

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除

菅之舆^{1,2}, 常洋洋², 王立新¹, 梁金松², 柏耀辉^{2*}

(1. 内蒙古大学生态与环境学院, 呼和浩特 010021; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 在饮用水处理过程中, 高锰酸钾与铁锰氧化物预氧化作为化学预氧化的典型工艺, 能有效去除饮用水中有机物的污染, 并控制消毒副产物 (DBPs) 的产生. 但研究发现, 这两种预氧化都会生成具有遗传毒性效应的 Mn^{2+} . 为解决该问题, 研究构想在化学预氧化后耦合生物锰氧化技术, 通过生物作用将 Mn^{2+} 转化为具有较强氧化吸附能力的生物锰氧化物, 从而对水质进一步净化. 在以天然有机物酪氨酸 (Tyr) 和人工合成有机物 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸 (BP-4) 为基质的模拟污染源水中, 试验结果验证了上述构想. 高锰酸钾或铁锰氧化物预氧化能够去除 Tyr, 但无法去除 BP-4, 并会产生 Mn^{2+} ; 在以锰氧化细菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 构建的生物体系中, *Pseudomonas* sp. QJX-1 能利用 Tyr 进行生长并产生锰氧化, 生成的生物锰氧化物能有效去除 BP-4; 在最优试验条件下, 特定强度的高锰酸钾预氧化耦合生物锰氧化试验中 Tyr、BP-4 及 Mn^{2+} 去除率分别为 100%、50% 和 98.9%.

关键词: 饮用水处理; 化学预氧化; 生物锰氧化; *Pseudomonas* sp. QJX-1; 酪氨酸; BP-4

中图分类号: X506 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1188-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707103

Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation

JIAN Zhi-yu^{1,2}, CHANG Yang-yang², WANG Li-xin¹, LIANG Jin-song², BAI Yao-hui^{2*}

(1. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In the process of drinking water treatment, potassium permanganate and iron-manganese oxides are typical pre-oxidation methods that can not only effectively remove organic matters in drinking water, but also reduce the production of disinfection by-products (DBPs). However these two pre-oxidation methods will produce Mn^{2+} that is genotoxic. In order to solve this problem, a concept was proposed to connect biogenic-manganese oxidation technology after chemical oxidation. The manganese-oxidizing microbe may convert Mn^{2+} into the bio-manganese oxide, which can further remove the pollutants by its strong oxidative and adsorption capacity to improve water purification. In the simulated contaminated water composed of natural organic tyrosine (Tyr) and synthetic organic 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone-5-Sulfonic Acid (BP-4), we verified the proposed the concept. Pre-oxidation by potassium permanganate or iron-manganese oxides efficiently removed Tyr, but had negligible effect on BP-4. During this, Mn^{2+} was generated. In the subsequent biological system, the manganese-oxidizing bacteria *Pseudomonas* sp. QJX-1 could utilize the Tyr for growth and oxidize Mn^{2+} to Mn^{4+} oxide. The generated manganese oxides could then effectively remove BP-4. In comparison, the moderate potassium permanganate preoxidation coupled with bio-manganese oxidation had a desirable treatment effect, with 100%, 50%, and 98.9% removals for Tyr, BP-4, and Mn^{2+} , respectively. Importantly, the study provides a new method for drinking water treatment.

Key words: drinking water treatment; chemical peroxidation; biogenic manganese oxidation; *Pseudomonas* sp. QJX-1; Tyr; BP-4

在世界范围内,越来越多的淡水系统受到成千上万种类的工业和天然有机物的污染,这是人类目前所面临的重要环境问题之一^[1]. 尽管大多数的有机污染物在水体中含量很低,但同样会造成不容忽视的饮用水水质风险^[2,3]. 其中一个重要的原因是,在饮用水处理过程中,部分天然有机物及人工合成有机物在消毒过程中会与氯发生反应,生成具三致作用的 DBPs^[4,5]. 目前已有大量关于天然有机物及人工合成有机物作为 DBPs 重要前驱体的相关研究,如天然有机物类物质: 腐殖酸^[6]、富里酸^[7]、天冬氨酸^[8]等,人工合成有机物类物质: 抗生素^[9-11]、雌激

素^[12]、紫外防晒剂^[13]等. 自 1974 年, Rook^[14] 在氯化水体中第一次检测到了 DBPs-三氯甲烷,已有 700 多种的 DBPs 被报道,因此 DBPs 的控制一直以来都是饮用水安全保障技术领域的关注焦点.

目前,化学预氧化法是去除水中有机污染物并控制饮用水中 DBPs 生成的一种常规方法. 高锰酸

收稿日期: 2017-07-13; 修订日期: 2017-08-18

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07406006); 国家自然科学基金项目 (51578537)

作者简介: 菅之舆 (1992 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物水处理, E-mail: 949945242@qq.com

* 通信作者, E-mail: yhbai@cees.ac.cn

钾与铁锰氧化物都是饮用水厂中较为常见的预氧化试剂. 高锰酸钾作为氧化剂在去除饮用水中的微量有机污染物^[15]、致突变物质^[16]、氯仿前质^[17], 及氧化助凝^[18]等方面具有良好的效果. 铁锰氧化物作为氧化剂在对许多有机物污染物如酚类^[19]、苯胺^[20]、抗生素^[21]等具有良好的吸附和降解作用. 但研究发现, 高锰酸钾或铁锰氧化物在与水中有机物发生氧化还原的同时, 会生成具有遗传毒性效应的二价锰离子^[21, 22]. 为解决该问题, 我们考虑结合化学预氧化与生物滤池技术, 通过化学预氧化去除 DBPs 前驱体, 利用接种了锰氧化细菌的常规生物滤池去除预氧化所产生的 Mn^{2+} ^[23, 24], 使该组合工艺达到同时去除水中有机污染物与 Mn^{2+} 的目的.

为验证该组合工艺可行性, 本文选用天然有机物 Tyr、人工合成有机物 BP-4 作为研究对象, 高锰酸钾或铁锰氧化物预氧化后所剩余的反应余液作为基质, 具有强锰氧化能力的 *Pseudomonas* sp. QJX-1^[25] 作为模式菌种, 将化学预氧化同生物锰氧化耦合在一起, 考察该体系去除水中有机污染物、 Mn^{2+} 的效果, 以期为饮用水工艺优化提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 主要试剂及模拟污染水配制

试验中所用无机试剂均为优级纯, 有机溶剂均为色谱纯试剂, BP-4 购自百灵威公司, Tyr 购自 Sigma-Aldrich 公司.

模拟污染源水配制: 在超纯水中分别加入 $176 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Tyr 与 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BP-4.

1.2 铁锰氧化物(FMO)的制备

根据文献[26], 将 0.015 mol 高锰酸钾 (KMnO_4) 与 0.05 mol 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 分别溶于 200 mL 去离子水中. 在磁力搅拌下, 将硫酸亚铁溶液缓慢地加入到高锰酸钾溶液当中, 同时加入 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液使得溶液 pH 保持在 7~8 之间. 在悬浮物产生后, 持续搅拌 1 h, 随后在室温下静置 12 h. 将最终所得悬浮物反复用去离子水清洗, 然后在 105°C 烘箱中烘干 4 h, 最后在研钵中将所得 FMO 磨碎至粉末状.

1.3 模拟污染源水的化学预氧化

将高锰酸钾、FMO 分别作为模拟污染源水的预处理氧化剂加入到 500 mL 模拟污染源水中. 其中, 在预氧化时, FMO 为不溶性固体, 直接投放. 高锰酸钾则配制成高浓度溶液, 预氧化时投放高锰酸钾溶液.

在避光条件下(防止高锰酸钾光解), 将 500

mL pH 为 7 的模拟污染源水加入到 1 L 试剂瓶中, 随后高锰酸钾溶液按照 $[\text{KMnO}_4]_0 : [\text{Tyr}]_0$ 为 2:1、1:1、1:5 的比例分别加入到模拟污染源水中. 在预氧化前期振荡试剂瓶, 使高锰酸钾溶液同模拟污染源水充分混合, 进行预氧化. 在避光条件下, 将 500 mL pH 为 7 的模拟污染源水加入到 1 L 试剂瓶中, FMO 按照质量比 FMO:Tyr 为 2:1、1:1、1:2.5、1:5 的比例分别加入到模拟污染源水中. 在预氧化前期振荡试剂瓶, 使 FMO 同模拟污染源水充分混合, 进行预氧化. 在高锰酸钾、FMO 预氧化过程中定时取样, 测定高锰酸钾、Tyr、 Mn^{2+} 及 BP-4 的浓度. 每组试验均采用 3 次重复.

1.4 以预氧化后余液作为基质的生物锰氧化

1.4.1 菌株及培养基

菌株培养采用 PYG 培养基 (peptone yeastextract-glucose): 葡萄糖 0.25 g , 酵母膏 0.25 g , 蛋白胨 0.25 g , 0.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 60 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 蒸馏水 1 L , 用 HEPES (*N*-2-Hydroxyethylpiperazine-*N'*-2-ethanesulfonic acid, 4-羟乙基哌嗪乙磺酸) 调节 pH 为 7.0 ± 0.2 , 高温灭菌. 本试验采用的锰氧化菌为 *Pseudomonas* sp. QJX-1.

1.4.2 菌株活化及富集培养

将保存于 -80°C 超低温冰箱中 *Pseudomonas* sp. QJX-1 的菌株取出, 涂布于固体 PYG 培养基 (加入 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Mn^{2+}) 并在 30°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下进行培养活化. 随后将固体培养基上的菌斑接种到 200 mL 不含 Mn^{2+} 的 PYG 培养基中, 30°C , $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡培养 48 h. 将富集培养的菌液移入 10 mL 离心管中, 在 $7500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 倒掉上清液, 加入无菌水再次离心, 得到的细胞沉淀溶于 1.5 mL 无菌水后作为锰氧化试验的接种菌液.

1.4.3 生物锰氧化

收集 200 mL 上述高锰酸钾、铁锰氧化物处理模拟污染源水所产生的余液, 用 HEPES 缓冲液调节 pH, 使其稳定在 7 左右. 随后在余液中加入 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为生物培养所需的微量元素. 在超净台中将上述余液通过 $0.22 \mu\text{m}$ 无菌滤头 (津腾, 上海) 加入到无菌锥形瓶中, 然后加入 3 mL *Pseudomonas* sp. QJX-1 菌液, 将锥形瓶用封口膜密封, 置于 30°C 恒温摇床中, 以 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速培养 5 d. 将未经过预处理的模拟污染源水同样加入锰氧化细菌与 Mn^{2+} 作为对照. 定时取样测定菌密度 (D_{600})、 Mn^{2+} 、Tyr、BP-4 的浓度. 每组试验均采用

3 次重复.

1.5 分析方法

高锰酸钾吸光度: 用岛津 U-3010 型紫外-可见光分光光度计, 在波长为 525 nm 处检测反应液吸光度.

MnO₂ 胶体: 用马尔文 ZS90 型纳米粒度及 ZETA 电位分析仪, 检测反应液中 MnO₂ 胶体粒度.

锰氧化物: 将 LBB 溶液 (0.04%) 滴在预氧化余液中判断是否有锰氧化物的产生^[27].

Mn²⁺ 浓度: 培养液样品经 0.22 μm 滤膜过滤后, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (700 series ICP-OES) 测定 Mn²⁺ 浓度.

菌密度 (D₆₀₀): 利用紫外-可见光分光光度计 (U-3010), 在波长为 600 nm 处检测菌液吸光度.

Tyr 浓度: 培养液样品由 0.22 μm 滤头过滤后, 在超高效液相色谱/串联四级杆质谱联用仪 (安捷伦, QQQ6460/UPL-1290) 上测定培养液中 Tyr 浓度^[28].

BP-4 浓度: 培养液样品由 0.22 μm 滤头过滤后, 通过超高效液相色谱/串联四级杆质谱联用仪 (沃特世, ACQUITY UPLC/Quattro Premier XE) 检测培养液中 BP-4 浓度^[29].

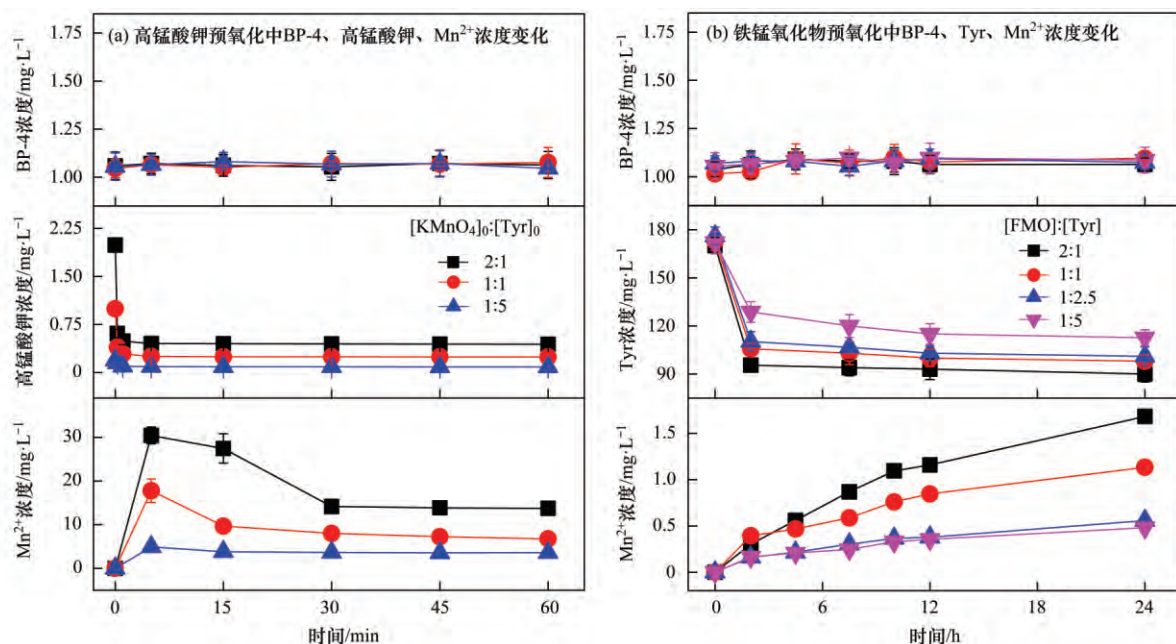
2 结果与讨论

2.1 高锰酸钾、铁锰氧化物对模拟污染源水的预氧化

本研究采用不同手段分析预氧化后余液组成成

分的变化, 以此来探究不同的预氧化处理对模拟污染源水中 BP-4、Tyr 产生的影响, 如图 1.

在高锰酸钾预氧化过程中, 模拟污染源水中组成成分变化如图 1(a). 可以看出, 模拟污染源水中 BP-4 浓度在预氧化过程中没有明显变化, 这表明高锰酸钾无法氧化 BP-4. 试验发现, 在高锰酸钾预氧化初期, 水颜色迅速发生变化, 并伴随着大量胶体的产生. 根据已有报道^[22,30,31] 及试验现象, 推测强氧化性的高锰酸钾迅速氧化了 Tyr, 同时生成胶体 MnO₂ 与 Mn²⁺. 由于高锰酸钾与 Tyr 反应过于迅速, 无法捕捉到 Tyr 的浓度变化过程, 因此试验采用实时分光光度法测定了高锰酸钾浓度的连续变化过程, 来验证该推断. 结果发现 [图 1(a)], 高锰酸钾浓度在预氧化前期迅速下降, 随后很快达到稳定, 由此证明了高锰酸钾对 Tyr 的快速氧化. 接着, 试验进一步通过 LBB 法证明了预氧化胶体余液中 Mn⁴⁺ (MnO₂) 的产生, 并通过胶体粒度的测定发现胶体粒径随时间缓慢变小, 预氧化 40 min 后形成粒径为 50 nm 的稳定胶体. 综上所述, 试验证明了高锰酸钾对 Tyr 进行了快速氧化并同时产生胶体 MnO₂. 为探讨胶体 MnO₂ 是否对 Tyr 氧化并产生 Mn²⁺, 试验进一步测定了预氧化过程中 Mn²⁺ 变化 [图 1(a)]. 可以看出, 前期随着 Tyr 被迅速氧化, 溶液中产生大量的 Mn²⁺, 这主要是由于高锰酸钾对 Tyr 的氧化导致的. 但当 1 min 后高锰酸钾浓度



误差线代表 3 个平行样品的标准偏差, 下同

图 1 高锰酸钾与铁锰氧化物对模拟污染源水的氧化过程

Fig. 1 Oxidation process of potassium permanganate and iron-manganese oxides in simulated polluted water

趋于平稳时, Mn^{2+} 浓度仍在继续上升, 由此可以证明胶体 MnO_2 对剩余的 Tyr 或 Tyr 中间产物发生了进一步的氧化还原反应从而释放 Mn^{2+} . 预氧化 5 min 后, 由于胶体 MnO_2 对 Mn^{2+} 的持续吸附, Mn^{2+} 浓度开始降低并趋于稳定.

在铁锰氧化物预氧化过程中, 模拟污染源水中组成成分变化如图 1(b). 试验发现铁锰氧化物对 BP-4 也没有氧化吸附效果. 但通过 Tyr 浓度变化可以看出, Tyr 浓度随铁锰氧化物的加入, 其浓度发生显著下降, 并随着铁锰氧化物含量的增加其下降速率加快. 根据已有研究推测, Tyr 的降低是由铁锰氧化物中 δ - MnO_2 对 Tyr 的氧化以及铁氧化物中羟基铁对 Tyr 的吸附共同造成的^[26, 32]. 为验证铁锰氧化物中锰氧化物对 Tyr 的氧化, 试验测量预氧化过程中 Mn^{2+} 的浓度. 根据结果可以看出 [图 1(b)], 铁锰氧化物预氧化初期便生成 Mn^{2+} , 随着氧化的进行, Mn^{2+} 也在不断升高, 这证明了铁锰氧化物中锰氧化物的氧化作用. 此外, 通过羟基铁对 Tyr 的吸附试验发现, 在 20°C, pH = 7 条件下, 1 mg 羟基铁可以吸附 0.23 mg Tyr. 由此可以证明, 铁锰氧化物中铁氧化物对 Tyr 起到吸附作用.

为直接比较高锰酸钾预氧化与铁锰氧化物预氧化的效果, 对预氧化后(12 h) Tyr 去除率及 Mn^{2+} 的产生比例 [(Mn^{2+} / 预氧化剂浓度) × 100%] 进行了计算, 如表 1. 可以看出, 高锰酸钾预氧化对 Tyr 的去除更为有效, 在同等浓度下, 高锰酸钾预氧化对 Tyr 的去除效率是铁锰氧化物预氧化的 1.4 ~ 2.0 倍, Mn^{2+} 产生比例是铁锰氧化物预氧化的 10.3 ~ 31.7 倍. 其中 $[KMnO_4]_0 : [Tyr]_0$ 为 2:1 是最优添加比例, 此时能够达到对 Tyr 完全去除的效果.

表 1 高锰酸钾及铁锰氧化物对 Tyr 的去除率及 Mn^{2+} 的生成率

Table 1 Tyr removal and Mn^{2+} production by the oxidation of potassium permanganate and iron-manganese oxides

项目	$[KMnO_4]_0 : [Tyr]_0$	Tyr 去除率 / %	Mn^{2+} 产生比例 / %
高锰酸钾预氧化	2:1	100	4.0
	1:1	81.8	4.1
	1:5	40.8	11.1
铁锰氧化物预氧化	2:1	45.7	0.3
	1:1	40	0.4
	1:2.5	37.3	0.37
	1:5	26.9	0.35

2.2 生物锰氧化

由于高锰酸钾及铁锰氧化物在预氧化过程中不能去除 BP-4, 同时还释放污染物 Mn^{2+} . 研究考虑

通过生物作用(可在常规工艺中的生物滤池中完成), 将 Mn^{2+} 转化为锰氧化物, 并利用锰氧化物的氧化吸附作用去除水中的 BP-4(BP-4 很难被生物利用^[33]), 达到同时去除 Mn^{2+} 及 BP-4 的目的. 为此, 以具有锰氧化能力的 *Pseudomonas* sp. QJX-1 作为模式菌株来构建生物体系, 考察上述设想能否实现.

2.2.1 以天然有机物 Tyr 作为基质的生物锰氧化

将 BP-4 作为唯一碳源对 *Pseudomonas* sp. QJX-1 进行培养, 结果发现 *Pseudomonas* sp. QJX-1 不能利用 BP-4 进行生长. 接着研究考察了微生物是否能利用天然有机物 Tyr 作为碳氮源进行锰氧化.

图 2 表示了 *Pseudomonas* sp. QJX-1 的生长情况以及对 Tyr、BP-4、 Mn^{2+} 的利用/去除/转化情况. 在以天然有机物 Tyr 为培养基质的生物锰氧化过程中, 根据 D_{600} 以及 Tyr 变化可以看出(图 2), 随着初期 *Pseudomonas* sp. QJX-1 的投入, Tyr 浓度在前 24 h 内由 $176 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 与之相对应的是细菌菌密度在 24 h 内出现明显上升. 这说明

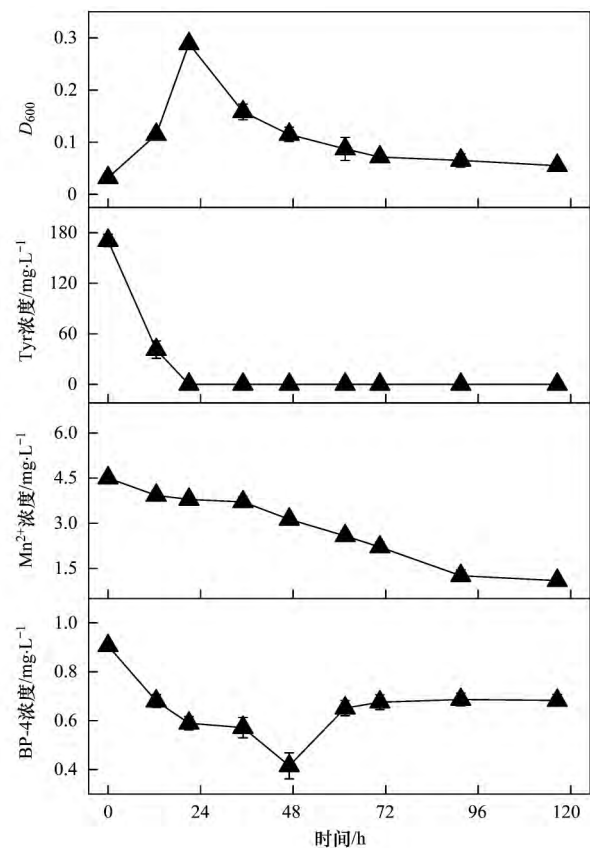


图 2 以 Tyr 为基质的生物锰氧化中细菌菌密度变化及 Tyr、 Mn^{2+} 、BP-4 浓度变化

Fig. 2 Variation of bacterial density, Tyr, Mn^{2+} and BP-4 concentrations in the process of biogenic manganese oxidation in the media containing BP4

Pseudomonas sp. QJX-1 能够在该培养体系中以 Tyr 为碳氮源进行正常的生长繁殖. 为考察 *Pseudomonas* sp. QJX-1 在生长过程中是否利用 Mn^{2+} 进行了生物锰氧化, 试验测量了 Mn^{2+} 浓度变化. 本试验结果表明(图 2), Mn^{2+} 浓度随时间逐渐降低, 在 120 h 内由初始的 $4.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $1.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可见, 在该体系中发生了生物锰氧化. 根据已有研究推测^[24, 25, 28], *Pseudomonas* sp. QJX-1 利用 Mn^{2+} 形成的生物锰氧化物能够对 BP-4 进行氧化吸附. 为验证该推测, 试验进一步测量了 BP-4 浓度变化. 本试验结果显示(图 2) BP-4 浓度呈现先下降后上升的趋势, 在 48 h 处达到最低 $0.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 由此可以表明, 生物锰氧化物能够对 BP-4 进行氧化吸附, 达到 BP-4 去除地效果. 生物锰氧化物对 BP-4 氧化吸附造成了前期 BP-4 浓度的下降, 后期的 BP-4 浓度的波动是由于锰氧化物对 BP-4 不断地进行吸附解析造成的. 综上所述, 以 *Pseudomonas* sp. QJX-1 作为模式菌种来构建的生物体系能够利用 Tyr 进行生长繁殖, 并且在 Mn^{2+} 存在的情况下发生生物锰氧化, 达到同时去除 Mn^{2+} 及 BP-4 的效果.

2.2.2 以高锰酸钾、铁锰氧化物预氧化余液为基质的生物锰氧化

为考察化学预氧化联合生物滤池工艺的可行性. 试验以高锰酸钾、铁锰氧化物预氧化余液为基质, 探讨 *Pseudomonas* sp. QJX-1 的生长情况, 以及培养体系能否发生锰氧化并同时去除 BP-4.

首先, 在以高锰酸钾预氧化余液为基质的生物锰氧化中. 根据 D_{600} 和 Tyr 浓度变化可以看出[图 3(a)], 在预氧化条件是 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:1$ 、 $1:5$ 的预氧化余液中, 细菌菌密度在 24 h 内有明显上升, 并且预氧化余液中 Tyr 浓度在 24 h 内持续下降至 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这表明锰氧化细菌能够在预氧化余液中降解利用 Tyr 并正常生长繁殖. 但在预氧化条件是 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 2:1$ 的预氧化余液中, 细菌菌密度在 120 h 内都无明显增长, 这主要是由于预氧化余液中 Tyr 已被完全转化, 而转化产物并不能被 *Pseudomonas* sp. QJX-1 所利用. 根据 Mn^{2+} 浓度变化可以发现[图 3(a)], 只有在预氧化条件是 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:5$ 的预氧化余液中, Mn^{2+} 浓度发生了明显减少, 在 63 h 内浓度由 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 这表明在该体系下能够发生生

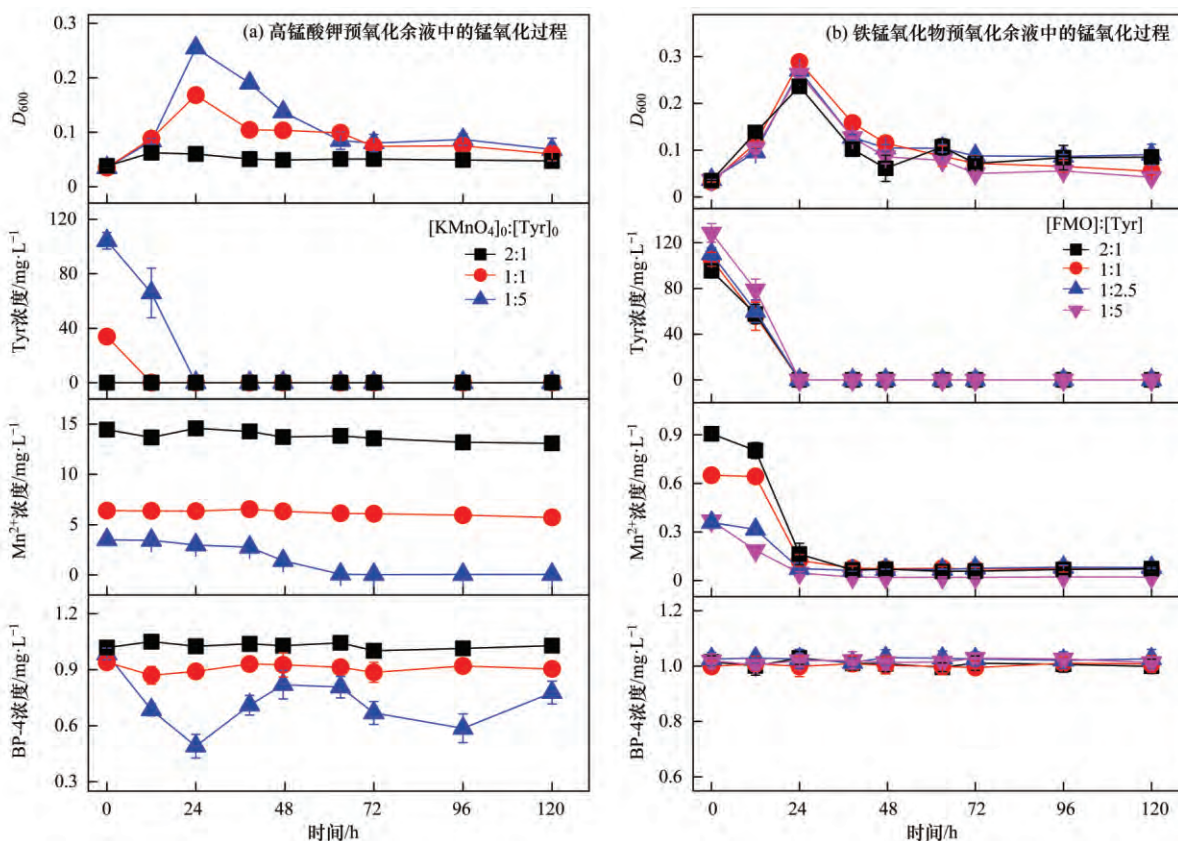


图 3 以预氧化余液为基质的生物锰氧化过程

Fig. 3 Biogenic manganese oxidation in solution after pre-oxidation

物锰氧化. 而在预氧化条件是 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:1$ 、 $2:1$ 的预氧化余液中, Mn^{2+} 浓度没明显下降, 没有发生明显的生物锰氧化. 这可能是由于体系中过高的 Mn^{2+} 浓度或过低的 Tyr 含量导致了 *Pseudomonas* sp. QJX-1 锰氧化能力受到了抑制^[34,35]. BP-4 的浓度变化结果表明[图 3(a)], 只有在生成了生物锰氧化物的余液中(预氧化条件是 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:5$), BP-4 浓度产生了明显的下降. 由此可以证明, 形成的生物锰氧化物对 BP-4 具有去除作用.

在以铁锰氧化物预氧化余液为基质的生物锰氧化中. 根据 D_{600} 和 Tyr 浓度变化可以看出[图 3(b)], 不同比例预氧化余液中细菌菌密度出现相似增长趋势, *Pseudomonas* sp. QJX-1 均能在 24 h 内迅速利用 Tyr 进行生长繁殖. 根据 Mn^{2+} 浓度变化可以看出[图 3(b)], 预氧化余液中 $0.36 \sim 0.91 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn^{2+} 在 38.5 h 内降至 $0.02 \sim 0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mn^{2+} 去除率为 $77.8\% \sim 92.0\%$. 这表明不同比例预氧化余液中均发生了生物锰氧化. 由 BP-4 的浓度变化可以看出[图 3(b)], BP-4 浓度在 120h 的生物锰氧化过程中均无显著性的降低. 由此可见, 微量的生物锰氧化物对 BP-4 无法起到有效的去除作用.

综上所述, 以锰氧化细菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 作为模式菌株构建的生物体系能有效利用 Tyr 进行生长进而在 Mn^{2+} 存在条件下能发生生物锰氧化, 而生成的锰氧化物能有效去除 BP-4, 这验证了先前的构想. 另一方面, 可以看到以高锰酸钾预氧化(预氧化条件为 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:5$) 余液为基质的生物锰氧化是最优组合, 试验中 Tyr 到达了 100% 去除, Mn^{2+} 达到 98.9% 去除, BP-4 最高去除率为 50%.

3 结论

(1) 高锰酸钾与铁锰氧化物预氧化能有效去除天然有机物 Tyr 但都不能去除 BP-4, 同时两种预氧化方式都会产生 Mn^{2+} 对水体造成二次污染. 在同等浓度下, 高锰酸钾预氧化对 Tyr 的去除效率是铁锰氧化物预氧化的 1.4 ~ 2.0 倍. 但高锰酸钾预氧化过程中会生成更多的 Mn^{2+} , 在同等浓度下, 高锰酸钾预氧化中 Mn^{2+} 产生比例是铁锰氧化物预氧化的 10.3 ~ 31.7 倍.

(2) 以高锰酸钾和铁锰氧化物预氧化余液作为基质的生物锰氧化过程中, Tyr 可作为锰氧化细菌

Pseudomonas sp. QJX-1 碳氮源, 被充分降解利用. 锰氧化细菌 *Pseudomonas* sp. QJX-1 可以有效去除前期预氧化所产生的 Mn^{2+} 并形成对 BP-4 起到去除效果的生物锰氧化物. 其中以高锰酸钾预氧化(预氧化条件为 $[\text{KMnO}_4]_0: [\text{Tyr}]_0 = 1:5$) 余液为基质的生物锰氧化是最优组合, 试验中 Tyr 到达了 100% 去除, Mn^{2+} 达到 98.9% 去除, BP-4 最高去除率为 50%.

(3) 试验结果表明, 特定强度的高锰酸钾预氧化耦合生物锰氧化能够有效去除 DBPs 前驱体 Tyr 及 BP-4, 并能防止 Mn^{2+} 污染. 因此, 本研究为饮用水新工艺(即化学预氧化-人工强化生物滤池联用工艺)的提出提供了理论基础.

参考文献:

- [1] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems [J]. *Science*, 2006, **313** (5790): 1072-1077.
- [2] Bulloch D N, Nelson E D, Carr S A, et al. Occurrence of halogenated transformation products of selected pharmaceuticals and personal care products in secondary and tertiary treated wastewaters from southern California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(4): 2044-2051.
- [3] Lin T, Yu S L, Chen W. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China [J]. *Chemosphere*, 2016, **152**: 1-9.
- [4] Chang H, Chen C, Wang G. Characteristics of C-, N-DBPs formation from nitrogen-enriched dissolved organic matter in raw water and treated wastewater effluent [J]. *Water Research*, 2013, **47**(8): 2729-2741.
- [5] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, **636**(1-3): 178-242.
- [6] Stevens A A, Moore L A, Miltner R J. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products [J]. *Journal (American Water Works Association)*, 1989, **81**(8): 54-60.
- [7] Reckhow D A, Singer P C, Malcolm R L. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations [J]. *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**(11): 1655-1664.
- [8] Hureiki L, Croué J P, Legube B. Chlorination studies of free and combined amino acids [J]. *Water Research*, 1994, **28**(12): 2521-2531.
- [9] Wang P, He Y L, Huang C H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine [J]. *Water Research*, 2011, **45**(4): 1838-1846.
- [10] Dodd M C, Shah A D, Von Gunten U, et al. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(18): 7065-

- 7076.
- [11] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO_2 [J]. *Water Research*, 2008, **42**(8-9): 1935-1942.
- [12] Pereira R O, Postigo C, De Alda M L, *et al.* Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(6): 789-799.
- [13] Nakajima M, Kawakami T, Niino T, *et al.* Aquatic fate of sunscreen agents Octyl-4-methoxycinnamate and Octyl-4-dimethylaminobenzoate in model swimming pools and the mutagenic assays of their chlorination byproducts [J]. *Journal of Health Science*, 2009, **55**(3): 363-372.
- [14] Rook J J. Formation of haloforms during chlorination of natural waters [J]. *Journal of Water Treatment Examination*, 1974, **23**(2): 234-243.
- [15] 董秉直, 姚迎迎, 杜嘉丹. 预氧化去除太湖水中有机物和臭味物质的研究 [J]. *给水排水*, 2016, **42**(2): 31-36.
Dong B Z, Yao Y Y, Du J D. Study on the pre-oxidation of organics and odor in Taihu Lake [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2016, **42**(2): 31-36.
- [16] 李圭白, 马军. 用高锰酸钾去除和控制受污染水源水中的致突变物质 [J]. *给水排水*, 1992, **18**(2): 15-18, 2-3.
Li G B, Ma J. Removal and control of mutagen in contaminated water sources by potassium permanganate [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 1992, **18**(2): 15-18, 2-3.
- [17] 马军, 李圭白, 柏蔚华, 等. 高锰酸盐复合药剂预处理控制氯化消毒副产物及致突变活性 [J]. *给水排水*, 1994, **20**(3): 5-7, 2.
Ma J, Li G B, Bai W H, *et al.* Control of chlorination byproducts and mutagenic activity by composite permanganate pretreatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 1994, **20**(3): 5-7, 2.
- [18] Ma M, Liu R P, Liu H J, *et al.* Effect of moderate pre-oxidation on the removal of *Microcystis aeruginosa* by KMnO_4 -Fe(II) process: Significance of the *in-situ* formed Fe(III) [J]. *Water Research*, 2012, **46**(1): 73-81.
- [19] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(11): 2421-2430.
- [20] Li H, Lee L S, Schulze D G, *et al.* Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(12): 2686-2693.
- [21] 童蕾, 曾梦玲, 李民敬, 等. 铁锰氧化物对地下水环境中金霉素降解 [J]. *环境化学*, 2016, **35**(5): 917-924.
Tong L, Zeng M L, Li M J, *et al.* Degradation of chlorotetracycline by iron and manganese oxides under simulated groundwater environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(5): 917-924.
- [22] Chang Y Y, Bai Y H, Qu J H. Does KMnO_4 preoxidation reduce the genotoxicity of disinfection by-products? [J]. *Chemosphere*, 2016, **163**: 73-80.
- [23] Bai Y H, Yang T T, Liang J S, *et al.* The role of biogenic Fe-Mn oxides formed *in situ* for arsenic oxidation and adsorption in aquatic ecosystems [J]. *Water Research*, 2016, **98**: 119-127.
- [24] Bai Y H, Chang Y Y, Liang J S, *et al.* Treatment of groundwater containing Mn(II), Fe(II), As(III) and Sb(III) by bioaugmented quartz-sand filters [J]. *Water Research*, 2016, **106**: 126-134.
- [25] 周娜娜, 柏耀辉, 梁金松, 等. *Pseudomonas* sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 740-745.
Zhou N N, Bai Y H, Liang J S, *et al.* Characterization of manganese oxidation by *Pseudomonas* sp. QJX-1 [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 740-745.
- [26] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, *et al.* Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal [J]. *Water Research*, 2007, **41**(9): 1921-1928.
- [27] Krumbein W E, Altmann H J. A new method for the detection and enumeration of manganese oxidizing and reducing microorganisms [J]. *Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, 1973, **25**(2-3): 347-356.
- [28] 常洋洋. 饮用水源水典型混合物的氯化致毒机制与控制 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2017. 69-78.
- [29] Rodil R, Quintana J B, López-Mahía P, *et al.* Multiclass determination of sunscreen chemicals in water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, **80**(4): 1307-1315.
- [30] Altaf M, Akram M, Kabir-ud-Din. Water-soluble colloidal manganese dioxide as an oxidant for L-tyrosine in the absence and presence of non-ionic surfactant TX-100 [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, **73**(2): 308-314.
- [31] Malik M A, Basahel S N, Obaid A Y, *et al.* Oxidation of tyrosine by permanganate in presence of cetyltrimethylammonium bromide [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, **76**(1): 346-353.
- [32] Stone A T, Ulrich H J. Kinetics and reaction stoichiometry in the reductive dissolution of manganese(IV) dioxide and co(III) oxide by hydroquinone [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, **132**(2): 509-522.
- [33] 张弘, 殷浩文, 周忠良, 等. 新兴污染物 BP-3 和 BP-4 的好氧生物降解性能 [J]. *化工环保*, 2014, **34**(5): 423-428.
Zhang H, Yin H W, Zhou Z L, *et al.* Aerobic biodegradability of emerging contaminants BP-3 and BP-4 [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, **34**(5): 423-428.
- [34] 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. 25-50.
- [35] 王文明. 深海锰氧化细菌 *Brachybacterium* sp. Mn32 对 Mn(II) 的氧化及生物锰氧化物对 Zn(II)、Ni(II) 的吸附研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2008. 24-35.