

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

PFOS 前体物质 (PreFOSs) 降解菌的分离鉴定及其降解特性

赵淑艳, 周涛, 王博慧, 梁田坤, 柳丽芬

(大连理工大学食品与环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 盘锦 124221)

摘要: 从氟化工厂附近土壤中分离出 1 株能以全氟辛烷磺酸前体物质 (PreFOSs) 为唯一碳源和能源生长的降解菌 PF1, 经形态观察及 16S rDNA 基因序列分析, 初步鉴定该菌为生丝微菌属 (*Hyphomicrobium* sp.). 在温度为 30℃、pH 为 7.0~7.2 条件下, 菌株 PF1 对全氟辛基磺酰胺 (PFOSA) 和 *N*-乙基全氟辛基磺酰胺 (*N*-EtFOSA) 48 h 降解率分别为 14.6% 和 8.2%, 对 PFOS 无降解能力. 对降解产物进行检测和分析, 结果表明 PFOSA 的降解产物为 PFOS; *N*-EtFOSA 能被降解生成 PFOSA 和 PFOS, 同时也产生少量的全氟辛基磺酰胺乙酸 (FOSAA). 由此推断 PreFOSs 降解途径, 在菌株 PF1 的作用下, PFOSA 脱去氨基直接转化成 PFOS. *N*-EtFOSA 主要有 2 种降解途径: ① *N*-EtFOSA 脱乙基产生 PFOSA, PFOSA 再进一步脱氨基生成 PFOS, 此为主要途径; ② *N*-EtFOSA 中的 *N*-乙基被氧化成乙酰基生成 FOSAA, FOSAA 进一步脱去乙酰基生成 PFOSA, 并最终脱氨基生成 PFOS.

关键词: PFOS 前体物质 (PreFOSs); 微生物降解; 生丝微菌属; 分离鉴定; 降解特性

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3321-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711269

Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil

ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, LIANG Tian-kun, LIU Li-fen

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Food and Environment, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: Transformation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) precursors (PreFOSs) is considered an additional source of PFOS in the environment and biota. A PreFOSs-degrading bacterium PF1, which was able to utilize PreFOSs as the sole carbon and energy source for growth, was isolated from contaminated soil collected from the surroundings of a fluoride factory. According to its morphology and 16S rDNA gene sequence analysis, strain PF1 was identified as *Hyphomicrobium* sp. The degradation rates of perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) and *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamide (*N*-EtFOSA) by PF1 were 14.6% and 8.2% (30℃; pH = 7.0-7.2), respectively, whereas PF1 was unable to degrade PFOS. PFOSA could be biodegraded to PFOS. *N*-EtFOSA could be biodegraded to perfluorooctane sulfonamide acetic acid (FOSAA), PFOSA, and PFOS; PFOS was the predominant metabolite. Based on the above analysis, the proposed metabolic pathway of PFOSA by strain PF1 is deamination to form PFOS. Two possible degradation pathways are proposed for *N*-EtFOSA: ① deethylation of *N*-EtFOSA to produce PFOSA, followed by deamination to form PFOS, and ② oxidation of *N*-EtFOSA to FOSAA followed by sequential dealkylation to produce PFOSA, and then transformation to PFOS by deamination.

Key words: perfluorooctane sulfonate (PFOS) precursors (PreFOSs); biodegradation; *Hyphomicrobium* sp.; isolation and identification; degradation characteristics

全氟辛烷磺酸 (PFOS) 是一种典型的全氟烷烃化合物 (PFASs), 因其在环境中表现出较强的持久性、生物富集性和生物毒性, PFOS 及其部分衍生物作为持久性有机污染物于 2009 年被列入《斯德哥尔摩公约》^[1]. 但是, PFOS 前体物质 (PreFOSs) 在许多发展中国家和新兴的工业化国家, 其生产和使用量仍然呈现增加的趋势, 环境排放量甚至远高于 PFOS^[2, 3], 这些物质在环境中能够通过生物和非生物途径降解生成 PFOS^[4-6].

目前, 广泛检测到的 PreFOSs 主要包括全氟辛

烷磺酰氨基乙醇类 (FOSEs) 和全氟辛烷磺酰胺类 (FOSAs) 物质, 这些 PreFOSs 在大气^[7]、水体^[2]、土壤^[8]、生物^[9]和人体内^[10], 以及一些消费品中^[11]普遍检出. *N*-乙基全氟辛基磺酰胺 (*N*-EtFOSA) 和全氟辛基磺酰胺 (PFOSA) 是两种典型的 PreFOSs. *N*-EtFOSA, 俗称氟虫胺, 是一种室内外常用的杀虫

收稿日期: 2017-11-30; 修订日期: 2018-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41603106); 中央高校基本科研业务费专项 (DUT16RC(4)83)

作者简介: 赵淑艳 (1981~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为污染生态化学, E-mail: Zhaoshuyan@dlut.edu.cn

剂。据报道,在中国和巴西部分地区氟虫胺仍在大量生产和使用,但是在当地水体和土壤等环境介质中并未检测到较高浓度的氟虫胺,研究者认为,可能是 *N*-EtFOSA 在环境介质或者生物体内发生了降解^[2]。PFOSA 被用作防水防油物质,广泛应用于食品包装及其他消费品中,也是许多 PreFOSs 的中间代谢产物^[12~15]。PFOSA 不仅本身能对生物体^[9]和人体具有毒理危害^[16],还能够环境中降解转化为更稳定的终端产物 PFOS^[4, 12, 17]。目前,已经有研究报道 PreFOSs 及其他前体物质能被活性污泥^[18]、沉积物^[19]和土壤中微生物^[13, 15]降解转化。Key 等^[20]筛选出的 1 株假单胞菌 (D2) 能将 1H、1H、2H、2H-全氟辛烷磺酸 (6:2FTSA) 降解转化为短碳链 ($C_3 \sim C_6$) 的全氟羧酸类物质 (PFCAs)。Liu 等^[21]以正辛醇为唯一碳源,从土壤中分离出的 2 株假单胞菌 (OCY4 和 OCW4) 能在以甲醇、辛醇和 1,4-二噁烷为外加碳源的条件将 8:2 氟调醇 (8:2FTOH) 降解转化为 PFCAs 及短碳链的氟调醇 (FTOHs)。近期报道显示,有部分研究者筛选出了能够利用 PFOS 为唯一碳源的 PFOS 降解菌。谢毓等^[22]从氟化工厂周边土壤中筛选出 3 株能利用 PFOS 为唯一碳源的 PFOS 降解菌,对 PFOS 的降解率为 10.1% ~ 18.4%,但降解产物不明确。Kwon 等^[23]从活性污泥中筛选出 1 株假单胞菌 (HJ4) 对 PFOS 的降解率为 67%,虽然检测到了微量短碳链 PFSA,但其它降解产物依然未确定。目前的一系列研究表明,环境中的微生物在 PFASs 的生物降解和迁移转化过程中发挥着重要作用,但迄今没有关于降解 PreFOSs 的功能菌及其降解特性的报道。

本研究拟从氟化工厂附近土壤中分离得到 1 株能以 PreFOSs 为唯一碳源的降解菌,对其进行分离鉴定,分析其对 PreFOSs 的降解能力及降解机制,通过深入了解 PreFOSs 在微生物作用下的降解过程,以期环境中 PreFOSs 的迁移转化和 PFOS 的来源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

采用沈阳市某氟化工厂附近表层土壤用于 PreFOSs 降解菌富集分离。

1.2 培养基

以 PreFOSs 为唯一碳源的基础盐培养基 (MSM): $(NH_4)_2SO_4$ 2.0 g·L⁻¹; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2

g·L⁻¹; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.01 g·L⁻¹; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.001 g·L⁻¹; KH_2PO_4 1.5 g·L⁻¹; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1.5 g·L⁻¹; 向 MSM 中加入 2% 的琼脂粉, 121℃ 下高压灭菌 20 min, 冷却至 60 ~ 70℃ 后, 在酒精灯火焰旁倒平板, 冷却凝固后待用。培养基中 PreFOSs 碳源加入方法: 将 PreFOSs 甲醇储备标准液过 0.22 μm 滤膜除菌, 取一定量置于灭菌的三角瓶中, 待甲醇挥发完全后加入灭菌的 MSM, 使 PreFOSs 的浓度达到实验设计浓度。培养基 pH 为 7.0 ~ 7.2, 实验所用培养基、器材等均经 121℃ 下高压灭菌 20 min, 在无菌超净工作台上操作。

1.3 实验仪器和主要试剂

SHA-B 恒温振荡器 (常州国华, 中国), 弱阴离子交换混合 (Cleanert PWAX-SPE, 250 mg/6 mL) 固相萃取柱 (Agela Technologies, 中国), Visiprep DL 24 位防交叉污染固相萃取装置 (Supelco, 美国), FlexiVap YH-1*24 井氮吹系统 (WIGGENS, 德国), Q Exactive 高效液相色谱-四极杆傅立叶变换静电场轨道阱高分辨质谱系统 (HPLC-MS/MS, ThermoFisher, 美国)。全氟戊酸 (PFPeA, ≥97%)、全氟庚酸 (PFHpA, ≥98%)、全氟辛酸 (PFOA, ≥98%)、全氟丁烷磺酸 (PFBS, ≥98%)、全氟己烷磺酸 (PFHxS, ≥98%)、全氟辛基磺酰胺 (PFOSA, ≥90%) 购自北京百灵威科技有限公司, 全氟己酸 (PFHxA, ≥98%) 购自 Matrix Scientific, 全氟辛烷磺酸 (PFOS, ≥98%) 购自 Aladdin, *N*-乙基全氟辛基磺酰胺 (*N*-EtFOSA, ≥97%) 购自 Macklin, PFOSA (50 μg·mL⁻¹) 和全氟辛基磺酰胺乙酸 (FOSAA) (50 μg·mL⁻¹) 标准液购自 Wellington Laboratories, 甲醇 (HPLC) 购自 Aladdin, 乙酸铵 (HPLC) 购自上海安谱实验科技股份有限公司。

1.4 菌株分离和纯化

以 PFOSA 为唯一碳源, 取受 PFASs 污染的土壤 1.0 g 接种于 100 mL MSM 中, PFOSA 的初始浓度为 2.00 nmol·mL⁻¹, 在 30℃、160 r·min⁻¹ 条件下避光培养 4 d 后; 将 5 mL 培养液转接到 95 mL 新鲜 MSM 中, 继续培养, 如此传代培养 5 次, 并逐渐增加培养液中 PFOSA 浓度至 20.04 nmol·mL⁻¹。取 0.1 mL 最终培养液用无菌水梯度稀释, 然后取 0.2 mL 稀释倍数为 10⁻⁴、10⁻⁶、10⁻⁸ 的培养液分别涂布于含 PFOSA 浓度为 20.04 nmol·mL⁻¹ 的琼脂平板上, 置于 30℃ 培养箱中培养。待平板培养基上长出明显菌落时, 将平板上不同形态单菌落挑出接种至 MSM 继续培养, PFOSA 浓度为 20.04 nmol·mL⁻¹, 4 d 后

涂布于新的平板培养基上. 如此重复直至平板上菌落为单一菌落. 将纯菌落挑至 MSM 中培养至对数生长期, 然后与 50% 的甘油以体积比 1:1 混合, 在 -20°C 下预冻 24 h 后, 转移至 -80°C 冰箱中保存.

1.5 菌株的鉴定

利用扫描电镜 (SEM) 对菌株进行形态观察. 委托生工生物工程 (上海) 股份有限公司对分离得到的菌株进行 16S rDNA 鉴定. 采用 BLAST 程序将 16S rDNA 测序结果与 GenBank 中已知菌株的 16S rDNA 序列进行同源性比较, 选取相似性较高的序列, 利用 Clustalx1.83 软件将选取的序列与该菌株的 16S rDNA 序列进行多重对比, 利用 MEGA5.1 软件构建系统发育树 (Neighbor-Joining 法).

1.6 PreFOSs 及 PFOS 降解能力测定

在平板上挑取纯培养菌落, 以 PreFOSs 为唯一碳源和能源, 分别接种至含 PFOSA ($15.46 \text{ nmol}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和 *N*-EtFOSA ($13.68 \text{ nmol}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的 MSM 中, 在 30°C 下培养至对数期作为种子液. 分别取 0.1 mL 种子液接种至新鲜的含 PFOSA 和 *N*-EtFOSA 的 MSM 中, 置于 30°C , $160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下避光培养, 48 h 后取样, 分别检测 PFOSA 和 *N*-EtFOSA 及其降解产物的浓度, 计算该菌株对 PFOSA 和 *N*-EtFOSA 的降解率. 以 PFOS 为唯一碳源, 取 0.1 mL 以 PFOSA 为唯一碳源培养的种子液接种至 PFOS 浓度为 $1.51 \text{ nmol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的新鲜 MSM 中, 在同样的实验条件下, 测定在以 PFOS 为唯一添加碳源时, 该菌株对 PFOS 的降解情况. 所有实验均设置 3 组平行和只加 PFOSA/*N*-EtFOSA/PFOS 而不接种菌的对照组.

1.7 样品前处理和检测分析方法

样品前处理参考以往的方法^[13]. 取一定量培养液, 用 Milli-Q 水稀释至 50 mL, 过 PWAX-SPE 柱进行净化. 将 5 mL 0.1% NH_4OH 甲醇, 5 mL 甲醇及 5 mL 水先后通过 SPE 柱对其进行活化. 将稀释后的样品通过活化后的 SPE 柱, 流速为 $1 \text{ 滴}\cdot\text{s}^{-1}$, 然后分别用 5 mL 2% 的乙酸溶液, 5 mL 水冲洗 SPE 柱以去除杂质, 目标分析物分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 0.1% NH_4OH 甲醇进行洗脱, 合并两部分洗脱液并用氮气吹至约 1 mL. 然后过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 转移到 1.5 mL 棕色进样瓶中, 定容至 1 mL. PFASs 采用 HPLC-MS 进行分析定量, 色谱柱为 Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($4.6 \times 150 \text{ mm}$, $3.5 \mu\text{m}$). 流动相为甲醇 (A) 和 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液 (B), 梯度洗脱条件: $0 \sim 0.8 \text{ min}$, $10\% \sim$

$80\% \text{ A}$; $0.8 \sim 9.8 \text{ min}$, $80\% \sim 100\% \text{ A}$; $9.8 \sim 11.5 \text{ min}$, $100\% \sim 10\% \text{ A}$; $11.5 \sim 15 \text{ min}$, $10\% \text{ A}$. 使用全扫描模式采集色谱图, 分别用以下离子定量目标化合物: $525.98 \rightarrow \text{N-EtFOSA}$, $555.95 \rightarrow \text{FOSAA}$, $497.95 \rightarrow \text{PFOSA}$, $498.93 \rightarrow \text{PFOS}$, $412.97 \rightarrow \text{PFOA}$, $398.94 \rightarrow \text{PFHxS}$, $298.94 \rightarrow \text{PFBS}$, $318.98 \rightarrow \text{PFHpA}$, $268.98 \rightarrow \text{PFHxA}$, $262.98 \rightarrow \text{PFPeA}$.

1.8 质量保证与质量控制

为防止干扰, 实验过程中避免使用含氟的仪器和器皿. 回收率采用基质空白加标, 对回收结果不进行回收率校正. 降解实验做方法空白, 在样品预处理的同时, 采用相同的步骤和方法制备方法空白样, 采用外标法定量, 方法检出限 (MDL) 信噪比为 3:1. PFASs 在培养液中的回收率及方法检出限如表 1 所示.

表 1 PFASs 在溶液中回收率及方法检测限

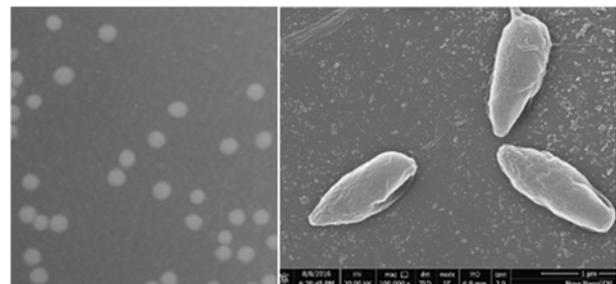
PFASs	回收率/%	方法检测限/ $\text{pmol}\cdot\text{mL}^{-1}$
PFHxA	93.2 ± 4.25	0.0010
PFHpA	107 ± 1.20	0.0012
PFBS	71.0 ± 3.74	0.0003
PFHxS	71.2 ± 2.92	0.0062
PFOA	100 ± 1.60	0.0002
PFOS	75.7 ± 2.21	0.0042
PFOSA	81.2 ± 1.39	0.0010
FOSAA	83.2 ± 3.41	0.0023
<i>N</i> -EtFOSA	83.4 ± 1.26	0.0075

2 结果与讨论

2.1 菌株鉴定结果

2.1.1 菌株的培养特征

对沈阳市某氟化工厂附近的土壤进行采集, 以 PFOSA 为唯一碳源进行富集驯化、分离纯化, 获得 1 株能以 PFOSA 为唯一碳源生长的纯菌, 将其命名为 PF1, 对该菌株进行菌落形态及 SEM 观察. 菌株 PF1 在培养基上呈淡黄色, 表面光滑、隆起的不透明圆形菌落, 如图 1(a) 所示; 菌株 PF1 外形呈末端



(a) 菌落形态

(b) 扫描电镜

图 1 菌株 PF1 的菌落形态和扫描电镜

Fig. 1 Colonies and scanning electron microscopy (SEM) of strain PF1

尖细的杆状如图 1(b)所示。

2.1.2 菌株 PF1 的鉴定

PF1 的 16S rDNA 的基因序列含有 1 350 个碱基,将菌株 PF1 的 16S rDNA 进行 BLAST 同源性比较分析,选择相似性最高的菌株进行比对,建立系统发育进化树(图 2)。由图 2 可知,PF1 与菌株 *Hyphomicrobium* sp. MC1 在进化树处于同一分支,自展值为 100,两者亲缘关系最近,初步鉴定菌株 PF1 为生丝微菌(*Hyphomicrobium* sp.),将其命名为

Hyphomicrobium sp. PF1。 *Hyphomicrobium* sp. 广泛分布于污水及污泥中,有研究报道 *Hyphomicrobium* sp. 能够产生脱卤酶,降解某些卤代有机物,能将二氯甲烷降解转化成甲醛和无机氯^[24, 25],同时 *Hyphomicrobium* sp. 能够产生脱氢酶,能够利用醇类、甲胺类等有机物进行生长代谢^[26, 27]。PFASs 是一类氟代有机物,其衍生物含有羟基、羧基、氨基等基团,推测 *Hyphomicrobium* sp. 可能具有降解和利用 PFASs 的潜力。

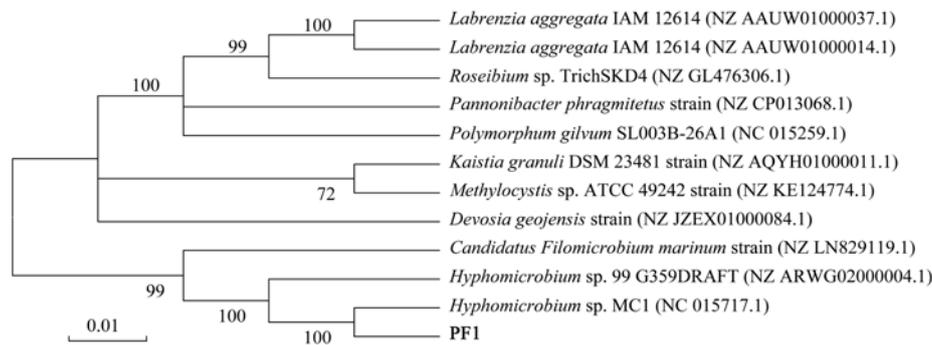


图 2 菌株 PF1 的系统发育树

Fig. 2 Phylogenetic tree of strain PF1 based on 16S rDNA sequences

2.2 菌株 PF1 对 PFOSA 的降解特性

实验设置不接种菌加入 PFOSA 的对照组 (PFOSA) 和接种菌加入 PFOSA 的实验组 (PFOSA + PF1), PFOSA 的实际测定浓度为 $15.46 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。培养 48 h 后,两组实验中 PFASs 的组成和浓度见表 2,在不接种菌、不加 PreFOSs 的空白实验中没有检测到 PFASs。在对照组实验中除 PFOSA 外,还检测到少量的 PFOS,其在培养液中的摩尔分数分别为 95.3% 和 4.7%,与 PFOSA 标准液中的比例相近 (94.2% PFOSA, 5.8% PFOS) [图 3 (a)],说明在对照组中 PFOSA 未发生降解。根据实验前后 PFASs 总物质量 (mol) 计算实验过程中 PFASs 的物质质量守恒 [图 4 (a)]。在实验开始前,

PFASs 总量为 $16.40 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$,实验结束后,对照组中 PFASs 的总量为 $15.98 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$,PFASs 损失量为 2.6%,主要原因可能是实验器皿吸附及 PFOSA 挥发损失^[28]。在实验组中,PFASs 的损失量为 2.9%,略微大于在对照组中 PFASs 的损失量 (2.6%),主要原因可能是除器皿吸附及 PFOSA 挥发损失外,还有实验组微生物对 PFASs 的吸附以及其他未被检测到的降解产物。实验开始前 PFOSA 初始量 (PFOSA, 0 h) 以及对照组和实验组中 PFOSA 总量如图 4 (a) 所示,对比可以看出实验组 PFOSA 总量明显降低。另外,实验组培养液中 PFASs 的组成如图 3 (a) 所示,相较于初始状态 (94.3% PFOSA, 5.7% PFOS),母体化合物 PFOSA

表 2 在不同实验体系中 PFASs 的浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$

Table 2 Concentration of PFASs in different test groups/ $\text{nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$

实验体系	N-EtFOSA	FOSAA	PFOSA	PFOS	PFHxS
PFOSA, 0 h	—	—	15.46 ± 0.15	0.94 ± 0.02	< MDL
PFOSA	—	—	15.23 ± 0.13	0.75 ± 0.02	< MDL
PFOSA + PF1	—	—	12.91 ± 0.14	3.01 ± 0.03	< MDL
N-EtFOSA, 0 h	13.68 ± 0.18	< MDL	< MDL	0.27 ± 0.04	< MDL
N-EtFOSA	13.50 ± 0.11	< MDL	< MDL	0.24 ± 0.03	< MDL
N-EtFOSA + PF1	11.81 ± 0.15	0.003 ± 0.001	0.14 ± 0.03	1.22 ± 0.02	< MDL
PFOS, 0 h	—	—	—	1.51 ± 0.01	0.04 ± 0.01
PFOS	—	—	—	1.43 ± 0.01	0.04 ± 0.02
PFOS + PF1	—	—	—	1.40 ± 0.01	0.04 ± 0.01
空白实验	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL	< MDL

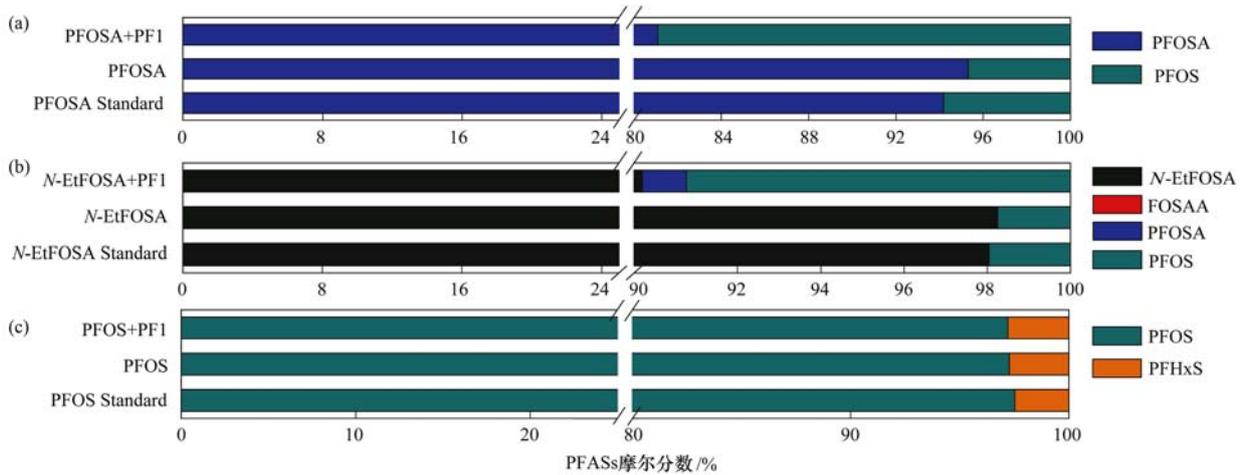


图 3 培养液中 PFASs 的摩尔分数

Fig. 3 Molar ratio of PFASs in the culture solutions

(81.1%) 比例降低, PFOS(18.9%) 比例显著增加, 说明 PFOSA 在菌株 PF1 的作用下发生了降解, 主要降解产物为 PFOS. 实验组中并未检测到短碳链的 PFHxS 和 PFBS 及 PFCAs, 说明在降解过程中没有发生 C—C 键及 C—S 键的断裂. 根据实验组与对照组中降解产物 PFOS 的总物质质量差值, 计算得到实验过程中降解产物的总量为 $2.26 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 说明至少有 $2.26 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PFOSA 发生了降解, 由此得到, 菌株 PF1 对 PFOSA 降解率为 14.6%.

根据 PFOSA 降解产物的组成, 分析得到的 PFOSA 降解途径如图 5 所示, 在菌株 PF1 的作用下, PFOSA 通过脱氨基化反应脱去氨基直接转化成 PFOS. 有研究表明 PFOSA 能在锦鲤^[4] 和大白鼠^[29] 体内代谢转化成 PFOS, 同时, PFOSA 作为其他 PreFOSs 的中间代谢产物, 能够在环境中进一步降解生成 PFOS, 如 *N*-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇 (*N*-EtFOSE) 能在活性污泥中降解产生中间代谢产物 PFOSA, 并最终转化为 PFOS^[18]. 本研究结果与之前报道类似, 说明菌株 PF1 对 PFOSA 的降解途径与 PFOSA 在动物体内的降解途径相同, 最终降解产物均为 PFOS.

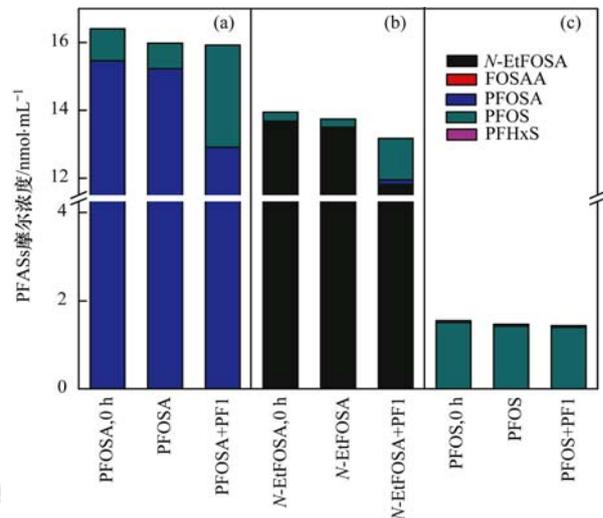


图 4 PFASs 在不同实验体系中的分布

Fig. 4 Fractions of PFASs in different test groups

2.3 菌株 PF1 对 *N*-EtFOSA 的降解特性

以 *N*-EtFOSA 为唯一碳源, 研究该菌株对 *N*-EtFOSA 的降解特性. 实验设置不接种菌加入 *N*-EtFOSA 的对照组 (*N*-EtFOSA) 和接种菌加入 *N*-EtFOSA 的实验组 (*N*-EtFOSA + PF1), *N*-EtFOSA 初始浓度为 $13.68 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$. 培养 48 h 后, 两组实

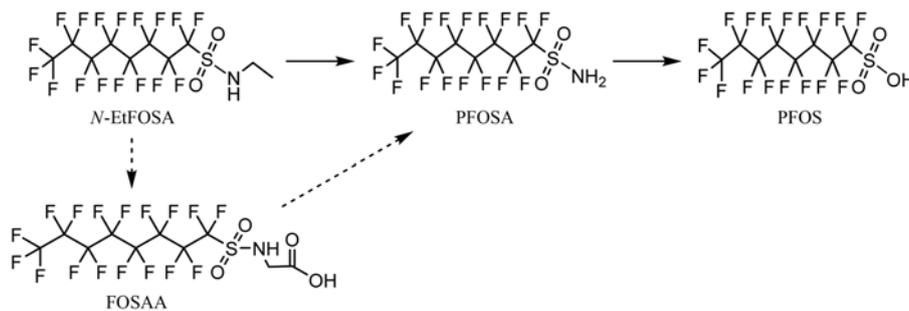


图 5 *N*-EtFOSA 和 PFOSA 推测降解途径

Fig. 5 Proposed degradation pathways of *N*-EtFOSA and PFOSA

验中 PFASs 的组成和浓度见表 2. 在对照组中检测到 *N*-EtFOSA 及少量的 PFOS, 其在培养液中的摩尔分数分别为 98.3% 和 1.7%, 这与 *N*-EtFOSA 标准液中的比例相近 (98.1% *N*-EtFOSA, 1.9% PFOS) [图 3(b)], 说明在对照组中 *N*-EtFOSA 未发生降解. 根据实验前后 PFASs 的总物质量 (mol) 计算系统中 PFASs 的物质量守恒 [图 4(b)]. 在实验开始前, PFASs 总量为 $13.95 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 实验结束后, 对照组中 PFASs 的总量为 $13.74 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, PFASs 损失量为 1.5%, 主要原因可能是实验器皿吸附及 *N*-EtFOSA 挥发损失^[15]. 在实验组中, PFASs 的损失量为 5.6%, 大于在对照组中 PFASs 的损失量 (1.5%), 主要原因可能是除器皿吸附及 *N*-EtFOSA 挥发损失外, 还有实验组微生物对 PFASs 的吸附或其他未被检测到的降解产物. 培养液中 PFASs 的组成及各组分的浓度如图 3(b) 和 4(b) 所示, 实验组中母体化合物 *N*-EtFOSA 总量及摩尔分数显著降低, 而 PFOS 的总量及摩尔分数显著增加, 并检测到一定量的 FOSAA ($0.003 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 PFOSA ($0.14 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 见表 2, 说明 *N*-EtFOSA 在菌株 PF1 的作用下发生了降解, 主要降解产物为 PFOSA (1.07%) 和 PFOS (9.23%), 同时也有微量的 FOSAA (0.03%) 生成 [图 3(b)]. 根据实验组和对照组中间代谢产物及 PFOS 的总物质量差值, 计算得到实验过程中降解产物的总物质量为 $1.12 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$, 说明至少有 $1.12 \text{ nmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 *N*-EtFOSA 发生了降解转化, 由此计算得到菌株 PF1 对 *N*-EtFOSA 的降解率为 8.2%. 菌株 PF1 降解 *N*-EtFOSA 的产物组成与 *N*-EtFOSA 在土壤中^[15] 降解规律类似, 都产生中间代谢产物 FOSAA 和 PFOSA, 以及终端降解产物 PFOS, 均未检测到短碳链的全氟磺酸 (PFSA) 及全氟羧酸 (PFCA) 类物质, 但在土壤中主要产物是 FOSAA (34.2%) 和 PFOSA (30.3%), 远高于 PFOS (4.0%) 的产量. 主要原因可能是这两个体系虽然都是由微生物介导的降解过程, 但在土壤微环境中, 除含有丰富的微生物种类外, 还含一定的有机质及无机物质, 而本研究中只是单一的降解菌, 从而可能导致 *N*-EtFOSA 降解产物产量的不同. 同时, 本研究结果与 *N*-EtFOSA 在动物^[5] 和人体^[14] 中的降解规律相似, 均降解产生中间代谢产物 PFOSA, PFOSA 最终转化为 PFOS.

根据 *N*-EtFOSA 降解产物的组成, 分析推断 *N*-EtFOSA 降解途径, 如图 5 所示. 主要有 2 种潜在途径: ①在菌株 PF1 的作用下, *N*-EtFOSA 通过脱烷基

化反应, *N*-乙基被去除直接转化生成 PFOSA, 然后脱氨基转化成 PFOS; ②在实验中检测到微量的 FOSAA, 因此推断, *N*-EtFOSA 也可以经过一系列的氧化作用将 *N*-乙基氧化形成乙酰基生成 FOSAA, FOSAA 再进一步脱去乙酰基生成 PFOSA, 并最终脱氨基转化为 PFOS. 由于 PFOSA (1.07%) 产量远大于 FOSAA (0.03%) 的产量, 因此推断①过程为主要的降解途径. 在 *N*-EtFOSA 降解实验中 PFOS 的产量远远高于 PFOSA 的产量, 约为 PFOSA 的 8.7 倍, 进一步说明在菌株 PF1 的作用下, *N*-EtFOSA 还产生其它中间代谢产物 (如 FOSAA, PFOSA), 并最终转化为 PFOS. Mejia 等的研究表明^[15], *N*-EtFOSA 能在土壤微生物的作用下将 *N*-乙基氧化成羟基, 形成全氟辛基磺酰胺乙醇 (EtFOSA alcohol), EtFOSA alcohol 再进一步降解转化为 FOSAA 和 PFOSA, 同时 *N*-EtFOSA 也可以直接通过脱烷基化反应形成 PFOSA, 并最终转化 PFOS. 也有研究表明, *N*-EtFOSA 在虹鳟鱼体内^[5] 可能通过 3 种途径降解生成 PFOS, ①通过直接脱除乙基胺; ②*N*-EtFOSA 脱乙基形成 PFOSA, 再通过去氨基作用形成 PFOS; ③*N*-EtFOSA 直接水解.

2.4 菌株 PF1 对 PFOS 的降解特性

为了验证菌株 PF1 是否具有降解 PFOS 的能力, 测定在以 PFOS 为唯一添加碳源的 MSM 中菌株 PF1 的生长情况及其对 PFOS 降解能力. 在 PFOS 的降解实验中, 设置不接种菌加入 PFOS 的对照组 (PFOS) 和接种菌加入 PFOS 的实验组 (PFOS + PF1). 培养 48 h 后, 实验组培养液清澈, 无明显变化, 与对照组相似. 经取样分析测定, 在实验组和对照组中 PFOS 含量基本一致, 均检测到少量的 PFHxS (见表 2), 且与实验开始前 PFASs 初始量相近 [图 4(c)]. 同时, 培养液中 PFOS 和 PFHxS 的质量分数与 PFOS 标准溶液中相近, 其组成如图 3(c) 所示, 说明菌株 PF1 对 PFOS 没有降解能力, PFHxS 主要来自于 PFOS 标准品中含有的杂质. 目前, 仅有 2 篇文献报道了 PFOS 能被微生物降解. 谢毓等的研究显示^[22], PFOS 能在其分离获得的 3 株细菌的作用下发生降解, 但检测结果中没有数据说明 PFOS 降解为何种物质, 也未明确 PFOS 是否存在其它非生物的损失途径. Kwon 等^[23] 从活性污泥中筛选出 1 株能降解 PFOS 的假单胞菌 (HJ4), 虽然根据 PFOS 损失量计算得到 67% 的降解率, 但在其对降解产物进行测定时, 在系统中并没有检测到氟离子, 表明 PFOS 没有发生 C—F 键的断裂, 除在系统中检

测到了非常微量的 PFHxS 和 PFBS 外,也并没有检测到其它降解产物。Mejia 等^[30]对 Kwon 的研究做了评论,认为其缺乏有效数据证明 PFOS 发生了降解,且没有具体的生物化学途径来解释 PFOS 的降解过程,怀疑其检测到的 PFHxS 和 PFBS 产物可能来自于系统污染。因此,虽然有少量研究表明 PFOS 能在微生物的作用下发生降解,但缺乏有效的证据来说明 PFOS 在微生物作用下的降解机制。综上所述,对于 PFOS 的微生物降解机制仍然有待进一步研究。

3 结论

(1) 从沈阳市某氟化工厂附近土壤中分离得到 1 株可以利用 PFOSA 和 *N*-EtFOSA 为唯一碳源和能源生长的生丝微菌属 (*Hyphomicrobium* sp.) 菌株 PF1。

(2) 在温度为 30℃、pH 为 7.0 ~ 7.2 条件下,菌株 PF1 对 PFOSA 和 *N*-EtFOSA 的 48 h 降解率分别为 14.6% 和 8.2%; 菌株 PF1 对 PFOS 不具有降解能力。

(3) PFOSA 的降解产物为 PFOS, *N*-EtFOSA 的降解产物为 FOSAA、FOSA 和 PFOS, 其中, PFOS 为主要降解产物, 均未检测到短碳链的 PFBS 和 PFHxS 及其它 PFCAs。

参考文献:

- [1] UNIDO. Guidance for the inventory of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [EB/OL]. <http://chim.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFOS/Guidance/tabid/5225/ctl/Download/mid/15651/Default.aspx?id=2&ObjID=19087>, 2014-03-31.
- [2] Gilljam J L, Leonel J, Cousins I T, et al. Is ongoing sulfluramide use in South America a significant source of perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production inventories, environmental fate, and local occurrence [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(2): 653-659.
- [3] Gebbink W A, Bignert A, Berger U. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic Sea environment: do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(12): 6354-6362.
- [4] Chen M, Qiang L W, Pan X Y, et al. *In vivo* and *in vitro* isomer-specific biotransformation of perfluorooctane sulfonamide in common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13817-13824.
- [5] Tomy G T, Tittlemier S A, Palace V P, et al. Biotransformation of *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide by Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(3): 758-762.
- [6] Plumlee M H, McNeill K, Reinhard M. Indirect photolysis of perfluorochemicals: hydroxyl radical-initiated oxidation of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetate (*N*-EtFOSAA) and other perfluoroalkanesulfonamides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(10): 3662-3668.
- [7] Stock N L, Lau F K, Ellis D A, et al. Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(4): 991-996.
- [8] Houtz E F, Higgins C P, Field J A, et al. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(15): 8187-8195.
- [9] Pan C G, Zhao J L, Liu Y S, et al. Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **107**: 192-199.
- [10] Gebbink W A, Glynn A, Damerud P O, et al. Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: the relative importance of direct and indirect dietary exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **198**: 108-115.
- [11] Ye F, Zushi Y, Masunaga S. Survey of perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors present in Japanese consumer products [J]. *Chemosphere*, 2015, **127**: 262-268.
- [12] Bizkarguenaga E, Zabaleta I, Mijangos L, et al. Uptake of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctane sulfonamide by carrot and lettuce from compost amended soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **571**: 444-451.
- [13] Zhao S Y, Ma X X, Fang S H, et al. Behaviors of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (*N*-EtFOSE) in a soil-earthworm system: transformation and bioaccumulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **554-555**: 186-191.
- [14] Benskin J P, Holt A, Martin J W. Isomer-Specific biotransformation rates of a perfluorooctane sulfonate (PFOS)-precursor by cytochrome P450 isozymes and human liver microsomes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(22): 8566-8572.
- [15] Mejia Avendaño S, Liu J X. Production of PFOS from aerobic soil biotransformation of two perfluoroalkyl sulfonamide derivatives [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 1084-1090.
- [16] Bonefeld-Jørgensen E C, Long M H, Fredslund S O, et al. Breast cancer risk after exposure to perfluorinated compounds in Danish women: a case-control study nested in the Danish national birth cohort [J]. *Cancer Causes & Control*, 2014, **25**(11): 1439-1448.
- [17] Brandsma S H, Smithwick M, Solomon K, et al. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide: Uptake, transformation and elimination [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(2): 253-258.
- [18] Rhoads K R, Janssen E M, Luthy R G, et al. Aerobic biotransformation and fate of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (*N*-EtFOSE) in activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(8): 2873-2878.
- [19] Benskin J P, Ikonou M G, Gobas F A P C, et al.

- Biodegradation of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(3): 1381-1389.
- [20] Key B D, Howell R D, Criddl C S. Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(15): 2283-2287.
- [21] Liu J X, Lee L S, Nies L F, *et al.* Biotransformation of 8: 2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(23): 8024-8030.
- [22] 谢毓, 彭清忠, 易浪波. 全氟辛烷磺酸降解菌的分离与鉴定 [J]. *中国微生态学杂志*, 2016, **28**(4): 383-387.
Xie Y, Peng Q Z, Yi L B. Isolation and identification of perfluorooctane sulfonate-degrading microorganisms [J]. *Chinese Journal of Microecology*, 2016, **28**(4): 383-387.
- [23] Kwon B G, Lim H J, Na S H, *et al.* Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant [J]. *Chemosphere*, 2014, **109**: 221-225.
- [24] Vuilleumier S, Nadalig T, Haque M F U, *et al.* Complete genome sequence of the chloromethane-degrading *Hyphomicrobium* sp. strain MC1 [J]. *Journal of Bacteriology*, 2011, **193**(18): 5035-5036.
- [25] Kohler-Staub D, Leisinger T. Dichloromethane dehalogenase of *Hyphomicrobium* sp. strain DM2 [J]. *Journal of Bacteriology*, 1985, **162**(2): 676-681.
- [26] Brooke A G, Attwood M M. Regulation of enzyme synthesis during the growth of *Hyphomicrobium* X on mixtures of methylamine and ethanol [J]. *Microbiology*, 1983, **129**(8): 2399-2404.
- [27] Attwood M M, Harder W. The oxidation and assimilation of C₂ compounds by *Hyphomicrobium* sp. [J]. *Journal of General Microbiology*, 1974, **84**(2): 350-356.
- [28] Wang Z Y, MacLeod M, Cousins I T, *et al.* Using COSMOtherm to predict physicochemical properties of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs) [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **8**(4): 389-398.
- [29] Ross M S, Wong C S, Martin J W. Isomer-Specific biotransformation of perfluorooctane sulfonamide in Sprague-Dawley rats [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(6): 3196-3203.
- [30] Mejia Avendaño S, Zhong G W, Liu J X. Comment on "Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant" [J]. *Chemosphere*, 2015, **138**: 1037-1038.



CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i>	(3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min	(3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le	(3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i>	(3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i>	(3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i>	(3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun	(3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i>	(3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i>	(3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i>	(3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i>	(3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City	HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can	(3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i>	(3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun	(3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i>	(3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei	(3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue	(3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i>	(3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i>	(3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i>	(3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i>	(3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i>	(3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i>	(3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i>	(3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i>	(3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i>	(3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i>	(3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i>	(3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i>	(3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i>	(3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor	FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i>	(3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i>	(3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i>	(3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion	SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang	(3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i>	(3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping	(3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i>	(3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil	ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i>	(3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i>	(3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i>	(3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i>	(3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i>	(3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i>	(3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin	ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i>	(3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin	AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i>	(3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i>	(3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i>	(3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland	HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i>	(3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i>	(3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i>	(3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian	(3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu	(3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i>	(3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure	PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i>	(3460)