

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.21.003

# 异化金属还原菌的富集及降解有机药物的研究

翟 俊, 何 瑞, 王泉峰, 马宏璞, 胡 炜  
(重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045)

**摘 要:** 异化金属还原菌广泛存在于海底和河流等沉积物中,与水环境中各类有机物的迁移转化息息相关。但是目前关于异化金属还原菌降解难降解有机药物的研究相对匮乏,故选取嘉陵江磁器口河段三个不同取样点的河底沉积物(A、B、C)进行异化金属还原菌的富集培养,结果表明,三种沉积物均能够以合成铁氧化物悬浮液( $\text{Fe}_s$ )、合成锰氧化物悬浮液( $\text{Mn}_s$ )、赤铁矿粉末( $\text{Fe}_p$ )、二氧化锰粉末( $\text{Mn}_p$ )作为电子受体富集得到异化金属还原菌,通过 7 d 的富集培养  $\text{OD}_{600}$  能达到 0.26~1.64。沉积物 A 以  $\text{Mn}_s$  作为电子受体时,可取得最佳的富集培养效果。富集菌液对初始浓度分别为 1.72 和 1.52 mg/L 的两种难降解混合有机药物卡马西平(CBZ)和双氯芬酸(DCF)的最大去除率能够达到 48.92% 和 51.18%,这与异化金属还原纯菌 GS-15 对 CBZ 和 DCF 的去除率相差不大(分别为 61.43% 和 66.74%)。

**关键词:** 异化金属还原菌; 富集; 有机药物

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)21-0013-06

## Enrichment of Dissimilatory Metal-reducing Bacteria for Degradation of Organic Drugs

ZHAI Jun, HE Rui, WANG Quan-feng, MA Hong-pu, HU Wei

(College of Environmental and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** Dissimilatory metal-reducing bacteria are widely distributed in seabed and river sediments and are closely related to the migration and transformation of various organic substances in the water environment. However, there are relatively few studies on the degradation of refractory organic drugs by dissimilatory metal-reducing bacteria. Therefore, the sediments (A, B and C) from three different sampling sites in Ciqikou section of Jialing River were selected for the enrichment and cultivation of dissimilatory metal-reducing bacteria. The dissimilatory metal-reducing bacteria could be enriched in the three sediments by using synthetic iron oxide suspension ( $\text{Fe}_s$ ), synthetic manganese oxide suspension ( $\text{Mn}_s$ ), hematite powder ( $\text{Fe}_p$ ), manganese dioxide powder ( $\text{Mn}_p$ ) as the electron acceptors, and the  $\text{OD}_{600}$  reached 0.26–1.64 after 7 days of enrichment. When the  $\text{Mn}_s$  was used as the electron acceptor in the sediment A, the best enrichment effect was obtained. The maximum removal efficiencies of the two refractory mixed organic drugs [carbamazepine (CBZ) and diclofenac (DCF)] with the initial concentrations of 1.72 mg/L and 1.52 mg/L by the bacteria solution reached 48.92% and 51.18%, respectively, which were similar to the removal efficiencies of CBZ and DCF by GS-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51478062、51878093)

pure dissimilatory metal-reducing bacteria (61.43% and 66.74%, respectively).

**Key words:** dissimilatory metal-reducing bacteria; enrichment; organic drug

近年来,有机药物作为一种新兴污染物,受到了广泛关注,它们在多种环境中被广泛检出,浓度范围为  $\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>。双氯芬酸(DCF)是一种广泛使用的非甾体消炎药,传统污水处理工艺对其去除率低,在医院的出水( $70 \mu\text{g/L}$ )、药厂出水( $228.5 \mu\text{g/L}$ )<sup>[2]</sup>、市政污水处理厂的进出水(分别为  $0.2 \sim 3.6 \mu\text{g/L}$  和  $0.14 \sim 2.2 \mu\text{g/L}$ )<sup>[3]</sup>、地表水( $4.4 \mu\text{g/L}$ )<sup>[4]</sup>、地下水( $380 \text{ ng/L}$ )甚至自来水中( $56 \text{ ng/L}$ )<sup>[5-6]</sup>都频繁检测到了双氯芬酸。卡马西平(CBZ)是一种常见的精神性药物,在污水处理厂的出水( $6.3 \mu\text{g/L}$ )<sup>[7]</sup>、地表水( $0 \sim 1\,090 \text{ ng/L}$ )<sup>[8]</sup>、地下水( $610 \text{ ng/L}$ )<sup>[9]</sup>和自来水中( $30 \text{ ng/L}$ )<sup>[10]</sup>也被频繁检测到。尽管环境中检出的双氯芬酸和卡马西平浓度较低,但这些药物会在环境中不断积累,对生态环境以及人类健康具有潜在的威胁。Oaks 等人<sup>[11]</sup>研究认为环境中的双氯芬酸会导致秃鹰数量下降;Li 等人<sup>[12]</sup>发现长期接触  $200 \mu\text{g/L}$  的卡马西平,虹鳟鱼会产生氧化应激;Schwaiger 等人<sup>[13]</sup>发现长期接触  $5 \mu\text{g/L}$  的双氯芬酸会导致虹鳟鱼的健康状况受损,肾脏发生病变,鱼鳃发生变化。而传统的水处理工艺对有机药物的去除效果不理想<sup>[14]</sup>,需要深度处理,例如高级氧化法、活性炭吸附等,这些方法的费用较高,因而需要研究出一种既高效又经济的降解有机药物的方法。

异化金属还原菌广泛存在于厌氧沉积物中,可以在厌氧条件下以金属氧化物作为电子受体、有机物作为电子供体氧化降解有机物,已有研究陆续证明异化金属还原菌可以厌氧降解脂肪类化合物<sup>[15]</sup>、芳香类化合物<sup>[16]</sup>和雌激素<sup>[17]</sup>等物质。然而这些研究主要集中在利用纯菌种以铁氧化物为电子受体降解有机物。锰氧化物广泛存在于各种沉积物中,但关于异化金属还原菌利用其作为电子受体降解有机药物的研究较少,不同类型的铁锰氧化物对异化金属还原菌富集效果的影响也鲜有报道。

本研究选取了三种不同地点的河流沉积物对异化金属还原菌进行富集培养,并研究了富集培养的异化金属还原菌以合成锰氧化物悬浮液( $\text{Mn}_s$ )作为电子受体,对混合有机药物卡马西平(CBZ)和双氯芬酸(DCF)的氧化降解效果,并且与纯菌的降解效

果进行对比,以期对有机药物的去除提供经济可行的思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

有机药物:本研究选取了两种在环境中检出频率较高而且潜在危害较大的有机药物,即卡马西平(分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ )和双氯芬酸(分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ )。

菌源:富集培养的菌源取自嘉陵江磁器口段的三个取样点的沉积物,分别记作 A(排污口附近)、B(雨水口附近)、C(清水溪沿岸);纯菌菌种 GS-15 购于美国菌种库 ATCC。

培养基:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $2.5 \text{ g/L}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $0.25 \text{ g/L}$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0.6 \text{ g/L}$ ;  $\text{KCl}$ ,  $0.1 \text{ g/L}$ ; 维生素溶液,  $10 \text{ mL/L}$ ; 矿物质溶液,  $10 \text{ mL/L}$ (具体参照美国菌种库 ATCC 的第 1768 号培养溶液);  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $6.8 \text{ g/L}$ 。当进行有机药物的降解实验时,去掉碳源  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,其余成分不变。

铁锰氧化物:赤铁矿粉末,简称  $\text{Fe}_p$ ,其主要的成分为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;二氧化锰粉末,简称  $\text{Mn}_p$ ,主要成分为  $\beta\text{-MnO}_2$ ;无定形铁氧化物悬浮液,主要成分为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,简称  $\text{Fe}_s$ ,制备方法参照文献[18];无定形锰氧化物悬浮液,主要成分为  $\delta\text{-MnO}_2$ ,简称  $\text{Mn}_s$ ,制备方法参照文献[19]。

主要仪器:恒温振荡器(型号:ZWY-2102);高效液相色谱(型号:Agilent 1260);紫外分光光度计(型号:UV2550)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 异化金属还原菌富集实验

实验选取嘉陵江磁器口段三个不同地点的沉积物(A、B、C)作为菌源,分别用 4 种电子受体( $\text{Fe}_s$ 、 $\text{Mn}_s$ 、 $\text{Fe}_p$ 、 $\text{Mn}_p$ )富集异化金属还原菌,电子受体用量为  $2 \text{ g/L}$ ,富集实验组分别记作 A- $\text{Fe}_s$ (菌源为沉积物 A、电子受体为  $\text{Fe}_s$ ,以此类推)、A- $\text{Mn}_s$ 、A- $\text{Fe}_p$ 、A- $\text{Mn}_p$ 、B- $\text{Fe}_s$ 、B- $\text{Mn}_s$ 、B- $\text{Fe}_p$ 、B- $\text{Mn}_p$ 、C- $\text{Fe}_s$ 、C- $\text{Mn}_s$ 、C- $\text{Fe}_p$ 、C- $\text{Mn}_p$ 。培养基在  $121^\circ\text{C}$  下高温灭菌  $30 \text{ min}$ ,实验在  $50 \text{ mL}$  厌氧瓶中进行,在超净工作台上进行沉积物的接种,每个厌氧瓶中接种  $5 \text{ mL}$  菌源和  $10 \text{ mL}$  灭菌培养基,接种完之后曝氮气  $30$

min 以去除氧气。培养条件:pH 值为 6.8~7.2,避光,30℃、180 r/min 恒温振荡。测试指标:OD<sub>600</sub>、溶解性 Fe(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)浓度。

1.2.2 CBZ 和 DCF 降解实验

选取 A-Mn<sub>s</sub> 组富集的菌液,接种至以 CBZ 和 DCF 混合有机药物作为唯一碳源的实验组中进行降解实验,以 2 g/L 的 Mn<sub>s</sub> 作为电子受体,具体操作如下:取富集实验中 A-Mn<sub>s</sub> 组的厌氧瓶,反复摇匀后在 700 r/min 下离心 5 min,收集上清液作为菌源接种液;降解实验在 50 mL 厌氧瓶中进行,在超净工作台上进行富集菌液的接种,每个厌氧瓶中接种 5 mL 菌液和 10 mL 灭菌培养基,接种完之后曝氮气 30 min 以去除氧气。反应体系中 CBZ 和 DCF 的初始浓度分别为 1.72、1.52 mg/L,加入适量的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 缓冲溶液,控制反应体系的 pH 值在 6.8~7.2,避光,在 30℃、180 r/min 下恒温振荡。同时取 GS-15 纯菌进行对比实验,并以无菌组作为空白对照。

测试指标:CBZ 和 DCF 的浓度、OD<sub>600</sub>、溶解性 Fe(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)的浓度。采用高效液相色谱法检测 CBZ 和 DCF 浓度,检测器为紫外二极管矩阵,检测波长为 284 nm,色谱柱为 zorbax EcLipse XDB-C18(150 mm×4.6 mm,3 μm),柱温为 30℃,流速为 0.8 mL/min,进样量为 20 μL,流动相为乙腈和 0.5% 冰乙酸,混合有机药物采用梯度洗脱程序,如

表 1 所示。

表 1 梯度洗脱程序

Tab. 1 Program of gradient elution

时间/min	乙腈/%	0.5% 冰乙酸/%
0	45	55
8	45	55
9	70	30
20	70	30

采用邻菲罗啉分光光度法测定溶解性 Fe(Ⅱ)浓度(测试波长为 510 nm);采用高碘酸钾氧化分光光度法测定溶解性 Mn(Ⅱ)浓度(测试波长为 525 nm);采用 OD<sub>600</sub> 表征细菌的生长情况,进而反映富集培养过程中生物量的相对变化。

2 结果与讨论

2.1 异化金属还原菌的富集

菌液的吸光度可以反映细菌浓度,在 600 nm 波长处测试吸光度,吸光度随时间的变化如图 1 所示。细菌浓度随着培养时间的增加而增大,三种沉积物以不同的铁锰氧化物作为电子受体时,OD<sub>600</sub> 均在前 4 d 增长速度较快,至第 7 天达到稳定,菌液明显变浑浊,OD<sub>600</sub> 最高可达到 1.64。通过 7 d 的富集培养,A-Fe<sub>s</sub>、A-Mn<sub>s</sub>、A-Fe<sub>p</sub>、A-Mn<sub>p</sub>、B-Fe<sub>s</sub>、B-Mn<sub>s</sub>、B-Fe<sub>p</sub>、B-Mn<sub>p</sub>、C-Fe<sub>s</sub>、C-Mn<sub>s</sub>、C-Fe<sub>p</sub>、C-Mn<sub>p</sub> 的 OD<sub>600</sub> 分别能够达到 1.42、1.31、1.64、0.39、0.63、0.73、0.76、0.71、0.43、0.39、0.42、0.26。

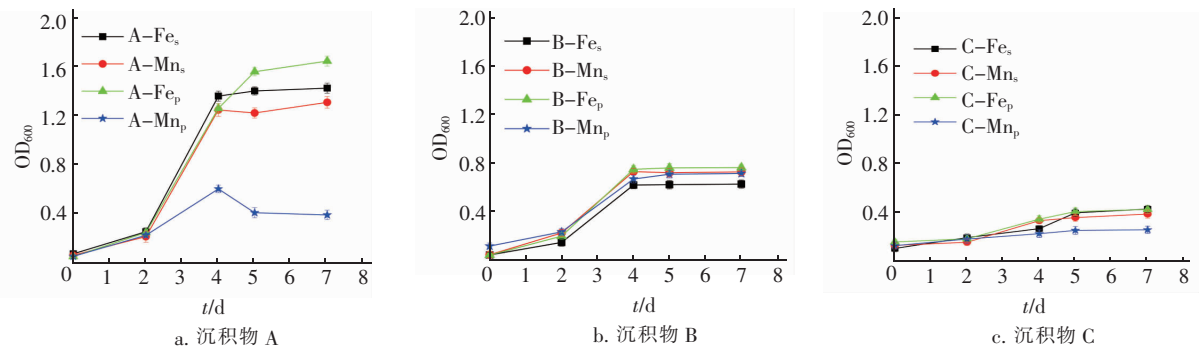


图 1 富集实验中三种沉积物的 OD<sub>600</sub> 值

Fig. 1 OD<sub>600</sub> of three sediments in bacteria enrichment experiments

沉积物 A 分别以 Fe<sub>s</sub>、Mn<sub>s</sub>、Fe<sub>p</sub> 作为电子受体时 OD<sub>600</sub> 值均较高且相差不大,而以 Mn<sub>p</sub> 作为电子受体时 OD<sub>600</sub> 值较低。沉积物 A 富集培养后的 OD<sub>600</sub> 明显高于沉积物 B 和 C,可见沉积物 A 的异化金属还原菌富集效果优于沉积物 B 和 C,而沉积物 B 和 C 以不同的电子受体富集培养时,OD<sub>600</sub> 相差不大。

富集培养过程中溶解性 Fe(Ⅱ)和 Mn(Ⅱ)浓度的变化如图 2 所示。富集培养体系中 Fe(Ⅱ)、Mn(Ⅱ)离子主要是由于异化金属还原菌对金属氧化物的异化还原作用产生的,结合菌液明显变浑浊、OD<sub>600</sub> 明显升高的结果可知,三种沉积物均富集得到了具有较高活性的异化金属还原菌。

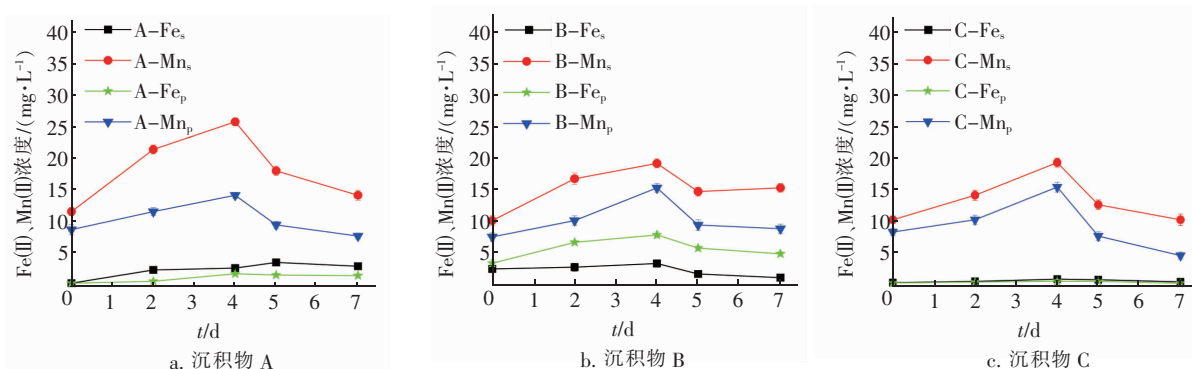


图 2 富集实验中溶解性 Fe( II )、Mn( II ) 的浓度

Fig. 2 Dissolved Fe( II ) and Mn( II ) concentrations in bacteria enrichment experiments

沉积物 A 富集培养物中 Mn( II ) 和 Fe( II ) 的浓度高于沉积物 B 和 C, 这一结果与菌液 OD<sub>600</sub> 结果一致, 可见沉积物 A 更易于富集异化金属还原菌。沉积物 A 是取自排污口附近的污泥, 污泥长期处于厌氧条件, 且 COD 含量较高, 故厌氧污泥的活性较高, 可取得较好的富集培养效果。在冯雅丽等人<sup>[20]</sup>的研究中, 使用污水处理厂的厌氧污泥也富集得到了活性较高的异化金属还原菌。

沉积物 A 以锰氧化物作为电子受体富集培养时生成的 Mn( II ) 浓度明显高于以铁氧化物作为电子受体时生成的 Fe( II ) 浓度, 而且 Mn<sub>s</sub> 优于 Mn<sub>p</sub>。Mn<sub>s</sub> 是无定形态的锰氧化物悬浮液, 由于其特殊的晶体结构, Mn<sub>s</sub> 具有巨大的比表面积和较高的孔隙率, 结晶能力差, 结构也相对疏松<sup>[21]</sup>, 因此能增强与细菌的接触, 更容易被异化金属还原菌利用, 故可以取得较好的富集培养效果。笔者前期的研究<sup>[22]</sup>同样也发现, 以 Mn<sub>s</sub> 作为电子受体时, 更容易被细菌利用, 对异化金属还原菌的激活效果最佳。在本研究中, 沉积物 A 以 Mn<sub>s</sub> 作为电子受体时, 取得的富集效果最好, 菌液的活性最高。

## 2.2 富集菌液对 CBZ 和 DCF 的去除效果

富集菌液对 CBZ 和 DCF 的去除效果如图 3 所示。可以看出, A - Mn<sub>s</sub> 富集菌液能以 Mn<sub>s</sub> 作为电子受体同时降解混合有机药物 CBZ 和 DCF, 对 CBZ 和 DCF 的去除率在前 3 d 增长较快, 第 3 天已经分别达到了 45.95% 和 48.36%, 至第 7 天分别达到 48.92% 和 51.18%, 15 d 的去除率分别为 49.10% 和 50.99%。在 GS - 15 纯菌实验中, 对 CBZ 的去除率在第 3、7 和 15 天分别可以达到 59.76%、61.43%、61.79%, 对 DCF 的去除率在第 3、7 和 15 天分别可以达到 58.46%、66.74%、68.23%。笔者

在前期的研究中采用葡萄糖激活异化金属还原菌, 对 DCF 的去除率可以达到 58.25%<sup>[22]</sup>, 与本研究结果基本一致。

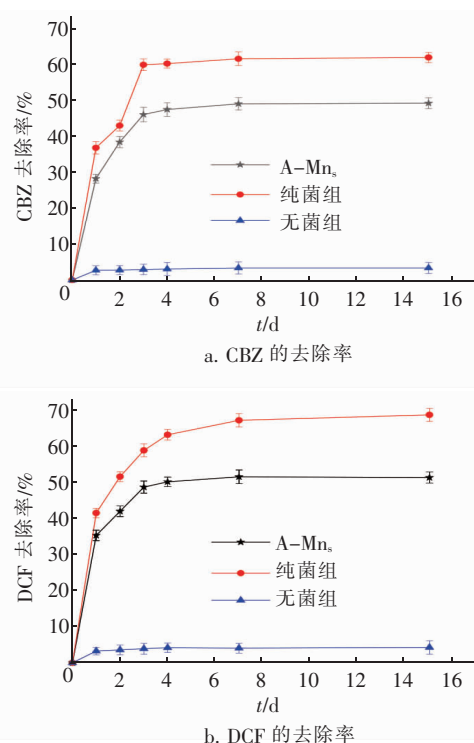


图 3 降解实验中 CBZ 和 DCF 的去除率

Fig. 3 Removal rates of CBZ and DCF in degradation experiments

A - Mn<sub>s</sub> 富集菌液和 GS - 15 纯菌实验中都明显有 Mn( II ) 的生成 (见图 4), A - Mn<sub>s</sub> 富集菌液实验中前 2 d Mn( II ) 不断生成, 第 2 天达到最大值 1.39 mg/L, 在 GS - 15 纯菌实验中前 3 d Mn( II ) 不断生成, 第 3 天时达到最大值 2.39 mg/L, 而随后 Mn( II ) 浓度不断降低, 这可能是由于 Mn( II ) 与培养基中的成分生成了沉淀物质。



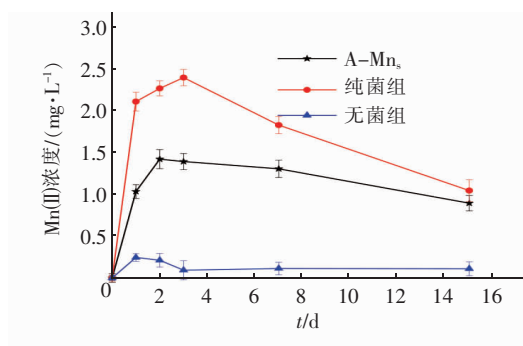


图4 降解实验中溶解性 Mn(II) 浓度的变化

Fig.4 Change of dissolved Mn(II) concentration in degradation experiments

降解实验中,在去除 CBZ、DCF 的同时, Mn(II) 生成量不断增多,由此可以推断发生了异化金属还原过程。对 A-Mn<sub>s</sub> 富集菌液与 GS-15 纯菌降解混合有机药物 CBZ 和 DCF 的实验进行显著性分析,结果表明,富集的异化金属还原菌对混合有机药物的降解效果与纯菌无显著性差异 ( $P > 0.05$ ),可见实验取得了较好的富集效果,富集菌液可用于去除混合有机药物。

### 2.3 降解实验的动力学拟合

微生物对 CBZ、DCF 的降解反应,可以采用修正后的一级动力学方程进行拟合,修正系数  $\alpha$  可以反映出偏离准一级动力学的各种因素,修正后的一级动力学方程式<sup>[23]</sup>如下:

$$C_t = C_0(1 + \alpha t)^{-k/\alpha} \quad (1)$$

式中:  $C_t$  为  $t$  时刻的有机药物浓度, mg/L;  $C_0$  为有机药物的初始浓度, mg/L;  $\alpha$  为反应的修正系数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k$  为反应的速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

拟合结果表明,富集菌液对 CBZ、DCF 的降解均能较好地满足修正后的一级动力学特征 ( $R^2 > 0.9$ ),富集菌液对 CBZ 的降解动力学方程为:  $C_t = C_0(1 + 14t)^{-1/7}$ ,拟合系数  $R^2$  为 0.959;富集菌液对 DCF 的降解动力学方程为:  $C_t = C_0(1 + 54t)^{-1/9}$ ,拟合系数  $R^2$  为 0.977。

## 3 结论

① 三个不同地点的沉积物分别以不同的铁锰氧化物作为电子受体富集异化金属还原菌,均能取得一定的富集效果,菌液的 OD<sub>600</sub> 在前 4 d 增长速度较快,第 7 天达到稳定值,最高可以达到 1.64。沉积物 A 以 Mn<sub>s</sub> 作为电子受体时,对异化金属还原菌的富集培养效果最好。

② 富集成功的 A-Mn<sub>s</sub> 菌液以 Mn<sub>s</sub> 作为电子

受体时,能够得到与 GS-15 纯菌相近的 CBZ 和 DCF 去除率。

③ 富集菌液对 CBZ、DCF 的去除过程能较好地满足修正后的一级反应动力学模型。

### 参考文献:

- [1] ARCHER E, PETRIE B, KASPRZYK-HORDERN B, *et al.* The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters [J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 437-446.
- [2] LIN A Y, TSAI Y T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407 (12): 3793-3802.
- [3] GÓMEZ M J, MARTÍNEZ BUENO M J, LACORTE S, *et al.* Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast [J]. *Chemosphere*, 2007, 66 (6): 993-1002.
- [4] SCHEURELL M, FRANKE S, SHAH R M, *et al.* Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan [J]. *Chemosphere*, 2009, 77 (6): 870-876.
- [5] LÓPEZ-SERNA R, JURADO A, VÁZQUEZ-SUNÉ E, *et al.* Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 305-315.
- [6] VULLIET E, CREN-OLIVÉ C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (10): 2929-2934.
- [7] ZHANG Y, GEIßEN S U, GAL C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies [J]. *Chemosphere*, 2008, 73 (8): 1151-1161.
- [8] ZHOU X F, DAI C M, ZHANG Y L, *et al.* A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2011, 173 (1/4): 45-53.

- [9] DREWES J E, HEBERER T, REDDERSEN K. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(3): 73–80.
- [10] KOSJEK T, ANDERSEN H R, KOMPARE B, *et al.* Fate of carbamazepine during water treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(16): 6256–6261.
- [11] OAKS J L, GILBERT M, VIRANI M Z, *et al.* Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan[J]. *Nature*, 2004, 427(6975): 630–633.
- [12] LI Z H, VELISEK J, ZLABEK V, *et al.* Hepatic antioxidant status and hematological parameters in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, after chronic exposure to carbamazepine [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2010, 183(1): 98–104.
- [13] SCHWAIGER J, FERLING H, MALLOW U, *et al.* Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac; Part I. histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout [J]. *Aquatic Toxicology*, 2004, 68(2): 141–150.
- [14] COMERTON A M, ANDREWS R C, BAGLEY D M. Practical overview of analytical methods for endocrine-disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater [J]. *Philosophical Transactions: Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 2009, 367(1904): 3923–3939.
- [15] IVANOV V, STABNIKOV V, ZHUANG W Q, *et al.* Phosphate removal from the returned liquor of municipal wastewater treatment plant using iron-reducing bacteria [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2005, 98(5): 1152–1161.
- [16] CARMONA M, DIAZ E. Iron-reducing bacteria unravel novel strategies for the anaerobic catabolism of aromatic compounds[J]. *Molecular Microbiology*, 2005, 58(5): 1210–1215.
- [17] IVANOV V, LIM J J W, STABNIKOVA O, *et al.* Biodegradation of estrogens by facultative anaerobic iron-reducing bacteria [J]. *Process Biochemistry*, 2010, 45(2): 284–287.
- [18] LOVLEY D R, PHILLIPS E J. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1986, 51(4): 683–689.
- [19] MURRAY J W. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 46(3): 357–371.
- [20] 冯雅丽, 张茜, 李浩然, 等. 利用异化金属还原菌和锰尾矿处理制药废水[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(10): 4153–4158.
- FENG Yali, ZHANG Qian, LI Haoran, *et al.* Treatment of pharmaceutical wastewater using dissimilatory metal reductive microbes and manganese tailings[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(10): 4153–4158 (in Chinese).
- [21] 郭永福, 晏乃强.  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  在水处理中的研究与应用[J]. *工业水处理*, 2011, 31(6): 14–17.
- GUO Yongfu, YAN Naiqiang. Research and application of  $\delta$ -manganese dioxides to water treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(6): 14–17 (in Chinese).
- [22] 翟俊, 王熔, 黄泽金, 等. 异化  $\text{Mn(IV)}$  还原菌激活及其对有机药物去除[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(1): 298–305.
- ZHAI Jun, WANG Rong, HUANG Zejin, *et al.* Activation of dissimilatory  $\text{Mn(IV)}$  reducing bacteria and their removal of typical pharmaceuticals[J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(1): 298–305 (in Chinese).
- [23] ZHAI J, WANG Q, LI Q, *et al.* Degradation mechanisms of carbamazepine by  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ : role of protonation of degradation intermediates [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640/641: 981–988.

作者简介: 翟俊(1977—), 男, 江苏溧阳人, 博士, 教授, 从事废水处理理论与技术研究。

E-mail: zhaijun99@126.com

收稿日期: 2019-09-07

修回日期: 2020-01-05

(编辑: 刘贵春)