 软件进行处理和图表绘制, 数据以平均值±标准误差来表示。

2 结果

2.1 γ-MnO₂ 形态表征

图 1a 中显示该二氧化锰 XRD 图谱的特征衍射峰分别为 21.9°、37.2°、42.5°、56.0°和 67.3°, 与六方锰矿(γ-MnO₂)的特征衍射峰^[23]一致。因此, 本研究所用二氧化锰的具体晶型为 γ-MnO₂(PDF No. 14-0644), 为软锰矿与拉锰矿相互有规则交替连生在一起, 其有 1×1 和 1×2 隧道结构交互生长。利用 FTIR 对该二氧化锰进行表征分析(图 1b), 位于 483、532 和 580 cm⁻¹ 处特征吸收峰为 γ-MnO₂ 结构中 Mn-O 伸缩振动^[24-25]。1 083 cm⁻¹ 处特征吸收峰为 γ-MnO₂ 结构中 Mn(III)-OH 振动^[25-26]。3 443 cm⁻¹ 和 1 631 cm⁻¹ 处吸收峰分别为 H₂O 分子中 O-H 伸缩振动和 H-O-H 弯曲振动^[26]。

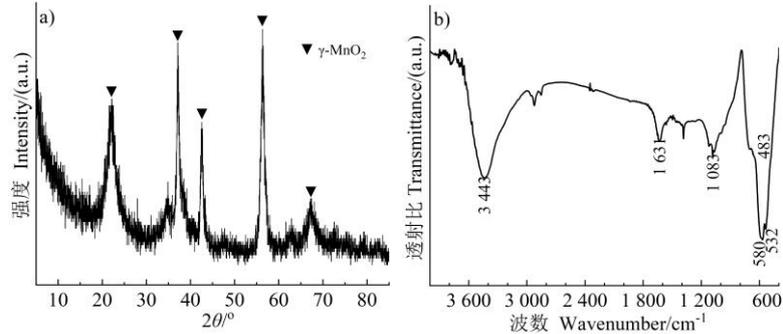
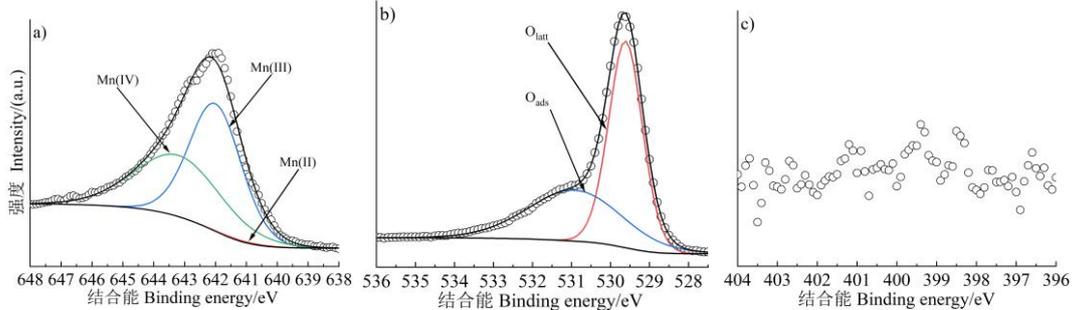


图 1 初始二氧化锰的 X-射线衍射 (XRD) 图谱 (a) 和傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱 (b)
Fig. 1 X-ray diffractometer (XRD) patterns (a) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra (b) of pristine manganese dioxide

进一步利用 X-射线光电子能谱仪对该二氧化锰表面 Mn、O 和 N 的价态和化学键进行表征分析 (图 2), 其 Mn、O 和 N 元素拟合的含量百分比结果呈现在表 1 中。Mn 2p 位于 641.10、642.00 和 643.20 eV 处的三个结合能峰可分别归属于 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)^[27-28]。O 1s 位于 529.61 和 530.91 eV 的两个结合能峰可分别归属于 γ -MnO₂ 中的晶格氧 (O_{latt}) 和矿物表面的吸附氧 (O_{ads})^[27-29]。



注: 圆圈表示 XPS 数据, 黑色曲线表示拟合数据。O_{ads}: 吸附氧, O_{latt}: 晶格氧。下同。Note: The circles represent the XPS data and the solid black curves represent the fitted data. O_{ads}: adsorbed oxygen species, O_{latt}: lattice oxygen. The same as below.

图 2 初始 γ -MnO₂ 的 Mn 2p (a)、O 1s (b) 和 N 1s (c) X-射线光电子能谱 (XPS) 光谱图
Fig. 2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Mn 2p (a), O 1s (b), and N 1s (c) spectra of pristine γ -MnO₂

表 1 初始 γ -MnO₂ 的 Mn 2p、O 1s 和 N 1s XPS 拟合得到不同化学形态 Mn、O 和 N 物种的含量百分比
Table 1 Percentage of Mn, O, and N species derived from the fittings of Mn 2p, O 1s and N 1s XPS spectra of pristine γ -MnO₂/(at.%)

光谱峰 Spectral peak	结合能 Binding energy/eV	化学态 Chemical state	含量百分比 Content/(at.%)
Mn 2p	641.10	Mn(II)	0.46
Mn 2p	642.00	Mn(III)	55.25
Mn 2p	643.20	Mn(IV)	44.29
O 1s	529.61	O _{latt}	59.37
O 1s	530.91	O _{ads}	40.63
N 1s	-	-	0

2.2 γ -MnO₂ 与蛋白胨的相互作用

图 3a~图 3c 显示为 pH 7.0、空气氛围下蛋白胨 (0.25 g·L⁻¹) 单一体系、 γ -MnO₂ (1.0 g·L⁻¹) 单一体系以及蛋白胨 (0.25 g·L⁻¹) 与 γ -MnO₂ (1.0 g·L⁻¹) 混合体系中溶解态 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 以及 Mn(II) 浓度。在蛋白胨单一体系中, 随着反应进行, NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 浓度均无明显变化。在蛋白胨与 γ -MnO₂ 混合体系中, 随反应的进行 NH₄⁺-N 浓度逐渐增大, 而 NO₃⁻-N 浓度无明显变化。与单一蛋白胨体系相比, 反应 60 h 后, 混合体系中 NH₄⁺-N 浓度增加了 82.4%。与此同时, 随着反应时间延长, 混合体系中释放的 Mn(II) 浓度明显高于 γ -MnO₂ 单一体系, 且反应 60 h 后, 混合体系中 Mn(II) 浓度相比 γ -MnO₂ 单一体系增加了 204.9%。上述结果表明 γ -MnO₂ 发生了氧化还原反应, 且促使了蛋白胨发生非生物矿化。为了进一步了解 γ -MnO₂ 与蛋白胨的反应过程, 测定了不同时间段矿物表面吸附态 NH₄⁺-N 浓度 (图 3d)。随着反应进行, 吸附态 NH₄⁺-N 浓度逐渐降低, 且吸附态 NH₄⁺-N 最大浓度 (0.144 mg·L⁻¹) 远低于反应过程中释放的溶解态 NH₄⁺-N 最大浓度 (0.966 mg·L⁻¹)。以上结果说明, γ -MnO₂ 与蛋白胨

反应过程中矿化产生的无机氮以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主，且主要是被释放至溶液中，仅有极少部分吸附在矿物表面。

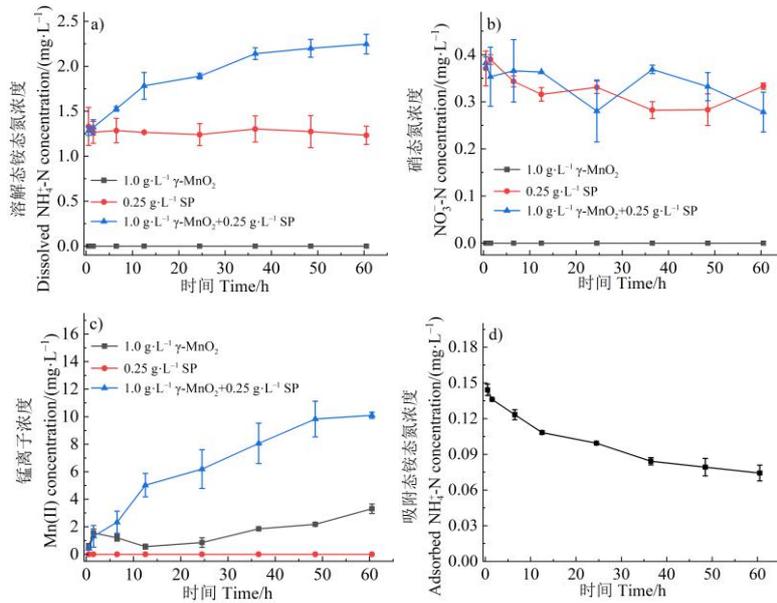


图3 在 pH 7.0 和空气氛围条件下，蛋白胨 (SP) ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系、 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及 SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (b)、 Mn(II) (c) 和混合体系中吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (d) 浓度

Fig. 3 Concentrations of dissolved $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (b) and Mn(II) (c) in the reaction system of soy peptone (SP) ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and concentrations of adsorbed $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (d) in the systems of SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 7.0 in air atmosphere

利用 XRD、FTIR 和 XPS 确定反应前后 $\gamma\text{-MnO}_2$ 晶体结构及化学组成变化。图 4 为反应前后固相 XRD 图谱和 FTIR 光谱。XRD 图谱显示， $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系以及蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系反应 60 h 后固相产物在 18.1° 均出现新峰，与六方水锰矿 ($\beta\text{-MnOOH}$) 的特征衍射峰^[26, 30]一致。研究表明在近中性环境下， Mn(II) 易于氧化生成 $\beta\text{-MnOOH}$ ，因此可综合判断该新峰归属于 $\beta\text{-MnOOH}$ (JCPDS no. 18-0804) ^[26, 30] (图 4a)。在初始蛋白胨 FTIR 光谱中， 1249 cm^{-1} 处特征吸收峰可归属于 C-C 键， 1398 、 1581 和 2941 cm^{-1} 处特征吸收峰可分别归因于 C-N 伸缩振动、N-H 弯曲振动和 C-H 伸缩振动， 1654 cm^{-1} 处特征吸收峰可归因于 C=O 伸缩振动和 H-O-H 弯曲振动， 3395 cm^{-1} 处特征吸收峰可归因于 N-H 和 O-H 的伸缩振动^[31] (图 4b)。然而，与初始 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 FTIR 光谱相比， $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系以及蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系的 FTIR 光谱结果显示反应 60 h 后矿物化学组成无明显变化 (图 4b)。

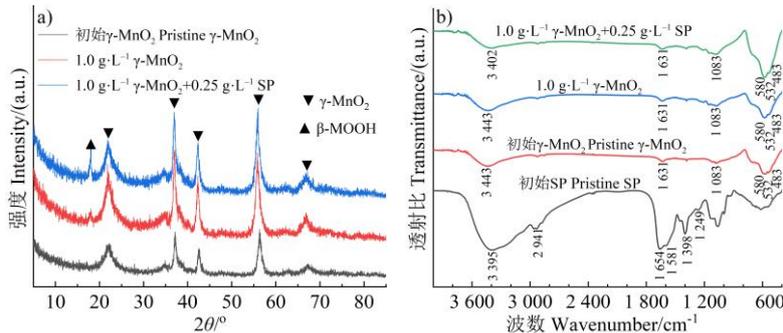
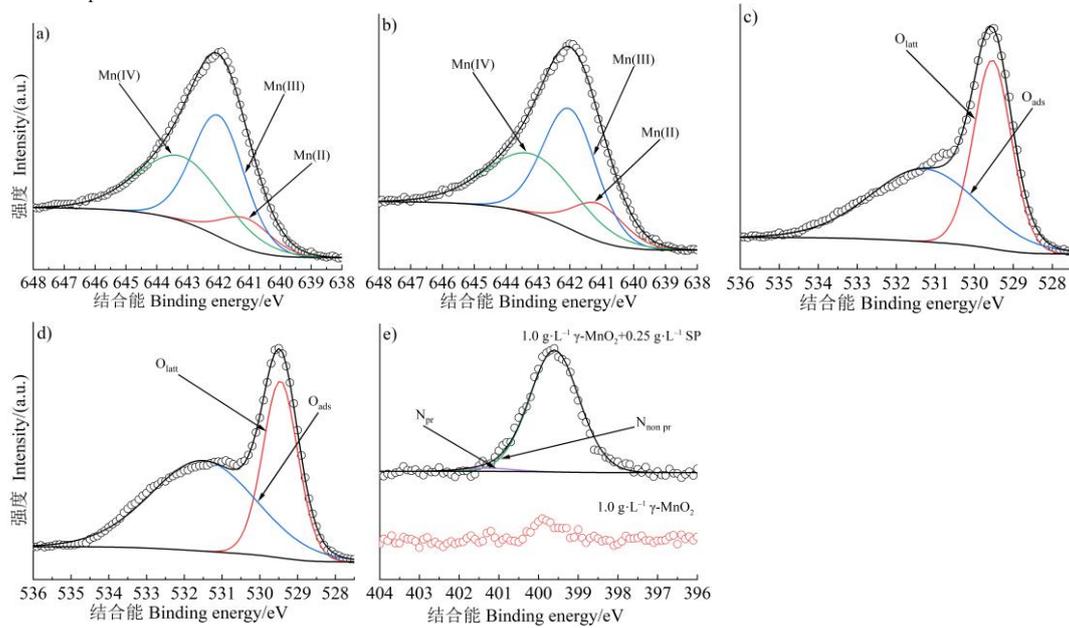


图4 在 pH 7.0 和空气氛围条件下，SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系、 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及 SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中固相产物的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 光谱 (b)

Fig. 4 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of the solid products in the reaction system of SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 7.0 in air atmosphere

图 5 为 $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系以及蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系反应 60 h 后固相产物表面 Mn 2p、O 1s 和 N 1s 的 XPS 拟合光谱。Mn、O 和 N 元素拟合的含量百分比见表 2。与初始矿物相比， $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系中固相产物表面低价形态 Mn (Mn(II)) 和吸附形态 O (O_{ads}) 的百分含量均有所增加。蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系中固相产物表面低价形态 Mn (Mn(II)) 和

吸附形态 O (O_{ads}) 的百分含量相比于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系也均有所增加, 且混合体系固相产物表面吸附了不同形态的 N, 主要以非质子化态氮形式 ($N_{non\ pr}$) 存在, 少量以质子化态氮形式 (N_{pr}) 存在^[32]。



注: $N_{non\ pr}$: 非质子化态氮, N_{pr} : 质子化态氮。下同。Note: $N_{non\ pr}$: non-protonated nitrogen, N_{pr} : protonated nitrogen. The same as below.

图 5 在 pH 7.0 和空气氛围条件下, $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系反应 60 h 后固相产物的 Mn 2p (a)、O 1s (c) 和 N 1s (e) 以及 SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系反应 60 h 后固相产物的 Mn 2p (b)、O 1s (d)、N 1s (e) XPS 光谱图

Fig. 5 XPS Mn 2p (a), O 1s (c), N 1s (e) spectra of solid products in the system of $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and XPS Mn 2p (b), O 1s (d), N 1s (e) spectra of solid products in the system of SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) after 60 h at pH 7.0 in air atmosphere

表 2 在 pH 7.0 和空气氛围条件下, $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及 SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系反应 60 h 后固相产物的 Mn 2p、O 1s 和 N 1s XPS 拟合得到不同化学形态 Mn、O 和 N 物种的含量百分比

Table 2 Percentage of Mn, O, and N species derived from the fittings of Mn 2p, O 1s and N 1s XPS of solid products formed in the reaction system of $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 7.0 after 60 h in air atmosphere/(at.%)

反应体系 Reaction system	光谱峰 Spectral peak	结合能 Binding energy/eV	化学态 Chemical state	含量百分比 Content/(at.%)
$1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\ \gamma\text{-MnO}_2$	Mn 2p	641.10	Mn(II)	11.47
	Mn 2p	642.00	Mn(III)	46.78
	Mn 2p	643.20	Mn(IV)	41.75
	O 1s	529.54	O_{latt}	47.44
	O 1s	530.27	O_{ads}	52.56
	N 1s	-	-	0
$1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\ \gamma\text{-MnO}_2$ + $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{SP}$	Mn 2p	641.10	Mn(II)	14.19
	Mn 2p	642.00	Mn(III)	46.71
	Mn 2p	643.20	Mn(IV)	39.1
	O 1s	529.46	O_{latt}	39.4
	O 1s	531.49	O_{ads}	60.6
	N 1s	399.6	$N_{non\ pr}$	97.34
	N 1s	401.3	N_{pr}	2.66

使用扫描电子显微镜观察反应前后 $\gamma\text{-MnO}_2$ 微观形貌特征(图 6)。与初始矿物表面相比, 反应 60 h 后单一体系和混合体系矿物表面粗糙程度增加, 颗粒状形貌增大, 且出现颗粒团聚现象, 在混合体系中, 这些改变程度更为突出。由此可见, 在矿物表面, 大豆源蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 在其表面发生了界面反应。

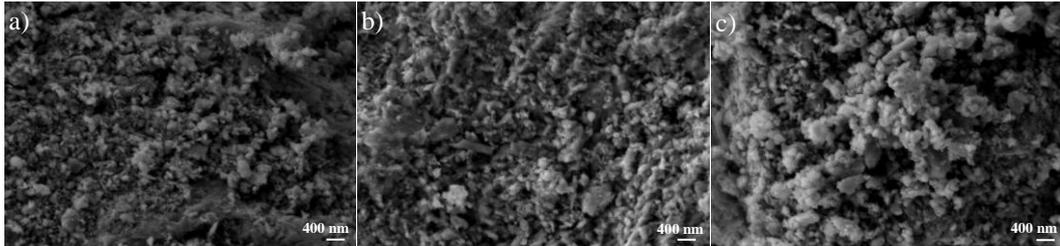


图 6 初始 $\gamma\text{-MnO}_2$ (a) 以及 pH 7.0 和空气氛围条件下 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系 (b), SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系 (c) 反应 60 h 后固相产物的扫描电镜图 (SEM)

Fig. 6 Scanning electron microscope (SEM) images of the pristine $\gamma\text{-MnO}_2$ (a) and solid products formed in the reaction system of $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (b), and SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (c) at pH 7.0 after 60 h in air atmosphere

2.3 活性中间产物对非生物氮矿化过程的影响

近期研究表明, 锰氧化物在氧化溶解过程中可产生活性中间体 Mn(III)和活性氧物种, 这些活性中间体可促使有机质氧化分解^[9, 28-29]。为了探明 Mn(III)和活性氧物种在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 和蛋白脲相互作用过程中的影响, 定性以及定量检测了反应过程中活性中间体的种类与浓度。图 7 为 pH 7.0、空气氛围条件下, $\gamma\text{-MnO}_2$ +焦磷酸钠 (Na-PP)、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、Na-PP 溶液的紫外-可见全波段扫描光谱。Na-PP 能够将反应体系中可能生成的 Mn(III)络合生成 Mn(III)-PP, 其在 258 nm 处有特征吸收峰^[20]。 $\gamma\text{-MnO}_2$ +Na-PP 体系在 258 nm 处有吸收, 且吸光度随着时间增加而逐渐增强 (图 7a), 然而 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、Na-PP 溶液在 258 nm 处均未出现特征吸收峰 (图 7b 和图 7c)。因此, 在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 氧化溶解过程中有活性中间体 Mn(III)产生。

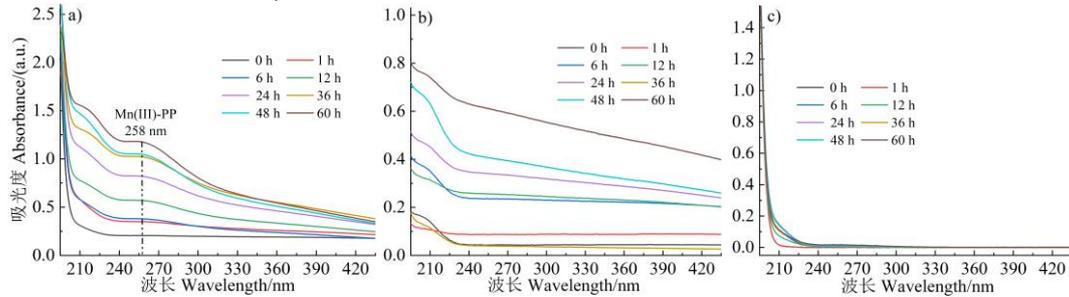


图 7 在 pH 7.0 和空气氛围条件下, $\gamma\text{-MnO}_2$ +焦磷酸钠 (Na-PP) (a), $\gamma\text{-MnO}_2$ (b) 和 Na-PP (c) 溶液的紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱

Fig. 7 Ultraviolet-Visible (UV-Vis) absorption spectra of the $\gamma\text{-MnO}_2$ +Na-PP (a), $\gamma\text{-MnO}_2$ (b), and Na-PP (c) solutions at pH 7.0 in air atmosphere

进一步在 pH 7.0 和空气氛围条件下, 向蛋白脲单一体系以及蛋白脲与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系中加入 $10.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-PP 作为 Mn(III)捕获剂, 生成的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度如图 8 所示。在蛋白脲单一体系中加入 Na-PP 后与未加入的单一体系相比, 溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度无明显差异。然而在蛋白脲与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系中加入 $10.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-PP 反应 60 h 后, 与不加 Na-PP 体系相比, 溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低了 24.0% (图 8a), 且吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也降低了 17.3% (图 3d 和图 8b)。上述结果进一步表明, 反应体系中生成了 Mn(III)并参与了蛋白脲的矿化过程中。

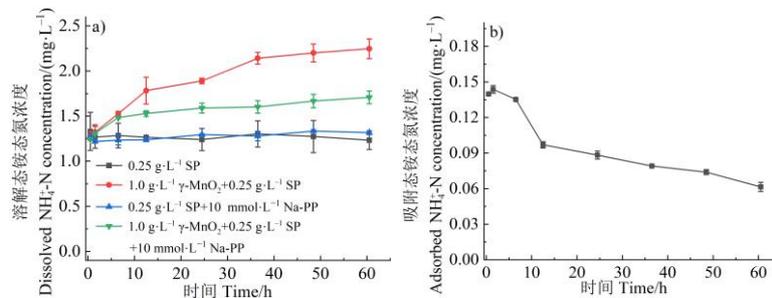


图 8 在 pH 7.0、空气氛围和添加 $10.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-PP 条件下, SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及 SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 (a), 混合体系中吸附态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 (b)

Fig. 8 Concentrations of dissolved $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the systems of SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), and SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (a), concentrations of adsorbed $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the systems of SP ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (b) with the addition of $10.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-PP at pH 7.0 in air atmosphere

图 9a 和图 9b 为 pH 7.0、空气氛围条件下, 利用电子顺磁共振光谱仪 (EPR) 测定蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在。在反应 1.5 h 时可明显观察到混合体系中生成了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。进一步定量检测了 $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系中瞬时 H_2O_2 浓度 (图 9c), 在反应 60 h 过程中, 瞬时 H_2O_2 浓度呈现先增加后降低的趋势, 在反应 6 h 时浓度达到最大值。上述结果表明, 在蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系的反应过程中还会产生活性氧物种, 影响反应体系中的氧化还原过程。

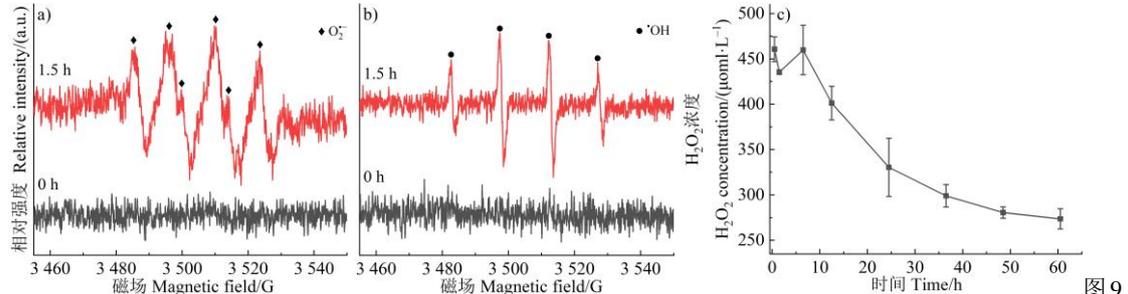


图 9 在 pH 7.0 和空气氛围条件下, SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中超氧根自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (a) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) (b) 的电子顺磁共振 (EPR) 光谱及 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系中生成瞬时过氧化氢 (H_2O_2) 浓度 (c)

Fig. 9 Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of superoxide radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (a), and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) (b) in the mixed system of SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) + $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) and instant concentration of hydrogen peroxide (H_2O_2) (c) in the system of $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 7.0 in air atmosphere

2.4 $\gamma\text{-MnO}_2$ 浓度对非生物氮矿化过程的影响

图 10 为 pH 7.0、空气氛围条件下, 蛋白胨 ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与不同初始浓度 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($0\sim 2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 反应 60 h 过程中, 体系中溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 Mn(II) 浓度。随着初始 $\gamma\text{-MnO}_2$ 浓度增加, 反应体系中生成的溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 Mn(II) 浓度先逐渐增加而后趋于平衡。反应 60 h 后, 各混合体系中溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度依次为 1.232 、 1.666 、 1.830 、 2.247 和 $2.315 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Mn(II) 浓度依次为 0.0 、 1.194 、 3.771 、 10.097 和 $12.548 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而各个反应体系中溶解态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度均无明显变化。上述结果说明, 在一定浓度范围内, 提高 $\gamma\text{-MnO}_2$ 浓度, 可加快蛋白胨非生物氮矿化过程。

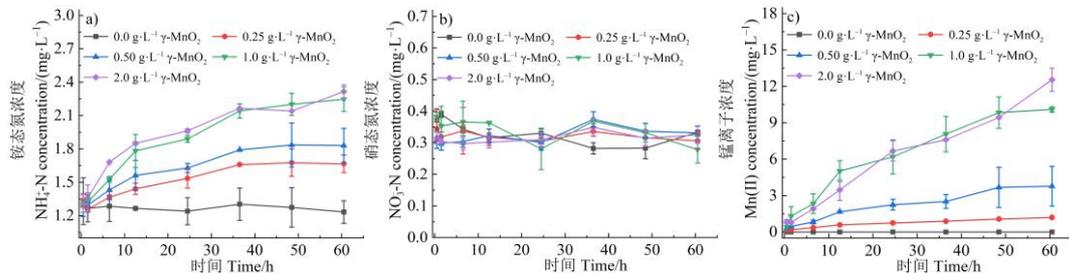


图 10 在 pH 7.0 和空气氛围条件下, SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与不同初始浓度 $\gamma\text{-MnO}_2$ 混合体系中溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (b) 和 Mn(II) (c) 浓度

Fig. 10 Concentrations of dissolved $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (a), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (b), and Mn(II) (c) in the systems of SP ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) with different concentrations of $\gamma\text{-MnO}_2$ at pH 7.0 in air atmosphere

3 讨论

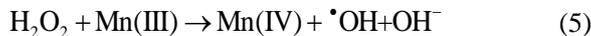
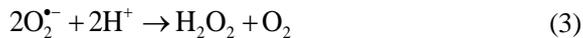
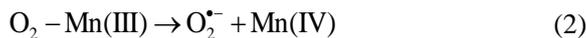
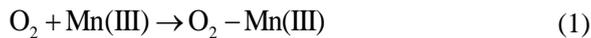
3.1 $\gamma\text{-MnO}_2$ 产生活性中间体

锰氧化物在土壤中普遍存在, 被认为是最强的天然氧化剂之一, 能够对大量有机物进行非生物转化^[33]。吸附的有机物通过锰氧化物表面高价锰离子的直接电子转移作用而被转化是最广泛接受的机制^[34]。然而, 目前越来越多的研究表明活性中间体如 Mn(III) 以及活性氧物种在锰氧化物转化有机物的过程中也挥发着重要作用^[28-29]。隧道状锰氧化物 $\gamma\text{-MnO}_2$ 基本结构单位为 MnO_6 八面体, 八面体中普遍存在着 Mn(II) 和 Mn(III) 对 Mn(IV) 的同晶替代^[35]。以往的研究^[36]表明, Mn(III) 具有氧化多种有机污染物的活性。 Mn(III) 在 $3d$ 轨道上具有 4 个电子, 它们在 e_g 轨道上分裂为 1 个能量较高的流动电子, 在 t_{2g} 轨道上分裂为 3 个能量较低的局域电子。因此, 与 Mn(IV) 相比, Mn(III)-O 键更弱, Mn(III) 活性更高, 其更容易通

过与有机物直接配位而接受电子^[37]。在本研究中, 初始 $\gamma\text{-MnO}_2$ Mn 2p 的 XPS 拟合结果显示此 $\gamma\text{-MnO}_2$ 表面有 Mn(III) 存在, 且在 pH 7.0 空气氛围下, 反应 60 h 后, $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及蛋白胨 ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 矿物表面 Mn(III) 的相对含量分别降低了 15.33% 和 15.46% (图 2 和图 5)。而且通过全波段扫描光谱, 在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 反应过程中检测到 Mn(III) (图 7); 此外在混合体系中加入 Mn(III) 捕获剂反应 60 h 后, 溶解态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低了 24.0% (图 8)。因此, 在蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 反应过程中, 有活性中间体 Mn(III) 形成, 且参与了蛋白胨的非生物矿化过程。

活性中间体除了 Mn(III), 活性氧物种在蛋白胨的非生物矿化过程也发挥了重要作用。由于 Mn(II) 和 Mn(III) 对 Mn(IV) 的同晶替代, 会导致 $\gamma\text{-MnO}_2$ 矿物中电荷失衡。为了维持电荷平衡, 矿物表面会出现氧空位, 而矿物表面吸附氧通常发生在氧空位上^[38]。矿物表面的吸附氧通常被认为较矿物晶格氧的反应活性更高, 可参与活性氧物种如超氧根自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 的形成过程中^[28-29]。在本研究中, 初始 $\gamma\text{-MnO}_2$ O 1s 的 XPS 拟合结果显示此 $\gamma\text{-MnO}_2$ 表面有 O_{ads} 存在 (图 2b), 这表明矿物表面存在低氧配位缺陷位点, 即表面氧空位^[27-28]。且在 pH 7.0 空气氛围下, 反应 60 h 后, $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 单一体系以及蛋白胨 ($0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与 $\gamma\text{-MnO}_2$ ($1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合体系中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 矿物表面 O_{ads} 的相对含量分别升高了 29.36% 和 49.15% (图 2 和图 5)。而且在含有 $\gamma\text{-MnO}_2$ 反应体系中定性或者定量检测到 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 的存在 (图 9)。因此, 在蛋白胨与 $\gamma\text{-MnO}_2$ 反应过程中, 活性氧物种也参与了蛋白胨的非生物矿化过程。

前人通过密度泛函理论 (DFT) 计算以及实验结果表明吸附在矿物表面氧空位上的氧气是捕获来自 Mn(III) 的一个电子从而形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[28]。而且, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 很容易通过一系列自由基反应如类芬顿反应转化为其他活性氧物种^[39]。因此, 在本研究中, 反应体系中活性氧物种的形成与 Mn(III) 紧密相关, 其可归因于如下反应过程:



3.2 $\gamma\text{-MnO}_2$ 促使蛋白胨非生物氮矿化作用的机制

二氧化锰具有较高的氧化还原电位, $\text{Mn(IV)O}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的标准电极电位 (1.23 V) 与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1.229 V) 的标准电极电位接近。但由于二氧化锰的吸附能力较强、表面活性高, 因此其较氧气更易参与环境中的氧化还原反应, 是土壤中较强的固体氧化剂^[35]。除了由 Mn(IV) 介导的直接氧化作用外, Mn(III) 和活性氧物种的存在还使得二氧化锰具有优异的催化氧化活性。特别是氧空位的存在有利于 Mn(III) 的暴露, 可为蛋白胨转化提供更多的活性位点; 同时其对二氧化锰表面生成活性氧物种发挥着关键作用。在本研究中, 用 XPS 对反应后 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的表面组成进行了表征, 反应 60 h 后高价态 Mn (Mn(IV)/Mn(III)) 含量有所降低, Mn(II) 形态的 Mn 含量明显增加, 且混合体系中 Mn(II) 形态的 Mn 含量高于 $\gamma\text{-MnO}_2$ 单一体系 (图 2 和图 5)。该结果可归因于 Mn(III) 在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 与蛋白胨相互反应过程中接受了来自蛋白胨的电子并还原为 Mn(II)^[40]。

Mn(III) 也可提供电子被 O_2 捕获形成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。在此过程中, $\gamma\text{-MnO}_2$ 中的氧空位有利于 O_2 在矿物表面吸附, 进一步促进 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的形成。同时, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可转化为稳定性更强、氧化还原电位 (2.8 V) 更高的 $\cdot\text{OH}$ 。最新研究发现, 在二氧化锰促进溶解性有机物矿化过程中, 不同结晶度 $\gamma\text{-MnO}_2$ 产生的活性氧物种对矿化贡献率大约为 23.7%~64.8%^[41]。综上所述, 吸附在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 表面的蛋白胨的氮矿化过程可归因于 Mn(IV) 和 Mn(III) 直接氧化以及与表面生成活性氧物种催化氧化的共同作用, 各个 (催化) 氧化作用对蛋白胨非生物氮矿化过程的贡献需在未来进一步研究。

4 结论

通过建立模拟矿化实验体系, 利用多种原子/分子尺度表征技术与活性中间产物定性定量检测技术, 探究了在近中性环境中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 对蛋白胨氮矿化过程的影响, 初步阐明了蛋

白蛋白非生物矿化反应过程及活性中间产物的生成与作用机制。在 $\gamma\text{-MnO}_2$ 与蛋白胨相互作用过程中, $\gamma\text{-MnO}_2$ 能够促使蛋白胨发生非生物氮矿化, 向环境中释放 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 且形成的无机态氮以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主。蛋白胨 ($0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的非生物氮矿化速率随着初始加入 $\gamma\text{-MnO}_2$ 浓度 ($0\sim 2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的提高先增加而后趋于平衡。除了 $\gamma\text{-MnO}_2$ 矿物中 Mn(IV) 对蛋白胨的直接氧化作用机制外, 活性中间体 Mn(III) 和活性氧物种 ($\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2) 是蛋白胨非生物氮矿化的主要氧化剂。上述研究结果为理解农田土壤有机氮非生物矿化机理提供了新的视角。

参考文献 (References)

- [1] Jiang Z Q, Peng H. Review on the progress of soil nitrogen mineralization based on bibliometrics analysis[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(4): 975-987. [蒋竹青, 彭辉. 基于文献计量学分析土壤氮素矿化研究进展[J]. 土壤通报, 2021, 52(4): 975-987.]
- [2] Xu L Q, Li J J, Chang X, et al. The mechanism of soil nitrogen mineralization: Research progress[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2022, 38(34): 97-101. [徐翎清, 李佳佳, 常晓, 等. 土壤氮矿化相关机理的研究进展[J]. 中国农学通报, 2022, 38(34): 97-101.]
- [3] Lavalley J M, Soong J L, Cotrufo M F. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century[J]. Global Change Biology, 2020, 26(1): 261-273.
- [4] Tian Z, Wang T, Tunlid A, et al. Proteolysis of iron oxide-associated bovine serum albumin[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(8): 5121-5130.
- [5] Turner S, Meyer-Stüve S, Schippers A, et al. Microbial utilization of mineral-associated nitrogen in soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2017, 104: 185-196.
- [6] Jilling A, Keiluweit M, Contosta A R, et al. Minerals in the rhizosphere: Overlooked mediators of soil nitrogen availability to plants and microbes[J]. Biogeochemistry, 2018, 139(2): 103-122.
- [7] Jiang Z H, Liu Y Z, Yang J P, et al. Rhizosphere priming regulates soil organic carbon and nitrogen mineralization: The significance of abiotic mechanisms[J]. Geoderma, 2021, 385: 114877.
- [8] Kleber M, Bourg I C, Coward E K, et al. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface[J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2021, 2(6): 402-421.
- [9] Wang Z, Jia H, Zhao H, et al. Oxygen limitation accelerates regeneration of active sites on a MnO_2 surface: Promoting transformation of organic matter and carbon preservation[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(13): 9806-9815.
- [10] Aponte C, García L V, Marañón T. Tree species effect on litter decomposition and nutrient release in Mediterranean oak forests changes over time[J]. Ecosystems, 2012, 15(7): 1204-1218.
- [11] Berg B, Erhagen B, Johansson M B, et al. Manganese in the litter fall-forest floor continuum of boreal and temperate pine and spruce forest ecosystems—A review[J]. Forest Ecology and Management, 2015, 358: 248-260.
- [12] Jones M E, Nico P S, Ying S, et al. Manganese-driven carbon oxidation at oxic-anoxic interfaces[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(21): 12349-12357.
- [13] Jones M E, LaCroix R E, Zeigler J, et al. Enzymes, manganese, or iron? Drivers of oxidative organic matter decomposition in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 14114-14123.
- [14] Andersen A, Reardon P N, Chacon S S, et al. Protein-mineral interactions: Molecular dynamics simulations capture importance of variations in mineral surface composition and structure[J]. Langmuir, 2016, 32(24): 6194-6209.
- [15] Chacon S S, Reardon P N, Burgess C J, et al. Mineral surfaces as agents of environmental proteolysis: Mechanisms and controls[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(6): 3018-3026.
- [16] Reardon P N, Chacon S S, Walter E D, et al. Abiotic protein fragmentation by manganese oxide: Implications for a mechanism to supply soil biota with oligopeptides[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(7): 3486-3493.
- [17] Riedel T, Zak D, Biester H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(25): 10101-10105.

- [18] Li Q, Huang X, Su G, et al. The regular/persistent free radicals and associated reaction mechanism for the degradation of 1, 2, 4-trichlorobenzene over different MnO₂ polymorphs[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(22): 13351-13360.
- [19] Hong J, Liu L H, Zhang Z W, et al. Sulfate-accelerated photochemical oxidation of arsenopyrite in acidic systems under oxic conditions: Formation and function of schwertmannite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 433: 128716.
- [20] Butterfield C N, Soldatova A V, Lee S W, et al. Mn(II,III) oxidation and MnO₂ mineralization by an expressed bacterial multicopper oxidase[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(29): 11731-11735.
- [21] Zhang Y X, Yao T, Wang G J, et al. Characteristics of vegetation and soil inorganic nitrogen concentrations under different disturbed habitats in a weak alpine ecosystem[J]. Acta Prataculturae Sinica, 2014, 23(4): 245-252. [张玉霞, 姚拓, 王国基, 等. 高寒生态脆弱区不同扰动生境草地植被及土壤无机氮变化特征[J]. 草业学报, 2014, 23(4): 245-252.]
- [22] Lee H, Choi W. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: Kinetics and mechanisms[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(17): 3872-3878.
- [23] Yuan A B, Wang X L, Wang Y Q, et al. Comparison of nano-MnO₂ derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano-MnO₂/activated carbon supercapacitor[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(12): 2588-2594.
- [24] Sivakumar S, Prabu L N. Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanoparticles for supercapacitor application[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47: 52-55.
- [25] Yang R Z, Wang Z X, Dai L, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(1): 149-153.
- [26] Liu L H, Luo Y, Tan W F, et al. Facile synthesis of birnessite-type manganese oxide nanoparticles as supercapacitor electrode materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 482: 183-192.
- [27] Wang Z Q, Jia H Z, Liu Z W, et al. Greatly enhanced oxidative activity of δ -MnO₂ to degrade organic pollutants driven by dominantly exposed { -111 } facets[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413(7): 125285.
- [28] Zhang S H, Lv J T, Han R X, et al. Sustained production of superoxide radicals by manganese oxides under ambient dark conditions[J]. Water Research, 2021, 196: 117034.
- [29] Wang Z Q, Jia H Z, Zheng T, et al. Promoted catalytic transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons by MnO₂ polymorphs: Synergistic effects of Mn³⁺ and oxygen vacancies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 119030.
- [30] Luo Y. Transformation and crystal growth mechanisms of hausmannite and manganite[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020. [罗瑶. 黑锰矿和水锰矿的转化和晶体生长机理[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.]
- [31] Gao Z H, Zhang Y H, Fang B, et al. The effects of thermal-acid treatment and crosslinking on the water resistance of soybean protein[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74(11): 122-131.
- [32] Ahimou F, Boonaert C J P, Adriaensen Y, et al. XPS analysis of chemical functions at the surface of *Bacillus subtilis*[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 309(1): 49-55.
- [33] Remucal C K, Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, 16(6): 1247-1266.
- [34] Stone A T. Reductive dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(10): 979-988.
- [35] Feng X H. Synthesis, transformation, and surface chemical properties of some common manganese oxide minerals[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004. [冯雄汉. 几种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.]
- [36] Chen W R, Liu C, Boyd S A, et al. Reduction of carbadox mediated by reaction of Mn(III) with oxalic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3): 1357-1364.
- [37] Huang J, Zhong S, Dai Y, et al. Effect of MnO₂ phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol a degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(19): 11309-11318.

- [38] Wang F, Dai H, Deng J, et al. Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: Highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4034-4041.
- [39] Kim E J, Oh D, Lee C S, et al. Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior[J]. *Catalysis Today*, 2017, 282: 71-76.
- [40] Xia D, Xu W, Wang Y, et al. Enhanced performance and conversion pathway for catalytic ozonation of methyl mercaptan on single-atom Ag deposited three-dimensional ordered mesoporous MnO₂[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13399-13409.
- [41] Wang Z, Zhao H, Shi Z, et al. Manganese dioxides induce the transformation and protection of dissolved organic matter simultaneously: A significance of crystallinity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(2): 1222-1231.

(责任编辑: 陈荣府)