

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.171

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



锰氧化菌激活及生物氧化锰去除乙炔基雌二醇试验研究

翟俊¹, 夏亦寒¹, 成水平², 田雨¹, 王泉峰¹

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要:利用污水厂好氧污泥进行锰氧化细菌的激活试验,探究 pH 值以及初始 Mn^{2+} 浓度对激活效果的影响,采用高通量测序技术分析激活前后微生物群落变化,利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术对产生的生物氧化锰进行表征,研究 pH 值和投加量对生物氧化锰去除乙炔基雌二醇(17 α -ethinylestradiol, EE2)的影响。结果表明:pH 值为 7、初始 Mn^{2+} 浓度为 1 mmol/L 时, Mn^{2+} 氧化率 7 d 内能达到 83.3%, 锰氧化菌激活效果最好。XRD 结果表明:生物氧化锰主要含有 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 $Na_3Mn(PO_3)CO_3$ 等 3 种成分。高通量测序结果表明:经过激活后,芽孢杆菌属(0.75%)、不动杆菌属(1.26%)、假单胞菌属(1.36%)、鞘氨醇杆菌属(1.81%)、黄杆菌属(2.39%)、微杆菌属(2.97%)、气单胞菌属(7.35%)的丰度显著增加,典型的锰氧化细菌菌属总丰度达到 17.89%。EE2 在反应 pH 值为 4.0、生物氧化锰投加量为 20 mg/L 的条件下去除效果最好,48 h 后 EE2 的去除率可达 97.7%,其中,生物氧化锰对 EE2 的去除率可达 76.9%。

关键词:乙炔基雌二醇; 锰氧化菌; 高通量测序; 生物氧化锰

中图分类号:X522 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2020)04-0154-08

Activation of manganese-oxidizing bacterium and removal of 17 α -ethinylestradiol by biogenic manganese oxides

ZHAI Jun¹, XIA Yihan¹, CHENG Shuiping², TIAN Yu¹, WANG Quanfeng¹

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China)

Abstract: Aerobic sludge from the wastewater treatment plant was sampled as inoculation bacteria, and the effects of pH and initial Mn^{2+} concentration on the activation of manganese-oxidizing bacterium were studied. High-throughput sequencing technology was used to analyze the variation of microbial communities before and after activation. On this basis, the biogenic manganese oxides produced by manganese-oxidizing bacterium were characterized by X-ray diffraction. Besides, the effects of pH and biogenic manganese oxides dosage on the removal of EE2 by biogenic manganese oxides were analyzed. The results show that the best activation effect of manganese oxidizing bacterium is obtained when the initial Mn^{2+} concentration is 1 mmol/L at pH 7.0 and 83.3% Mn^{2+} is transformed into biogenic manganese oxides after 7 days under this condition. XRD results show that the biogenic manganese oxides produced mainly include MnO_2 , $Na_3Mn(PO_3)CO_3$, and Mn_3O_4 . According to the results of high-throughput sequencing,

收稿日期:2020-09-26

基金项目:国家自然科学基金(51878093)

作者简介:翟俊(1977-),男,教授,博士生导师,主要从事废水处理理论与技术研究, E-mail: zhaijun99@126.com。

Received: 2020-09-26

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 51878093)

Author brief: ZHAI Jun (1977-), professor, doctoral supervisor, main research interests: wastewater treatment theory and technology, E-mail: zhaijun99@126.com.

the abundance of *Bacillus* (0.75%), *Acinetobacter* (1.26%), *Pseudomonas* (1.36%), *Sphingobacterium* (1.81%), *Flavobacterium* (2.39%), *Exiguobacterium* (2.97%), *Areomonas* (7.35%) increases significantly, and the total relative abundance of typical manganese-oxidizing bacterium reaches 17.89%. When the biogenic manganese oxides dosage is 20 mg/L at pH 4.0, EE2 has the best removal efficiency. After 48 h, the removal rate of EE2 reaches 97.7%, in which 76.9% is removed by biogenic manganese oxides.

Keywords: 17 α -ethinylestradiol; manganese-oxidizing bacterium; high-throughput sequencing; biogenic manganese oxides

乙炔基雌二醇(17 α -ethinylestradiol, EE2)是一种典型的人工合成类固醇雌激素,主要应用于治疗脱发症、乳腺癌、前列腺等疾病,其中,大量未被人体利用的 EE2 以及代谢物会排放进入环境^[1]。据统计,目前中国自然水体内的 EE2 浓度为 5.7~70 ng/L^[2-4]。然而,即使在如此低浓度的条件下,EE2 也会对环境中的非目标生物的生长、发育以及繁殖产生明显影响,甚至会通过食物链富集对生态安全和人类健康产生潜在威胁^[5]。

污水处理厂是污水中各种污染物去除的主要场所,但其设计的初衷并不是为了完全去除有机药物,因此,对 EE2 的去除率较低,且吸附于污泥的 EE2 容易造成二次污染^[6]。目前的 EE2 处理工艺,如高级氧化、膜工艺及过滤法等,虽然有较好的去除效果,但因其能耗较大及毒性副产物产生等问题,大规模应用受到限制^[7],因此,开发低环境风险的 EE2 处理技术具有重要的环境意义。

生物氧化锰是微生物(锰氧化细菌或真菌)氧化 Mn²⁺ 而生成的一种无定形矿物^[8]。大量研究表明,生物氧化锰具有优异的吸附和氧化性能,能够有效去除环境中许多种类的有机和无机污染物^[8]。因此,利用生物氧化锰去除 EE2 具有较大的应用前景。锰氧化细菌(manganese-oxidizing bacterium, MnOB)可以通过直接^[9-10]和间接氧化^[11-12]两种机制实现对 Mn²⁺ 的氧化。例如, MnOB 可以分泌胞外锰氧化因子(如多糖、蛋白质)直接催化氧化 Mn²⁺^[9-10]。另外, MnOB 自身生长代谢活动导致的环境条件改变(如提高 pH 值和 DO)会加速 Mn²⁺ 的化学氧化过程,实现间接氧化^[11-12]。相关研究表明,温度、pH 值、Mn²⁺ 浓度等因素均会影响 MnOB 的活性^[13],进而对生物氧化锰的生成产生影响。但关于这些条件对 MnOB 及生物氧化锰去除 EE2 效果的影响还鲜有报道。

笔者以污水厂好氧污泥作为菌源,在不同 pH 值及初始 Mn²⁺ 浓度条件下对 MnOB 进行激活。利用 XRD 对最优激活条件下生成的生物氧化锰进行分析,并通过高通量测序分析激活反应前后微生物群落的变化,以生物氧化锰为氧化剂,研究 pH 值和投加量对生物氧化锰去除 EE2 的影响,研究结果可为生物氧化锰去除 EE2 提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

菌源:试验菌源取自重庆豪洋水务沙坪坝排水公司氧化沟好氧段污泥。培养基采用 *Leptothrix* 培养基^[14],根据试验需要加入一定量的 Mn²⁺ (MnCl₂ · 4H₂O),缓冲溶液为 MES 缓冲溶液(pH 值为 5.0 及 6.0)或 HEPES 缓冲溶液(pH 值为 7.0 及 8.0)。

1.2 试验设计

1.2.1 MnOB 激活 将 5% 的好氧污泥接种于 100 mL 培养基中, pH 值分别设置为 5.0、6.0、7.0、8.0,体系初始 Mn²⁺ 浓度为 1 mmol/L,设置 3 个平行,于 28 °C、转速 140 r/min 的摇床中避光培养 7 d。定期对体系内 Mn²⁺ 浓度、生物氧化锰浓度进行测定。

研究初始 Mn²⁺ 浓度的影响时,操作同上, pH 值为试验得到的最优 pH 值,初始 Mn²⁺ 浓度设置为 0.5、1、2.5、5、10 mmol/L,其他条件同上。

将菌源接种至培养基中,在上述试验得到的最优 pH 值及 Mn²⁺ 浓度下培养 7 d。取适量菌悬液,用无菌水清洗,并以 2 000 r/min 离心 10 min,以去除杂质,重复以上步骤 10 次,所得样品部分在 4 °C 冰箱中保存,以用于后续 EE2 去除试验。其余样品进行纯化程序,获得纯化生物氧化锰用于 XRD 分析。纯化程序为^[15]:样品在 10 mL 苯酚中超声提取 45 min,并以 50:50 苯酚:氯仿、氯仿和 12:5:3 甲醇:氯仿:水为溶剂提取 10 min。用无菌水冲洗样品 10 次,

并酸化至 pH 值为 3。以 150 r/min 离心 30 min, 去上清液, 在 0.17% NaOH 溶液中振荡 4 h, 最后, 用无菌水清洗样品 10 次, 保存备用。

纯化后得到的生物氧化锰经冷冻干燥(-50 °C)、研磨、过筛, 进行 XRD 表征。此外, 为分析激活前后微生物群落的变化, 在激活反应前后, 取适量污泥样品, 提取总 DNA 后进行 16SrDNA 高通量测序。

1.2.2 生物氧化锰去除 EE2 取最优激活条件下产生的生物氧化锰进行 EE2 去除试验。根据不同 pH 值设置为 5 组, 体系 pH 值分别为 4.0、5.0、6.0、7.0、8.0, 生物氧化锰浓度为 20 mg/L, 有机药物浓度为 1 mg/L。每组试验取 3 次平行试验的平均值作为试验数据。此外, 为了排除体系中生物相对有机药物去除的贡献, 每组试验设置一个对照组。对照组通过加入 50 μ L 10% 抗坏血酸以使生物氧化锰溶解, 其余条件同上, 定期取样对体系内 EE2 浓度进行测定。

研究生物氧化锰投加量的影响时, 体系 pH 值为试验得到的最优 pH 值, 分别控制体系的生物氧化锰浓度为 5、10、20 mg/L, 其余试验及测试条件同上。

1.3 测试方法

1.3.1 化学测试方法 采用高碘酸钾分光光度法^[16]进行 Mn^{2+} 浓度的测定。采用亮柏蓝分光光度法^[17]进行生物氧化锰浓度的测定。采用液相色谱法进行 EE2 浓度的测定, 其中: 色谱柱为 Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m); 流动相为乙腈和水, 体积比为 60:40; 进样量 20 μ L; 流速 1.0 mL/min; 柱温 26 °C; 检测波长 205 nm; 保留时间 2.977 min。

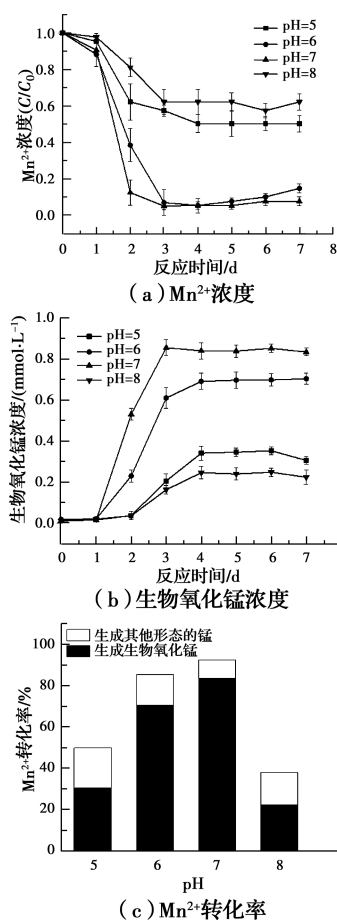
1.3.2 XRD 表征 采用布鲁克 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对生物氧化锰进行物相分析, 其测试条件为 Cu α 辐射源, 扫描范围为 10°~90°(2 θ), 扫描速率 2.0 (°)/min, 步幅 0.02°。

1.3.3 微生物多样性分析 混合液离心后去上清液, 按照 PowerSoil DNA 试剂盒说明提取总 DNA, 随后用核酸浓度测定仪测定样品 DNA 浓度(NanoDrop2000, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。对检测合格的 DNA 进行 PCR 扩增后进行 16SrDNA 高通量测序(上海美吉生物技术有限公司)。PCR 扩增引物为 338F (3'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-5') 及 806R (3'-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-5')^[18]。PCR 产物片段验证采用 2% 琼脂糖凝胶电泳。

2 结果与讨论

2.1 MnOB 激活

2.1.1 pH 值的影响 不同 pH 值条件下, Mn^{2+} 、生物氧化锰浓度变化及 Mn^{2+} 转化率见图 1。反应 7 d 后, Mn^{2+} 及生物氧化锰浓度均达到稳定, 激活反应完成。在 pH 值为 7.0 时, 7 d 后体系内 Mn^{2+} 去除率达到 92.4%, 而 Mn^{2+} 的氧化率达到 83.3%, 氧化率显著高于其他试验组, 以激活反应完成后 Mn^{2+} 的氧化率作为衡量激活反应效果的指标, pH 值为 7.0 时, MnOB 激活效果最好, 这与 Zhou 等^[19] 及崔馨文^[20] 的研究结果一致。在试验 pH 值范围内, Mn^{2+} 的氧化主要是生物氧化而非生物化学氧化, 因为 pH 值小于 9 时动力学上不利于 Mn^{2+} 的化学氧化^[21]。因此, pH 值对 Mn^{2+} 氧化速率的影响主要是对 MnOB 活性的影响, 中性条件对 MnOB 的生长更



注: C 为 t 时刻 Mn^{2+} 浓度, mmol/L; C_0 为初始时刻 Mn^{2+} 浓度, mmol/L

图 1 不同 pH 值条件下的 Mn^{2+} 、生物氧化锰浓度变化及 Mn^{2+} 转化率

Fig. 1 Concentration variation of Mn^{2+} , biogenic manganese oxides and Mn^{2+} conversion rate under different pH conditions

有利^[20],这可能是中性条件下 Mn^{2+} 的氧化率高的主要原因。因此,在研究初始 Mn^{2+} 浓度的影响时,控制 pH 值为 7.0。

2.1.2 初始 Mn^{2+} 浓度的影响 不同初始 Mn^{2+} 浓度下, Mn^{2+} 、生物氧化锰浓度变化及 Mn^{2+} 转化率见图 2。反应 7 d 后体系的 Mn^{2+} 及生物氧化锰浓度均达到稳定,激活反应完成。初始 Mn^{2+} 浓度为 1 mmol/L 时,7 d 后 Mn^{2+} 去除率达到 92.4%,其中,90.15% 转化为生物氧化锰, Mn^{2+} 的氧化率达到 83.3%,而初始 Mn^{2+} 浓度为 2.5 mmol/L 时,虽然生物氧化锰的生成量最高,但其 Mn^{2+} 的氧化率较低,因此,以激活反应完成后 Mn^{2+} 的氧化率作为衡量激活反应效果的指标,初始 Mn^{2+} 浓度为 1 mmol/L 时, $MnOB$ 激活效果最好。而当初始 Mn^{2+} 浓度高于

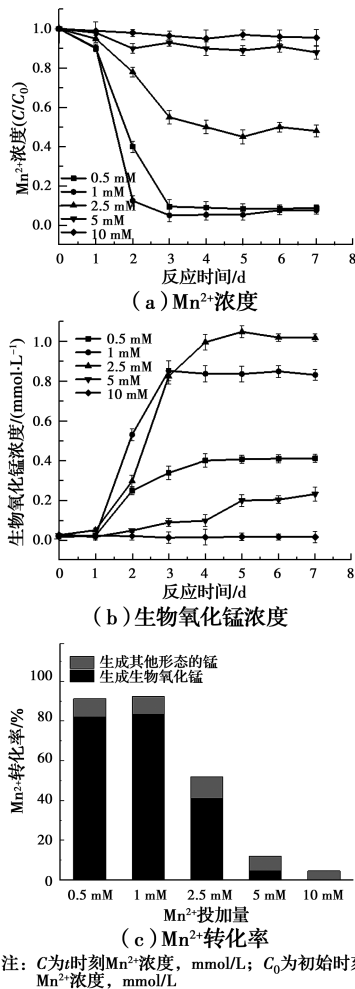


图 2 不同初始 Mn^{2+} 浓度下 Mn^{2+} 、生物氧化锰浓度变化及 Mn^{2+} 转化率

Fig. 2 Concentration variation of Mn^{2+} , biogenic manganese oxides and Mn^{2+} conversion rate under different initial Mn^{2+} concentration

5 mmol/L 时, Mn^{2+} 利用较差, $MnOB$ 受到极大的抑制,此时 $MnOB$ 激活失败。崔馨文^[20]对来自好氧污泥的 $MnOB$ 进行 Mn^{2+} 抗性研究时发现,地衣芽孢杆菌 (*Bacillus megaterium*) 及巨大芽孢杆菌 (*Bacillus licheniformis*) 在 Mn^{2+} 浓度高于 8 mmol/L 时均不能生长。Zhou 等^[19]发现高浓度 Mn^{2+} 对海洋沉积物中 $MnOB$ 同样有抑制作用,这与试验结果一致。

2.2 生物氧化锰的 XRD 表征

XRD 测试结果如图 3 所示。样品的 2θ 角特征峰出现在 19.823° 、 20.962° 、 26.580° 、 36.501° 、 34.776° 、 59.890° 等处。通过与相应矿物的标准 XRD 卡片进行对比可以确定, $MnOB$ 激活产生的生物氧化锰主要包含 MnO_2 、 $Na_3Mn(PO_3)CO_3$ 、 Mn_3O_4 等化合物。Zhou 等^[19]在对海洋沉积物中的 $MnOB$ 生成的生物氧化锰进行 XRD 分析时,也发现了 $Na_3Mn(PO_4)CO_3$ 。Chubar 等^[22]研究发现,Shewanella putrefaciens 产生的 $Mn_3(PO_4)_2$ 、 $MnCO_3$ 会通过离子交换和表面络合形成 $Na_3Mn(PO_3)CO_3$,这可能是生物氧化锰中未发现 $MnCO_3$ 的原因。

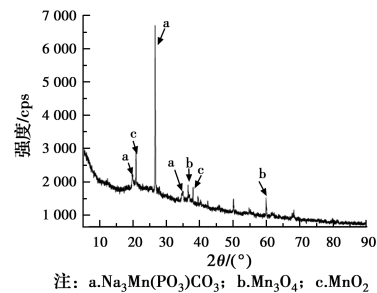


图 3 生物氧化锰 XRD 图

Fig. 3 XRD schema of biogenic manganese oxides

$MnOB$ 激活产生的生物氧化锰主要包含 MnO_2 、 $Na_3Mn(PO_3)CO_3$ 、 Mn_3O_4 等化合物,与化学合成的氧化锰相比,生物锰氧化物具有更好的氧化和吸附能力^[8],另外,生物锰氧化物可以在锰氧化微生物作用下进行持续再生^[15],因此,生物锰氧化物在污染物的处理效果和成本上比化学合成锰氧化物更有优势。

2.3 微生物群落的变化

在最优条件下,激活反应前后各取适量生物样品进行 16SrDNA 高通量测序,并对数据样本进行 alpha 多样性分析,以探究微生物多样性的变化。微生物 16SrDNA 的 alpha 多样性指数见表 1。由表 1 可以看出,激活反应前后 Chao 指数、ACE 指数及

Shannon 指数减小, Simpson 指数增大, 说明激活反应前后群落的丰富度及多样性均在下降。

表 1 激活前后微生物 16SrDNA 的 α 多样性指数表

Table 1 α diversity index of microbial 16SrDNA before and after stimulation

样本	ACE 指数	Chao 指数	Shannon 指数	Simpson 指数	Coverage 指数
0 d	936.3	938.8	5.616	0.0117	1.000
7 d	900.3	926.0	5.359	0.0148	0.999

为了确定主导生物氧化锰生成的微生物, 对比了相对丰度显著提高的属与目前已知存在 MnOB 的菌属。结果表明, 激活反应后有 9 种菌属的相对丰度显著提高, 其中有 7 种已证明存在的 MnOB 属, 包括变形菌门中的气单胞菌属^[23] (*Aeromonas*)、假单胞菌属^[24] (*Pseudomonas*)、不动杆菌属^[25] (*Acinetobacter*)、厚壁菌门中的芽孢杆菌属^[24] (*Bacillus*)、微杆菌属^[26] (*Exiguobacterium*)、拟杆菌门中的黄杆菌属^[27] (*Flavobacterium*)、鞘氨醇杆菌属^[26] (*Sphingobacterium*), 上述菌属的相对丰度变化情况见图 4。其相对丰度在激活反应后分别增加了 7.2%、1.34%、1.1%、0.75%、2.96%、2.33%、1.47%, 总相对丰度由 0.74% 增加至 17.89%, 这表明试验成功激活了环境样本中的 MnOB。此外, 两种未报道存在 MnOB 的菌属, 包括变形菌门的从毛单胞菌属 (*Comamonas*) 和嗜氢菌属 (*Hydrogenophaga*), 其相对丰度在激活反应后也显著增加, 分别从 0.06%、0.5% 增加到 1.60%、0.83%, 说明这两个属中也可能存在可以氧化 Mn^{2+} 的细菌, 也可能是两个属中存在对高浓度 Mn^{2+} 较为耐受的微生物。

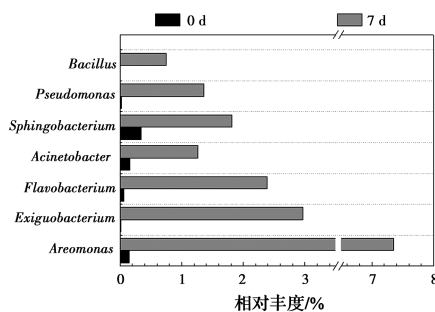
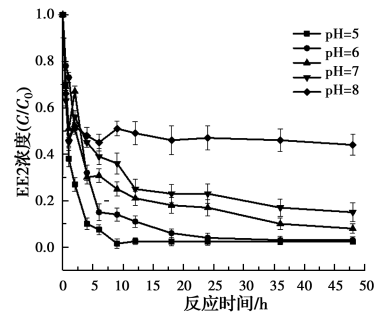


图 4 属水平 MnOB 相对丰度变化

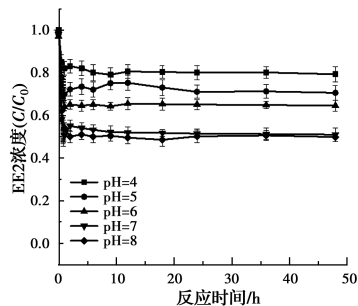
Fig. 4 Relative abundance variation of MnOB by phylum levels

2.4 生物氧化锰去除 EE2

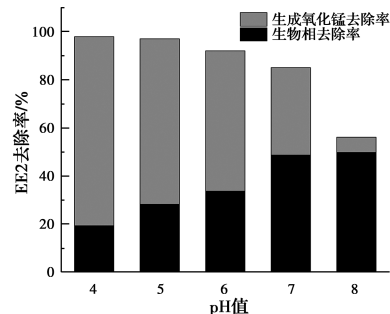
2.4.1 pH 值的影响 图 5 为不同 pH 值条件下 EE2 的去除情况。图中, pH 值为 4.0 时, 试验组 (生物氧化锰 + 生物相) 对 EE2 的去除率达到 97.7%, 其中, 生物氧化锰的贡献率达到 76.9%, 去除效果最好。随着 pH 值的升高, 试验组对 EE2 的去除效果逐渐变差, pH 值为 8.0 时生物氧化锰对 EE2 的去除效果显著降低, 这与郭淑文^[28] 和孔祥震^[29] 的研究结果一致。这可能是由于 pH 值的增加会降低锰氧化物的表面电子转移速率及产物脱附速率。此外, 由于生物氧化锰对 EE2 的去除可能引起 EE2 从生物相解吸附, 这可能解释了试验组初始阶段 EE2 浓度的上升。



(a) 试验组对 EE2 的去除效果



(b) 对照组对 EE2 的去除效果



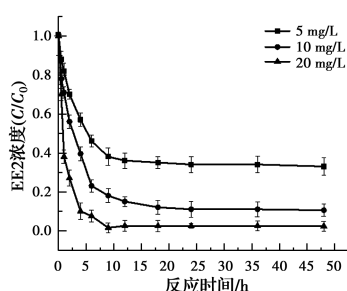
(c) 试验组和对照组对 EE2 的去除率

注: C 为 t 时刻 EE2 浓度, mg/L; C_0 为初始时刻 EE2 浓度, mg/L。

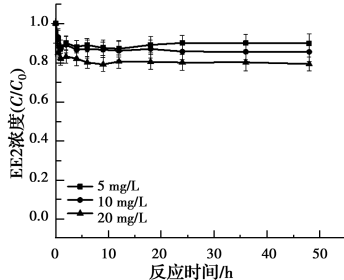
图 5 不同 pH 值条件下试验组、对照组对 EE2 的去除效果和二者对 EE2 的去除率

Fig. 5 Removal efficiency of EE2 by experimental groups, control groups and removal rate under different pH conditions

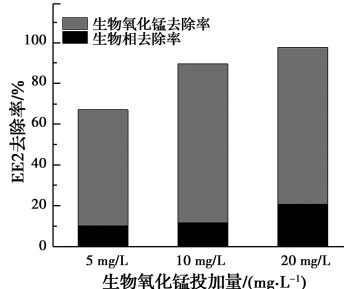
2.4.2 生物氧化锰投加量的影响 基于试验结果,在研究生物氧化锰投加量的影响时,控制 pH 值为 4.0。图 6 为不同生物氧化锰投加量下 EE2 的去除情况。试验结果表明,生物氧化锰投加量为 20 mg/L 时,试验组(生物氧化锰+生物相)对 EE2 去除效果最好,去除率达到 97.7%,其中生物氧化锰的贡献率为 76.9%。生物氧化锰投加量越大,试验组去除率越大,生物氧化锰对 EE2 去除的贡献率也越大,这是由于投加量的增加会增加去除反应结合位点,促进反应的进行。与之类似,生物氧化锰的增加同样增加了生物相的质量,因此,提高了生物相对 EE2 的吸附率。



(a) 试验组对 EE2 的去除效果



(b) 对照组对 EE2 的去除效果



(c) 试验组和对照组对 EE2 的去除率

注: C 为 t 时刻 EE2 浓度, mg/L; C_0 为初始时刻 EE2 浓度, mg/L。

图 6 不同生物氧化锰投加量下试验组、对照组对 EE2 的去除效果及二者对 EE2 的去除率

Fig. 6 Removal efficiency of EE2 by experimental groups, control groups and removal rate under different biogenic manganese oxides dosage

3 结论

从氧化沟好氧段污泥中能够激活富集得到锰氧

化菌群。当培养条件 pH 值为 7.0、初始 Mn^{2+} 浓度为 1 mmol/L 时, MnOB 的激活效果最好, 其对 Mn^{2+} 的氧化率能够达到 90.15%。生成的生物氧化锰主要包含 MnO_2 、 $Na_3Mn(PO_3)CO_3$ 、 Mn_3O_4 等 3 种物质。激活反应后, 7 个已知存在的 MnOB 属, 包括芽孢杆菌属、微杆菌属、气单胞菌属、假单胞菌属、不动杆菌属、黄杆菌属、鞘氨醇杆菌属, 丰度显著提高, 激活反应后, 其总丰度达到 17.89%。pH 值为 4.0、生物氧化锰投加量为 20 mg/L 时, EE2 的去除效果最好, 48 h 后试验组(生物氧化锰+生物相)对 EE2 的去除率可达 97.7%, 其中生物氧化锰的贡献率达到 76.9%。在中性条件下, 试验组对 EE2 的去除率低于酸性条件, 但仍可以达到 85%, 这为生活污水中的 EE2 的去除提供了一个高效可行的方向。

参考文献:

- [1] ZHANG A, LI Y M, CHEN L. Distribution and seasonal variation of estrogenic endocrine disrupting compounds, N-nitrosodimethylamine, and N-nitrosodimethylamine formation potential in the Huangpu River, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 1023-1033.
- [2] ALMEIDA Â, SILVA M G, SOARES A M V M, et al. Concentrations levels and effects of 17 α -Ethinylestradiol in freshwater and marine waters and bivalves: A review [J]. Environmental Research, 2020, 185: 109316.
- [3] 王欣. 内分泌干扰物分析方法优化及在禽畜粪便堆肥过程中的降解特征[D]. 上海: 上海交通大学, 2018. WANG X. Optimization of analytical methods for endocrine disrupting chemicals and degradation in manure composting process [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2018. (in Chinese)
- [4] ZHAO X M, GRIMES K L, COLOSI L M, et al. Attenuation, transport, and management of estrogens: A review [J]. Chemosphere, 2019, 230: 462-478.
- [5] 周秋红, 龙天渝, 何靖, 等. 锰铁改性针簇莫来石对水中 BPA 和 EE2 的去除[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 763-772. ZHOU Q H, LONG T Y, HE J, et al. Removal of BPA and EE2 from water by Mn-Fe embedded in acicular mullite [J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 763-772. (in Chinese)
- [6] MAURÍCIO R, SEMEDO F, DIAS R, et al. Efficacy assessment of peracetic acid in the removal of synthetic

- 17 α -ethinyl estradiol contraceptive hormone in wastewater [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2020, 89: 1-8.
- [7] 翟俊, 王熔, 黄泽金, 等. 异化 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 J, WANG R, HUANG Z J, et al. Activation of *Dissimilatory Mn (IV) reducing bacteria* and their removal of typical pharmaceuticals [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(1): 298-305. (in Chinese)
- [8] HE Z F, WEI Z, ZHAO Y H, et al. Enhanced performance of tetracycline treatment in wastewater using aerobic granular sludge within situ generated biogenic manganese oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735: 139533.
- [9] DICK G J, CLEMENT B G, WEBB S M, et al. Enzymatic microbial Mn(II) oxidation and Mn biooxide production in the Guaymas Basin deep-sea hydrothermal plume [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(21): 6517-6530.
- [10] FRANCIS C A, TEBO B M. Enzymatic manganese(II) oxidation by metabolically dormant spores of diverse *Bacillus* species [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(2): 874-880.
- [11] 邓加聪, 林晓芳, 赖露, 等. 鞘细菌对锰离子的转化作用研究[J]. *广州化工*, 2019, 47(21): 72-74.
DENG J C, LIN X F, LAI L, et al. Study on Transformation of Manganese by *Sheath bacteria* [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(21): 72-74. (in Chinese)
- [12] SHOIFUL A, KAMBARA H, CAO L T T, et al. Mn (II) oxidation and manganese-oxide reduction on the decolorization of an azo dye [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 146: 104820.
- [13] NECULITA C M, ROSA E. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage [J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 491-510.
- [14] GUO J, GUO H, LIU J, et al. Manganese (II) oxidizing bacteria as whole-cell catalyst for β -keto ester oxidation [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(5): 1709.
- [15] TRAN T N, KIM D G, KO S O. Synergistic effects of biogenic manganese oxide and Mn (II)-oxidizing bacterium *Pseudomonas putida* strain MnB₁ on the degradation of 17 α -ethinylestradiol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 350-359.
- [16] 水质锰的测定 高碘酸钾分光光度法: GB 11906—1989 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
Water quality-Determination of manganese-Potassium periodate spectrophotometric method: GB 11906—1989 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1989. (in Chinese)
- [17] MARTÍNEZ-RUIZ E B, COOPER M, FASTNER J, et al. Manganese-oxidizing bacteria isolated from natural and technical systems remove cylindrospermopsin [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124625.
- [18] 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 等. 蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 4938-4945.
PENG Y K, LU J L, CHEN H P, et al. Dynamic changes of nitrogen-transforming and *Phosphorus-accumulating bacteria* along with the formation of cyanobacterial blooms [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 4938-4945. (in Chinese)
- [19] ZHOU H, PAN H X, XU J Q, et al. Acclimation of a marine microbial consortium for efficient Mn (II) oxidation and manganese containing particle production [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 434-440.
- [20] 崔馨文. 锰氧化细菌的分离鉴定及其锰氧化能力的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
CUI X W. Isolation, identification of manganese-oxidizing bacterium and its manganese oxidation characteristics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. (in Chinese)
- [21] ZHANG J H, LION L W, NELSON Y M, et al. Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix Discophora* SS₁ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(5): 773-781.
- [22] CHUBAR N, AVRAMUT C, VISSER T. Formation of manganese phosphate and manganese carbonate during long-term sorption of Mn²⁺ by viable *Shewanella putrefaciens*: effects of contact time and temperature [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(4): 780-790.
- [23] RYANG P K, SEO K J. A study on the manganese oxidation and characteristics of *Aeromonas* sp. MN44 [J]. *Journal of Life Science*, 2005, 15(1): 94-99.
- [24] TEBO B M, JOHNSON H A, MCCARTHY J K, et

- al. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation [J]. Trends in Microbiology, 2005, 13(9): 421-428.
- [25] HOSSEINKHANI B, EMTIAZI G. Synthesis and characterization of a novel extracellular biogenic manganese oxide (bixbyite-like Mn_2O_3) nanoparticle by isolated acinetobacter sp [J]. Current Microbiology, 2011, 63(3): 300-305.
- [26] 赵焱, 李冬, 曾涛涛, 等. 锰氧化还原菌 *Exiguobacterium* sp · MB4 酶学特性研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26(5): 647-651.
ZHAO Y, LI D, ZENG T T, et al. Enzyme characteristics of manganese redox bacterium *Exiguobacterium* sp MB4 [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2009, 26 (5): 647-651. (in Chinese)
- [27] BROMFIELD S M, SKERMAN V B D. Biological oxidation of manganese in soils [J]. Soil Science, 1950, 69(5): 337-418.
- [28] 郭淑文. 生物氧化锰对双酚 A 和乙炔基雌二醇的氧化降解研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
GUO S W. Preparation of biogenic manganese oxides and oxidative degradation of bisphenol A and 17 α -ethynylestradiol [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014. (in Chinese)
- [29] 孔祥震. 生物锰氧化物的制备及对 17 α -乙炔基雌二醇处理效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
KONG X Z. Preparation of biogenic manganese oxides and treatment performance of 17 α -ethynylestradiol [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)

(编辑 胡玲)