DOI:10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202510220117

锰与氨氮复合污染地下水的微生物修复机制

王梦琪[1]，李 瑞[1]，王 松[1,*]，崔兴兰[2]，廖长君[3]，张宝刚[1]

（1. 中国地质大学（北京）水资源与环境学院，地下水循环与环境演化教育部重点实验室，北京 100083；
2. 有研资源环境技术研究院（北京）有限公司，北京 101407；3. 广西博世科环境科技有限公司，广西 南宁 530000）

摘要：地下水锰与氨氮复合污染普遍存在，其同步去除尤为关键。微生物修复技术因其绿色环保的特征已被广泛用于地下水污染修复，然而对其同步修复地下水锰与氨氮复合污染的能力尚未评估，机理尚不明确。研究以含水层与河流沉积物为接种物，系统评估其在单一锰污染、单一氨氮污染及锰与氨氮复合污染条件下的修复效能，结合材料学表征、微生物群落结构及纯菌验证实验，揭示其修复机理。沉积物微生物可有效修复锰与氨氮复合污染地下水，其中Mn（Ⅱ）去除率达88. 7% ± 9. 04%，NH_4^+-N去除率为70. 5% ± 8. 78%。XRD分析证实生成MnO_2沉淀，XPS结果显示沉积物中Mn（Ⅳ）比例显著升高，表明Mn（Ⅱ）被氧化为Mn（Ⅳ）。微生物群落结构分析表明，*Pseudomonas*显著富集，其具备同步去除锰与氨氮的能力；*Bacillus*对氨氮去除贡献更为突出。纯菌验证实验进一步证实，*Pseudomonas stutzeri*与*Bacillus subtilis*可分别有效去除锰与氨氮，且二者协同作用可进一步提升复合污染的修复效率。本研究为地下水锰与氨氮复合污染的原位微生物修复提供了理论依据与技术支撑。

关键词：锰；氨氮；复合污染；微生物修复
中图分类号：P66；X5 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-8527(2026)02-0453-11

Microbial Remediation Mechanism of Manganese and Ammonia Nitrogen Co-contaminated Groundwater

WANG Mengqi[1], LI Rui[1], WANG Song[1,*], CUI Xinglan[2], LIAO Changjun[3], ZHANG Baogang[1]

(1. *MOE Key Laboratory of Groundwater Circulation and Environmental Evolution, School of Water Resources and Environment, China University of Geoscience (Beijing), Beijing* 100083, *China*; 2. *GRINM Resources and Environment Technology (Beijing) Co., Ltd, Beijing* 101407, *China*; 3. *Guangxi BOSSCO Environmental Protection Technology Co., Ltd, Nanning, Guangxi* 530000, *China*)

Abstract: The co-occurrence of manganese and ammonia nitrogen pollution in groundwater is widespread, making their simultaneous removal particularly crucial. Microbial remediation technology, known for its environmentally friendly characteristics, has been widely applied in groundwater contamination remediation. However, its capability to simultaneously remediate manganese and ammonia nitrogen co-contamination in groundwater has not been evaluated, and the underlying mechanism remains unclear. This study utilized aquifer and river sediments as inoculants to evaluate their remediation effectiveness under conditions of single manganese

收稿日期：2025-10-22；**修回日期：**2025-11-22；**编辑：**戚开静。
基金项目：广西重点研发计划项目（桂科AB23026043）。
作者简介：王梦琪，女，硕士研究生，2001年出生，环境工程专业，主要从事土壤重金属污染修复工作。Email：1842471190@qq. com。
＊通信作者：王松，男，讲师，1992年出生，环境科学与工程专业，主要从事矿区土壤地下水微生物修复工作。Email：sowang@cugb. edu. cn。
引用格式：王梦琪，李瑞，王松，等. 锰与氨氮复合污染地下水的微生物修复机制［J］. 现代地质，2026，40（2）：453-463. DOI：10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202510220117.
WANG Mengqi, LI Rui, WANG Song, et al. Microbial Remediation Mechanism of Manganese and Ammonia Nitrogen Co-contaminated Groundwater［J］. GEOSCIENCE, 2026, 40（2）: 453-463. DOI: 10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202510220117.

pollution, single ammonia nitrogen pollution, and combined manganese-ammonia nitrogen pollution. By integrating material characterization, microbial community structure, and pure culture verification experiments, remediation mechanisms were elucidated. Sedimental microorganism could effectively remediate groundwater co-contaminated with manganese and ammonia nitrogen, achieving removal rate of 88.7% ± 9.04% for Mn (Ⅱ) and 70.5% ± 8.78% for NH_4^+-N. XRD analysis confirmed the formation of MnO_2 precipitates, while XPS results indicated a significant increase in the proportion of Mn(Ⅳ) in the sediments, demonstrating the oxidation of Mn(Ⅱ) to Mn(Ⅳ). Microbial community structure analysis revealed a significant enrichment of *Pseudomonas*, which exhibited the ability to simultaneously remove manganese and ammonia nitrogen. *Bacillus* contributed more prominently to ammonia nitrogen removal. Pure culture verification experiments further confirmed that *Pseudomonas stutzeri* and *Bacillus subtilis* could effectively remove manganese and ammonia nitrogen, respectively, and their synergistic interaction further enhanced the remediation efficiency of the co-contamination system. This study provided a theoretical basis and technical support for the *in situ* microbialremediation of groundwater co-contaminated with manganese and ammonia nitrogen.

Key words: manganese; ammonium nitrogen; co-contamination; microbial remediation

0 引 言

地下水作为人类生活的重要饮用水源，其水质安全对于维护人类健康及维持地区社会稳定发展至关重要。然而，随着工业化进程的加速和频繁的人类活动，地下水正面临多重污染威胁。特别是在我国西南地区，长期采矿、冶炼等金属开采活动已导致周边环境遭受严重重金属污染。与此同时，地下水氨氮污染成为影响我国城市与农业区饮用水安全的重要因素之一。氨氮污染源广泛，涵盖污水排放、农业施肥、垃圾渗滤液等多个方面[1]。据全国地下水质分布及变化特征报道，我国地下水中氨氮和锰复合污染普遍存在，如在某生活垃圾填埋场附近地下水受到高浓度锰（31.1 mg/L）和氨氮（72.3 mg/L）污染[2]。锰与氨氮作为地下水污染的两类典型共存污染物，其防治对策备受国内外学者关注[3]。

微生物修复是一种绿色可持续的修复技术，其利用特定功能微生物的代谢活动将环境中的污染物降解或转化，从而实现修复目标。微生物修复技术因其费用低受到国内外的广泛关注[4]。锰氧化细菌（*Pseudomonas*，*Aurantimonas*，*Erythrobacter*等）可以将地下水中游离态的二价锰（Mn（Ⅱ））氧化成为四价的二氧化锰（MnO_2），从而实现地下水中锰的去除[5]。假单胞菌属（*Pseudomonas*）被多次报道具有耐受并转化多种重金属的能力，对锰、铜、铅等重金属均有良好的解毒去除效果[6]。水环境中，锰氧化细菌（*Leptothrix discophora*）可在好氧条件下通过代谢酶催化将Mn（Ⅱ）氧化为MnO_2沉淀促进锰的转化，从而实现锰污染修复[7]。此外，微生物能有效修复地下水中的氨氮污染。研究表明*Rhodococcus* sp. Y9-1可以通过异养硝化过程和反硝化过程实现98%的氨氮去除[8]。*Bacillus*通过参与反硝化过程，促进碳酸盐矿物的形成，从而有效地固定或沉淀重金属[9]。

在复合污染环境中，混合微生物可以通过协同作用同步去除多种污染物。徐静怡等报道，微生物可以通过细胞外沉淀、细胞吸附和细胞内解毒等过程修复重金属与有机物复合污染水体[10]。通过结合混合微生物与蛭石形成的渗透反应格栅对NO_3^--N（50 mg/L）和Cd^{2+}（10 mg/L）去除率分别可达92.7%和99.5%[11]。研究发现，NO_3^-/NO_2^-也可作为电子受体参与五价钒的还原，例如*Pseudomonas*可以通过*narG*基因介导的硝酸盐还原酶催化实现重金属和硝酸盐的同步去除[12]。此外，Yan等通过构建硫基自养反应器，利用含水层沉积物微生物氧化硫单质可为金属钒的还原提供电子，同时利用不同功能微生物间协同作用，同步实现钒和氨氮的去除[13]。然而作为地下水直接或者间接接触的介质，含水层沉积物和河流沉积物中的土著微生物如何修复地下水中锰和氨氮复合污染却尚未被研究。

基于此，本研究拟选取受锰污染的含水层沉积物与河流沉积物作为接种源，系统考察其在好氧与厌氧条件下对锰、氨氮及其复合污染体系的

修复效能。通过解析微生物群落结构演化特征，揭示其中起关键作用的功能微生物菌群。在此基础上利用纯菌评估其对单一及复合污染条件下锰与氨氮的去除性能。结合材料学表征手段，对微生物作用后的沉积物进行鉴定，进而阐明锰与氨氮同步去除的微生物机制。本研究旨在为地下水锰与氨氮复合污染的生物修复提供理论支撑与技术途径。

1　材料与方法

1.1　沉积物样品采集

该实验所采用的含水层沉积物和河流沉积物均采自广西某电池厂附近，含水层沉积物作为含水层介质直接调控地下水物质循环，河流沉积物作为地表水和地下水交换介质能够间接影响地下水水质。采集含水层沉积物和河流沉积物各 2 kg 左右，每类样品采集 3 个平行样品并进行充分混合。样品用锡箔纸包裹，迅速装入真空袋中，抽真空无氧保存并在加冰恒温箱中迅速转移到实验室。

1.2　沉积物微生物修复锰与氨氮性能

用 500 mL 的广口瓶作为该实验的生物反应器，每个反应器中添加 50 g 沉积物样品。剩余部分添加模拟地下水，模拟地下水组成如下：0.2464 g/L $CaCl_2$，1.0572 g/L $MgCl_2·6H_2O$，0.4459 g/L NaCl，0.0283 g/L KCl，0.8082 g/L $NaHCO_3$，0.0299 g/L KH_2PO_4 [14]。其中锰以 $MnCl_2$ 形式添加，使其初始浓度为 55 mg/L。NH_4Cl 作为氨氮添加到模拟地下水中，其初始浓度为 50 mg/L。为探究地下水中不同含氧水平下沉积物微生物对锰和氨氮的去除性能，通过曝空气和曝氮气分别控制有氧（Aerobic，DO 为 2 mg/L）和厌氧（Anaerobic，DO 为 0 mg/L）反应条件。反应器用含水层沉积物和河流沉积物分别接种，反应器接种条件如表 1 所示。所有反应器在室温条件下驯化 60 d，其中每 10 d 更换一次模拟地下水并保证含氧水平。后进行实验阶段，对所有微生物反应器每 24 h 取样一次，监测反应器中 Mn（Ⅱ）、NH_4^+-N、NO_2^--N 和 NO_3^--N 浓度。实验在室温（20 ± 2 ℃）下进行，每个条件进行 3 组平行实验 [14]。

表 1　微生物驯化反应器设置

Table 1　Setup of the microbial acclimation reactor

反应器名称	污染物	接种物	培养方式
含水层沉积物_好氧_Mn	Mn(Ⅱ)	含水层沉积物微生物	好氧
含水层沉积物_好氧_NH_4^+-N	NH_4^+-N	含水层沉积物微生物	好氧
含水层沉积物_好氧_Mn-NH_4^+-N	Mn(Ⅱ), NH_4^+-N	含水层沉积物微生物	好氧
含水层沉积物_厌氧_Mn	Mn(Ⅱ)	含水层沉积物微生物	厌氧
含水层沉积物_厌氧_NH_4^+-N	NH_4^+-N	含水层沉积物微生物	厌氧
含水层沉积物_厌氧_Mn-NH_4^+-N	Mn(Ⅱ), NH_4^+-N	含水层沉积物微生物	厌氧
河流沉积物_好氧_Mn	Mn(Ⅱ)	河流沉积物微生物	好氧
河流沉积物_好氧_NH_4^+-N	NH_4^+-N	河流沉积物微生物	好氧
河流沉积物_好氧_Mn-NH_4^+-N	Mn(Ⅱ), NH_4^+-N	河流沉积物微生物	好氧
河流沉积物_厌氧_Mn	Mn(Ⅱ)	河流沉积物微生物	厌氧
河流沉积物_厌氧_NH_4^+-N	NH_4^+-N	河流沉积物微生物	厌氧
河流沉积物_厌氧_Mn-NH_4^+-N	Mn(Ⅱ), NH_4^+-N	河流沉积物微生物	厌氧

1.3　纯菌验证实验

基于沉积物接种体系长期驯化后的 16S rRNA 测序结果，选取在反应器中显著富集的功能菌施氏假单胞菌（*Pseudomonas stutzeri*）与枯草芽孢杆菌（*Bacillus subtilis*），进一步开展纯菌验证实验。*P. stutzeri* 被报道能够氧化锰，同时其可以有效去除氨氮。*B. subtilis* 是一种氨氧化菌，在氨氮污染的环境中广泛存在。两种菌均购买自北纳创联生物科技有限公司。分别考察两菌对单一锰污染、单一氨氮污染及锰与氨氮复合污染的去除效能。同步将二者按 1∶1 比例进行混合协同培养，以评估其协同修复复合污染的能力。纯菌实验在 100 mL 的血清瓶中进行，同样利用模拟地下水作为培养基进行纯菌实验，通过曝气控制地下水中溶解氧为 2 mg/L。实验过程中，每隔 24 h 取样测定其中的 Mn（Ⅱ）和 NH_4^+-N 浓度。实验在室温（20 ± 2 ℃）下进行，每个条件进行 3 组平行实验。

1.4 理化分析

水样经0.22 μm滤膜过滤后进行理化分析。Mn（Ⅱ）浓度采用分光光度法测定，利用焦磷酸钾-乙酸钠缓冲液和高碘酸钾溶液显色，在525 nm波长下测定[15]。氨氮浓度采用纳氏试剂法测定，利用酒石酸钾钠与纳氏试剂显色，测定波长为420 nm[16]。同样硝酸盐氮利用盐酸和氨基磺酸溶液显色，用220 nm和275 nm双波长测定[17]。利用N-(1-萘基)-乙二胺作为显色剂，在540 nm波长处测定亚硝酸盐氮浓度[17]。

沉积物样品在自然条件下进行风干处理，研磨后过100目筛进行后续理化指标分析。使用硫酸亚铁体积差异法来测定有机质含量[18]。用碳酸氢钠分光光度法测定有效磷含量[19]。利用碱性过硫酸钾和酚二磺酸溶液，在410 nm波长下测定总氮含量[20]。将氯化钙溶液和过氧化氢溶液加入沉积物样品中振荡反应，在440 nm波长下测定有效硫含量[21]。沉积物样品经消解后使用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS， X series， Thermo Fisher，德国）测定总锰的含量。经测定沉积物中有机质含量为（11.5 ± 7.28）mg/kg，有效磷的含量为（21.5 ± 1.80）mg/kg，有效硫的含量为（130.3 ± 154.1）mg/kg，总氮含量为（3.67 ± 0.32）g/kg，总锰的含量为（19.6 ± 20.9）g/kg。利用X射线衍射仪（XRD）对反应产物的晶格组成进行表征分析，同时利用X射线光电子能谱（XPS）对反应产物中锰价态进行鉴定。

1.5 微生物测序分析

由于好氧条件下锰和氨氮的去除效果最佳，针对好氧条件下反应后的沉积物样品进行微生物16S高通量测序分析。首先用DNA提取试剂盒（FastDNATM Spin kit， MP Biomedicals， USA）提取沉积物微生物DNA[22]。利用引物338F（5′-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3′）和806R（5′-GGACTACHVGGGTWTCTAAT-3′）对V3-V4可变区进行扩增[23-24]。扩增产物经纯化后，由上海美吉生物医药科技有限公司在Illumina Miseq平台上进行测序[25]。对原始测序数据使用QIIME进行质控过滤以获得高质量序列，随后通过VSEARCH在97%的相似度水平下将序列聚类为操作分类单元（OTUs）[26]。采用RDP Classifier算法并基于Silva数据库对OTUs进行物种分类。最后，使用Mothur软件（v1.30版本）计算Chao1指数、Ace指数、Simpson指数和Shannon指数，以全面评估微生物群落的丰富度和多样性。

2 结果与讨论

2.1 单一锰和氨氮污染去除性能

在利用含水层沉积物和河流沉积物微生物分别对单一锰污染和单一氨氮污染的地下水进行修复实验探究，发现无论在好氧还是厌氧条件下，锰和氨氮都有一定的去除效果（图1）。在针对锰单一污染去除研究中发现相比于厌氧条件，好氧条件下Mn（Ⅱ）去除率更高。其中在好氧条件下Mn（Ⅱ）在1 d内去除率达到86.9% ± 0.39%，而在厌氧条件下5 d后Mn（Ⅱ）的去除率仅为65.7% ± 5.12%，表明沉积物微生物在好氧条件下能有效氧化Mn（Ⅱ）。在好氧条件下微生物可以通过酶促反应或者其产生的代谢产物高效将Mn（Ⅱ）氧化为三价锰（Mn（Ⅲ））或Mn（Ⅳ）沉淀，在该过程中锰可从水环境中去除[27]。同时，Bai等研究表明，携带有锰氧化基因的微生物可以通过基因的表达来调控Mn（Ⅱ）氧化过程[28]。然而由于微生物的锰氧化过程需要氧气作为最终电子受体，因此在厌氧缺氧环境中仅有少量Mn（Ⅱ）被氧化[27]。总体而言，沉积物微生物在好氧条件下能更好地氧化Mn（Ⅱ）。

从沉积物微生物单独处理氨氮的效能（图1（b））可以看出，微生物可以在一定程度上去除水体中的氨氮。同样含水层沉积物和河流沉积物中的微生物在好氧和厌氧条件下均可以去除一定量的氨氮。好氧条件下（66.5% ± 6.07%）氨氮的去除率高于厌氧条件（58.5% ± 0.42%）。好氧氨氧化通常被认为是氨氮去除的核心步骤，需要在有氧条件下进行。然而近期研究发现，当环境中存在MnO_2时微生物可以通过还原MnO_2成为Mn（Ⅱ）进而将氨氮氧化为硝酸盐，因此该过程在本研究的厌氧环境中也可能存在[29]。同时亚硝酸盐和硝酸盐在系统中也被检测到，其含量变化如图1（c）和图1（d）所示。从图中可以看出，硝酸盐和亚硝酸盐在系统中先生成后被消耗，在同时期这两类物质含量在好氧条件下均高于厌氧条件。微生物可以在好氧条件下发生硝化反应从而将氨氮转化为亚硝酸盐和硝酸盐，进一步反硝化细菌可以将硝酸盐转化为氮气，从而实现氨氮完全去除[30]。因此在好氧条件下氨氮去除率更

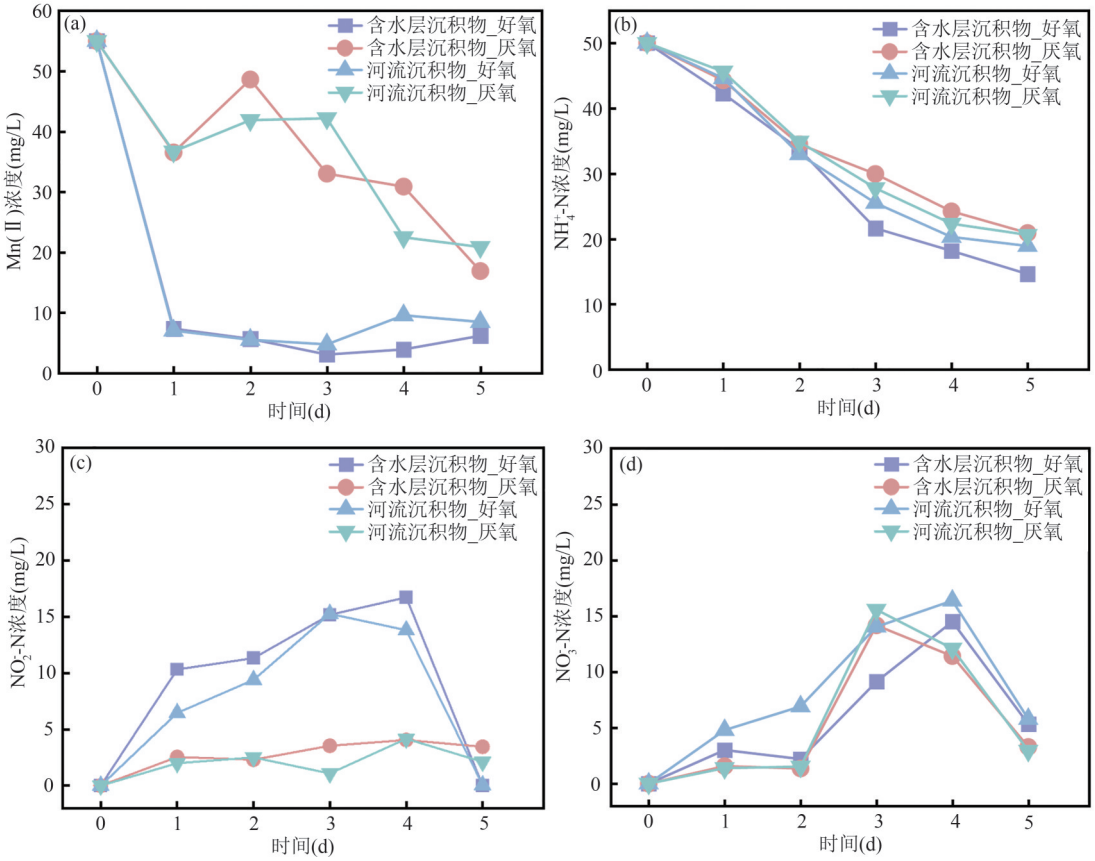


图 1　沉积物微生物处理锰和氨氮单一污染物能力及其浓度变化

Fig. 1　Capability of sediment microorganisms to treat single pollutants of manganese and ammonia nitrogen and their concentration changes

(a)锰浓度;(b)氨氮浓度;(c)亚硝酸盐浓度;(d)硝酸盐浓度

高，同时在氨氮的去除过程中其产生的亚硝酸盐和硝酸盐也较多。

2.2　锰与氨氮复合污染协同去除

在利用沉积物微生物修复锰与氨氮复合污染的实验中发现，其对锰和氨氮均有去除效果（图2）。在好氧条件下 Mn（Ⅱ）在 5 d 内去除率达到 88.7% ± 9.04%，而其在厌氧条件下仅为 57.5% ± 0.39%（图 2（a））。相比于单一锰污染的去除率，复合污染条件下锰的去除率更高。同样，在好氧条件下复合污染中氨氮的去除率也高于单一氨氮污染，其去除率从 66.5% ± 6.07% 升高到 70.5% ± 8.78%（图 2（b））。然而在厌氧条件下，复合污染中氨氮的去除率低于单一氨氮污染（单一氨氮：58.5% ± 0.42%；复合污染：53.0% ± 3.13%）。同时在好氧条件下，NO_2–N 的浓度在 5 d 内从无增加到（12.3 ± 2.19） mg/L，说明在好氧条件下微生物通过硝化作用把 NH_4^+–N 转化为 NO_2–N，产生的 NO_2–N 在该系统中积累[31]。好氧条件下 NO_2–N 最终浓度积累得更多，说明此条件下产生了更多的 NO_2–N，而其未被完全转化为 NO_3–N 和氮气。在厌氧条件下，NO_2–N 的浓度始终保持在较低水平（低于 2.50 mg/L）。结合 NO_3–N 在好氧和厌氧过程中均先产生积累后被消耗降低的特征，说明在厌氧条件下硝化过程受到了抑制。以上研究表明，沉积物微生物可以在好氧条件下很好地修复锰和氨氮复合污染。先前研究表明，混合营养反硝化微生物可以同步去除地下水中的 Mn（Ⅱ）和 NO_3–N 污染[32]。Yan 等研究表明，含水层沉积物中的微生物可以在单质硫作为电子供体的条件下同步去除地下水中的钒和氨氮[13]。在沉积物这类混合微生物体系中，微生物间可以通过一种或者多种不同功能微生物协同作用同时修复多种复合污染物。总而言之，相比于单一污染体系，在锰和氨氮复合污染体系中微生物能够更好地通过种间协同作用实现锰和氨氮的去除。

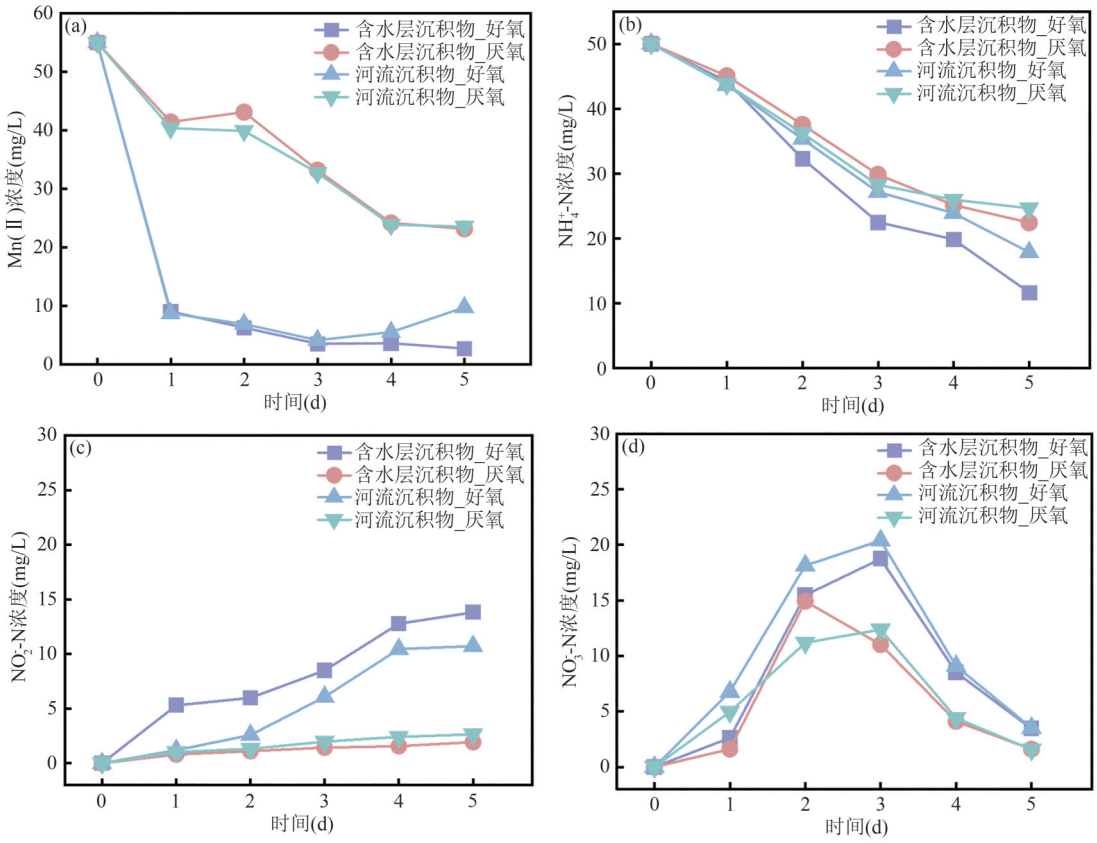


图2 沉积物处理锰与氨氮复合污染能力及其浓度变化

Fig. 2 Capability of sediment to treat co-contamination of manganese and ammonia nitrogen and their concentration changes

(a)锰浓度;(b)氨氮浓度;(c)亚硝酸盐浓度;(d)硝酸盐浓度

2.3 材料学表征反应产物

为了进一步验证锰和氨氮被氧化，通过对原始含水层沉积物样品和长期好氧条件驯化后的沉积物进行材料学表征，鉴定其在反应前后沉积物中锰和氨氮形态变化特征。XRD对反应前后沉积物表征结果表明，在原始沉积物中只发现了结晶态的铁化合物，而在反应后出现多类结晶态锰化合物（图3）。赤铁矿（Fe_2O_3）是一种常见的铁氧化物，其广泛存在于土壤以及沉积物中，其存在说明该地区存在氧化环境[33]。同时菱铁矿（$FeCO_3$）在含水层沉积物中广泛存在，其存在说明沉积物处于还原条件[34]。因此，原始沉积物样品的氧化还原条件也可能是变化的。在通过长期驯化后发现在沉积物中出现了结晶态的二价锰和四价锰化合物（$MnSiO_3$，MnO_2），说明溶液中的锰逐渐转化到了沉积物中并形成结晶态锰化合物。其中四价锰化合物（MnO_2）的出现表明微生物可以将溶液中的Mn（Ⅱ）转化为沉淀态的Mn（Ⅳ）。据报道，微生物可以将Mn（Ⅱ）氧化为MnO_2等形式的Mn（Ⅳ）化合物[32]。

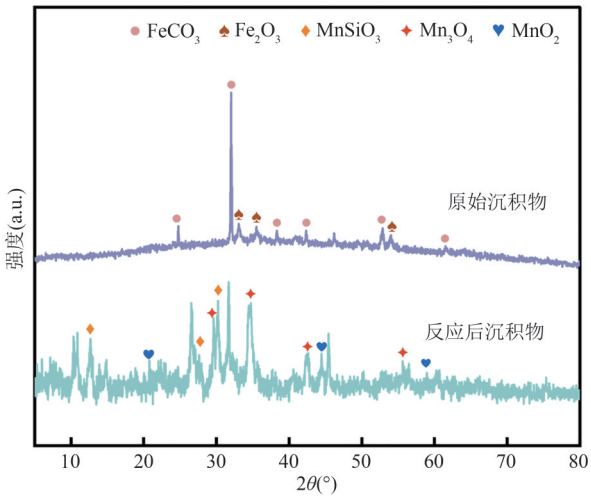


图3 反应前后沉积物XRD表征

Fig. 3 XRD analysis of the sediment before and after the reaction

通过XPS表征分析发现，在原始沉积物和反应后的沉积物中均存在Mn（Ⅱ）和Mn（Ⅳ）（图4（a））。原始沉积物中检测到不同价态锰说明其原始环境中存在着锰的氧化循环过程。通过计算Mn（Ⅱ）和Mn（Ⅳ）的峰面积及其之间的

比例，发现在原始沉积物中 Mn（Ⅱ）（57.7%）的百分比高于 Mn（Ⅳ）的百分比（42.3%）。在实验后的样品中，Mn（Ⅳ）的百分比升高到 50.4%，说明实验后沉积物中存在更多的 Mn（Ⅳ）。在微生物的作用下，其可将水环境中的 Mn（Ⅱ）转化为沉淀形态的 Mn（Ⅳ）[27]。利用 XRD 对氮元素分析结果表明在反应前后沉积物中均被检测到氨和硝酸基团的存在，同时增强的酰胺类氮基团说明了其中氮的转化（图 4（b））。综上所述，通过 XPS 分析揭示了水环境中的 Mn（Ⅱ）被转化为四价的 MnO_2，同时氨氮在该生物过程中也被转化。

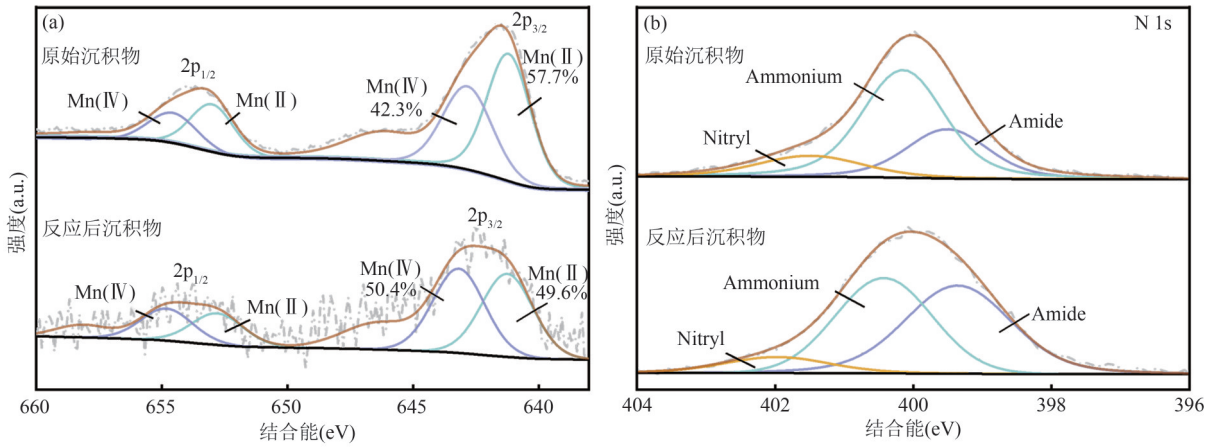


图 4　反应前后沉积物 XPS 表征

Fig. 4　XPS analysis of the sediment before and after the reaction

(a)锰 XPS 图谱；(b)氮 XPS 图谱

2.4　不同污染条件中微生物群落结构及污染物去除机理

在不同污染条件下，微生物群落的丰度和多样性显著不同。通过对比微生物丰度指标（Ace，Chao1 和 Sobs）发现无论在含水层沉积物还是河流沉积物，受到单一锰污染的微生物丰度最高，单一氨氮污染的样品丰度最低，受到锰和氨氮复合污染样品的丰度适中（表 2）。通过对比多样性指数（Shannon 和 Simpson）发现，同样在单一锰污染的环境中其微生物多样性最高。说明锰的存在能够同时增强微生物的丰度和多样性，这也和以前研究金属钒污染的结论相似[35]。通过对微生物的 Beta 多样性研究发现，不同污染条件下微生物的 Beta 多样性显著不同（图 5（a））。发现受到单一锰污染的样品微生物群落显著聚集，受到锰和氨氮复合污染的微生物群落和受到单一锰污染的相近，而受到单一氨氮污染的微生物样品较其他样品较远。说明锰的存在能够显著改变微生物的群落结构，而氨氮作为一种微生物生长的营养元素其对微生物群落的结构影响较小[36]。

表 2　微生物 Alpha 多样性指数

Table 2　Microbial Alpha diversity indices

反应器名称	微生物样品	Ace	Chao1	Shannon	Simpson	Sobs
含水层沉积物_好氧_Mn	含水层沉积物_Mn	310.12475	298.8983	3.52554	0.05106	285
含水层沉积物_好氧_NH_4^+-N	含水层沉积物_N	181.11871	176.2500	3.20685	0.06923	173
含水层沉积物_好氧_Mn-NH_4^+-N	含水层沉积物_Mn-N	273.28988	266.0810	3.36862	0.06043	250
河流沉积物_好氧_Mn	河流沉积物_Mn	375.89171	367.0158	3.77659	0.04236	352
河流沉积物_好氧_NH_4^+-N	河流沉积物_N	221.44352	219.0400	3.18829	0.07898	208
河流沉积物_好氧_Mn-NH_4^+-N	河流沉积物_Mn-N	285.21731	274.8750	2.73352	0.13241	261

通过对微生物群落结构的门水平和属水平组成分析同样发现，在受到锰单一污染和复合污染的微生物群落结构较为相似，而受单一氨氮污染的微生物群落组成显著不同（图 5（b），5（c））。在门水平分析中发现，丰度前 5 的门分别为 Proteobacteria（66.7% ± 22.9%），Bacteroidota（19.2% ± 20.9%），Cyanobacteria（4.12% ± 4.55%），Nitrospirota（3.66% ± 6.85%）和 Actinobacteriota

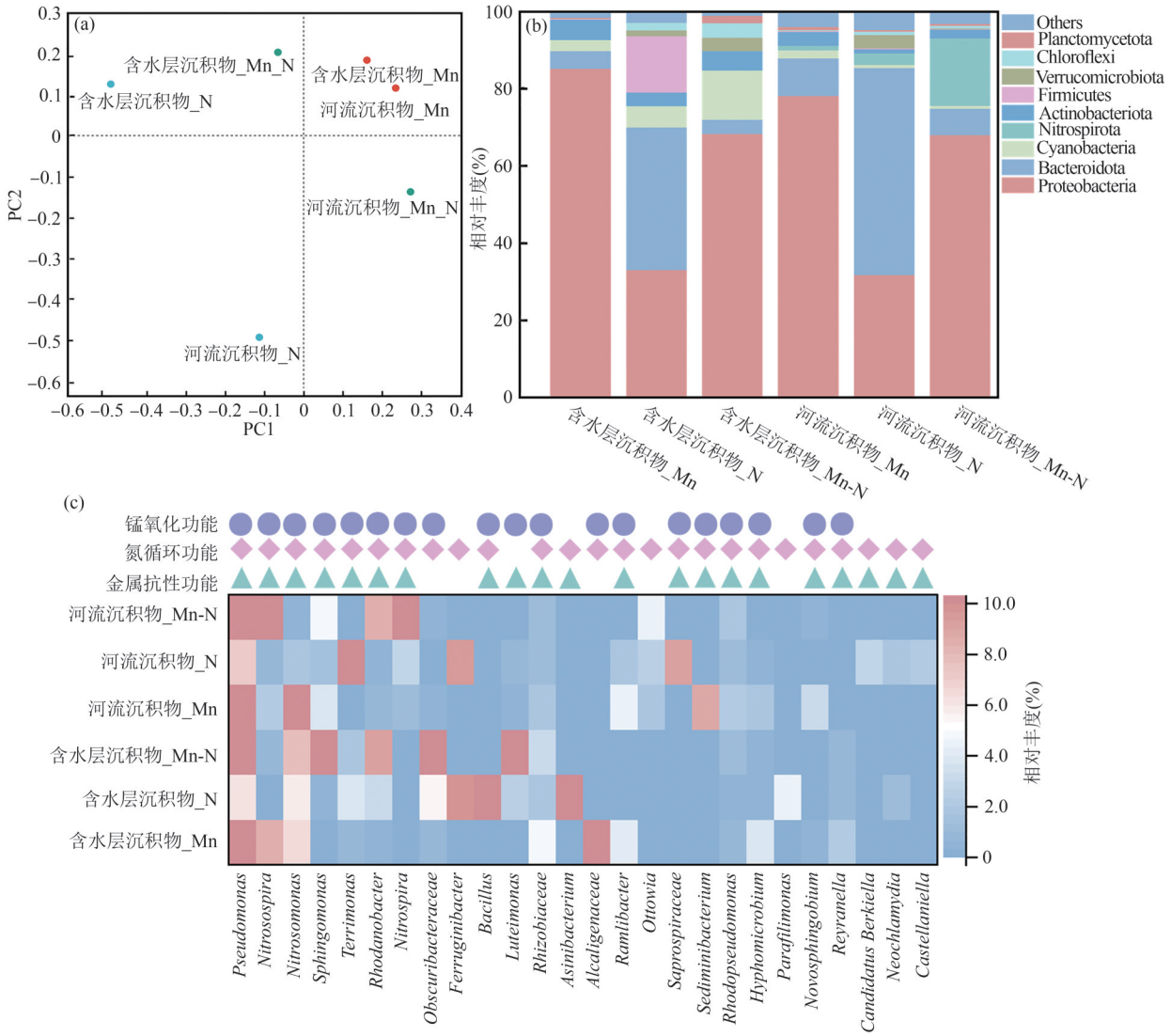


图5 不同反应体系中微生物群落结构差异

Fig. 5 Differences in microbial community structure across different reaction systems

（a）PCoA分析；（b）门水平微生物群落组成；（c）属水平微生物群落组成及其功能

（3.41% ± 1.59%）（图5（b））。其中Proteobacteria，Bacteroidota和Actinobacteriota是重金属污染场地中的主要微生物门[12, 18]，而Nitrospirota是氮循中驱动硝化过程的核心门[37]。在属水平研究中发现丰度较高的属（平均百分比 > 0.1%）中有26个属被报道过能参与到锰氧化（19个）、氨氮循环（25个）以及具有金属抗性功能（21个）（图5（c））。其中*Pseudomonas*是丰度最高的属，其平均丰度为12.3% ± 5.60%，在单一锰污染的样品中其丰度高达18.1% ± 5.42%，在锰与氨氮复合污染环境中其丰度为12.3% ± 15.5%，在单一氨氮污染的样品中丰度最低。研究表明，*Pseudomonas*是一种多功能菌，其不仅具有锰氧化功能，也能进行硝化和反硝化，实现氨氮的完全去除[38]。在此实验系统中大量存在，表明其可参与地下水中锰和氨氮的同步去除。*Nitrosospira*（6.59% ± 10.6%）和*Nitrosomonas*（5.52% ± 3.82%）同样也在受到锰污染的样品中丰度较高。其余的属包括*Rhizobiaceae*，*Alcaligenaceae*及*Sediminibacterium*在锰污染的样品中被广泛发现。*Nitrosomonas*，*Terrimonas*，*Ferruginibacter*和*Bacillus*在单一氨氮污染的样品中丰度较高。其中*Ferruginibacter*在单一氨氮污染的样品中丰度最高（9.69% ± 0.15%），而其在其他样品中未被检测出，同时其被报道是一种反硝化菌属，但无金属氧化功能[39]。氨氧化菌*Bacillus*在单一氨氮污染的样品中

显著富集（14.6%），表明其对氨氮的耐受能力最强[40]。在先前的研究中，*Bacillus* 也被报道可以有效氧化锰并具有金属抗性，然而在此研究中未能显著富集。此外 *Asinibacterium*，*Saprospiraceae* 和 *Parafilimonas* 也均在单一氨氮污染的环境中显著富集。因此在功能微生物的作用下，通过微生物之间的相互作用可同步协同修复锰和氨氮复合污染。

2.5　纯菌协同去除锰和氨氮性能

为了验证沉积物系统中 *Pseudomonas* 和 *Bacillus* 对锰和氨氮去除能力，利用 *P. stutzeri* 和 *B. subtilis* 纯菌开展了验证实验。*P. stutzeri* 和 *B. subtilis* 均对 Mn（Ⅱ）有一定的去除能力（图6（a））。相比于 *B. subtilis*（60.6% ± 1.78%），*P. stutzeri*（65.9% ± 2.01%）对锰的去除率更高（图5（a））。同时，当将两种微生物混合培养时发现锰的去除率更高（69.3% ± 1.78%），*P. stutzeri* 可能通过呼吸链传递电子，将可溶性 Mn（Ⅱ）氧化为不溶性 MnO_2，而 *B. subtilis* 可分泌有机酸，两种菌通过协同作用可以增强对锰的去除能力[29]。在利用这两种微生物单独处理氨氮污染的实验中发现两类微生物对氨氮也有一定的处理能力（图5（b））。其中 *B. subtilis* 对氨氮的去除率较高，在5 d内可以将46.7% ± 2.02% 的氨氮去除。在两种菌混合培养下，其去除率升高至 51.6% ± 2.74%，说明 *P. stutzeri* 和 *B. subtilis* 的协同作用可以进一步促进地下水中氨氮的去除。*P. stutzeri* 在反应过程中，会产生一些中间代谢产物，如亚硝酸盐和硝酸盐，这些产物对于 *B. subtilis* 的生长和代谢具有促进作用；同时 *B. subtilis* 在同化作用过程中产生的小分子有机酸等也可以为 *P. stutzeri* 提供额外的碳源，从而增强 *P. stutzeri* 的代谢活性[41]。以上研究表明，*P. stutzeri* 和 *B. subtilis* 均可以单独去除锰和氨氮，其对 Mn（Ⅱ）的去除速率更高，而对氨氮的去除率更高。两种菌混合时能够增强其处理锰和氨氮污染能力。

在利用 *P. stutzeri* 和 *B. subtilis* 对锰与氨氮复合污染进行修复的实验中发现，无论其单独还是混合均可在一定程度上处理锰与氨氮复合污染的地

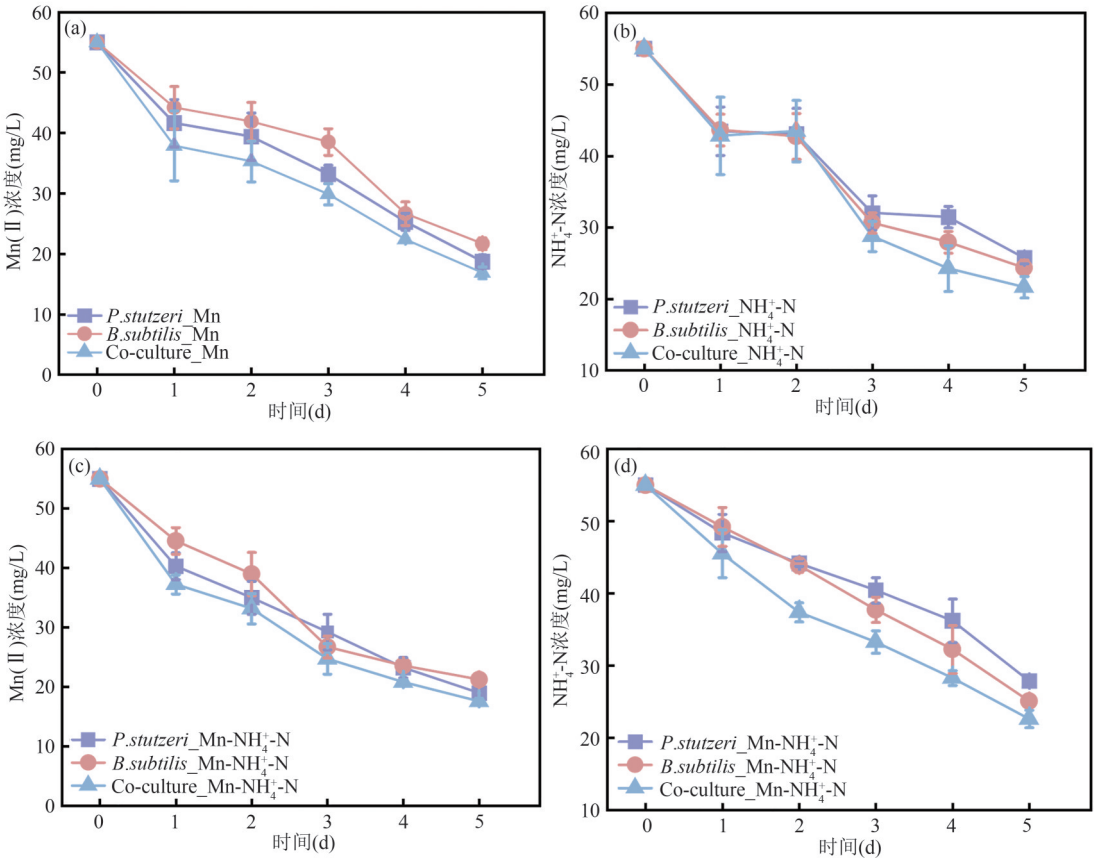


图6　纯菌条件下微生物去除锰和氨氮能力

Fig. 6　Capability of pure bacterial culture to remove manganese and ammonia nitrogen

(a)处理单一锰污染中锰浓度变化;(b)处理单一氨氮污染中氨氮浓度变化:(c)处理复合污染中锰浓度变化;(d)复合污染中氨氮浓度变化

下水。当利用*P. stutzeri*单独处理锰与氨氮复合污染的地下水时，发现其对锰的去除率为65.5% ± 0.67%，对氨氮的去除率为40.2% ± 1.21%。研究发现其对两种污染物的去除率均低于对两种污染物单独处理的情况，由于该过程需要同时对锰和氨氮进行氧化，因此该菌对两种污染物的去除率均较低[42]。同时，由于对两种污染物均是通过氧化反应进行，因此在有限溶解氧条件下，其也会低于处理单一污染物的条件[43]。在利用*B. subtilis*单独处理锰和氨氮复合污染地下水的实验中发现，相比于*P. stutzeri*，其对氨氮的去除率升高（45.3% ± 0.78%），而对锰的去除率降低（61.4% ± 0.59%）。同样的，其对复合污染中锰和氨氮的去除效率低于其对两种污染单独处理的时候，这主要是由于有限的溶解氧条件。在两种菌混合培养处理复合污染的研究中发现，其对锰和氨氮的去除率分别为68.1% ± 0.45%和49.8% ± 2.20%，显著高于单一菌对其的处理能力。说明这两类微生物可以通过种间协同作用对锰和氨氮复合污染地下水进行同步修复。

3 结 论

（1）好氧条件显著促进微生物对Mn（Ⅱ）和NH_4^+-N的去除，Mn（Ⅱ）去除率可达88.7%，NH_4^+-N去除率达70.5%，其效果均优于厌氧条件。

（2）XPS与XRD表征证实微生物作用后沉积物中Mn（Ⅳ）比例升高，并生成了MnO_2等结晶态沉淀，同时检测到氮形态的转化，从微观层面验证了Mn（Ⅱ）的生物氧化及NH_4^+-N的转化过程。

（3）微生物群落结构分析表明，污染类型显著影响微生物的丰度与多样性，锰单独污染及其复合污染条件下微生物群落结构相似，以Proteobacteria为优势菌。假单胞菌属（*Pseudomonas*）和芽孢杆菌属（*Bacillus*）是潜在的功能菌属。

（4）利用*P. stutzeri*和*B. subtilis*开展纯菌验证实验，证实了其对复合污染中Mn（Ⅱ）和NH_4^+-N的去除功能。与两种菌株单独处理条件相比，二者混合培养时表现出协同作用，使Mn（Ⅱ）和NH_4^+-N的去除率分别提升至68.1%和49.8%。

参考文献：

[1] ZHANG Q, SUN J, LIU J, et al. Driving mechanism and sources of groundwater nitrate contamination in the rapidly urbanized region of south China[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, 182: 221 - 230.

[2] 闫小刚,刘海宁,余泽洋. 生活垃圾填埋场地下水污染监测分析[J]. 中国资源综合利用,2024,42(12):188 - 190.

[3] 李奇翎. 成都平原典型农区地下水三氮污染及源解析研究[D]. 成都:西南交通大学,2020.

[4] 张胜,毕二平,陈立,等. 微生物修复石油污染地下水的实验研究[J]. 现代地质,2009,23(1):120 - 124.

[5] 刘进超,王欧美,李佳佳,等. 生物地球化学锰循环中的微生物胞外电子传递机制[J]. 微生物学报,2018,58(4):546 - 559.

[6] HAFERBURG G, KOTHE E. Microbes and metals: interactions in the environment[J]. Journal of Basic Microbiology, 2007, 47(6): 453 - 467.

[7] QI Q, SUN C, ZHANG J, et al. Internal enhancement mechanism of biochar with graphene structure in anaerobic digestion: The bioavailability of trace elements and potential direct interspecies electron transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126833.

[8] 高梦雯,邢绍文,李云. 异养硝化-好氧反硝化菌*Rhodococcus* sp. Y9-1的脱氮性能及生物强化修复氨氮污染地下水[J]. 东华大学学报(自然科学版),2025,51(3):183 - 190.

[9] 陈慧佳,张慧卿,冯莹,等. 海洋产脲酶细菌的筛选及诱导形成碳酸钙矿物的特征[J]. 现代地质,2022,36(1):212 - 220.

[10] 徐静怡,傅志宏,易锌琴,等. 微生物介导的水体重金属-有机物复合污染修复机制及其应用[J]. 南昌大学学报(理科版),2025,49(2):222 - 232.

[11] 李梅,严锐钊,洪家兴,等. PRB技术同步去除地下水中硝酸盐和镉[J]. 环境工程学报,2019,13(4):894 - 901.

[12] SONG C, WANG S, ZHANG Q, et al. Natural mackinawite-based elimination of vanadium and ammonium from wastewater in autotrophic biosystem[J]. Water Research, 2025, 277: 123333.

[13] YAN W, CHEN S, LI M, et al. Genome-resolved metagenomic insight into vanadate and ammonium elimination in sulfur-based autotrophic biosystem[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146782.

[14] LU J, ZHANG B, WANG S, et al. Distinct abiotic and biotic vanadate reduction by pyrite: Mineralogical, electrochemical, and isotopic insights[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(29): 15181 - 15191.

[15] PRONK G J, HEISTER K, DING G C, et al. Development of biogeochemical interfaces in an artificial soil incubation experiment; aggregation and formation of organo-mineral associations[J]. Geoderma, 2012, 189: 585 - 594.

[16] LU X, YUE Y, DENG S, et al. Enhanced Decontamination in Mn(Ⅱ)/Periodate Systems with EDTA: Mechanistic Insights into Self-Accelerating Degradation of Pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59: 14170 - 14181.

[17] WANG Y, BAI D, LUO X, et al. Effects of Setaria viridis on heavy metal enrichment tolerance and bacterial community establishment in high-sulfur coal gangue[J]. Chemosphere, 2024, 351: 141265.

[18] WANG S, ZHANG B, LI T, et al. Soil vanadium (V)-reducing related bacteria drive community response to vanadium pollution from a smelting plant over multiple gradients[J]. Environment international, 2020, 138: 105630.

[19] LIN X, ZHANG J, CHEN H, et al. Determination of available phosphorus in alkaline soil by molybdenum blue spectrophotometry[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021, 781(5): 052003.

[20] ZHAO K, TIAN X, LI H, et al. Characterization of a novel marine origin aerobic nitrifying-denitrifying bacterium isolated from shrimp culture ponds[J]. Aquaculture Research, 2019, 50(7): 1770 - 1781.

[21] ZHOU N, HU W, DENG J, et al. The effects of water depth on the growth and reproduction of Potamogeton crispus in an in situ experiment[J]. Journal of Plant Ecology, 2017, 10(3): 546 - 558.

[22] SHI J, ZHANG B, TANG Y, et al. Undisclosed contribution of microbial assemblages selectively enriched by microplastics to the sulfur cycle in the large deep-water reservoir[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 471: 134342.

[23] WANG S, ZHANG B, DIAO M, et al. Enhancement of synchronous bio-reductions of vanadium (V) and chromium (VI) by mixed anaerobic culture[J]. Environmental Pollution, 2018, 242: 249 - 256.

[24] WANG S, WANG J, LIU Z, et al. Unraveling diverse survival strategies of microorganisms to vanadium stress in aquatic environments[J]. Water Research, 2022, 221: 118813.

[25] ZHANG B, WANG S, DIAO M, et al. Microbial community responses to vanadium distributions in mining geological environments and bioremediation assessment[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(3): 601 - 615.

[26] 王天琪,刘秀花,马延东. 细菌群落通过增加丰度、多样性与构建协同共生模式适应干旱气候环境[J]. 微生物学报, 2025,65(7):3023 - 3040.

[27] 徐玉杰,徐英铭,黄杨瑞,等. 生物锰氧化与氨氧化过程耦合强化环丙沙星的降解[J]. 环境工程学报,2025,19(6): 1390 - 1397.

[28] BAI Y, CHANG Y, LIANG J, 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.

[29] WANG X, XIE G J, TIAN N, et al. Anaerobic microbial manganese oxidation and reduction: a critical review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 822: 153513.

[30] FU X, HOU R, YANG P, et al. Application of external carbon source in heterotrophic denitrification of domestic sewage: A review[J]. Science of the Total Environment, 2022, 817: 153061.

[31] WANG J, CHEN G, FU Z, et al. Application performance and nutrient stoichiometric variation of ecological ditch systems in treating non-point source pollutants from paddy fields[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2020, 299: 106989.

[32] BAI Y, SU J, WEN Q, et al. Characterization and mechanism of Mn (Ⅱ)-based mixotrophic denitrifying bacterium (Cupriavidus sp. HY129) in remediation of nitrate (NO_3^--N) and manganese (Mn (Ⅱ)) contaminated groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124414.

[33] 管琪韵,许多,林珈庆,等. 染色处理与天然红胶花水晶的光谱学分析及其表征[J]. 激光与光电子学进展,2025,62(7): 384 - 390.

[34] VAN BEEK C, CIRKEL D G, DE JONGE M J, et al. Concentration of iron (Ⅱ) in fresh groundwater controlled by siderite, field evidence[J]. Aquatic Geochemistry, 2021, 27(1): 49 - 61.

[35] SZEINBAUM N, NUNN B L, CAVAZOS A R, et al. Novel insights into the taxonomic diversity and molecular mechanisms of bacterial Mn (Ⅲ) reduction[J]. Environmental microbiology reports, 2020, 12(5): 583 - 593.

[36] CHENG Q, HUANG Y, NENGZI L, et al. Performance and microbial community profiles in pilot-scale biofilter for the simultaneous removal of ammonia, iron and manganese at different manganese concentrations[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2019, 42(5): 741 - 752.

[37] WANG G, LI B, ZHANG Y. Ammonia-mediated iron cycle for oxidizing agent activation in advanced oxidation process[J]. Water Research, 2023, 242: 120295.

[38] JONES I, VERMILLION D, TRACY C, et al. Isolation, characterization, and genetic manipulation of cold-tolerant, manganese-oxidizing Pseudomonas sp. strains[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2024, 90(9): e00510 - 24.

[39] NIU J, WANG N, FENG Y, et al. Dual inhibitory effects of high ammonia and nitrite accumulation on biocathode in three-electrode bio-electrochemical system: Electrochemical activity and microbial succession[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 71: 107206.

[40] DUAN S, ZHANG Y, ZHENG S. Heterotrophic nitrifying bacteria in wastewater biological nitrogen removal systems: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52(13): 2302 - 2338.

[41] ZHANG F, XIE F, ZHOU K, et al. Nitrogen removal performance of novel isolated Bacillus sp. capable of simultaneous heterotrophic nitrification and aerobic denitrification[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2022, 194(7): 3196 - 3211.

[42] SUBARI F, KAMARUZZAMAN M A, ABDULLAH S R S, et al. Simultaneous removal of ammonium and manganese in slow sand biofilter (SSB) by naturally grown bacteria from lake water and its diverse microbial community[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2018, 6(5): 6351 - 6358.

[43] GUO Y, HUANG T, WEN G, et al. The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: The role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 322 - 329.