

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.19.008

不同管材表面锰的微生物氧化沉积与释放特征

马腾冲^{1,2}, 李贵伟², 陈 祺², 王毅力¹, 侯加豪², 张 堯^{2,3},
石宝友^{2,3}

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心
饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 锰氧化物的累积与再释放是导致给水管网黄水问题的一个重要原因。在管道中消毒剂浓度较低的区域, 锰氧化细菌能将出厂水中的残余 $Mn(II)$ 氧化成颗粒态锰氧化物(MnO_x), 致使锰沉积在管道内壁。使用实际给水厂中未消毒的滤后水探究微生物作用主导下不同管材[不锈钢、混凝土、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)]表面锰的氧化沉积和释放特征。142 d的管片沉积实验表明, $Mn(II)$ 的微生物氧化过程分为三个阶段, 启动需约 50 d, 第 51~120 天开始加速, 其后投加的 $Mn(II)$ 被完全氧化。不同材质管片表面锰氧化菌的种类相似且丰度无明显区别, 但锰沉积物的量差异较大, 混凝土管片表面积累的锰沉积物最多, 为 $(160.84 \pm 28.02) \text{ mg/m}^2 (P < 0.01)$, 不锈钢、PVC、PE 管片表面锰沉积量分别为 (46.82 ± 12.04) 、 (47.08 ± 12.88) 、 $(49.80 \pm 5.38) \text{ mg/m}^2$ 。在水力扰动条件下, 不同材质管片表面锰沉积物相对释放量排序为不锈钢>PE>PVC>混凝土。

关键词: 锰沉积; 锰释放; 管材; 微生物氧化锰

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)19-0052-06

Microbial Oxidation, Deposition and Release Characteristics of Manganese on Surfaces of Diverse Pipe Materials

MA Teng-chong^{1,2}, LI Gui-wei², CHEN Qi², WANG Yi-li¹, HOU Jia-hao²,
ZHANG Yao^{2,3}, SHI Bao-you^{2,3}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The accumulation and re-release of manganese oxides constitute an important cause of the yellow water issue in the water distribution network. In regions where the disinfectant concentration is low within the pipeline, manganese oxidizing bacteria can oxidize the residual $Mn(II)$ in the product water into particulate manganese oxide (MnO_x), thereby causing manganese deposition on the inner wall of the pipeline. The characteristics of oxidation, deposition, and release of manganese on the surfaces of various pipe materials including stainless steel, concrete, polyvinyl chloride (PVC), and polyethylene (PE) under the influence of microorganisms were explored using undisinfected post-filtration water from an actual

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52300123)

通信作者: 王毅力 E-mail: wangyilimail@126.com

water treatment plant. The 142-day duct piece deposition experiment indicated that the microbial oxidation process of $\text{Mn}(\text{II})$ was categorized into three stages. It took approximately 50 days to commence, and accelerated during the period from the 51st to the 120th day. Subsequently, the added $\text{Mn}(\text{II})$ was completely oxidized. The species of manganese oxidizing bacteria on the surface of diverse duct pieces were analogous, and no conspicuous disparity was witnessed in their abundance. Nevertheless, the quantity of manganese deposits on the surface of concrete segments exhibited a marked dissimilarity. The manganese deposits on the surface of concrete segments were the highest, reaching $(160.84 \pm 28.02) \text{ mg/m}^2$ ($P < 0.01$), while those on the surface of stainless steel, PVC, and PE segments were $(46.82 \pm 12.04) \text{ mg/m}^2$, $(47.08 \pm 12.88) \text{ mg/m}^2$, and $(49.80 \pm 5.38) \text{ mg/m}^2$, respectively. Under hydraulic disturbance, the relative release amount of manganese deposits on the surface of different materials in descending order was stainless steel, PE, PVC and concrete.

Key words: manganese deposition; manganese release; pipe materials; microbial manganese oxidation

锰(Mn)普遍存在于环境中,是最常见的会导致管网水变色的金属,它们在管道壁上积聚形成的沉淀物再次悬浮会导致水体变黄或变黑^[1-4]。在水处理过程中,如果没有化学氧化过程,很难去除水中的 $\text{Mn}(\text{II})$ ^[5]。进入管网的 $\text{Mn}(\text{II})$ 会与氯或二氧化氯发生反应,形成颗粒态的氧化锰(MnO_x)。在管道中消毒剂浓度较低的区域会滋生锰氧化细菌,锰氧化细菌会将 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化成颗粒态 MnO_x ,使锰沉积在管道内壁^[6]。

$\text{Mn}(\text{II})$ 的微生物氧化主要依靠多铜氧化酶及过氧化物酶加氧酶等^[7]。管道中微生物的生长发育情况对 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化至关重要。在管网中95%的细菌存在于管道内壁生物膜中,管材的粗糙度、孔隙度及稳定性会影响细菌富集^[8]。近年来,一些研究与给水管网中微生物主导的 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化相关,但主要是从实际供水管网中挖出来管道进行研究,更关注管道沉积物表征、生物膜细菌分离和微生物鉴定^[7],缺乏管道材质对锰氧化沉积与再释放影响效应的研究。

笔者利用水厂实际水进行模拟实验,分析不同管材表面微生物介导的 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化沉积和再释放特征,以期深化对管网锰问题形成过程的认识,同时对识别和控制管材相关的沉积物风险具有重要意义。

1 材料和方法

1.1 实验材料

不锈钢、混凝土、聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯

(PE)管片的长、宽、高分别为4.4、1.4和0.4 cm,实际表面积为 16.4 cm^2 。 MnSO_4 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、浓 HNO_3 ($\geq 65\%$)均为优级纯。聚碳酸酯膜(Millipore)的规格为 $0.2 \mu\text{m} \times 47 \text{ mm}$ 。真空抽滤装置套装包括津腾GM-0.33A隔膜真空泵和T-50溶剂过滤器(1 L)。实验材料还包括超声仪、无菌拭子,使用超纯水配制溶液。采用实际给水厂中未消毒的滤后水用于沉积实验。

1.2 锰沉积实验装置和运行

锰沉积实验的反应装置如图1所示。

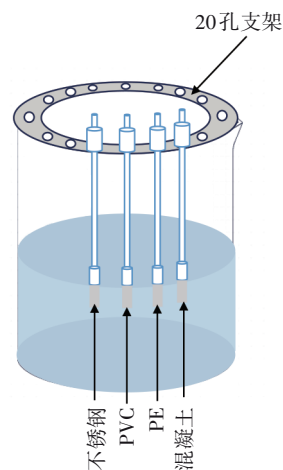


图1 沉积实验反应装置示意

Fig.1 Schematic diagram of deposition experiment device

在5 L烧杯顶部挂上带有20孔的支架,将夹有管片的塑料棒安装在支架上(4种材质管片按一定顺序循环摆放),最后将烧杯放在磁力搅拌器上。向反应装置中加入2 L水,将所有管片同时浸入水

中,分析管材种类对微生物锰氧化沉积与再释放的影响,初次投加100 $\mu\text{g/L}$ 的 Mn(II) 后,间隔12 h再次投加相同量的 Mn(II) (每天共投加200 $\mu\text{g/L}$)。实验周期为24 h,共进行142 d。 Mn(II) 投加量主要根据《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中锰浓度的限值(0.1 mg/L)设定。间隔12 h是为了模拟管网典型水力停留时间,同时再次投加锰也可以加速锰的氧化沉积。

1.3 管片沉积物释放实验

将锰沉积后的管片(每种两块)取出,并浸入装有超纯水的干净玻璃烧杯中,调节磁力搅拌器转速以模拟水力扰动的变化,研究管片表面锰沉积物的释放情况。转速分别设定为500、750、1 000、1 250和1 500 r/min 。每种转速下搅拌2 h后,收集沉积物释放形成的悬浮液,加入1%的 HNO_3 ($\geq 65\%$)和2.5 mmol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ 进行消解。消解后的水样使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测试,定量管片表面释放的锰质量。

1.4 管片表面锰沉积物定量和表征

在装有超纯水的玻璃烧杯中使用1%的 HNO_3 ($\geq 65\%$)和2.5 mmol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ 消解管片表面沉积物,当管片表面没有沉积物且烧杯中悬浮液变得清澈透明时,即认为消解完成。为防止不锈钢和混凝土管片本身与水中的酸发生反应,将不锈钢和混凝土管片浸入水中[含有1%的 HNO_3 ($\geq 65\%$)和2.5 mmol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$]约1 min后便提起,等待几秒再放入水中,重复多次,直至管片表面没有沉积物且烧杯中悬浮液变得清澈透明。对消解后的水样进行测试,定量管片表面沉积的锰质量。

利用扫描电子显微镜(SEM)表征管片表面沉积物的形貌。根据能量色散光谱(EDS)的结果计算沉积物的元素组成。

1.5 管片表面微生物分析

沉积实验进行142 d后,每种材料的管片取下两块,一块管片直接放入离心管中并加入0.01 mol/L 、 pH 为7.2~7.4的PBS缓冲液;另一块管片使用无菌拭子擦拭表面后,将拭子放入离心管中并加入0.01 mol/L 、 pH 为7.2~7.4的PBS缓冲液,进行24 h超声。利用装有聚碳酸酯膜(PC)的真空抽滤装置对超声后的混合液体进行抽滤,获取截留混合液中微生物的过滤膜。根据E. Z. N. A.® soil DNA kit (Omega Bio-tek, Norcross, GA, U. S.)说明书抽提

微生物群落总基因组DNA,使用1%的琼脂糖凝胶电泳检测抽提基因组DNA质量,采用NanoDrop2000(美国Thermo Scientific公司)测定DNA的浓度和纯度。使用携带Barcode序列的上游引物338F(5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3')和下游引物806R(5'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3')对16S rRNA基因V3-V4可变区进行PCR扩增^[9]。使用fastp软件^[10]对双端原始测序序列进行质控,使用FLASH软件^[11]进行拼接。基于默认参数,使用Qiime2^[12]流程中的DADA2插件^[13]对质控拼接后的优化序列进行降噪处理。为了尽量减少测序深度对后续Alpha和Beta多样性数据分析的影响,将所有样本序列数抽平至20 000,抽平后,每个样本的平均序列覆盖度仍可达99.09%。基于Sliva 16S rRNA基因数据库(v 138),使用Qiime2中的Naive Bayes分类器对ASVs进行物种分类学分析。使用PICRUST2软件^[14]进行16S功能预测分析。

1.6 水质分析

采用ICP-MS测量水样中的锰浓度。样品需使用1%的 HNO_3 酸化24 h后进行测定。测定总锰时不过滤水样,将管片放入新的烧杯后,在原烧杯中使用1%的 HNO_3 和0.25 mmol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ 进行原位消解,直至颗粒物完全溶解,水样清澈透明后取出进行测定。在24 h实验周期的末尾采样一次,进行锰浓度的测定。测定溶解态锰浓度时,用0.22 μm 聚醚砜(PES)过滤器过滤水样,对过滤液进行酸化后,进行ICP-MS分析^[15]。

2 结果与讨论

2.1 微生物 Mn(II) 氧化沉积的启动和加速

水相中残余锰浓度的变化如图2所示。整个过程大致可分为启动、加速和完全氧化三个阶段。启动阶段持续了约53 d,该阶段水相中的 Mn(II) 无明显减少,少量的降低可能与吸附有关。第54~120天为加速阶段, Mn(II) 的氧化量逐渐增加。其中,在前24 h内 Mn(II) 的氧化量从25%增加到92%。但是,加速过程并不是持续稳定进行的。第69、104和108天,水中总锰浓度突然升高,表明发生了沉积物的释放,在水中明显观察到了管片表面的脱落物。第121~142天,投加的 Mn(II) 几乎被完全氧化为 MnO_x ,并且稳定沉积在管片表面。根据各阶段结果推测, Mn(II) 氧化的阶段性可能与管片表面锰氧

化菌的不断定殖、积累过程有关^[7]。微生物氧化生成的 MnO_x 可通过吸附或催化非生物锰氧化过程^[16],促进管片表面锰沉积物的累积。

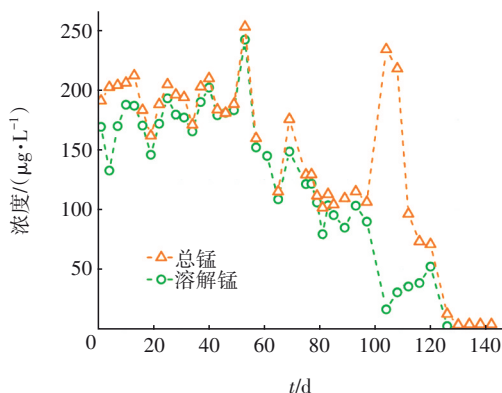


图2 水相中残余锰浓度的变化

Fig.2 Variation of residual manganese concentration in liquid phase

2.2 管片表面微生物的群落特征

在属水平上,管片表面主要优势菌的丰度如图3所示。

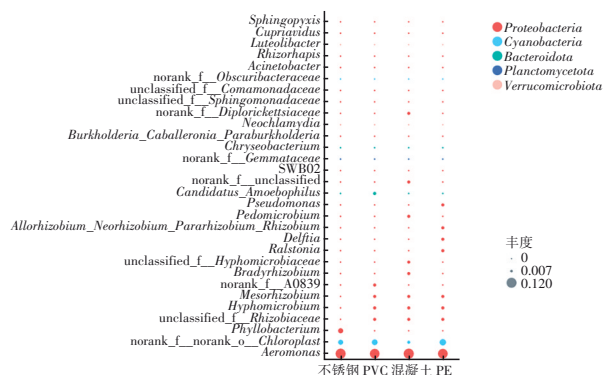


图3 管片表面主要优势细菌在属水平上的丰度气泡

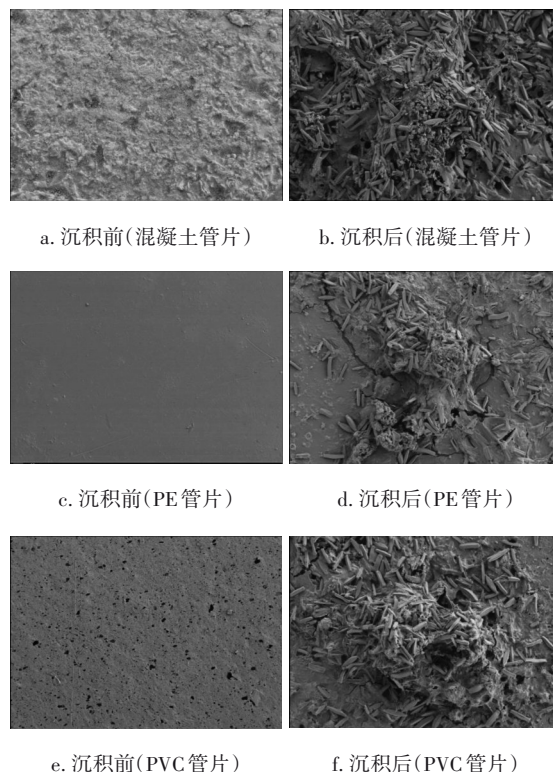
Fig.3 Abundance of bubble plot of main dominant bacteria at genus level on surface of duct piece

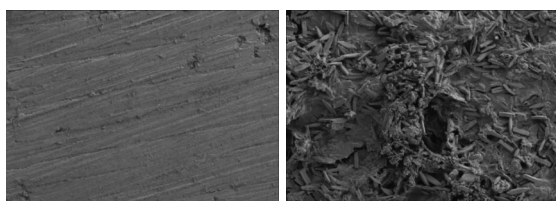
对4种管片表面微生物多样性进行分析,提取到了827 496个优化序列,包含34 610 131 313个碱基,平均序列长度稳定在419 bp。结果表明,4种管片表面富集的微生物优势菌门均为 *Proteobacteria*。变形菌的某些属已被证明具有氧化 $Mn(II)$ 的作用^[17],管片表面的 *Hyphomicrobium*^[18] 和 *Pedomicrobium*^[19] 就是两种与 $Mn(II)$ 氧化相关的细菌。不同材质管片表面的锰氧化菌丰度无明显区别,因此管片表面的微生物群落结构无明显差别。利用PICRUS2方法预测了不同材质管片表面生物膜中与 $Mn(II)$ 氧化潜在相关酶的丰度发现,4种材质的管片表面均

存在与 $Mn(II)$ 氧化相关的酶,即多铜氧化酶^[7],但多铜氧化酶在4种管片表面的丰度也无明显区别。综上可知,在相同反应条件下,不同材质管片表面微生物膜的群落结构和氧化 $Mn(II)$ 的能力无明显区别,管片表面锰沉积物量的差异可能与管材本身的关系更密切。

2.3 管片表面锰沉积物的累积特征及管材差异

定量不同材质管片表面积累的锰发现,4种管材中,混凝土管片表面积累的锰的量为 $(160.84 \pm 28.02) \text{ mg/m}^2$,远高于其他3种材质的管片($P < 0.01$),其中不锈钢、PVC、PE管片表面锰沉积物的量相似,分别为 (46.82 ± 12.04) 、 (47.08 ± 12.88) 、 $(49.80 \pm 5.38) \text{ mg/m}^2$ 。3种材质管片表面积累的锰的量均不足混凝土管片的1/3。结合图4所展示的不同材质管片表面累积沉积物前、后的SEM照片可知,混凝土管片表面积累的沉积物更加致密,其他3种材质管片表面的沉积物更加松散,这可能与混凝土管片的高粗糙度相关^[20],高粗糙度可能更有利于锰氧化菌的定殖、富集和锰氧化物的黏附。但是,微生物分析结果表明,不同材质管片表面微生物膜氧化 $Mn(II)$ 的能力无明显区别,因此可能与管材本身是否更容易黏附锰沉积物的关系更密切。



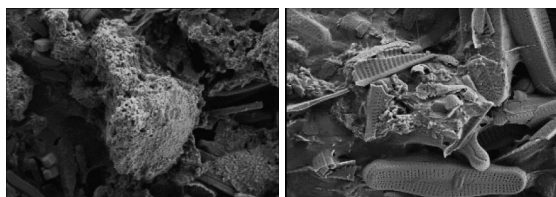


g. 沉积前(不锈钢管片) h. 沉积后(不锈钢管片)

图4 不同材质管片表面累积沉积物前、后的SEM照片

Fig.4 SEM images before and after accumulation of deposits on surface of duct piece with different materials

在管片表面沉积物中发现了大量棒状物质,但是这些物质并不是常见的锰氧化物及其他金属氧化物的结构。因此,选取PVC管片进一步确认了棒状沉积物的组分。PVC管片表面的SEM照片如图5(a)所示,结合EDS分析结果发现,管片表面的块状物中锰元素占比较高(10.13%),为锰氧化物,棒状物质主要组成元素为Si(9.74%),但是并不能直接确定是哪种含Si物质。因此,在更小尺度下对PE管片表面的棒状物质进行了SEM表征,结果如图5(b)所示,结合棒状物质元素的组成和微观结构初步判断为硅藻中的舟形藻^[21]。Si的来源可能与混凝土管片中硅的释放有关^[22]。



a. PVC管片表面沉积物 b. PE管片表面沉积物

图5 PVC和PE管片表面沉积物的SEM照片

Fig.5 SEM images of the surface deposits on PVC and PE duct pieces

2.4 管片表面锰沉积物的释放特征

定量在水力扰动条件下不同材质管片表面锰沉积物的释放量发现,不同材质管片表面累积的锰沉积物对水力扰动变化的响应不同,当水力扰动逐渐增大时,管片表面含锰沉积物也持续释放。不同水力扰动(500、750、1 000、1 250和1 500 r/min)下,PVC管片表面锰沉积物的累积释放量最低[分别为(1.30±0.42)、(2.83±0.66)、(4.07±1.18)、(6.40±2.27)和(10.07±2.27) mg/m²],然后依次是混凝土管片[(2.45±0.77)、(5.12±0.59)、(9.00±0.57)、(12.67±1.79)和(15.31±0.43) mg/m²]、PE管片[(1.89±0.29)、(5.12±0.54)、(9.74±0.23)、

(12.64±0.33)和(16.96±2.76) mg/m²]和不锈钢管片[(3.46±0.49)、(7.15±1.48)、(10.77±0.89)、(13.81±2.11)和(17.68±5.12) mg/m²]。如果用释放到水中的锰的比例(释放的锰/沉积在试样表面的锰总量)来估算,当转速为500~1 500 r/min时,混凝土管片[(1.82±0.71)%~(11.17±1.39)%]、PVC管片[(3.18±0.44)%~(23.90±9.16)%]、PE管片[(3.60±0.78)%~(32.24±2.74)%]和不锈钢管片[(8.42±1.29)%~(42.17±0.01)%]之间的锰释放量差异大于用绝对质量估算的锰释放量差异。由于释放阶段的最小水力扰动都要高于沉积阶段,因此释放结果仅能说明不同材质管片表面锰沉积物受到了水力扰动的影响。所以,混凝土管片表面锰沉积物抗水力扰动的能力最强,不锈钢管片最弱。

3 结论

① 管片表面锰的微生物氧化过程大致可分为启动、加速和完全氧化三个阶段。氧化过程的阶段性可能与管片表面锰氧化菌的定殖和积累有关。

② 不同材质管片表面的锰氧化菌主要为*Hyphomicrobium*和*Pedomicrobium*,其丰度没有明显区别。

③ 混凝土管片表面比其他3种材质管片更容易积累锰沉积物。混凝土管片表面锰的沉积量为(160.84±28.02) mg/m²,而不锈钢、PVC、PE管片表面锰的沉积量分别仅为(46.82±12.04)、(47.08±12.88)、(49.80±5.38) mg/m²。

④ 混凝土管片表面的锰沉积物抗水力扰动的能力最强,不锈钢管片最弱。不同水力扰动条件下,混凝土管片表面单位面积锰沉积物释放的比例最低,不锈钢管片的最高。

参考文献:

- [1] LI G W, DING Y X, XU H F, et al. Characterization and release profile of (Mn, Al)-bearing deposits in drinking water distribution systems [J]. Chemosphere, 2018, 197: 73-80.
- [2] MA X, LI G W, YU Y, et al. Spatial variation of loose deposit characteristics in a 40 km long operational drinking water distribution system [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5(10): 1689-1698.
- [3] TOBIASON J E, BAZILIO A, GOODWILL J, et al.

- Manganese removal from drinking water sources [J]. Current Pollution Reports, 2016,2(3):168–177.
- [4] ALVAREZ-BASTIDA C, MARTÍNEZ-MIRANDA V, VÁZQUEZ-MEJÍA G, *et al.* The corrosive nature of manganese in drinking water [J]. Science of the Total Environment, 2013,447:10–16.
- [5] FARNSWORTH C E, VOEGELIN A, HERING J G. Manganese oxidation induced by water table fluctuations in a sand column [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(1):277–284.
- [6] GERKE T L, LITTLE B J, MAYNARD J B. Manganese deposition in drinking water distribution systems [J]. Science of the Total Environment, 2016,541:184–193.
- [7] LI G W, SU Y L, WU B, *et al.* Initial formation and accumulation of manganese deposits in drinking water pipes: investigating the role of microbial-mediated processes [J]. Environment Science & Technology, 2022,56(9):5497–5507.
- [8] ZHU Z B, SHAN L L, ZHANG X Y, *et al.* Effects of bacterial community composition and structure in drinking water distribution systems on biofilm formation and chlorine resistance [J]. Chemosphere, 2021, 264: 128410.
- [9] LIU C S, ZHAO D F, MA W J, *et al.* Denitrifying sulfide removal process on high-salinity wastewaters in the presence of *Halomonas* sp. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(3): 1421–1426.
- [10] CHEN S F, ZHOU Y Q, CHEN Y R, *et al.* Fastp: an ultra-fast all-in-one FASTQ preprocessor [J]. Bioinformatics, 2018,34(17):884–890.
- [11] MAGOČ T, SALZBERG S L. Flash: fast length adjustment of short reads to improve genome assemblies [J]. Bioinformatics, 2011,27(21):2957–2963.
- [12] BOLYEN E, RIDEOUT J R, DILLON M R, *et al.* Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2 [J]. Nature Biotechnology, 2019,37(8):852–857.
- [13] CALLAHAN B J, MCMURDIE P J, ROSEN M J, *et al.* DADA2: high-resolution sample inference from Illumina amplicon data [J]. Nature Methods, 2016, 13(7): 581–583.
- [14] DOUGLAS G M, MAFFEI V J, ZANEVELD J R, *et al.* PICRUSt2 for prediction of metagenome functions [J]. Nature Biotechnology, 2020,38(6):685–688.
- [15] LI G W, ZHAO Y Y, AN G Y, *et al.* Mn(II) oxidation by free chlorine catalyzed by the hydrolytic products of ferric and aluminum species under drinking water conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(15):10775–10784.
- [16] CHEN Q, LI G W, LU Z L, *et al.* Efficient Mn(II) removal by biological granular activated carbon filtration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 458: 131877.
- [17] GÜLAY A, MUSOVIC S, ALBRECHTSEN H, *et al.* Ecological patterns, diversity and core taxa of microbial communities in groundwater-fed rapid gravity filters [J]. The ISME Journal, 2016,10(9):2209–2222.
- [18] MATSUSHITA S, KOMIZO D, CAO L T T, *et al.* Production of biogenic manganese oxides coupled with methane oxidation in a bioreactor for removing metals from wastewater [J]. Water Research, 2018, 130: 224–233.
- [19] LARSEN E I, SLY L I, MCEWAN A G. Manganese(II) adsorption and oxidation by whole cells and a membrane fraction of *Pedomicrobium* sp. ACM 3067 [J]. Archives of Microbiology, 1999,171(4):257–264.
- [20] ZHANG T Q, LIAO P B, FANG L, *et al.* Effect of booster disinfection on the prevalence of microbial antibiotic resistance and bacterial community in a simulated drinking water distribution system [J]. Environmental Pollution, 2024,341:122902.
- [21] 何佳昕. 我国青海省部分地区舟形硅藻分类学初步研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学, 2021.
HE Jiaxin. Preliminary Taxonomic Study of *Naviculoid* Diatoms in Qinghai Province, China [D]. Harbin: Harbin Normal University, 2021(in Chinese).
- [22] RONDEAU V, JACQMIN-GADDA H, COMMENGES D, *et al.* Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort [J]. American Journal of Epidemiology, 2009,169(4): 489–496.

作者简介:马腾冲(1999–),男,河北保定人,硕士研究生,主要研究方向为饮用水水质转化与控制。

E-mail:204366647@qq.com

收稿日期:2024-03-18

修回日期:2024-04-27

(编辑:任莹莹)