

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

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

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气VOCs时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料VOCs排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境PM _{2.5} 和PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车SCR系统运行及NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系N ₂ O关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中DOM光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于δ ¹⁵ N和δ ¹⁸ O的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下A ² /O-BAF反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于MBR不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地NH ₃ 挥发和N ₂ O排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合As(Ⅲ)的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田1株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌Zobellella sp. B307的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1株镰刀菌属KY123915的分离及其对17β-雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP对蚯蚓抗氧化酶系的影响及DNA损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制

张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧*

(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复重点实验室, 广州 510006)

摘要: 胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)是微生物污泥的重要组成部分,在废水生物处理过程中起着至关重要的作用. 通过上流式硫酸盐还原反应器(sulfate-reducing up-flow sludge bed, SRUSB)的连续运行和批次实验评价了硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)活性污泥对环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)的去除以及 EPS 在 CIP 去除过程中所起的重要作用. 结果表明,SRB 污泥可通过吸附和生物降解有效去除 CIP,其中吸附是主要去除途径,EPS 在吸附过程中起到重要作用. 采用三维荧光光谱结合平行因子分析探究了 SRB 活性污泥的 EPS 与 CIP 结合的机制;采用傅里叶红外光谱分析鉴定了 EPS 中参与 CIP 结合的主要官能团. EPS 主要通过静态猝灭与 CIP 结合形成 EPS-CIP 复合物,其中色氨酸和酪氨酸类蛋白质是 EPS 中主要参与 CIP 结合的物质,结合常数分别为 $1.43 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;红外分析表明,羟基、氨基和羧基是 EPS 中主要参与 CIP 结合的基团. 实验结果揭示了 SRB 污泥的 EPS 与 CIP 结合的机制,有助于更好地理解 EPS 在 SRB 污泥系统去除 CIP,以及其他有机微污染物的过程中所起的重要作用.

关键词: 硫酸盐还原菌; 胞外聚合物; 环丙沙星; 吸附; 静态猝灭

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4653-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802132

Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge

ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, YIN Lin-wan, LÜ Hui*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Extracellular polymeric substances (EPS) in microbial sludge, fulfils a key role in removal of micro-organic pollutants during biological wastewater treatment. In this study, the authors evaluated the removal of ciprofloxacin (CIP) by sulfate-reducing bacteria (SRB) sludge in a sulfate-reducing up-flow sludge bed (SRUSB) reactor, and examined the role of EPS on CIP removal in an SRB sludge system. The results indicated that CIP was removed efficiently through adsorption and biodegradation by SRB sludge, with adsorption the major removal pathway. EPS also played an important role in CIP adsorption by SRB sludge, and the adsorption mechanisms of CIP by EPS were investigated using the three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy technologies combined with parallel factor analysis. The functional groups binding CIP onto EPS were identified through Fourier transform infrared (FTIR) spectra analysis. The results suggested that the static quenching of EPS following CIP adsorption led to formation of an EPS-CIP complex, and that the CIP was mainly bound with tryptophan and tyrosine-like protein substances in EPS with the binding constants of $1.43 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $1.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The FTIR results suggested that hydroxyl, amino and carboxyl functional groups were mainly responsible for binding of CIP onto EPS. The results revealed the adsorption mechanisms of CIP by EPS in SRB sludge, and enhanced understanding of the role of EPS in sulfur-mediated biological processes for the removal of CIP and other organic micro-pollutants.

Key words: sulfate-reducing bacteria (SRB); extracellular polymeric substances (EPS); ciprofloxacin (CIP); adsorption; static quenching

环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)作为典型的喹诺酮类抗生素,在世界范围内被广泛应用^[1]. CIP 的体内代谢率低,超过 75% 的 CIP 未经代谢以原药的形式排放到环境中^[2]. CIP 在环境中相当稳定,不易降解,对环境水体、土壤都造成了严重污染^[3]. 低浓度抗生素在环境中长时间地积累影响生态系统中微生物种群的分布,诱导耐药菌和抗性基因的产生,对人类健康造成潜在威胁^[4]. 污水处理厂作为

抗生素污染的主要点源,引起了研究者的广泛关注^[3].

近年来,硫介导污水处理工艺协同碳、氮、磷

收稿日期: 2018-02-25; 修订日期: 2018-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51638005, 51778643); 广东省自然科学基金项目(2015A030313149); 广州市珠江科技新星项目(201504281527416)

作者简介: 张会群(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境微生物技术, E-mail: zhanghq26@mail2.sysu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: lvhui3@mail.sysu.edu.cn

的同时去除引起了学术界的广泛关注^[5,6]. 硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)的应用为处理含硫的工业废水和市政污水提供了一个全新的节能生物过程. 大量研究表明, SRB 可降解多种有机污染物, 包括醇类、烃类、羧酸类以及难降解的芳香族化合物^[6]. 最近 SRB 污泥系统也被应用于处理含硫的药物废水, 展现了 SRB 的强大耐受性^[7]. 磺胺甲噁唑也被报导可被 SRB 污泥有效地吸附和生物降解^[8], 因此有理由相信 SRB 污泥可有效地去除 CIP.

大量研究表明, 吸附是污水生物处理工艺去除 CIP 的主要途径^[3]. 微生物胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)由于其带有大量电荷、极性基团和疏水区域, 可为有机微污染物和金属提供大量活性吸附位点^[9,10]. Xu 等^[10]报道了活性污泥的 EPS 可有效吸附磺胺甲噁唑、磺胺甲基嘧啶和磺胺嘧啶等抗生素. 此外, SRB 分泌的 EPS 中羟基、氨基和羧基官能团可促进其与重金属的结合^[11]. Song 等^[12]也报道活性污泥 EPS 中的氨基、羧基和氨基官能团参与了四环素的吸附. 因此, EPS 在污水生物处理工艺去除有机微污染物的过程中起到重要作用. 然而, 关于 EPS 与 CIP 的相互作用机制还未有相关报道.

基于以上介绍, 本研究通过连续流上流式硫酸盐还原反应器(sulfate-reducing up-flow sludge bed, SRUSB)和批次实验考察 SRB 活性污泥对 CIP 的去除以及 EPS 在 SRB 污泥去除 CIP 的过程中所起的作用; 通过三维荧光光谱分析 EPS 与 CIP 的结合机制; 通过傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)分析 EPS 中主要参与 CIP 结合的官能团. 本研究结果有助于更好地理解 EPS 在 SRB 污泥系统去除 CIP 等有机微污染物的过程中所起的重要作用.

1 材料与方法

1.1 实验材料

试剂: CIP, 纯度 >98%; 甲醇、乙腈、甲酸为 HPLC 级 99.9%; 其他化学药剂均为分析纯; 实验用水均为超纯水.

1.2 实验方法

1.2.1 SRUSB 反应器的启动与运行

采用连续流的 SRUSB 考察 SRB 活性污泥对 CIP 的去除. 反应器装置如图 1, 反应器由有机玻璃制成, 有效体积为 1.08 L, 反应体系控制为厌氧状态. 实验所用 SRB 污泥来自实验室运行了 3 a 的

SANI (sulfate-reduction autotrophic-denitrification and nitrification integrated) 工艺厌氧段, 而接种于 SANI 工艺的原始污泥取自香港沙田污水处理厂. 待 SANI 工艺厌氧段 SRB 污泥成熟稳定, 对硫酸盐的还原率达到 60% 时, 接种该污泥到 SRUSB 反应器, 控制 SS 为 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, VSS/SS 为 0.65. 实验采用模拟药物废水水质的人工合成废水, 废水组分见表 1. 废水中乙酸钠作为碳源为 SRB 提供电子供体; 硫酸盐浓度参考 SANI 工艺厌氧段进水中硫酸盐浓度和药物废水中硫酸盐的浓度设置, 为 SRB 提供电子受体; 氯化铵作为氮源; 磷酸盐作为酸碱缓冲剂和作为磷源; 其他微量元素为微生物生长所需. 反应器具体运行参数为: 水力停留时间为 6 h; 污泥停留时间为 20 d, 内循环设置为进水流量的 5 倍. 反应器分四阶段连续运行 83 d, 逐步提高进水 CIP 浓度考察 SRB 污泥对 CIP 的处理效果. 阶段 1 (CIP = $0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 d); 阶段 2 (CIP = $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 21 d); 阶段 3 (CIP = $500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 21 d); 阶段 4 (CIP = $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 21 d).

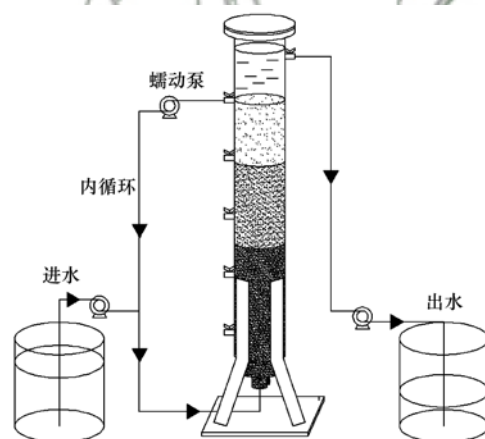


图 1 上流式硫酸盐还原反应器示意

Fig. 1 Schematic of experimental sulfate-reducing up-flow sludge bed (SRUSB)

1.2.2 SRB 污泥吸附去除 CIP

通过吸附实验探究 EPS 在 SRB 污泥吸附去除 CIP 过程中的重要作用. 批次实验装置主要由密闭的 500 mL 血清瓶和磁力搅拌组成. 向血清瓶中加入适量 SRB 活性污泥, 使 MLSS 为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应装置添加 0.1% 叠氮化钠来灭活微生物活性, 以避免 CIP 的生物降解对实验结果产生的影响. 向血清瓶中加入合成废水至 500 mL 刻度线. 调节体系初始 pH 为 7.0, CIP 的初始浓度为 $1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 拧紧盖子, 保持装置为厌氧状态, 开始实验. 实验设置空白组, 不加 SRB 污泥, 加含有 CIP 的人工合成废

水,控制初始 CIP 浓度为 $1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,考察 CIP 的水解作用.实验设置 3 组平行,实验过程中用锡箔纸包裹血清瓶,避免 CIP 光解;反应温度 $25\,^{\circ}\text{C}$,转速 $200\,\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,反应时间 24 h.实验开始后定期取泥水混合液样品,对水相、泥相、EPS 中 CIP 进行检测.

表 1 人工合成废水组分及相关参数

Table 1 Compositions of synthetic wastewater and related parameters

组分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	组分	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	640.63	KI	0.2
Na_2SO_4	1213	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5
CaCl_2	26	H_3BO_3	0.5
$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	38.95	CuSO_4	0.5
NH_4Cl	95.5	$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	0.63
KH_2PO_4	0.72	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.38
K_2HPO_4	2.52	$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5

1.2.3 EPS 提取方法

SRB 污泥 EPS 的提取采用改进的热提取方法^[13].具体操作如下:将泥水混合液样品在 $4\,500\,\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 15 min,上清液经 $0.22\,\mu\text{m}$ 水相滤膜过滤后用于测定水相中 CIP 的浓度;然后向去掉上清液后的离心管中加入 5% 的氯化钠溶液至原始刻度线,振荡摇匀后在 $60\,^{\circ}\text{C}$ 下水浴 30 min;而后在 $12\,000\,\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 15 min;最后上清液经 $0.22\,\mu\text{m}$ 水相滤膜过滤后得到 EPS 溶液. EPS 中 CIP 的浓度为 EPS 吸附 CIP 的量.

1.2.4 EPS 与 CIP 的结合实验

通过不同浓度 CIP 与 EPS 结合的批次实验来探究 EPS 对 CIP 的吸附机制.本实验所用 EPS 提取于约 5 g 驯化后的 SRB 污泥.得到的原始 EPS 溶液经相对分子量为 5000 的聚醚砜超滤膜进行纯化去除离子和小分子.得到的溶液经冷冻干燥得到 EPS 粉末.实验开始前,将 EPS 粉末配制成 $50\,\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EPS 溶液,然后向 EPS 溶液中加入适量 CIP,保持其初始浓度依次为 0、50、100、500、1 000、2 000、3 000、4 000 和 $5\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.通过 $1\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸和氢氧化钠调节初始 pH 为 7.0.得到的 EPS-CIP 溶液经振荡器混合 10 min 后放置于 $25\,^{\circ}\text{C}$ 下,平衡 4 h 后进行光谱分析.

1.3 分析方法

1.3.1 化学分析

反应器进、出水中硫酸盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐浓度采用离子色谱(ICS-900)测定;硫单质通过转化为硫代硫酸盐后,再经离子色谱来间接测定;COD 和污泥浓度采用国家标准方法进行测定;出水 S^{2-} 通过亚甲基蓝分光光度法进行测定.

蛋白质,多糖是本研究 SRB 污泥 EPS 中的主要组成部分, EPS 中的蛋白质(PN)和多糖(PS)分

别采用 Lowry 法和苯酚-硫酸法测定^[14,15]; $\text{EPS} = \text{PN} + \text{PS}$.

水相、泥相和 EPS 中 CIP 的含量采用高效液相色谱进行测定,色谱柱:Acclaim¹²⁰ C18 ($2.1\,\mu\text{m}\times 150\,\mu\text{m}, 3\,\mu\text{m}$),流动相分别为乙腈和 0.1% 甲酸水溶液,体积比为 25:75,流速设置为 $0.3\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 $25\,\mu\text{L}$,柱温 $25\,^{\circ}\text{C}$.

1.3.2 光谱分析

采用三维荧光光谱技术结合平行因子分析探究 SRB 污泥 EPS 对 CIP 的吸附机制. EPS 与不同浓度 CIP 结合前后的三维荧光光谱通过三维荧光分光光度计进行采集.激发波长(E_{x})设置为 215~400 nm,间隔为 5 nm,发射波长(E_{m})设置为 280~500 nm,间隔为 2.36 nm.所得三维荧光数据采用平行因子分析方法进行分析.

为进一步鉴定 SRB 污泥 EPS 中参与 CIP 结合的主要官能团,傅里叶红外(FTIR)光谱技术被应用于测定 EPS 和 EPS-CIP 样品. EPS-CIP 样品的制备与三维荧光样品一致,得到的 EPS 和 EPS-CIP 水溶液经冷冻干燥后用于 FTIR 分析.具体操作如下:将 1 mg 冷冻干燥样品和 100 mg 的光谱纯的溴化钾混合研磨成粉,再经压片机在 20 MPa 压力下将研磨的粉末挤压成片.得到的样品片经 FTIR 光谱仪在 $400\sim 4\,000\,\text{cm}^{-1}$ 范围内进行扫描.

2 结果与讨论

2.1 SRUSB 反应器的运行效果

SRUSB 反应器在不同进水 CIP 浓度下连续运行 83 d,运行效果见表 2,本实验过程中未检测到硫的中间产物(亚硫酸盐、硫代硫酸盐和单质硫).从中可知,随着进水 CIP 浓度的增加,COD 和 SO_4^{2-} 的去除率显著提高,从 84.6% 和 61.5% (阶段 1, CIP

=0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 增加至 90.3% 和 68.3% (阶段 4, CIP = 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 在高浓度 CIP 环境下, SRB 未被抑制, 这体现了 SRB 对 CIP 的强大耐受性. Cordova-

Kreylos 等^[16]也发现当 SRB 暴露于 0 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CIP 浓度下时, 硫酸盐还原过程未受到抑制. 这展现了采用 SRUSB 处理 CIP 废水的巨大潜力.

表 2 不同进水 CIP 阶段, SRUSB 的运行效果¹⁾

Table 2 Performance of SRUSB at different influent CIP concentration stages

指标	进水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	出水/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
		阶段 1	阶段 2	阶段 3	阶段 4
COD	489.9	406.4	404.1	414.1	422.7
COD-S ²⁻	ND	330.8	345.2	362.4	375.4
SO ₄ ²⁻ -S	278.4	107.3	99.3	95.1	88.3
S ²⁻ -S	ND	165.4	172.6	181.2	187.7

1) ND 表示未检出; COD-S²⁻ 是指 S²⁻ 所产生的 COD; SO₄²⁻-S 是指以 SO₄²⁻ 形态存在的 S; S²⁻-S 是指以 S²⁻ 形态存在的 S

2.2 SRUSB 对 CIP 的去除

通过反应器的长期运行考察 SRB 污泥对 CIP 的去除和评价反应器的运行效果. 反应器连续运行 83 d, 运行期间对进水、出水、泥相和 EPS 中 CIP 的含量进行长期监测. 空白实验结果表明 CIP 未发生水解, 因此吸附和生物降解是 CIP 去除的主要途径. 反应器进水、出水、泥相和 EPS 中 CIP 的含量见图 2(a), 去除率和比去除率(本文中是指单位时间、单位质量的污泥或单位质量污泥的 EPS 对 CIP 的去除量, 以 SS 计)见图 2(b). 由图 2 可知, 随着进水 CIP 浓度的增加, 泥相和 EPS 中 CIP 的含量显

著增加, 因此吸附是 SRB 污泥去除 CIP 的主要途径. 这与文献[3,17]报道吸附是污水生物去除 CIP 的主要途径一致. 生物降解去除率和比去除率也呈现出增加的趋势, 因此生物降解在 SRB 污泥去除 CIP 的过程中也起到重要作用. 值得注意的是 EPS 在 CIP 去除过程中也起到重要作用, 随着进水 CIP 浓度的增加, EPS 吸附 CIP 的去除率和比去除率都显著增加, 在阶段 4 (CIP = 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, EPS 吸附 CIP 的去除率为 20.1%, 占总去除率的 25.5%, 比去除速率为 72.3 $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$, 因此 EPS 在 CIP 去除过程中起到重要作用. Khunjar 等^[18]的研究发现当 EPS 去除后, 微生物体的吸附能力显著降低.

2.3 SRB 污泥对 CIP 的吸附去除

众多研究表明, 微生物分泌的 EPS 表面存在大量带电的极性基团和疏水区域, 对有机微污染物具有良好的吸附效能^[9]. SRUSB 反应器的运行效果表明, SRB 污泥主要通过吸附来去除水相中的 CIP. 接下来通过批次实验探究 SRB 污泥对 CIP 的吸附过程, 并通过定量 EPS 和污泥体(去除 EPS 的 SRB 污泥)中 CIP 的量来探究 EPS 在 CIP 吸附去除过程中的重要作用. 如图 3(a) 所示, SRB 污泥对 CIP 的吸附在反应开始 0.05 h 时达到吸附平衡, 总的吸附去除率达到 99.3%, 其中 EPS 和污泥体对 CIP 的吸附分别占到 4.3%、95.1%. 随着实验的进行, 污泥体中 CIP 的量不断向 EPS 迁移, 分析是因为部分吸附到污泥体上的 CIP 不断向水相解吸, 解吸过程中被 EPS 再次吸附. 同时段水相中 CIP 的浓度也有微量增加, 这也证明解吸过程的存在. 在反应开始 6 h 后, EPS 对 CIP 的去除率达到 21.7%, 在随后的实验中基本保持恒定, 这表明 EPS 对 CIP 的吸附在 6 h 时达到吸附平衡. SRB 污泥 EPS 和污泥体对 CIP 的比吸附去除量(本文中是指单位质量的污泥

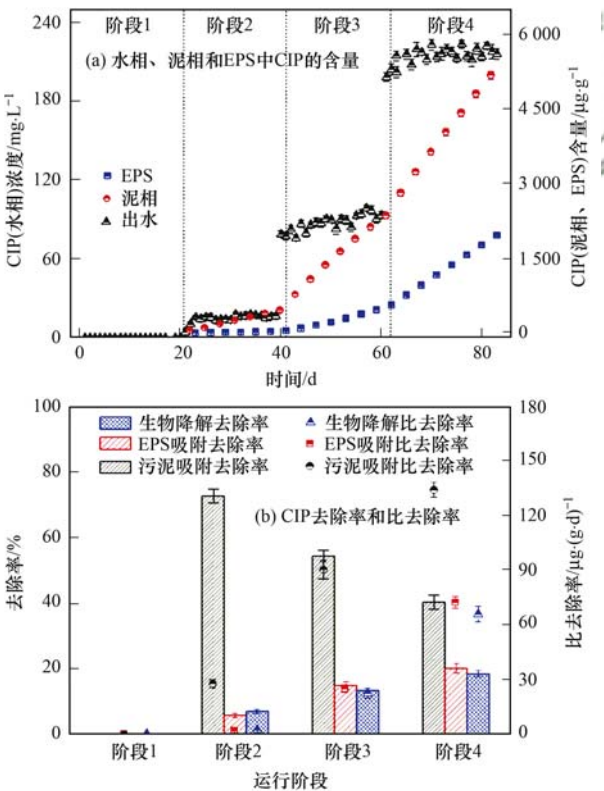


图 2 在不同进水 CIP 阶段, SRUSB 对 CIP 的去除情况

Fig. 2 Removal of CIP by SRUSB at different influent CIP concentration stages

或 EPS 对 CIP 的吸附去除量, 以 SS 计) 见图 3(b). EPS 对 CIP 的比吸附去除量随着反应时间不断增加, 这与图 3(a) 的结果一致, 达到平衡时 EPS 的比吸附去除量为 $4.53 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$, 远高于污泥体的比吸附去除量 ($0.37 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$), 这表明了 EPS 的巨大吸附容量. 因此 EPS 在 SRB 污泥吸附 CIP 的过程中起到重要作用.

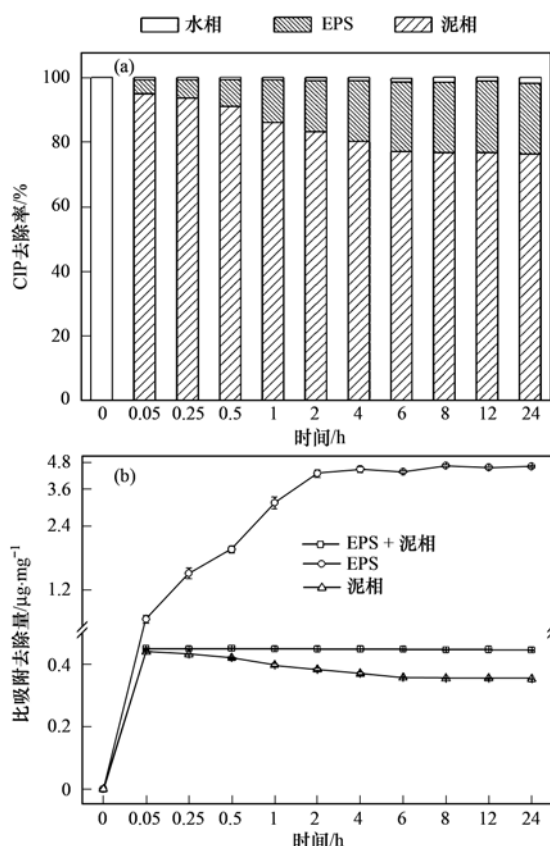


图3 SRB 污泥对 CIP 的吸附去除

Fig. 3 Adsorption removal of CIP by SRB sludge

2.4 三维荧光光谱分析 SRB 污泥 EPS 与 CIP 的结合机制

三维荧光光谱技术结合平行因子分析 (PARAFAC) 结果表明, 随着 CIP 浓度的增加, EPS 的荧光强度逐渐降低, 基于平行因子分析确定了 EPS 中主要参与 CIP 结合的两个组分, 如图 4 所示. 组分 A (E_x/E_m : 215 ~ 225/355 ~ 367 nm) 被鉴定为芳香族氨基酸-色氨酸; 组分 B (E_x/E_m : 230/296 ~ 305 nm) 鉴定为酪氨酸^[19]. 因此当 CIP 与 EPS 结合时, 蛋白类物质色氨酸和酪氨酸是 EPS 中主要参与 CIP 结合, 引起 EPS 荧光猝灭的成分. 蛋白类物质具有较强疏水性, 可为微污染物提供大量的活性吸附位点^[9], 因此在本研究中 EPS 中色氨酸和酪氨酸类蛋白物质促进了 CIP 吸附到 SRB 污泥上.

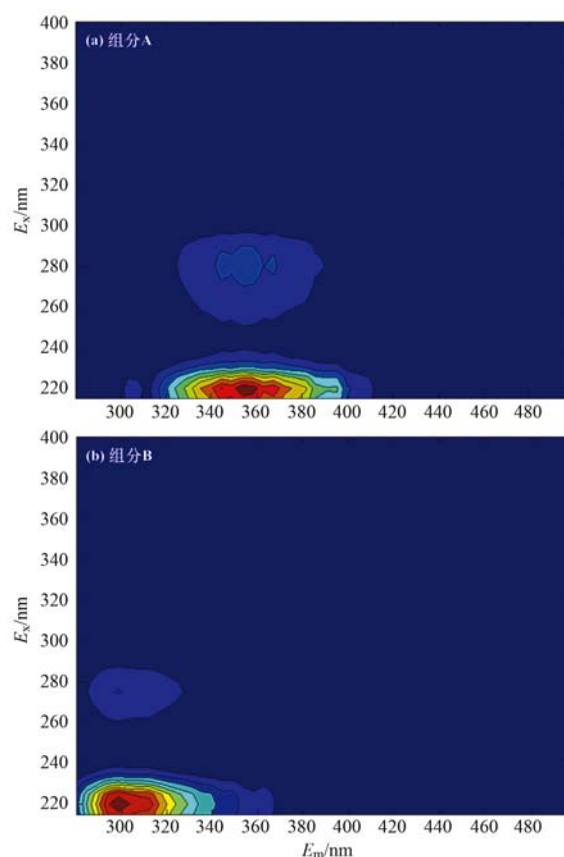


图4 基于 PARAFAC 分析鉴定的 SRB 污泥 EPS 中的两种蛋白质类物质的 EEM 荧光光谱

Fig. 4 EEM fluorescence spectra of two protein-like substances in EPS of SRB sludge extracted by PARAFAC analysis

荧光猝灭意味着 EPS 中荧光组分内部结构和构象的改变. 荧光猝灭根据荧光团与猝灭剂之间作用的方式不同可分为静态猝灭和动态猝灭过程. 静态猝灭是指荧光团分子与猝灭剂之间通过结合生成复合物, 且该复合物使荧光完全猝灭的现象. 动态猝灭是指荧光团分子通过与猝灭剂碰撞使其荧光猝灭的过程^[10]. 为了进一步探究 CIP 与 EPS 之间的荧光猝灭过程, 采用 Stern-Volmer 方程对组分 A 和组分 B 的荧光数据进行了拟合^[10], 其方程如下:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1)$$

式中, F_0 为未加 CIP 的 EPS 的荧光强度; F 为添加不同浓度 CIP 后 EPS 的荧光强度; $[Q]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为 CIP 的浓度; K_q [$\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 为生物分子猝灭速率常数; τ_0 (10^{-8} s) 为无猝灭剂存在的情况下, 分子的平均荧光寿命; K_{SV} 是 Stern-Volmer 猝灭常数. 拟合曲线如图 5 所示. 结果表明, 组分 A 和组分 B 的荧光数据较好地拟合 Stern-Volmer 方程, $R^2 > 0.99$. 组分 A 和组分 B 的 Stern-Volmer 猝灭常数

(K_{SV}) 分别为 $1.33 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.14 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 猝灭速率常数 (K_q) 分别为 $1.33 \times 10^{13} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.14 \times 10^{13} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 均大于最大动态猝灭速率常数 [$2.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$], 因此本研究中 EPS 的猝灭属于静态猝灭过程, EPS 与 CIP 之间形成了 EPS-CIP 复合物^[10,20].

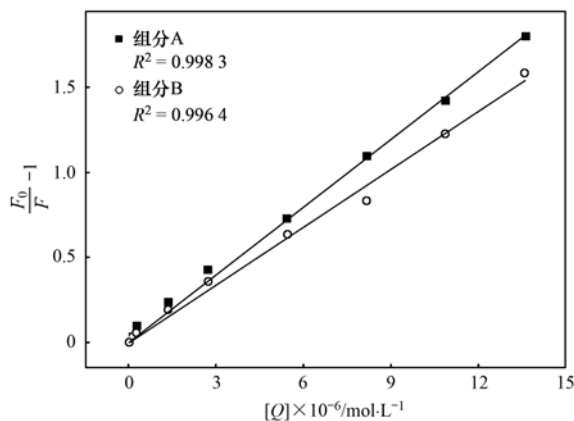


图5 EPS中组分A和B荧光强度与CIP浓度
基于Sterne-Volmer方程的拟合曲线

Fig. 5 Fitting results for fluorescence intensities of components of A and B in EPS with CIP concentration using Sterne-Volmer equation

为进一步确定 EPS 与 CIP 的结合常数 (K_b) 以及 EPS 为 CIP 吸附提供的结合位点 (n), 采用双对数方程对组分 A 和组分 B 的荧光数据进行了拟合^[20]. 其方程如下:

$$\lg[(F_0 - F)/F] = \lg K_b + n \lg [Q] \quad (2)$$

式中, F_0 、 F 和 $[Q]$ 含义与方程(1)一致; K_b 为结合常数, 是 $\lg[(F_0 - F)/F]$ 和 $\lg[Q]$ 通过方程(2)的线性拟合, 所得截距计算得到; n 为结合位点数. 拟合曲线如图6所示. 结果显示组分A和组分B为CIP的吸附提供的位点数分别为0.81和0.79. Xu等^[10]也报道活性污泥EPS中的色氨酸可为磺胺甲噁唑吸附提供相似的结合位点数(0.81). K_b 反映荧光团与猝灭剂之间结合的强度, 本研究中CIP与EPS中色氨酸和酪氨酸的结合常数分别为 $1.43 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.02 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, 均大于文献报道的好氧活性污泥、厌氧颗粒污泥和厌氧絮体污泥EPS对红霉素和乙酰氨基酚的结合常数 ($1 \times 10^2 \sim 7.94 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[21], 这表明CIP与SRB污泥的EPS之间存在较强的结合.

2.5 傅里叶红外光谱分析SRB污泥EPS与CIP的结合机制

通过FTIR光谱分析技术进一步鉴定SRB污泥EPS中主要参与CIP结合的官能团, 结果如图7所

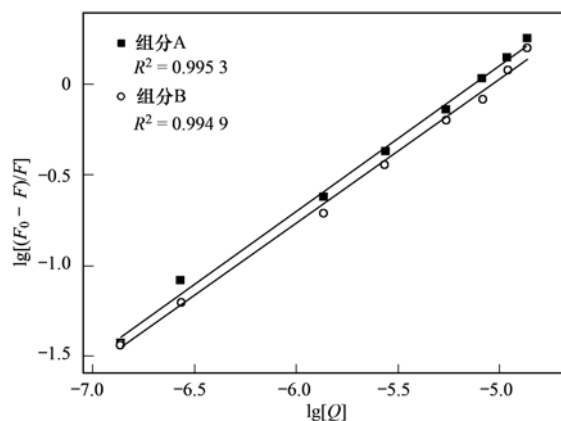


图6 EPS中组分A和B荧光强度与CIP浓度
基于双对数方程的拟合曲线

Fig. 6 Fitting results for fluorescence intensities of components of A and B in EPS with CIP concentration using double-logarithm regression equation

示. 通过FTIR光谱检测了在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内原始EPS和EPS-CIP复合物的红外光谱. 在原始EPS红外光谱 1618 cm^{-1} 处的吸收峰归因于蛋白质中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[22]; 在 1637 cm^{-1} 处的吸收峰是由于蛋白质 amide I 区中氨基化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸展和胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲, 这说明EPS中含有 $\text{R}-\text{NH}_2$ 氨基酸官能团^[23]. 在原始EPS红外光谱 1085 cm^{-1} 处的吸收峰是多糖中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动引起的^[24], 3413 cm^{-1} 位置的峰是由于胺类化合物中 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动产生的^[23,25]. 原始EPS在红外光谱 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要是 $\text{O}-\text{H}$ 官能团伸缩引起的^[26]. 在EPS-CIP复合物红外光谱的 1706 cm^{-1} 和 1386 cm^{-1} 处的吸收峰是由CIP结构中羧酸中的 $\text{C}=\text{O}$ 和哌嗪基团中去质子化的氨基的振动所引起的^[27].

通过比较原始EPS和EPS-CIP复合物的红外光谱图可知, 当CIP与EPS形成EPS-CIP复合物后, 原始EPS红外光谱 1618 cm^{-1} 位置的峰偏移到了 1623 cm^{-1} , 同时伴随着强度的降低. 原始EPS红外光谱 1637 cm^{-1} 位置的峰基本消失. 这些结果表明EPS中蛋白质物质中的氨基和羧基官能团参与到了CIP的吸附, 这也证实了三维荧光分析的结果, 蛋白质是参与CIP结合的主要物质. 同时也发现当EPS与CIP结合后, 原始EPS红外光谱在 3413 cm^{-1} 和 3473 cm^{-1} 位置的羟基峰的强度变弱, 这表明 $-\text{OH}$ 也参与了CIP的吸附. 然而当EPS与CIP结合后, 原始EPS红外光谱中多糖物质的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 峰 (1085 cm^{-1}) 的强度没有明显变化, 这表明EPS中多糖类物质没有参与CIP的结合. 因此在

SRB 污泥系统中, EPS 中的羧基, 氨基和羟基是主要参与 CIP 吸附的官能团。

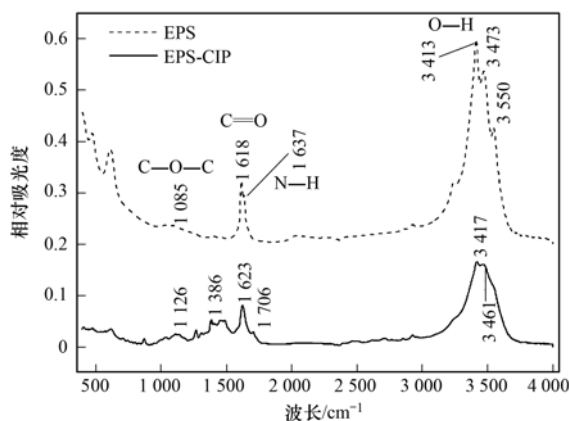


图7 EPS 和 CIP 吸附形成的 EPS-CIP 复合物的红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of EPS and EPS-CIP complexes formed in CIP adsorption

3 结论

(1) SRUSB 反应器运行结果表明, SRB 活性污泥主要通过吸附和生物降解实现水相 CIP 的有效去除, 吸附是其主要去除途径, EPS 在 CIP 去除过程中起到重要作用。

(2) 批次吸附实验结果表明, SRB 污泥通过快速吸附实现水相 CIP 的去除, EPS 对 CIP 的吸附量随着反应时间的延长而增加, 达到吸附平衡时, EPS 对 CIP 的比吸附去除量为 $4.5 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ 远高于污泥体对 CIP 的比吸附去除量 ($0.37 \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

(3) 三维荧光猝灭分析表明 SRB 污泥 EPS 主要通过静态猝灭与 CIP 形成 EPS-CIP 复合物来吸附去除 CIP, 色氨酸和酪氨酸是 EPS 中主要参与 CIP 结合的物质, 且为 CIP 结合提供的位点数分别为 0.81 和 0.79。

(4) FTIR 分析表明, SRB 污泥 EPS 中蛋白质类物质中的羧基, 氨基和 EPS 中的羟基是主要参与 CIP 结合的官能团。

参考文献:

- [1] Heeb S, Fletcher M P, Chhabra S R, *et al.* Quinolones: from antibiotics to autoinducers [J]. FEMS Microbiology Reviews, 2011, **35**(2): 247-274.
- [2] Daughton C G, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? [J]. Environmental Health Perspectives, 1999, **107**(S6): 907-938.
- [3] Michael I, Rizzo L, Mcardell C S, *et al.* Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review [J]. Water Research, 2013, **47**(3): 957-995.
- [4] Boxall A B, Kolpin D W, Halling-Sørensen B, *et al.* Are veterinary medicines causing environmental risks? [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(15): 286A-294A.
- [5] Lu H, Ekama G A, Wu D, *et al.* SANI® process realizes sustainable saline sewage treatment: steady state model-based evaluation of the pilot-scale trial of the process [J]. Water Research, 2012, **46**(2): 475-490.
- [6] Muyzer G, Stams A J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria [J]. Nature Reviews. Microbiology, 2008, **6**(6): 441-454.
- [7] Chelliapan S, Sallis P J. Anaerobic treatment of high sulphate containing pharmaceutical wastewater [J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2015, **74**: 526-530.
- [8] Jia Y Y, Khanal S K, Zhang H Q, *et al.* Sulfamethoxazole degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge system [J]. Water Research, 2017, **119**: 12-20.
- [9] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review [J]. Biotechnology Advances, 2010, **28**(6): 882-894.
- [10] Xu J, Sheng G P, Ma Y, *et al.* Roles of extracellular polymeric substances (EPS) in the migration and removal of sulfamethazine in activated sludge system [J]. Water Research, 2013, **47**(14): 5298-5306.
- [11] Wang J, Li Q, Li M M, *et al.* Competitive adsorption of heavy metal by extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sulfate reducing bacteria [J]. Bioresource Technology, 2014, **163**: 374-376.
- [12] Song C, Sun X F, Xing S F, *et al.* Characterization of the interactions between tetracycline antibiotics and microbial extracellular polymeric substances with spectroscopic approaches [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(3): 1786-1795.
- [13] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. Water Research, 2007, **41**(5): 1022-1030.
- [14] Frølund B, Griebe T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, **43**(4): 755-761.
- [15] Gerhardt P, Murray R G E, Wood W A, *et al.* Methods for general and molecular bacteriology [M]. Washington: American Society for Microbiology, 1994. 512-554.
- [16] Córdova-Kreylos A L, Scow K M. Effects of ciprofloxacin on salt marsh sediment microbial communities [J]. ISME Journal, 2007, **1**(7): 585-595.
- [17] Li B, Zhang T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(9): 3468-3473.
- [18] Khunjar W O, Love N G. Sorption of carbamazepine, 17 α -ethinylestradiol, iopromide and trimethoprim to biomass involves interactions with exocellular polymeric substances [J]. Chemosphere, 2011, **82**(6): 917-922.
- [19] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [20] Wei D, Wang B F, Ngo H H, *et al.* Role of extracellular

- polymeric substances in biosorption of dye wastewater using aerobic granular sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **185**: 14-20.
- [21] Métivier R, Bourven I, Labanowski J, *et al.* Interaction of erythromycin ethylsuccinate and acetaminophen with protein fraction of extracellular polymeric substances (EPS) from various bacterial aggregates [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(10): 7275-7285.
- [22] Jia F X, Yang Q, Liu X H, *et al.* Stratification of extracellular polymeric substances (EPS) for aggregated anammox microorganisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(6): 3260-3268.
- [23] Chergui A, Kerbach R, Junter G A. Biosorption of hexacyanoferrate (Ⅲ) complex anion to dead biomass of the basidiomycete *Pleurotus mutilus*: biosorbent characterization and batch experiments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**(2-3): 150-160.
- [24] Mu H, Zheng X, Chen Y G, *et al.* Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(11), 5997-6003.
- [25] Jain R, Jordan N, Weiss S, *et al.* Extracellular polymeric substances govern the surface charge of biogenic elemental selenium nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1713-1720.
- [26] Meng F G, Zhang H M, Yang F L, *et al.* Characterization of cake layer in submerged membrane bioreactor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(11), 4065-4070.
- [27] Martin S, Shchukarev A, Hanna K, *et al.* Kinetics and mechanisms of ciprofloxacin oxidation on hematite surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(20), 12197-12205.



CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)