

述评与讨论

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.04.007

饮用水生物除锰技术研究进展及发展趋势

冯昌龙¹, 王慕², 焦洁³, 刘成¹

(1. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 2. 无锡市政公用环境检测研究院有限公司, 江苏无锡 214063; 3. 无锡市水务集团有限公司, 江苏无锡 214031)

摘要: 近年来,生物除锰领域的研究进展迅速。在理论方面,随着对生物除锰“络合-调控-氧化”过程的研究深入,相应的结构位点、调控途径和分子机制也逐步明确。在应用方面,不同因素对生物除锰产生影响的限值和原理更加清晰,应用形式也愈发多样。在此背景下,充分考虑应用需求的变化,总结了生物除锰技术在饮用水处理行业面临的主要问题,并针对这些问题的应对途径进行了探讨,以为生物除锰技术的研究提供参考。

关键词: 饮用水; 生物除锰; 研究进展; 发展趋势

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)04-0037-09

Advances and Trends of Biological Manganese Removal in Drinking Water Treatment

FENG Chang-long¹, WANG Mu², JIAO Jie³, LIU Cheng¹

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Wuxi Municipal Public Environment Inspection and Research Institute, Wuxi 214063, China; 3. Wuxi Water Group Co. Ltd., Wuxi 214031, China)

Abstract: In recent years, the research on biological manganese removal has made great progress. Academically, with the deepening of researches on the “complexation-control-oxidation” process of biological manganese removal, the corresponding functioning structure, regulation pathway and molecular mechanism are gradually explored. In terms of application, the limits of influence of different factors on biological manganese removal and its principle are investigated. And the forms of application were more diversified. Considering the change of application demand, the main problems faced by biological manganese removal in drinking water are put forward, and the solutions to these problems are also discussed, in order to provide reference for the research of biological manganese removal technology.

Key words: drinking water; biological manganese removal; research advances; development trends

我国含铁锰水源水的占比大、分布广,约超过3.1亿居民以此为生活饮用水源^[1]。密闭的输水管

网形成了还原性环境,水厂出水中mg/L级别的锰在用户端会以Mn(II)离子的形式存在,导致出水浑

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07403-001)

通信作者: 刘成 E-mail: 107489860@qq.com

黄、有异味。同时,摄入过量的锰也会对人体神经系统、肝脏和心肌造成损伤。因此,饮用水水源中过量的锰亟需被去除。

鉴于药剂氧化、催化氧化等传统除锰技术存在效果差、成本高的弊端,张杰院士团队于1996年提出了生物除锰理论,并围绕应用形式、水质条件等开展了一系列研究。随着研究的深入,特定模式菌的代谢途径也逐步明确,但这类细菌占已知锰氧化细菌(MnOB)的比例不到25%,锰的生物氧化机理研究还不够全面。在饮用水领域,生物除锰技术应用于微污染水、地表水处理时存在效能低、抗冲击能力差等问题。因此,在总结生物除锰研究进展的基础上,基于饮用水处理需求的变化,充分考虑不同因素和应用形式对生物除锰效能的影响,并对其面临的挑战及解决途径进行阐述分析,以期生物除锰技术的研究提供参考。

1 生物除锰的研究进展

近年来,研究人员依托转座子插入、基因表达文库等技术,进一步明确了生物除锰的作用途径及锰氧化酶的结构和功能。

1.1 作用途径的明确

传统饮用水生物除锰理论指出,细菌通过胞外酶实现Mn(II)的氧化。在微生物学中,生物体内存在多种Mn(II)氧化途径,根据作用机理可将它们分为直接、间接两类,直接途径指MnOB捕获Mn(II)后,通过氧化功能蛋白将其氧化到高价态;间接途径指MnOB通过营养代谢和物质转运创造利于Mn(II)氧化的微环境,加速生物或化学氧化。生物除锰途径示意如图1所示。

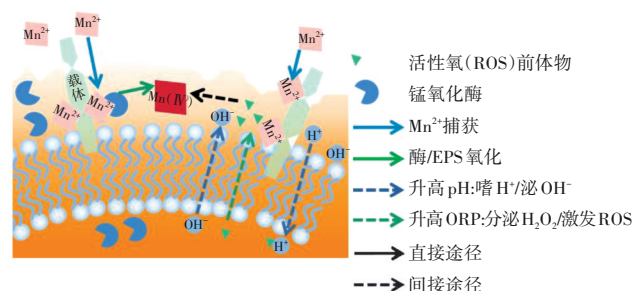


图1 生物除锰途径示意

Fig.1 Schematic diagram of biological manganese removal pathway

1.1.1 直接途径

直接途径的研究进展集中在三方面:络合结构的深入、调控机制的丰富、氧化位点及其活性范围

的明确。

① 络合结构

细胞壁上的特定结构能够捕获Mn(II)形成络合物,从而防止其侵入细胞,这些结构包括铁载体(PVDs)、芽孢杆菌外芽孢和革兰氏阴性菌胞外多糖鞘^[2]等。PVDs捕获Mn(II)是最具代表性的Mn(II)络合途径。

细菌分泌的PVDs能够络合Mn(II),促进其氧化并形成Mn(III)-PVDs络合物。PVDs分为儿茶酚型、异羟肟酸型和羟基羧酸型,其中儿茶酚型对金属离子的络合能力最强,羟基羧酸型最弱。随着从菌体中纯化提取PVDs方法的建立、对金属离子整合顺序的明确及最优络合锰条件的确定,PVDs在水处理领域愈发受到重视^[2]。黎海华^[3]使用超高压液相色谱-飞行时间质谱,不仅实现了铁载体的分类,还确定了具体的载体物质,表明水处理领域的PVDs研究达到了新的深度。Toyoda等^[4]的研究定位了恶臭假单胞菌GB1的PVDs编码基因和肽段,标志着PVDs研究已深入基因、蛋白水平。

② 调控机制

细菌体内的调控机制起到了感受胞外Mn(II)浓度、反馈信息的作用,能够调整细菌的代谢通路,实现生物Mn(II)抗性。

MxnS1/MxnS2+MxnSR(组氨酸激酶传感器1/组氨酸激酶传感器2/响应调节基因)构成的双组分系统能够加速氧化酶的分泌,在Mn(II)氧化中发挥着重要作用。Mn(II)抗性的实现途径可以分为主动、被动两种:主动方面,通过增加胞外多聚物中的蛋白占比和胞内ATP合成,提升胞外Mn(II)的络合能力和胞内Mn(II)的外排能力;被动方面,通过提升超氧化物歧化酶、过氧化氢酶的活性,削弱自由基毒性^[5]。研究^[6]发现,鞘氨醇单胞菌属在Mn(II)胁迫下产生的信号分子会诱导节杆菌属表达具有Mn(II)氧化作用的胆红素氧化酶基因,说明种间调控及转化在微生物群落的Mn(II)氧化中很重要,但在之前的研究中常被忽略。

③ 氧化位点

早期研究将锰氧化位点定位于胞外,事实上,不同细菌的氧化位点及活性范围差异较大。芽孢杆菌SG-1、MnB1的氧化位点在外壁的孢子上,孢子具有结构抗性,能够释放到体外,故芽孢杆菌的氧化酶离开膜后仍有活性。相反,土微菌ACM3067起锰

氧化作用的锰氧化操纵子B、A(manganese oxidation B、A, *mox B、A*)与外膜结构密切关联,因此其氧化活性只限于细胞膜表面。与上述菌种不同,纤发菌SS-1的氧化活性范围与培养条件有关:当鞘状结构存在时,其氧化活性仅局限在菌体外壁;在实验室培养下容易失去鞘状结构,之后氧化位点扩展到菌体外环境。这可能是因为SS-1体内存在多铜氧化酶和过氧化物酶两种氧化途径,前者是公认的高效Mn(II)氧化酶,后者则通过改变外环境间接氧化Mn(II)^[7]。

1.1.2 间接途径

间接途径依靠基质降解、代谢产物释放发挥作用,具体生效途径有两种:pH升高途径和氧化还原电位(ORP)升高途径。

① pH升高途径

Mn(II)的化学氧化反应在pH>9.5时才能发生,生物锰氧化酶在pH为6.5~7.5时就能发挥作用。因此,基于升高pH发挥作用的MnOB会优先通过改善氧化酶的作用环境促进生物氧化(如芽孢杆菌SG-1),当不具备生物氧化条件时,再通过加速化学氧化的方式生效(如某些藻类)。

MnOB升高pH的方式有消耗酸类物质、分泌碱性产物两种。嗜酸类MnOB有限,它们将CO₂和有机酸作为碳源,通过吸收CO₂、降解有机酸进行营养代谢,代谢产生的Mn(III)又能催化高级有机酸的降解^[8]。泌碱类MnOB较多,主要分为两类:一类能够释放来自于氨化过程的氨氮,如*Lysinibacillus*、*Serratia marcescens*、*Stenotrophomonas*^[9];另一类虽能释放碱性物质,但是具体物质和来源过程仍不清楚,如*Aminobacter* sp. H1、*Aeromonas hydrophila* sp. DS02^[8]。

② ORP升高途径

一些MnOB能够激发活性氧自由基,创造利于Mn(II)氧化的高ORP环境。由于这种途径的本质是化学高级氧化而非生物氧化,虽然涉及酶作用但仍被归为间接途径。

目前,对提高ORP的MnOB的研究较为深入,已经发现了两种具体的作用酶:锰过氧化氢酶(Mn-CAT)和过氧化物酶(AHPs)。Mn-CAT的活性中心是双核锰结构,通过降解H₂O₂激发O₂⁻·、·OH,催化不同价态锰之间发生歧化反应。从动物组织中提取Mn-CAT已实现工业化,但活性不高、产量有限。因此,一些研究者尝试用微生物表达Mn-CAT并进

行提纯。周丽萍^[10]用枯草芽孢杆菌生成的Mn-CAT活性水平远高于动物Mn-CAT,但稳定性不明确;王慧^[11]将Mn-CAT基因在毕赤酵母内表达,得到了活性和稳定性均良好且产率较高的酶。AHPs是近几年新发现的锰氧化酶,能够通过激发超氧化物催化氧化Mn(II)。

1.1.3 两种途径的差异及协同

直接途径和间接途径在作用范围、持续时间上均不相同,优缺点各异,具体见表1。MnOB能够通过多种作用协同实现Mn(II)氧化,如研究比较深入的芽孢杆菌SG-1,其体内同时存在芽孢络合、铁载体捕获、多铜氧化酶(MCOs)、AHPs途径,以保证不同条件下Mn(II)氧化的高效稳定。

表1 直接途径与间接途径的比较

Tab.1 Comparison of direct and indirect approaches

作用途径	作用范围	持续时间	优点	局限
直接	膜表面	短	特异性强,反应迅速高效	只对Mn(II)或Fe(II)、Cu(II)等金属离子有效 ^[2]
间接	膜表面及胞外微环境	长	对Mn(II)以外的物质有降解效果	易受其他污染物影响

1.2 氧化酶结构和功能的解析

不同细菌的锰氧化基因和调控途径差异很大,但从起作用的氧化酶来看,主流的Mn(II)氧化途径有两种:MCOs途径和AHPs途径。通过解析两种酶的结构和功能,可以了解绝大多数MnOB的锰氧化机理。

1.2.1 MCOs氧化

MCOs是一大类氧化酶,不同MCOs之间的序列同源性较低(<20%),但他们都通过铜氧化中心进行单电子氧化。有研究^[12]明确了MCOs的电子传递机制:在铜中心,Mn(II)失去1个电子后被氧化为Mn(III),并先后转移到持有位点和双核位点。双核位点的Mn(III)将另1个电子传递给持有位点的Mn(III),自身氧化为Mn(IV);持有位点的Mn(III)获得电子后还原为Mn(II)并返回基质位点,进行下一个反应。上述机制在双核位点上的反应本质是歧化反应,而Soldatova等^[13]在对Mnx(MCOs的一种)进行研究时发现,除了歧化反应途径外,还存在Mn(III)(μ-OH)₂Mn(III)缩聚反应途径。

1.2.2 AHPs的分子结构和作用途径

作为一种发现不久的酶,AHPs的氧化机理尚

未完全明确。不过,随着研究的开展,AHPs的自身结构和作用途径逐渐被揭示。

MnOB分泌的AHPs属于过氧化物酶-环氧酶超家族的Peroxidin亚族,具有2个结构特征:一是有血红素催化结构域;二是血红素结构域的C端有RTX(repeat-in-toxin)型钙离子结合位点。其中,血红素结构域负责氧化Mn(II),钙离子结合位点可能有助于对Mn(II)的亲合。由于血红素结构域和钙离子结合位点的数量差异,不同菌种体内的AHPs序列长短不一,通常在1 000~4 000个氨基酸之间^[14]。

AHPs的Mn(II)氧化实现途径有直接和间接两种,直接途径在*Aurantimonas manganoxyans* sp. SI85-9A1、*Erythrobacter* sp. SD-21中被证明,间接途径仅在*Roseobacter* sp. AzwK-3b中被发现。有趣的是,间接氧化过程中 $O_2^{\cdot-}$ 与Mn(II)反应产生的 H_2O_2 会还原Mn(III),阻止其继续氧化。因此,研究者推测*Roseobacter* sp. AzwK-3b体内除了具有生成 $O_2^{\cdot-}$ 的酶,还必须有消耗 H_2O_2 的酶。深入研究^[15]发现,AHPs同时具有生成 $O_2^{\cdot-}$ 和降解 H_2O_2 的功能,保证了Mn(II)的氧化。AHPs途径待解答的问题还很多,如产生 $O_2^{\cdot-}$ 的具体机制、与恶臭假单胞菌GB-1的鞭毛调节因子的协同作用等。

除MCOs和AHPs外,起到锰氧化作用的功能蛋白还有邻氨基苯甲酸合成酶、细胞色素c成熟操纵子等。

2 生物除锰效能影响因素及应用形式

虽然生物除锰技术理论成熟、适用范围广,但实际应用中的效能会受到温度、Fe(II)、氨氮及溶解氧浓度等因素的影响,不同的应用形式在效能和适用范围上也存在差异。

2.1 生物除锰效能影响因素

2.1.1 温度

低温($\leq 12^\circ\text{C}$)会降低生物活性和传质速率,影响除锰效果。已有的小试研究表明,温度从 24.6°C 降至 6.7°C 时,Mn(II)氧化动力学常数由 0.154 min^{-1} 降至 0.103 min^{-1} ,半反应时间从 4.51 min 增加到 6.72 min 。但实际应用中,在 $6\sim 12^\circ\text{C}$ 下培养成熟的生物系统对Mn(II)的去除率均在87%以上^[16]。这主要得益于两方面:①生物锰氧化物(Bio-MnO_x)在低温下对Mn(II)、氨氮等污染物具有吸附和催化氧化作用。②小试往往采用单一菌种应对温度突

变,实际应用中温度降低是缓慢的过程,生物群落会自发进行种群结构和代谢调整^[17]。

低温条件会导致培养时间大幅延长,常温下生物体系的成熟时间为30~100 d,而低温下则需要120~270 d。这是由于低温条件削弱了Mn氧化关键菌种的竞争优势,甚至导致其除锰能力丧失^[16]。

2.1.2 Fe(II)及氨氮

低浓度Fe(II)($< 1\text{ mg/L}$)是保证Mn(II)长期有效去除的必要条件,但高浓度($> 14\text{ mg/L}$)的Fe(II)会显著降低除锰效果。低浓度的Fe(II)参与MnOB的代谢,能够激活锰氧化酶,催化Fe(II)氧化物对Mn(II)的去除;但高浓度的Fe(II)会还原锰氧化物导致“漏锰”,甚至破坏系统的生物分布,导致Mn(II)去除率降至60%以下^[18]。

低浓度的氨氮($\leq 2\text{ mg/L}$)主要通过吸附作用去除,对Mn(II)去除的影响不大;但氨氮浓度提升至 2 mg/L 以上时,生物去除作用占比由1.82%升至36.46%,导致溶解氧消耗,从而影响MnOB的种群优势^[19]。

2.1.3 溶解氧

作为生物锰氧化过程的主要电子受体,溶解氧不足会造成除锰效能的大幅衰减。当系统中缺乏溶解氧时,除锰生物滤池的效果只能达到10%~40%^[20]。溶解氧竞争是其他污染物掩蔽Mn(II)去除的根本原因:相较于其他污染物,Mn(II)氧化需要的氧化还原电位较高($\geq 400\text{ mV}$),导致在溶解氧有限的情况下,MnOB的氧利用速率较慢,Mn(II)氧化顺序靠后。

值得注意的是,目前的研究往往针对单因素的影响而实际应用中则是多因素共同影响生物除锰效果,如我国东北地区生物除锰的目标水体同时存在低温、高铁锰、高氨氮的水质特征。

2.2 生物除锰的应用形式

2.2.1 人工湿地法

人工湿地是通过基质过滤吸附、微生物分解和植物吸收来实现水质净化的处理系统。该工艺成本低、抗冲击能力强且具备景观效应,但也存在填料堵塞饱和、冬季效果差等问题。

根据水流形式,除锰人工湿地可以分为表面流、潜流和垂直流三种,其中波形潜流式湿地能充分延长流程、复氧效果好,是目前应用最广的形式。任博^[21]使用石英砂为基质的波形潜流湿地对Mn(II)

浓度为10~20 mg/L的地下水进行处理,除锰率>87%。在此基础上,陈皓^[22]将湿地基质改进为“竹炭+石英砂”,提高了基质的微生物持附能力,除锰率提高到90%以上。在去除机制方面,波形潜流人工湿地中Mn(II)的生物氧化往往发生在水力停留时间为12 h之后的区域,受溶解氧的影响较大;在此之前,其去除由化学沉淀和基质截留主导,受pH的影响较大。波形潜流湿地在出水前设置水流上行段,利用复氧效应和根际效应增加水体中的溶解氧浓度,强化生物除锰作用,保障出水水质。由于生物除锰对光照和溶解氧的要求较高,填料层深处光照不足、溶解氧浓度过低会导致释锰现象,因此相较于其他湿地,除锰湿地填料层较浅(≤ 0.6 m),占地面积较大。

2.2.2 生物滤池法

生物滤池是以焦炭或人工滤料为填料,利用滤料的吸附截留、微生物的代谢来净化水的系统。该工艺占地面积小、处理效率高、出水水质好,但处理效果受温度影响较大。

除锰生物滤池通常采用喷淋/跌水曝气+无阀滤池/普通快滤池的形式,也可采用强化曝气和滤池串联的做法优化出水水质。在进水Mn(II) ≤ 20 mg/L、温度 ≥ 12 °C、pH ≥ 6.5 的情况下,生物滤池的Mn(II)去除率一般在90%以上。近年来,学者对生物滤池锰氧化菌种、滤料等方面开展了深入研究。游亚平^[23]研究了*Pseudomonas* sp. 4-05的Mn(II)氧化机制,将其与麸皮混合制备了无需挂膜的复合生物填料,证明了菌种-无机物合成新型填料的可行性。针对近年来常见的铁、锰、氨氮浓度同时偏高的水质,叶梦星等^[24]研发了一种改性锰砂,取得了良好的处理效果。

人工湿地法占地面积大,水力停留时间长,多用于处理污(废)水。由于饮用水厂对处理负荷和出水水质要求高,生物滤池成为了唯一广泛应用于饮用水处理的生物除锰工艺,饮用水处理中的“生物除锰”狭义上即“生物滤池除锰”。

3 饮用水生物除锰需求变化及面临的问题

随着水源水中典型污染物含量的增加以及锰污染水源类型的变化,生物除锰的应用需求发生了明显变化,传统饮用水生物除锰技术也随之面临复合型污染及周期性或突发性锰超标等问题。

3.1 生物除锰需求的变化

3.1.1 微污染状态原水增加

水源水部分指标超出地表水Ⅲ类标准时,被称为微污染水源水。目前我国有30%左右的水源处于微污染状态,这其中部分水体在原本高铁锰的基础上,又复合了以氨氮和有机物为代表的多种污染物。

研究^[25]发现,哈尔滨地下水位下降导致松花江水倒补、污(废)水入渗,松北水厂原水在铁锰超标的基础上,出现了氨氮 >1.1 mg/L、高锰酸盐指数(COD_{Mn}) >5.1 mg/L的情况,成为了微污染铁锰超标水体。边云峰^[26]指出,新疆、青海、甘肃、陕西、宁夏五地区地表水中的铁锰超标严重,农垦和畜牧业又导致这些水体呈微污染状态。以宁夏地区的农村饮用水源试点为例,Mn(II)的浓度普遍超标(0.12~1.5 mg/L),氨氮浓度最高达1.7 mg/L, COD_{Mn} 最高达38 mg/L。网箱渔业会造成湖库水体富营养化,形成还原水环境;在此环境下,硝酸盐、有机氮被还原为氨氮,浓度高达0.6~2.6 mg/L;同时底泥和水中的锰元素趋向于以Mn(II)存在,Mn(II)浓度为0.1~3 mg/L。前期针对氨氮伴生高铁锰水的水质特征,给出了具体限值要求[Mn(II) >1 mg/L,TFE >10 mg/L, NH_4^+-N >0.5 mg/L],并开展了相关处理研究^[27],但地表微污染水体中还含有多种有机物、病原体,它们对生物除锰产生的影响仍待明确。

3.1.2 地表水源锰污染越发严峻

前期研究认为,地表水中少量的Mn(II)能被自然氧化沉降,其去除并未受到足够的重视。近年来,由于酸雨溶渗、人为排污和底泥释放,地表水锰超标现象频发。

在河流方面,黑龙江主要地表水系均存在Mn(II)污染,其中嫩江最为严重,超标约12.8倍;长江中上游Mn(II)含量显著高于中下游,重庆市的嘉陵江1月—4月Mn(II)含量超标近10倍^[28]。湖库水方面,青岛市王圈水库夏季Mn(II)浓度最高可达1.28 mg/L;曲靖市的独木水库平均Mn(II)含量为0.4 mg/L,并呈逐年上升趋势。此外,舟山境内4条河流和5座水库均发生周期性Mn(II)超标现象,严重威胁居民用水安全^[29]。地表水Mn(II)超标现象往往在特定月份集中暴发,超标浓度高且背景污染物复杂,处理难度大。

3.2 生物除锰面临的问题

3.2.1 复合型污染问题

相比于地下水,地表水的污染源更加多样,Mn(II)往往与多种金属离子、有机物共存,形成复合型污染,而生物除锰技术对复合型污染水体的处理效果很差。复合型污染问题主要是由溶解氧竞争所致:Mn(II)氧化的ORP要求高,而复合型污染水体的大部分其他金属离子、有机物的ORP相对较低,阻碍了Mn(II)的氧化。李圭白等^[30]指出,化学热力学原理决定了低ORP共存污染物掩蔽Mn(II)的去除是必然的,与浓度高低无关。此外,复合型污染原水中的特定污染物还会通过位点竞争和生物扰动大幅削弱除锰效能:腐殖酸、四环素螯合在滤料表面,占据吸附位点,影响生物膜和水环境间的传质,致使除锰率降低15%以上^[31]。乙炔基雌二醇(EEC)、抗生素、内分泌干扰物(EDCs)不仅占据活性位点,还会显著改变生物体系的种群丰度,影响MnOB的优势地位^[32]。

在复合型污染条件下如何保证除锰效率并实现共存污染物的有效去除,是生物除锰技术亟需解决的问题。

3.2.2 周期性或突发性锰超标问题

生物滤池启动周期长,难以满足地表水周期性或突发性Mn(II)超标的处理需求。地表水锰超标具有季节周期性,持续时间较短(60~100 d),但生物滤池常温下的启动周期 ≥ 30 d。而在我国北方一些地区,地表水Mn(II)超标是由于冬季地下水回灌,此时水温较低。如上所述,低温会大幅降低微生物活性,削弱MnOB的竞争优势,导致滤池的生物膜成熟周期 ≥ 120 d。另外,在我国目前的43座除锰生物滤池中,当进水Mn(II) > 0.2 mg/L时,MnOB的种群优势才能表现,而在Fe(II)、氨氮等共存离子的影响下,其优势地位更加难以保障^[30]。这表明锰超标季节外的水质条件不能满足MnOB的增殖需求,除锰生物滤池很可能会退化成普通生物滤池。与地下水相比,地表水易受外界环境和人类活动的影响,污染物浓度和温度变化速度快、波动范围大,对MnOB的冲击更加明显。台州、青岛等地的地表水,一般月份Mn(II)浓度在0.1 mg/L以下,而个别月份会上涨至平常浓度的20~100倍,给处理带来了很大挑战^[29]。以西安锰超标地表水为例,相比于水温稳定在15℃左右的地下水,其年度温差很大(6~

25℃),加上地表水还存在氨氮、COD_{Mn}等指标短暂超标的现象,非常不利于MnOB的生存,传统生物滤池难以保障出水水质^[33]。

在新的水环境背景下,周期性或突发性锰污染频发,除锰生物滤池的抗冲击能力仍需进一步提高。

4 饮用水生物除锰问题的应对途径探讨

为了实现微污染地表水中锰的高效去除,保障周期性锰超标原水水厂的出水水质,有必要对传统除锰滤池进行针对性的调整和强化。

4.1 微污染原水的处理效能提升

微污染锰超标原水处理效能的提升途径有串联滤池、增加吸附层、强化曝气和更换上层滤料。串联滤池可以将共存污染物在一级滤柱中充分去除,保证二级滤池中MnOB的优势地位,但占地面积较大,基建费用较高。通过在锰砂滤料上部增加吸附层,在不新建池体的前提下实现污染物的预处理,适用于原水水质变差时的水厂改造;但这种方式增加了池深,加大了溶氧要求和反冲洗负荷。此外,由于吸附层的水力条件差,包括MnOB在内的微生物附着困难,导致吸附层吸附位点难以再生,寿命短。强化曝气能有效缓解溶解氧竞争问题,提高处理效果;但传统曝气方式效果有限,底曝方式对滤层扰动过大,从而导致MnOB失活和生物膜脱落,因此针对生物除锰的高效曝气方法仍待研究。如上所述,难降解污染物会占据吸附位点,影响MnOB从外环境吸附络合Mn(II),及时更换上层滤料是解决此类问题的有效措施;但这种方法在增加吸附位点的同时对原有滤层的生物种群产生了扰动,新滤料需要重新挂膜成熟,更换比例难以掌控。曾辉平^[34]使用更换上层滤料的方法保持了滤池长期除锰效能,明确了换砂量为10~15 cm/a,但在更复杂的水质条件下,不同深度滤层的生物种群分布、功能定位差异很大,该数值的合理性还需验证。

现有针对微污染原水除锰效能提升的研究大都集中在滤料、溶解氧的运行工况优化方面,但生物除锰的作用主体仍是微生物。从作用主体出发,提升单位滤料的MnOB附着量、保障其优势地位的同时增强代谢能力,是值得考虑的问题。

4.2 突发性锰超标下的快速响应

突发性锰超标情况下滤池的快速响应实现途

径有设置预备池、成熟滤层移植和多工艺联用三种。设置除锰预备池,在 $Mn(II)$ 浓度正常时用作深度处理的同时储备一定生物量,在 $Mn(II)$ 超标时可切换为除锰滤池。该方法运维成本低,出水水质好,但短期内的 $Mn(II)$ 浓度提升会对原有生物群落造成冲击,金属胁迫环境会消耗细胞个体大量能量并分泌更多的胞外聚合物,加速生物膜体系的衰老脱落,导致污染物处理能效下降。预备池切换至除锰池的具体方法、时间长短与处理负荷等都亟待确定。成熟滤层移植是将其他水厂的成熟除锰滤料直接转移至待处理水厂,具有响应速度快、操作简单的优点;但只适用于少数附近有成熟除锰滤池的水厂,技术要求高,且移植前后水厂难免在水质条件、运行参数上有差异。这些差异会影响 $MnOB$ 的代谢和增殖,甚至导致其除锰效能减弱或丧失。生物滤池与膜处理、化学处理等工艺联用,能够充分结合不同工艺优势,强化生物除锰技术的抗冲击负荷能力,但成本较高,运维管理复杂。

现有针对除锰生物滤池快速响应的研究主要是通过人为干预实现突发污染下的工况优化,保障短时间内的出水水质,对工程可行性及长期运行的稳定性考虑不全面。滤池内的群落结构和优势菌是长期定向筛选的结果,突发污染和人为改变工况都会对此产生明显扰动,因此应致力于减少、消除甚至利用这些扰动,从功能菌的层面提升整个滤池的抗冲击负荷能力。

5 结论

近年来,生物除锰领域的研究发展迅速,随着对生物除锰“络合-调控-氧化”过程研究的深入,相应的作用结构、调控途径和分子机制也逐步明确。但目前的 $Mn(II)$ 氧化机理研究主要围绕特定模式菌开展,氧化过程中的种间调控及转化未受到重视。在实际应用中,温度、共存污染物、溶解氧等因素显著影响生物除锰的效能,不同的应用形式在适用范围和效能上也存在明显差异,这也导致了生物除锰技术在处理地表水时存在效率低、抗冲击能力差的问题。针对这些问题,探讨了相应的强化和调整途径,并分析了它们的优缺点。认为已有的强化途径大都集中在应用形式和运行工况优化上,忽视了微生物的主体地位,对长期运行的稳定性和工程可行性考虑不足。建议此后的研究从作用主体出

发,提高 $MnOB$ 附着量和代谢活性,保障其在滤池内的优势地位,从而增强 $MnOB$ 的 $Mn(II)$ 去除效能和环境抗性。

参考文献:

- [1] 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.
LI Dong, ZENG Huiping, ZHANG Jie. Review of iron and manganese removal technology in drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 2011, 37(6): 7-13(in Chinese).
- [2] 殷奥杰,王齐,葛淼淼,等. 微生物铁载体的应用研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2021,41(7):20-24,69.
YIN Aojie, WANG Qi, GE Miaomiao, et al. Advances in the application of microbial siderophores[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2021, 41(7):20-24,69(in Chinese).
- [3] 黎海华. 植物-SBR系统污染物去除特性及铁载体诱导表达研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015: 57-60.
LI Haihua. Characterization of the Pollutant Removal and Siderophores Production of Vegetation-SBR Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015: 57-60(in Chinese).
- [4] TOYODA K, TEBO B M. Kinetics of $Mn(II)$ oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. SG-1[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2016,189:58-69.
- [5] 龙红,牛熙,黄世会,等. 沙福芽孢杆菌氧化磷酸化通路相关基因对锰胁迫的应答[J]. 工业微生物, 2020,50(4):27-33.
LONG Hong, NIU Xi, HUANG Shihui, et al. Response of genes related to oxidative phosphorylation pathway of *Bacillus safensis* under manganese stress[J]. Industrial Microbiology, 2020,50(4):27-33(in Chinese).
- [6] LIANG J S, BAI Y H, MEN Y J, et al. Microbe-microbe interactions trigger $Mn(II)$ -oxidizing gene expression[J]. The ISME Journal, 2016,11:66-67.
- [7] EGGERICH T, OTTE T, OPEL O, et al. Direct and Mn-controlled indirect iron oxidation by *Leptothrix discophora* SS-1 and *Leptothrix cholodni* [J]. Geomicrobiology Journal, 2015,32(10):934-943.
- [8] ZHANG Y, TANG Y K, QIN Z Y, et al. A novel manganese oxidizing bacterium-*Aeromonas hydrophila* strain DS02: $Mn(II)$ oxidation and biogenic Mn

- oxides generation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 539–545.
- [9] BARBOZA N R, GUERRA-SÁ R, LEÃO V A. Mechanisms of manganese bioremediation by microbes: an overview [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2017, 91(11): 2733–2739.
- [10] 周丽萍. 过氧化氢酶基因工程菌的构建与发酵优化 [D]. 无锡: 江南大学, 2011: 33–34.
- ZHOU Liping. Construction of Recombinant Catalase Engineering Strain and Its Fermentation Optimization [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011: 33–34 (in Chinese).
- [11] 王慧. 锰过氧化氢酶基因的表达与优化 [D]. 石河子: 石河子大学, 2015: 51.
- WANG Hui. Expression and Optimization of Manganese Catalase [D]. Shihezi: Shihezi University, 2015: 51 (in Chinese).
- [12] BUTTERFIELD C N, LEE S W, TEBO B M. The role of bacterial spores in metal cycling and their potential application in metal contaminant bioremediation [J]. Microbiology Spectrum, 2016, 4(2): 27227313.
- [13] SOLDATOVA A V, ROMANO C A, TAO L, *et al.* Mn(II) oxidation by the multicopper oxidase complex Mnx: a coordinated two-stage Mn(II)/(III) and Mn(III)/(IV) mechanism [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 11381–11391.
- [14] 郑洁, 孟佑婷, 刘桂君. 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.
- ZHENG Jie, MENG Youting, LIU Guijun. Advances in bacterial Mn(II) oxidation by animal haem peroxidases [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2017, 57(7): 969–977 (in Chinese).
- [15] ANDEER P F, LEARMAN D R, MCILVIN M, *et al.* Extracellular haem peroxidases mediate Mn(II) oxidation in a marine *Roseobacter* bacterium via superoxide production [J]. Environmental Microbiology, 2015, 17(10): 3925–3936.
- [16] 能子礼超, 陈韵竹, 王雪梅, 等. 温度对生物净化滤柱中氨氮、铁、锰去除效果的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39(12): 5283–5289.
- NENGZI Lichao, CHEN Yunzhu, WANG Xuemei, *et al.* Influence of temperature on removal efficiency of ammonia, iron and manganese in biological purification biofilter [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(12): 5283–5289 (in Chinese).
- [17] ZHOU H, FU C. Manganese-oxidizing microbes and biogenic manganese oxides: characterization, Mn(II) oxidation mechanism and environmental relevance [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2020, 19: 489–507.
- [18] 张杰, 梅宁, 李冬, 等. 低温高铁锰氨地下水净化工艺中氨氮去除途径 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(6): 85–93.
- ZHANG Jie, MEI Ning, LI Dong, *et al.* Removal route of ammonia nitrogen in purification process of low temperature groundwater containing high concentration of iron and manganese associated ammonia nitrogen [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(6): 85–93 (in Chinese).
- [19] 王刘煜, 李冬, 曾辉平, 等. 生物滤池同步净化低温高铁锰氨地下水 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3300–3307.
- WANG Liuyu, LI Dong, ZENG Huiping, *et al.* Simultaneous purification of high-iron, manganese and ammonia nitrogen from low temperature groundwater in biological filter [J]. China Environmental Science, 2019, 39(8): 3300–3307 (in Chinese).
- [20] 能子礼超, 胡金朝, 邓雪梅, 等. 溶解氧对生物滤柱中氨氮、铁、锰去除效果的影响 [J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2900–2906.
- NENGZI Lichao, HU Jinzhao, DENG Xuemei, *et al.* Influence of dissolved oxygen on removal efficiency of ammonia, iron and manganese in biofilter [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(7): 2900–2906 (in Chinese).
- [21] 任博. 菖蒲人工湿地净化锰、铁及硝酸盐氮污染地下水的试验研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2017: 51–52.
- REN Bo. Experimental Study on Purification of Mn, Fe and NO_3^- -N Pollution of Groundwater by Constructed Wetland with *Calamus* [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2017: 51–52 (in Chinese).
- [22] 陈皓. 竹炭混合基质人工湿地净化水中铁、锰污染的性能研究 [D]. 桂林: 桂林理工大学, 2018: 46.
- CHEN Hao. Research on the Purification of Fe, Mn-contaminated Wastewater by Constructed Wetland with Bamboo Biochar Mixed Matrix [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2018: 46 (in Chinese).
- [23] 游亚平. 假单胞菌 4-05 除锰机理的研究和复合微生物材料的制备 [D]. 福州: 福建师范大学, 2012: 36–38.

- YOU Yapin. Research on Manganese Removal Mechanism of *Pseudomonas* sp. 4-05 and the Preparation of Compound Micro-organic Materials [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2012: 36-38 (in Chinese).
- [24] 叶梦星, 潘俊, 陈鹏. 改性锰砂滤料处理含氨氮的高铁锰水最佳运行参数研究[J]. 江苏水利, 2018(9): 11-15.
- YE Mengxing, PAN Jun, CHEN Peng. Study on optimum operation parameters of modified manganese sand filter for treatment of high iron and manganese water containing ammonia nitrogen [J]. Jiangsu Water Resources, 2018(9): 11-15 (in Chinese).
- [25] 刘亚君. 生物除铁除锰滤池工程调试及锰氧化菌的多样性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 23.
- LIU Yajun. Project Commissioning of Biofilter for Removing Iron and Manganese and the Study on Diversity of Manganese-oxidizing Bacteria [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 23 (in Chinese).
- [26] 边云峰. 西北农村地区微污染水源水中铁锰处理技术的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2019: 2.
- BIAN Yunfeng. Study on Iron and Manganese Treatment Technology in Micro-polluted Source Water in Northwest Rural Areas [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2019: 2 (in Chinese).
- [27] 曾辉平, 李冬, 李相昆, 等. 高铁、高锰、高氨氮地下水的生物同层净化研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(17): 78-80, 84.
- ZENG Huiping, LI Dong, LI Xiangkun, *et al.* Biological removal of high-concentration Fe, Mn and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ from groundwater using single filter [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(17): 78-80, 84 (in Chinese).
- [28] 黄波, 刘家春. 长江经济带的锰“暴露”——长江干流锰污染状况分析[J]. 水利水电快报, 2015, 36(10): 33-35.
- HUANG Bo, LIU Jiachun. Manganese exposure in the Yangtze River economic belt—analysis of manganese pollution in the main stream of the Yangtze River [J]. Express Water Resources & Hydropower Information, 2015, 36(10): 33-35 (in Chinese).
- [29] 黄文丹. 我国饮用水水源地锰超标原因及防控对策研究进展[J]. 能源与环境, 2018(6): 57-58.
- HUANG Wendan. Research progress on causes and prevention and control countermeasures of excessive manganese in drinking water sources in China [J]. Energy and Environment, 2018(6): 57-58 (in Chinese).
- [30] 李圭白, 杜星, 余华荣, 等. 关于创新与地下水除铁除锰技术发展的若干思考[J]. 给水排水, 2016, 42(8): 9-16.
- LI Guibai, DU Xing, YU Huarong, *et al.* Some thoughts on innovation and development of groundwater iron and manganese removal technology [J]. Water & Wastewater Engineering, 2016, 42(8): 9-16 (in Chinese).
- [31] 陈静. 生物除锰滤池的启动及腐殖酸对滤池稳定性的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016: 53-54.
- CHEN Jing. Set-up of Biological Manganese Removal Filters and the Effects of Humic Acid on Filters' Stability [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 53-54 (in Chinese).
- [32] 翟俊, 夏亦寒, 成水平, 等. 锰氧化菌激活及生物氧化锰去除乙炔基雌二醇试验研究[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(4): 154-161.
- ZHAI Jun, XIA Yihan, CHENG Shuiping, *et al.* Activation of manganese-oxidizing bacterium and removal of $17\alpha\text{-ethinylestradiol}$ by biogenic manganese oxides [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(4): 154-161 (in Chinese).
- [33] 张钢, 王峰慧, 范玉柱. 西安市第五水厂地下水净水工艺设计介绍[J]. 净水技术, 2016, 35(z1): 50-55.
- ZHANG Gang, WANG Fenghui, FAN Yuzhu. Underground water treatment process design of No. 5 Waterworks of Xi'an [J]. Water Purification Technology, 2016, 35(z1): 50-55 (in Chinese).
- [34] 曾辉平. 生物除铁除锰滤池长期运行后除锰能力下降原因的探究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 37-39.
- ZENG Huiping. A Research into the Reason for the Decline in Manganese Removal Efficiency of the Biological Iron and Manganese Removal Filter after Long-time Operation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 37-39 (in Chinese).

作者简介: 冯昌龙(1997-), 男, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水深度处理。

E-mail: 741783498@qq.com

收稿日期: 2021-12-17

修回日期: 2022-01-22

(编辑: 丁彩娟)