

### 北京城区PM<sub>2.5</sub>各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期  
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM<sub>2.5</sub> 各组分污染特征及来源分析 ..... 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)

基于时空混合效应模型的京津冀 PM<sub>2.5</sub> 浓度变化模拟 ..... 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)

2000~2018年京津冀城市群 PM<sub>2.5</sub> 时空演变及其与城市扩张的关联 ..... 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)

海-陆大气交汇作用下青岛冬季天气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征与来源解析 ..... 虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)

硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟 ..... 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)

省会城市不同功能区大气 PM<sub>2.5</sub> 化学组分季节变化及来源分析 ..... 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)

太原市冬季不同污染程度下 PM<sub>2.5</sub> 的化学组成、消光特征及氧化潜势 ..... 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)

郑州市冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 金属元素来源及健康风险评估 ..... 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)

淄博市冬季 PM<sub>2.5</sub> 载带金属元素污染特征、生态风险评估及来源分析 ..... 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)

承德市 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评估 ..... 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)

珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 ..... 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)

华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 ..... 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡亮, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)

基于模式过程分析技术天津地区 PM<sub>2.5</sub> 污染气象成因分析 ..... 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)

基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制 ..... 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)

基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 ..... 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)

基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测 ..... 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)

基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 ..... 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)

基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 ..... 石耀鹏, 胡京南, 褚晰晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)

重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估 ..... 曾景海, 王灿 (2436)

黄河流域水污染风险分区 ..... 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)

黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 ..... 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)

黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 ..... 王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 ..... 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)

河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 ..... 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)

太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 ..... 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)

洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 ..... 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)

富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹 ..... 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)

基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 ..... 马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)

暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 ..... 张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)

鄱阳湖流域水葫芦 (*Eichhornia crassipes*) 对水体微塑料的吸附截留效应 ..... 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)

太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评估 ..... 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)

骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量 ..... 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)

太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 ..... 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)

辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 ..... 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李元乾, 郑娜 (2586)

面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 ..... 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)

微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 ..... 李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)

白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建 ..... 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)

人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 ..... 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)

鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征 ..... 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni 电极催化氧化双酚 A ..... 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)

磁性 Mn<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解亚甲基蓝效能及机制 ..... 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 ..... 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)

AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素 ..... 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)

三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 ..... 卢英源, 董小琦, 彭星然, 贾晓珊 (2685)

污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 ..... 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)

基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 ..... 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 ..... 陈航, 王颖, 王澍 (2719)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 ..... 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)

两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 ..... 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)

基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 ..... 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)

紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征 ..... 徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)

不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 ..... 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)

木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 ..... 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)

生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 ..... 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)

戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 ..... 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)

模拟增温和降雨增加对撂荒地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 ..... 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)

中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 ..... 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

《环境科学》征订启事(2293) 《环境科学》征稿简则(2426) 信息(2585, 2672, 2708)

# 三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响

卢英源<sup>1</sup>, 董小琦<sup>1</sup>, 彭星星<sup>1,2\*</sup>, 贾晓珊<sup>1,2</sup>

(1. 中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

**摘要:** 三氯生(TCS)对活性污泥中氮循环和微生物群落的长期影响尚不清楚. 在长期运行185 d的序批式反应器(SBR)进水中添加100 g·L<sup>-1</sup>的TCS, 探讨了TCS在活性污泥中的转化特性及其对活性污泥的生长、硝化反硝化性能及关键氮代谢功能基因和微生物群落结构的影响. 添加TCS的反应器中硝酸盐浓度为3.80~9.11 mg·L<sup>-1</sup>, 略低于不添加TCS的空白组(6.66~9.72 mg·L<sup>-1</sup>), 说明其硝化作用被减弱. 随着驯化时间的延长, 硝化作用逐渐恢复. TCS在活性污泥迁移转化过程中总共检测出12种代谢中间产物, 推导出4种迁移转化路径. 添加TCS后, 对TCS有潜在降解效能的细菌的相对丰度明显增加, 如: Flavobacteriales 和 Myxococcales 目, 分别为2.95%~9.07% (第0~185 d)和2.01%~4.53% (第0~90 d). 与硝化作用有关的菌属, 如: *Nitrosobrio*、*Nitrosomonas* (氨氧化菌, AOB)和 *Nitrospira* (亚硝酸盐氧化菌, NOB)的相对丰度急剧减少, 分别为0.80%~0.16% (第0~35 d)、0.04%~0.00% (第55~90 d)和0.16%~0.01% (第0~35 d). 具备反硝化能力的菌属, 如: *Rhodococcus*、*Stenotrophomonas* 和 *Sphingomonas* 的相对丰度则没有明显地变化. 定量PCR(qPCR)的结果表明, 添加TCS后, 硝化基因(即 *amoA*、*hao* 和 *nxrA*)的丰度迅速降低, 分别从第0 d的1.0×10<sup>6</sup>、2.1×10<sup>5</sup>和1.1×10<sup>6</sup> copies·g<sup>-1</sup>下降到第20 d的1.0×10<sup>5</sup>、8.0×10<sup>4</sup>和4.0×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup>, 而反硝化基因(即 *nirK*、*norB* 和 *nosZ*)的丰度随着时间的增加而增加, 分别从第0 d的5.8×10<sup>5</sup>、9.8×10<sup>4</sup>和3.9×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup>增加到第20 d的8.2×10<sup>5</sup>、1.6×10<sup>5</sup>和4.1×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup>, 表明某些TCS降解菌也可能具备反硝化的能力. 总之, TCS抑制了微生物硝化和反硝化性能, 降低了脱氮功能基因的丰度, 造成了微生物群落结构上的差异, 但TCS的影响会随着时间的延长而逐渐减弱.

**关键词:** 三氯生; 脱氮; 微生物群落变化; 功能基因; 结构-功能关系

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2685-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202109148

## Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates

LU Ying-yuan<sup>1</sup>, DONG Xiao-qi<sup>1</sup>, PENG Xing-xing<sup>1,2\*</sup>, JIA Xiao-shan<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Triclosan(TCS) is a typical pharmaceutical and personal care product (PPCPs), which widely exists in wastewater treatment plants (WWTPs). However, the long-term effects of TCS on the nitrogen cycle and microbial community in activated sludge remain clear. To examine the transformation characteristics of TCS in activated sludge and its effects on growth, nitrification, and denitrification performance, key nitrogen metabolism genes and the microbial community structure of activated sludge were studied by adding 100 g·L<sup>-1</sup> TCS to the influent of sequencing batch reactors (SBR) for 185 days. The concentration of nitrate in the reactor with TCS was 3.80-9.11 mg·L<sup>-1</sup>, which was slightly lower than that of the control group without TCS (6.66-9.72 mg·L<sup>-1</sup>), indicating that the nitrification was weakened. With the extension of domestication time, nitrification recovered gradually. A total of 12 metabolic intermediates were detected by TCS in the process of activated sludge migration and transformation, and four migration and transformation pathways were identified. After the addition of TCS, the relative abundances of bacteria with potential degradation of TCS, such as Flavobacteriales and Myxococcales, were 2.95%-9.07% (0-185 d) and 2.01%-4.53% (0-90 d), respectively. The relative abundances of bacteria related to nitrification, such as *Nitrosobrio*, *Nitrosomonas* (ammonia-oxidizing bacteria, AOB), and *Nitrospira* (nitrite-oxidizing bacteria, NOB), decreased sharply to 0.80%-0.16% (0-35 d), 0.04%-0.00% (55-90 d), and 0.16%-0.01% (0-35 d), respectively. The relative abundances of denitrifiers, such as *Rhodococcus*, *Stenotrophomonas*, and *Sphingomonas*, did not change significantly. The results of quantitative PCR (qPCR) showed that the abundances of nitrification genes (i. e., *amoA*, *hao*, and *nxrA*) decreased rapidly after adding TCS, from 1.0×10<sup>6</sup>, 2.1×10<sup>5</sup>, and 1.1×10<sup>6</sup> copies·g<sup>-1</sup> (on Day 0) to 1.0×10<sup>5</sup>, 8.0×10<sup>4</sup>, and 4.0×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup> (on Day 20), respectively. Conversely, the abundance of denitrification genes (i. e., *nirK*, *norB*, and *nosZ*) increased with time, from 5.8×10<sup>5</sup>, 9.8×10<sup>4</sup>, and 3.9×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup> (on Day 0) to 8.2×10<sup>5</sup>, 1.6×10<sup>5</sup>, and 4.1×10<sup>5</sup> copies·g<sup>-1</sup> (on Day 20), respectively, indicating that some TCS-degrading bacteria may also have denitrification abilities. Overall, TCS inhibited the performance of biological nitrification and denitrification, reduced the abundance of nitrogen removal genes, and resulted in differences in microbial community structure, although the effects of TCS gradually weakened over time.

**Key words:** triclosan(TCS); nitrogen removal; variation in microbial community; functional genes; structure-function relationships

收稿日期: 2021-09-16; 修订日期: 2021-10-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(42077128); 广州珠江新星计划项目(201806010100)

作者简介: 卢英源(1997~), 男, 硕士, 主要研究方向为新兴污染物的迁移转化, E-mail: 804285891@qq.com

\* 通信作者, E-mail: pengxx6@mail.sysu.edu.cn

三氯生 (triclosan, TCS) 作为一种典型的 PPCPs, 已经被广泛使用于医药和个人护理产品等领域. 目前, 我国城市污水处理厂进出水中普遍存在 PPCPs 及其中间产物的残留问题. 有研究表明, 大多数污水处理厂中, 进水的  $\rho$  (TCS) 约为  $152 \sim 21\,900 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而在二级出水和污泥中分别为  $4 \sim 2\,700 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $90 \sim 27\,978 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  [1~6]. 有研究表明, 残留的 TCS 及其中间产物对活性污泥中的硝化和反硝化过程会产生显著的不利影响 [7~11]. 有研究发现 TCS 的痕量中间产物 2,4-dichlorophenol 的高毒性和环境持久性对活性污泥系统的负荷影响巨大 [12~15]. 通常, TCS 影响活性污泥系统主要通过改变其中的细菌多样性和群落结构 [16~20]. 目前的研究中, 已发现氨氧化细菌 (AOB) 和一些异养微生物可能与 TCS 生物降解有关, 而对于硝化细菌和反硝化细菌的研究较少 [21,22]. 基因层面上, TCS 的存在使得氨氧化细菌的功能基因 *amoA* 的表达降低 [23], 但其对于编码调节羟胺生成亚硝酸盐和亚硝酸盐的基因 *hao* 和 *nxrA* 的影响则鲜见报道.

为了系统地探究 TCS 在长期运行下对氮循环、微生物群落和功能基因的影响, 本研究采用 SBR 反应器, 对比分析了添加 TCS 和不添加 TCS 对活性污泥微生物的长期影响. 使用 UHPLC-Q-TOF-MS/MS 检测 TCS 及其代谢中间产物, 并推导出代谢路径. 此外, 通过 16S rRNA 基因高通量测序探明 TCS 对微生物群落组成与结构的影响. 最后, 应用 qPCR 评估 TCS 对硝化和反硝化基因丰度的影响, 并通过网络拓扑分析识别功能菌与优势物种之间的相关性.

## 1 材料与方法

### 1.1 化学试剂与材料

TCS ( $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_3$ , CAS No. 3380-34-5, 纯度 > 98.0%) 购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA). 甲醇 (纯度 > 99.9%) 和乙腈 (纯度 > 99.9%) 购自 Merck (Darmstadt, Germany). Fast DNA SPIN kit for soil DNA 提取试剂盒购自 MP Biomedicals (California, USA). 反应器运行用的合成废水组分:  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $133.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $22.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CaCl}_2$   $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{MgSO}_4$   $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$   $652 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、glucose  $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和 1 mL 微量元素. 微量元素的成分:  $\text{CaCl}_2$   $750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $3\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{ZnCl}_2$   $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $250$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$   $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . BCA 蛋白质测定试剂盒和高效 RIPA 裂解物购自 Solarbio (Beijing, China).

### 1.2 反应器装置及运行

本实验使用的活性污泥取自猎德污水处理厂 (中国广州), 在两个有效体积为 4.0 L 的 SBR 反应器中运行. 其中 1 个反应器添加 TCS, 第 0~170 d 添加  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 第 170~185 d 添加  $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 记作  $R_T$ , 另一个反应器不添加 TCS 用作空白对照, 记作  $R_C$ . 两个 SBR 在厌氧/缺氧模式下运行, 循环时间为 24 h, 即进水搅拌 (2 h)、好氧曝气 (10 h)、缺氧搅拌 (2 h)、沉淀 (4 h)、排水 (2 h) 和闲置 (4 h), 进水交换率为 60%. 每个反应器的初始生物量浓度约为  $0.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 由  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 和  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 调节到 7.0~7.5.

### 1.3 化学分析

TCS 的浓度用配备 Infinity Lab Poroshell 120 EC-C18 ( $4.6 \times 100 \text{ mm}$ ,  $4 \mu\text{m}$ ) 色谱柱和 VWD 检测器的高效液相色谱仪 (Agilent, 1260 Infinity II, USA) 测定, 检测用的流动相为 90% 的甲醇和 10% 的超纯水,  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  的流速等梯度洗脱. 使用配备 Zorbax Eclipse XDB C18 ( $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) 的超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱仪 UHPLC-Q-TOF-MS/MS (Synapt G2 Si Waters, USA) 测定 TCS 的代谢产物. 使用的流动相为甲醇 (含 0.1% 甲酸) 和超纯水 (含 0.1% 甲酸) 的混合物.

氮氮测定采用纳氏比色法、亚硝酸盐氮测定采用盐酸  $\alpha$ -萘胺比色法、硝酸盐氮和总氮测定采用紫外分光光度法 [24]. BCA 测试方法用于蛋白质的提取和测定, 1 g 蛋白质相当于  $1.29 \text{ g}$  生物量 [25].

### 1.4 计算方法

本实验中氮元素可以通过生物硝化、反硝化和生物量同化来转化 [式(1)], 硝化作用将  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  转化为  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  的量 ( $\Delta N_{\text{nitified}}$ ) 用 [式(2)] 计算, 反硝化作用将  $\text{NO}_x^- - \text{N}$  转化为气态氮的量 ( $\Delta N_{\text{denitrified}}$ ) 的浓度用 [式(3)] 计算. 单位生物量的硝化和反硝化速率分别用 [式(4)] 和 [式(5)] 计算.

$$(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{inf}} = (\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{eff}} + (\text{NO}_x^- - \text{N})_{\text{eff}} + \Delta N_{\text{assimilated}} + \Delta N_{\text{denitrified}} \quad (1)$$

$$\Delta N_{\text{nitified}} = \Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - \Delta N_{\text{assimilated}} \quad (2)$$

$$\Delta N_{\text{denitrified}} = \Delta(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - \Delta(\text{NO}_x^- - \text{N}) - \Delta N_{\text{assimilated}} \quad (3)$$

$$k_{\Delta N_n} = \Delta N_{\text{nitified}} / X \quad (4)$$

$$k_{\Delta N_d} = \Delta N_{\text{denitrified}} / X \quad (5)$$

式中,  $(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{\text{inf}}$  为进水的  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),

( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ )<sub>eff</sub> 为出水的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ( $\text{NO}_x^--\text{N}$ )<sub>eff</sub> 为出水的  $\text{NO}_2^--\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\Delta\text{N}_{\text{assimilated}}$  为微生物同化的氮浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\Delta\text{N}_{\text{nitrified}}$  为微生物反硝化作用消耗的氮浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\Delta\text{N}_{\text{denitrified}}$  为微生物反硝化作用消耗的氮浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $X$  为不同运行时间的生物量浓度 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $k_{\Delta\text{Nn}}$  为单位生物量的硝化速率 [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ],  $k_{\Delta\text{Nd}}$  为单位生物量的反硝化速率 [ $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ].

### 1.5 DNA 提取和测序

活性污泥样品用缓冲溶液在  $4^\circ\text{C}$ 、 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的离心机中冲洗两次, 每次离心持续 12 min, 然后使用 FastDNA SPIN Kit for Soil (MP Biomedicals, USA) 提取活性污泥样品的 DNA. 使用引物扩增 16S rRNA 基因的 V3 和 V4 区域, 引物的正向序列为:  $5'-\text{GTGYCAGCCGCTAA}-3'$ , 反向序列为:  $5'-\text{GGACTACHVGGWTCTAAT}-3'$ . 使用 i-Cycler (BioRad Hercules, CA) 进行 PCR 扩增反应, PCR 步骤: 先在  $95^\circ\text{C}$  下持续 5 min, 然后在  $95^\circ\text{C}$  下进行 25 次 30 s 的变性循环, 然后降温至  $50^\circ\text{C}$  维持 30 s, 后在  $72^\circ\text{C}$  下反应 40 s, 最终在  $72^\circ\text{C}$  下扩增 7 min. 在浓度为 1.8% 的琼脂糖凝胶电泳上观察扩增产物, 合格的 PCR 产物通过诺禾致源生物信息技术有限公司(中国北京)的 Ion S5 TMXL 测序平台进行建库和 16S rRNA 基因的测序.

### 1.6 微生物多样性分析

通过剪接和过滤原始测序序列获得有效的基

因序列, 有效序列通过微生物生态学定量分析软件(QIIME2)(版本 2020.11.1)分析<sup>[18]</sup>, 然后对操作分类单元(OTU,  $\geq 97\%$  相似性)进行聚类和物种注释. 采用 Ace、Chao1、Shannon 和 Simpson 指数反映基于 OTU 的微生物群落丰富度和多样性. 聚类分析(CA)和主成分分析(PCA)将  $R_c$  和  $R_T$  之间相似的样本聚类在一起. 所有的微生物群落分析均在 R 语言(版本 4.0.3)使用对应的软件包完成.

微生物网络分析有效地揭示了  $R_c$  和  $R_T$  中潜在的细菌相互作用, 具体参数: 显著性检验  $P < 0.01$ , Spearman 相关性系数  $P > 0.8$  或  $P < 0.8$ ,  $R_c$  和  $R_T$  之间 OTU 的相关性系数矩阵先在 R 语言中计算(版本 4.0.3), 然后在 Gephi(版本 0.9.3)中完成交互网络的可视化.

### 1.7 qPCR

为了比较氮转化功能基因在  $R_c$  和  $R_T$  中的分布, 用 qPCR 方法量化 16S rRNA、*amoA*、*hao*、*nxA*、*napA*、*narG*、*nirK*、*nirS*、*norB* 和 *nosZ* 基因的绝对丰度. qPCR 通过使用 iCycler 热循环仪(BioRad, Philadelphia, PA)进行. 反应物包括: Maxima SYBR green qPCR master mix(Thermo)、10 pmol 正向和反向引物、20 ng DNA 和超纯无菌水, 反应体系为  $20\ \mu\text{L}$ , 每个样品一式三份. 目标基因的 qPCR 反应在  $95^\circ\text{C}$  时保持 1 min, 然后再维持 10 s, 继而在  $58^\circ\text{C}$  时保持 20 s,  $72^\circ\text{C}$  时为 1 min, 最后在  $72^\circ\text{C}$  时反应 50 s, 引物序列如表 1 所示.

表 1 qPCR 分析中对应的硝化反硝化功能基因引物序列

Table 1 Primer sequences of nitrification and denitrification genes in qPCR analysis

目标基因	引物序列(5'-3')	文献
<i>amoA</i>	GGGGTTTCTACTGGTGGT; CCCCTCKGSAAAGCCTTCTTC	[26]
<i>hao</i>	GTTTCGGCATGGATACGCT; CCAGGCATCAAAGAATACCC	[27]
<i>nxA</i>	CAGACCACGCTGTGCCAAAG; TCYACAAGGAACGGAAGGTC	[28]
<i>napA</i>	CCCAATGCTCGCCACTG; CATGTTKAGCCCCACAG	[29]
<i>narG</i>	TA(CT)GT(GC)GGGCAGGA(AG)AACTG; CGTAGAAGAAGCTGGTGTCTGT	[30]
<i>nirK</i>	TCA TGGTGCTGCCGCGKACGG; GAA CTTGCCGCTKGCCAGAC	[31]
<i>nirS</i>	TCA CAC CCC GAG CCG CGC GT; AGK CGT TGA ACT TKC CGG TCG G	[32]
<i>norB</i>	ACACAAATCACTGCCGCCCA; TGCAGTACACCGGCAAAGGT	[33]
<i>nosZ</i>	CGCTGTTCHTCGACAGYCA; ATRTCGATCARCTGBTCGTT	[34]
16S rRNA	ACTCCTACGGGAGGCAGGCAG; ATTACCGCGCTGCTGG	[35]

## 2 结果与分析

### 2.1 SBR 反应器脱氮性能的对比

由图 1 可知, 与未添加 TCS 的  $R_c$  相比, 添加 TCS 后,  $R_T$  长期运行期间的生物量和脱氮性能整体呈下降趋势.  $R_T$  的生物量在 0 ~ 10 d 内先增加,

达到  $(460 \pm 8.40)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在 10 ~ 65 d 内逐渐减少至  $(350 \pm 7.80)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 最终稳定于  $(430 \pm 3.20)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的生物量. 长期投加  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 TCS,  $R_T$  的出水 TCS 浓度随着运行时间的增加逐渐降低,  $R_T$  的生物降解 TCS 的性能逐渐增强. 如图 2 所示, 在  $R_c$  和  $R_T$  中, COD 的单位生物量去除率表现出较高

的波动性.  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除性能也受到 TCS 的影响,  $R_C$  单位生物量的硝化速率 [ $k_{\Delta\text{Nn}}$ ,  $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ] 都高于  $R_T$ , 后者  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率在第 35 d 降至最低 (58.77%), 此后逐渐恢复, 其在第 75 d 达到与  $R_C$  同等的水平 (100%). 由于氨氮的利用率降低,  $R_T$  的硝化与反硝化性能也相应被削弱, 其出水  $\text{NO}_3^- -\text{N}$  浓度从运行起始就低于  $R_C$ , 第 55 d 时  $R_T$  与  $R_C$  的

$\text{NO}_3^- -\text{N}$  出水浓度的差值最大 ( $4.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 后面逐渐减小.  $R_T$  中单位生物量的亚硝态氮和硝态氮的产量也低于  $R_C$ . 由于 TCS 的引入,  $R_T$  在初期 0 ~ 75 d 内的反硝化性能显著低于  $R_C$ , 而在 75 d 后逐渐恢复, 由于微生物的反硝化过程需要碳源的参与, 因此  $R_T$  中 COD 去除率的波动也会引起反硝化性能的变化.

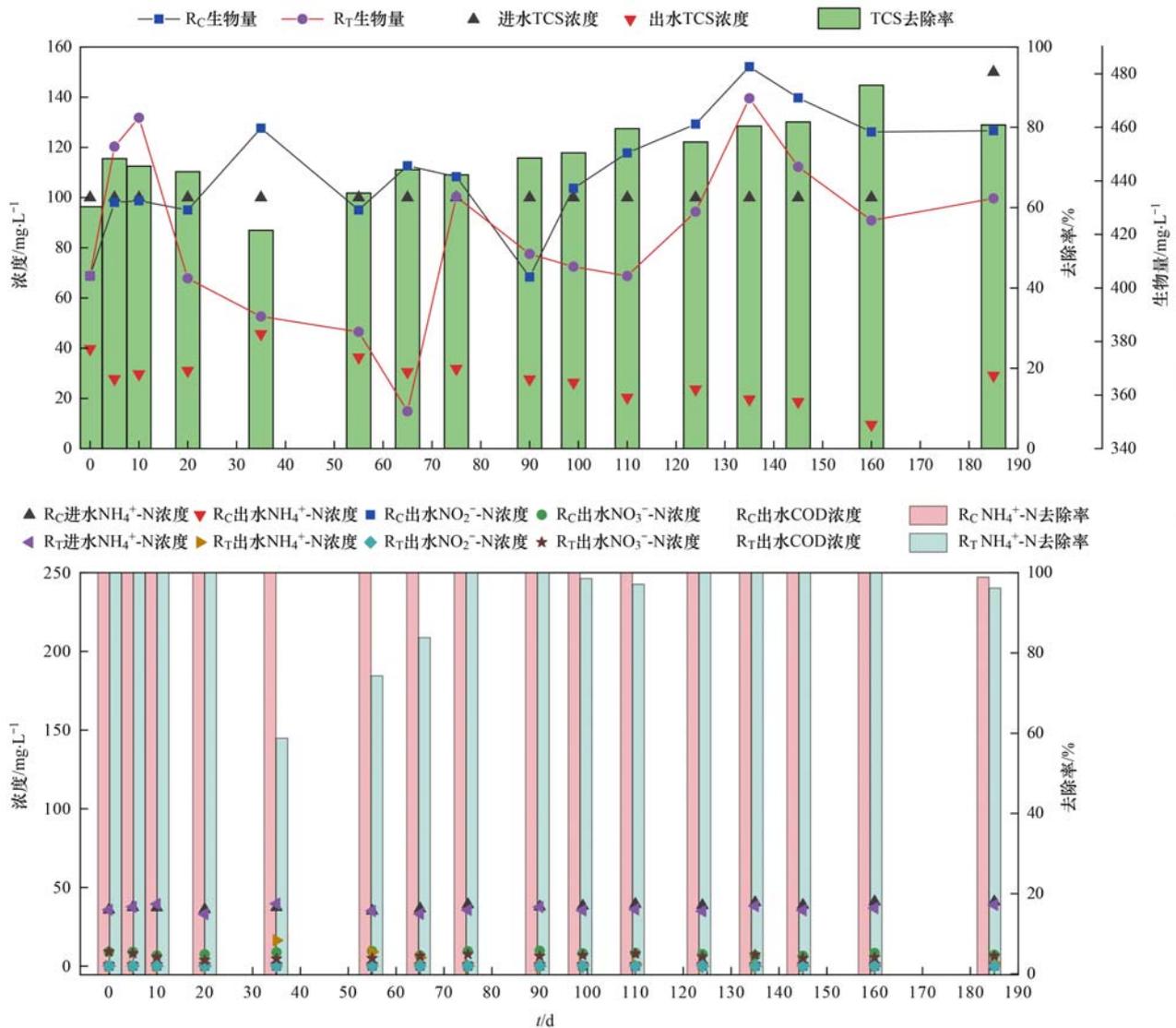


图 1 TCS 处理的 SBR 与对照 SBR 的生物量和进出水指标

Fig. 1 Biomass, influent, and effluent indices of SBR treated by TCS and control SBR without TCS

## 2.2 TCS 生物降解中间产物

通过离子淌度-Q-TOF 超高分辨液相色谱质谱联用仪 (UHPLC-Q-TOF-MS/MS) 分析鉴定  $R_T$  中 TCS 的代谢产物, 进一步阐明 TCS 在活性污泥中的转化. TCS 的生物降解共检测到 12 种可能的中间产物, 即 PA1: 5-Chloro-2-(4-chloro-phenoxy)-phenol, PA2: 4-(4-Hydroxy-phenoxy)-benzene-1,3-diol, PB1: 2-Chloro-5-(4-chloro-2-hydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone, PB2: 2-(4-Chloro-2-hydroxy-

phenoxy)-[1,4] benzoquinone, PB3: 2-(4-Chloro-2,5-dihydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone, PB4: 2-Chloro-5-(4-chloro-2,5-dihydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone, PB5: 5,5'-oxybis(2-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione), PC1: 2,4-Dichloro-5-(4-chloro-2-hydroxy-phenoxy)-phenol, PC2: 3-(2-hydroxy-phenoxy)-phenol, PC3: 1-(2-methoxy-4-chloro-phenoxy)-2,4-dichloro-benzene, PD1: 2,4-dichloro-5-(2-methoxy-4-chloro-5-hydroxy-phenoxy)

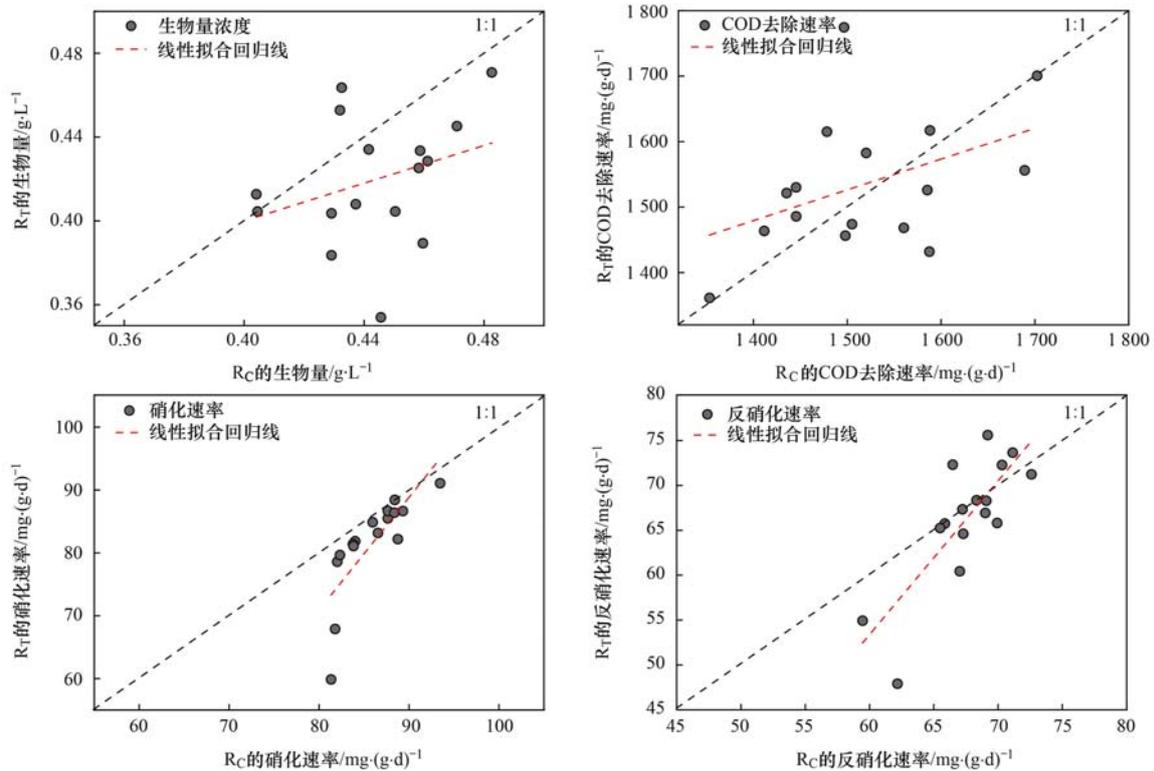


图2 TCS处理的SBR和对照SBR的COD去除与脱氮性能的对比

Fig. 2 Comparison of COD removal and denitrification performance between SBR treated by TCS and control SBR without TCS

benzene, PD2: 2, 4-Dichloro- 3, 5, 6-trihydroxy-hexanal. 其中PC-3#和PD-2#是新发现的中间体, 基于所检测到的中间产物信息, 推测出了4条TCS的转化途径(图3).

## 2.3 TCS及其代谢产物对微生物群落的影响

### 2.3.1 $\alpha$ 多样性

两个反应器中的微生物经过测序共得到  $1.0 \times 10^6$  个有效基因序列, 每个样本的序列数量大于  $1.5 \times 10^4$ , 表明测序深度足够. 表2是  $R_C$  和  $R_T$  反应器中微生物的 Shannon、Simpson、Ace 和 Chao1 指数随时间变化的情况, Ace 指数和 Chao1 指数的结果表明 TCS 处理过的  $R_T$  的物种丰富度与  $R_C$  没有明显的差距, 但  $R_T$  的 Shannon 指数和 Simpson 指数明显低于  $R_C$ , 表明  $R_T$  的物种多样性显著低于  $R_C$ .

图4展示了  $R_C$  和  $R_T$  中相对丰度最高的40个门水平和94个目水平的物种的相对丰度随时间的变化情况. 微生物门水平上[图4(a)和4(b)], 大部分AOB、NOB和DNB属于 Proteobacteria 门,  $R_T$  中 Proteobacteria 门的相对丰度比  $R_C$  略低, Nitrospirae 门的差异不大.  $R_T$  中 Chthoniobacterales、Fusobacteriales、Clostridiales 和 Desulfobacterales 目与  $R_C$  相比有明显的富集. Flavobacteriales、Myxococcales 和 Alteromonadales 目已被证明能降解 TCS, 并在  $R_T$  中随运行时间的增加而富集, 但在

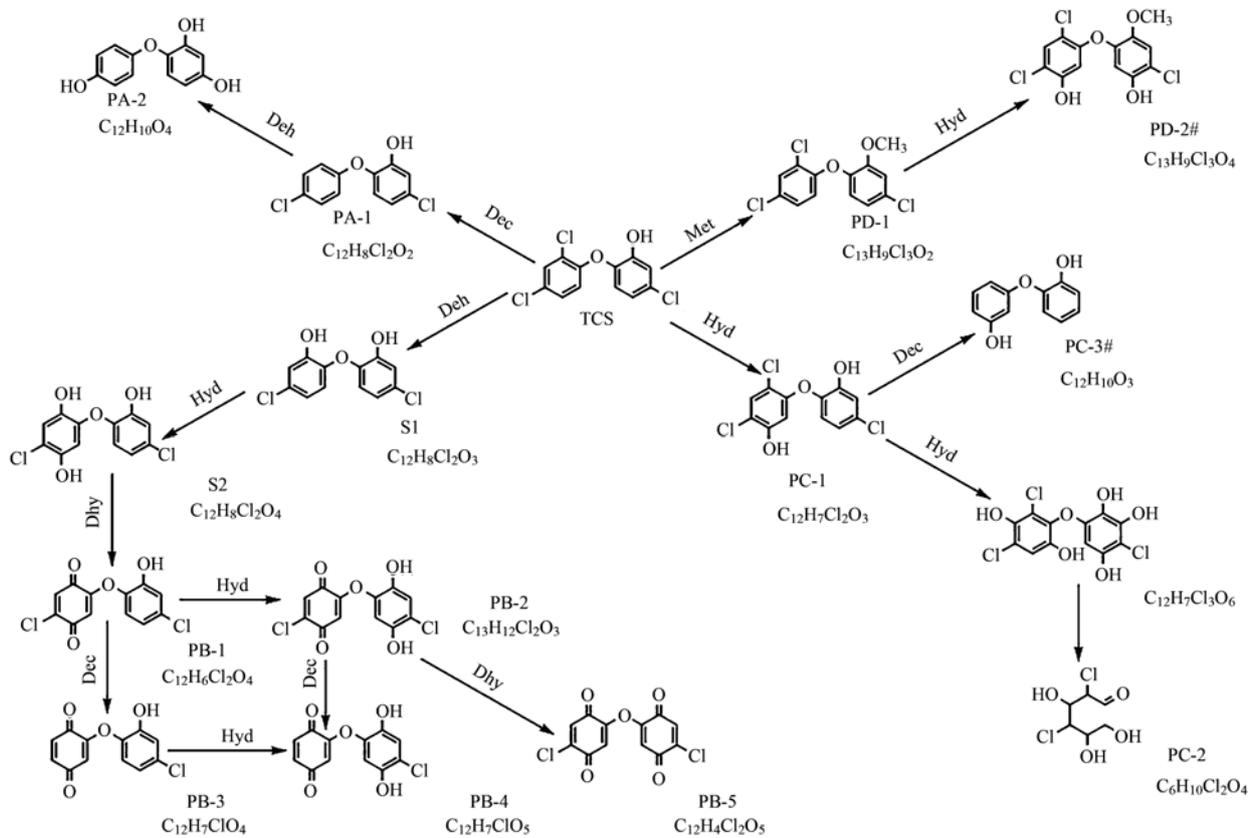
$R_C$  中减少. Nitrosomonadales 门在  $R_C$  中富集, 但在  $R_T$  中 Nitrosomonadales 门的相对丰度减少, 说明 TCS 的引入对 AOB 有抑制作用. 为了有效地鉴定  $R_T$  和  $R_C$  中的功能性菌 (AOB、NOB、DNB 和 TDB), 图4(e)给出了  $R_T$  和  $R_C$  中属水平功能菌的相对丰度比值的对数 [ $\lg(R_T/R_C)$ ].

### 2.3.2 $\beta$ 多样性

图5是  $R_T$  和  $R_C$  在11个时间点的所有样本的主成分分析 (principal component analysis, PCA), 以揭示  $R_T$  和  $R_C$  的微生物群落结构随时间变化的差异. 在投加 TCS 的初期 (0 ~ 10 d),  $R_T$  和  $R_C$  的样本在 PCA 坐标轴上的距离很近. 随着时间的延长,  $R_T$  与  $R_C$  的距离逐渐增大 (第20 d, 图5中蓝色椭圆), 第35 d时  $R_T$  与  $R_C$  之间的距离很远 (图5中黄色椭圆), 在55 ~ 65 d时,  $R_T$  与  $R_C$  之间的距离达到最远 (图5中红色椭圆). 此后,  $R_T$  与  $R_C$  之间的距离逐渐缩小, 90 d (图5中绿色椭圆) 后,  $R_T$  与  $R_C$  之间的距离很近甚至在坐标轴上重叠.

## 2.4 硝化与反硝化功能基因的表达变化

16S rRNA 基因、硝化基因 (*amoA*、*hao* 和 *nxrA*) 和反硝化基因 (*napA*、*narG*、*nirK*、*nirS*、*norB* 和 *nosZ*) 丰度随时间的变化如图6所示.  $R_C$  中16S rRNA 基因的丰度为  $1.8 \times 10^8 \sim 2.5 \times 10^9$  copies  $\cdot$  g $^{-1}$ , 而在  $R_T$  中对应为  $8.0 \times 10^7 \sim 6.8 \times 10^8$



PA、PB、PC 和 PD 分别表示 4 条不同的 TCS 代谢路径，其中 PA-(1,2)、PB-(1~5)、PC-(1~3) 和 PD-(1,2) 分别表示在 UHPLC-Q-TOF-MS 中检测到的化合物；S1 和 S2 标记了本研究未检测到但已有研究中已报道过的化合物，“#”表示本研究检测到的但以前未发现过的中间产物；Dec 表示脱氯反应，Deh 表示脱氯和羟基化反应，Met 表示甲基化反应，Hyd 表示羟基化反应，Dhy 表示脱氢反应

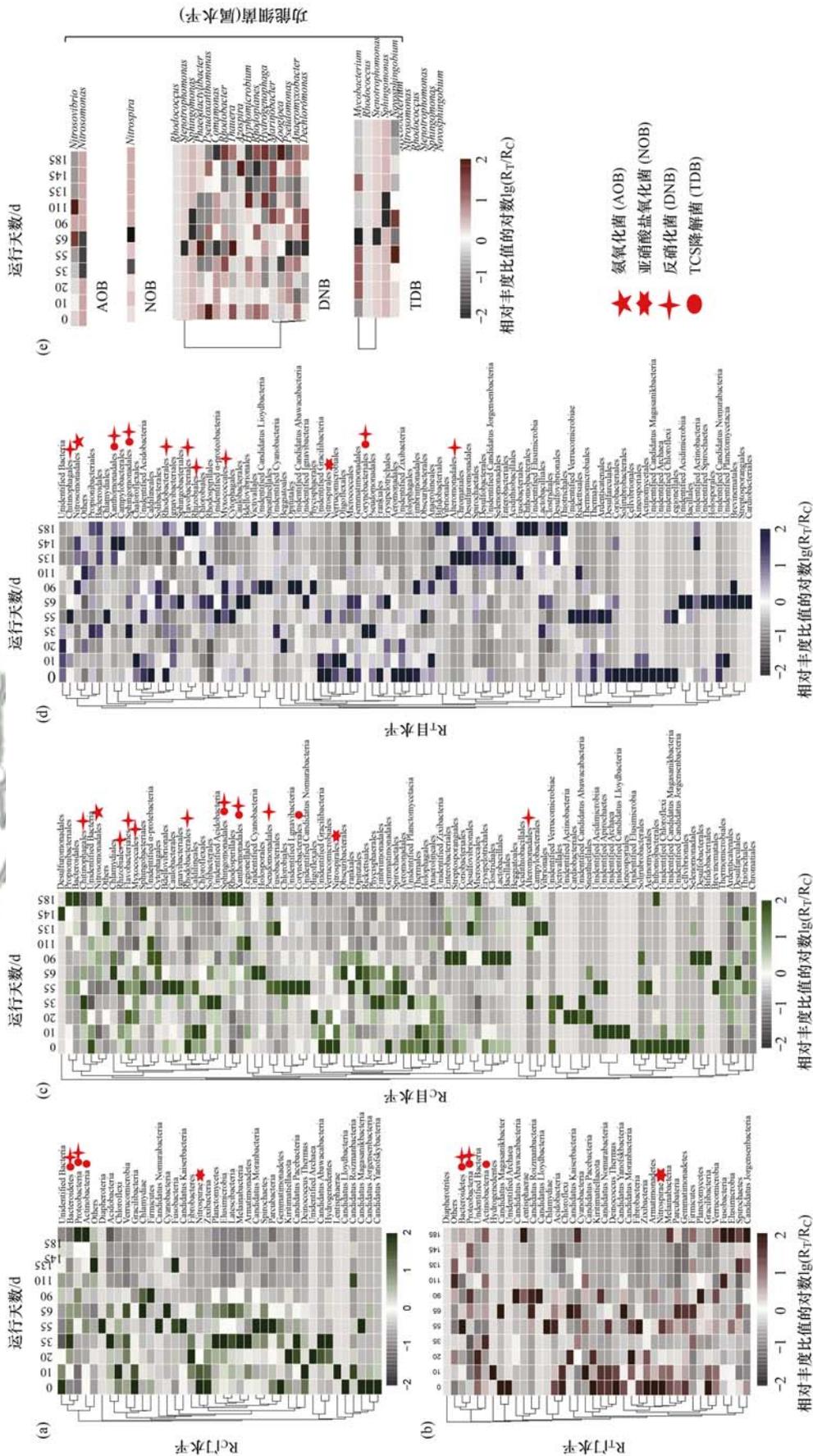
图 3 三氯生在活性污泥中降解路径

Fig. 3 Fate of triclosan transferred in activated sludge

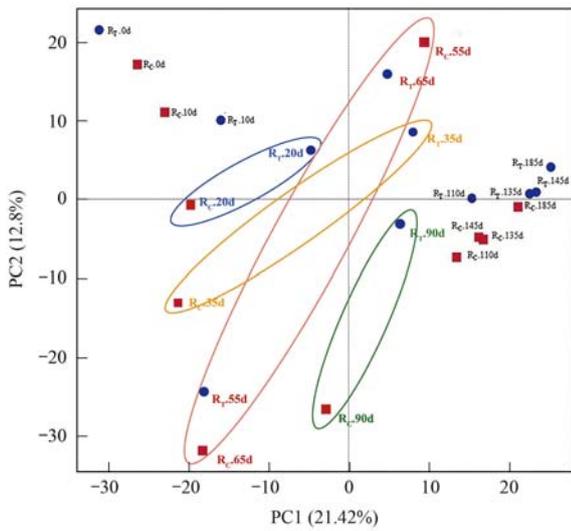
表 2  $R_C$  和  $R_T$  反应器中微生物的  $\alpha$  多样性指数

Table 2 Microbial  $\alpha$  diversity indices in  $R_C$  and  $R_T$  reactors

反应器	运行天数/d	OTU 数量	Ace 指数	Chao1 指数	Shannon 指数	Simpson 指数	Goods coverage 指数
$R_C$	0	979	740.92	734.55	6.19	0.93	0.99
	10	934	728.51	717.31	6.01	0.93	0.99
	20	900	719.57	694.97	5.95	0.93	0.99
	35	914	687.12	696.28	5.73	0.88	0.99
	55	774	609.81	586.03	6.84	0.98	0.99
	65	937	761.05	713.94	6.46	0.95	0.99
	90	767	626.31	610.56	6.42	0.96	0.99
	110	506	382.73	354.75	5.55	0.95	0.99
	135	394	353.58	357.06	5.69	0.94	0.99
	145	429	347.21	351.68	6.02	0.97	0.99
185	369	262.06	246.07	5.02	0.94	0.99	
$R_T$	0	984	769.73	768.62	6.61	0.96	0.99
	10	854	708.11	658.55	5.44	0.90	0.99
	20	793	559.55	545.88	5.00	0.90	0.99
	35	751	496.24	490.80	5.45	0.94	0.99
	55	915	711.27	674.52	5.77	0.90	0.99
	65	900	657.59	686.37	6.88	0.98	0.99
	90	682	577.22	539.42	5.64	0.92	0.99
	110	465	405.89	392.10	5.50	0.94	0.99
	135	441	316.26	314.02	4.62	0.90	0.99
	145	362	281.23	262.02	4.62	0.92	0.99
185	340	313.20	301.08	5.32	0.95	0.99	



色条表示  $R_C$  和  $R_T$  中不同物种的标准化相对丰度比值的范围  
 图 4  $R_C$  和  $R_T$  中相对丰度最高的 40 个门、94 个目和功能细菌属构成的热图  
 Fig. 4 Heatmap of the relative abundances of the top 40 phyla, top 94 orders, and functional genera of  $R_C$  and  $R_T$



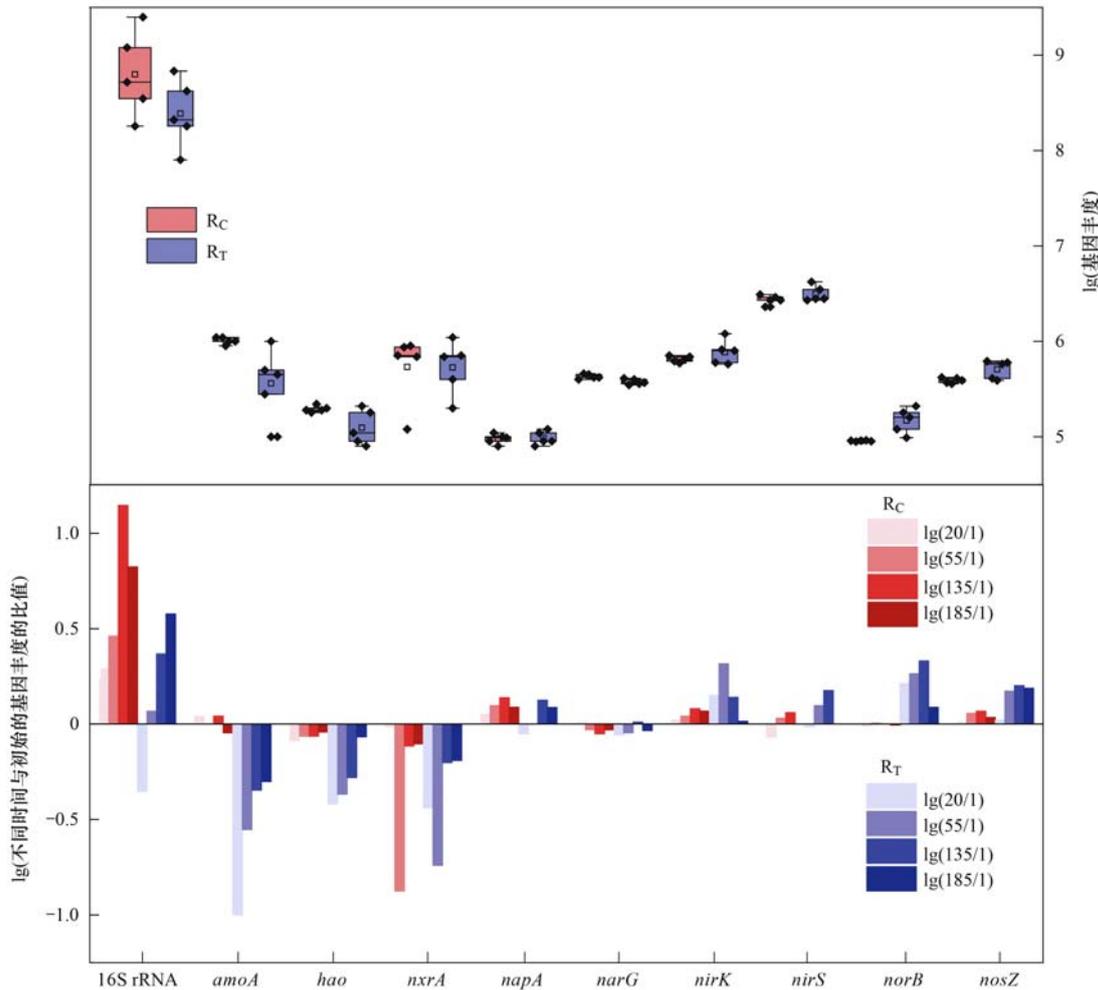
不同颜色的椭圆表示相同时间点的  $R_T$  和  $R_C$

图 5  $R_T$  与  $R_C$  在不同时间点的的所有样本的 OTU 作主成分分析  
Fig. 5 Principal component analysis of all samples of  $R_T$  and  $R_C$  at different treatment times based on the OTU level

copies·g<sup>-1</sup>, 明显低于  $R_C$ , 表明  $R_T$  中细菌的数量由于 TCS 的影响减少了.  $R_C$  中 16S rRNA、*amoA*、*hao*、*nxrA*、*napA*、*narG*、*nirK*、*nirS*、*norB* 和 *nosZ* 基因在第 20 d 的丰度与第 1 d 丰度比值的对数值 [ $\lg(20/1)$ ] 分别为 0.29、0.04、-0.08、-0.01、0.05、0.01、0.02、-0.07、-0.01 和 0.01, 而在  $R_T$  中分别为 -0.35、-1.00、-0.42、-0.44、-0.05、-0.06、0.15、-0.02、0.21 和 0.22. 除了 *nirS* 和 *nirK* 基因外,  $R_T$  其他基因的  $\lg(20/1)$  都显著低于  $R_C$ , 结果表明 TCS 的引入在前期会抑制脱氮功能菌的生长.

2.5 微生物群落的拓扑网络分析

利用 OTUs ( $\geq 97\%$  相似性) 的相对丰度矩阵, 计算了  $R_T$  和  $R_C$  在不同处理时间的物种之间的相关性系数, 采用统计学方法对细菌群落间的共生-共斥模式进行了检验, 并在拓扑网络中可视化, 网络图主要从门水平、属水平和功能菌的角度分析了



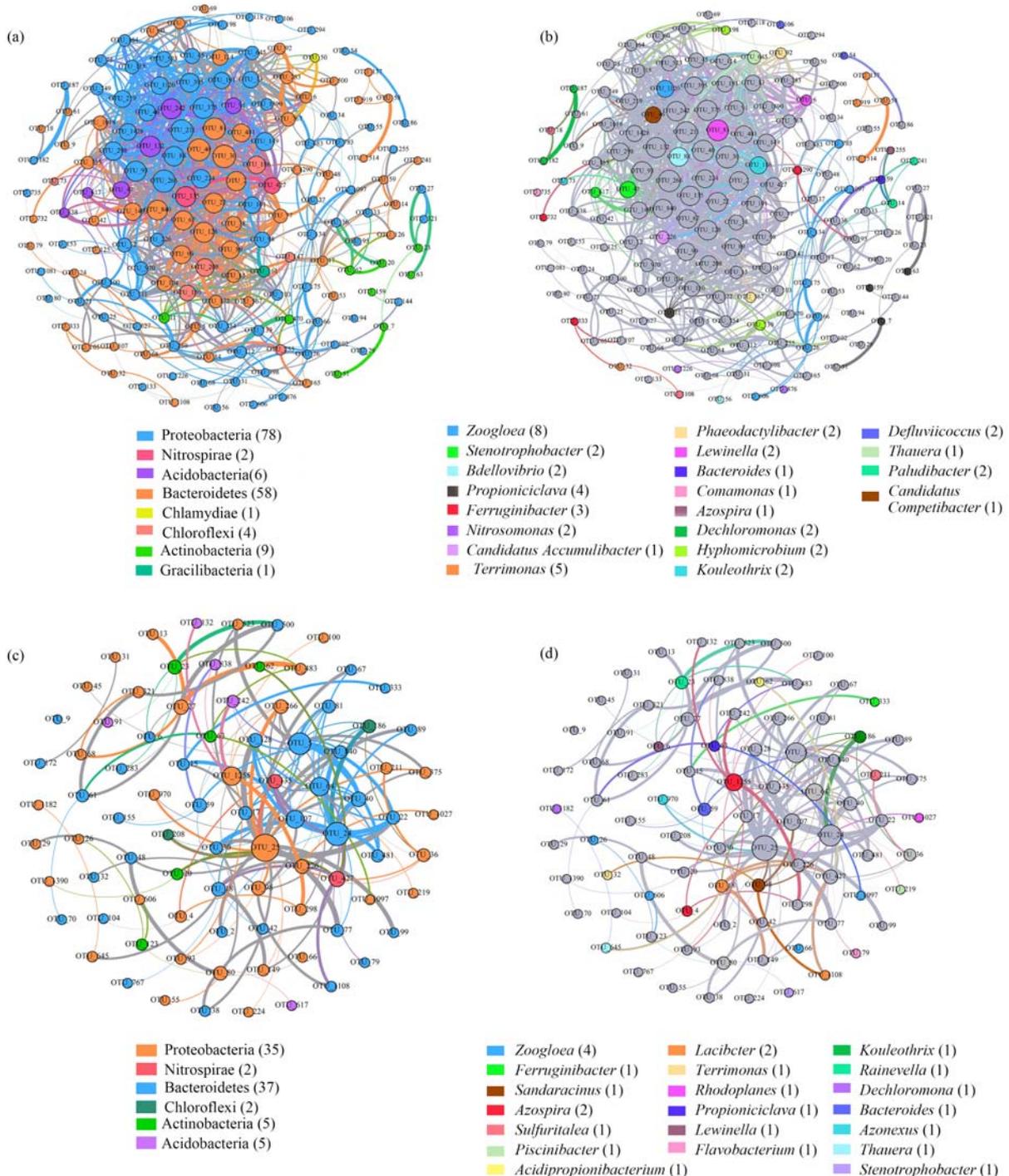
色块表示 16S rRNA、*amoA*、*hao*、*nxrA*、*napA*、*narG*、*nirK*、*nirS*、*norB* 和 *nosZ* 在不同的运行天数 (20、55、135 和 185 d) 下基因的丰度与第 1 d 丰度比值的对数值变化

图 6 基于 qPCR 测定的 16S rRNA 基因和  $R_T$  与  $R_C$  中硝化反硝化功能基因的绝对丰度箱线图

Fig. 6 Absolute abundance box plots of 16S rRNA genes and functional genes of  $R_T$  and  $R_C$  for nitrification and denitrification measured by qPCR

$R_T$  和  $R_C$  中物种之间的关联性. 如图 7 所示, 设置作图参数为显著性检验  $P < 0.01$ , Spearman 相关性系数  $P > 0.8$  或  $P < -0.8$  时, 门水平上的优势物种是 Proteobacteria 和 Bacteroidetes, 它们与其他物种有更广泛的紧密作用关系. 图 7(c) 和 7(g) 结果显示, 氨氧化菌、硝化菌和反硝化菌之间的正相关

网络连接紧密而复杂, 而它们的负相关网络连接较弱且稀疏, 同时网络图中反硝化菌之间的距离较远.  $R_T$  和  $R_C$  中的物种聚类为 11 个模块, 模块 1 ~ 3 的物种团结且连接紧密, 其他模块的物种较分散 [图 7(d)].  $R_T$  和  $R_C$  之间各自占优势的 OTUs 进行的网络拓扑分析表明, 未添加 TCS 的对照组中物种

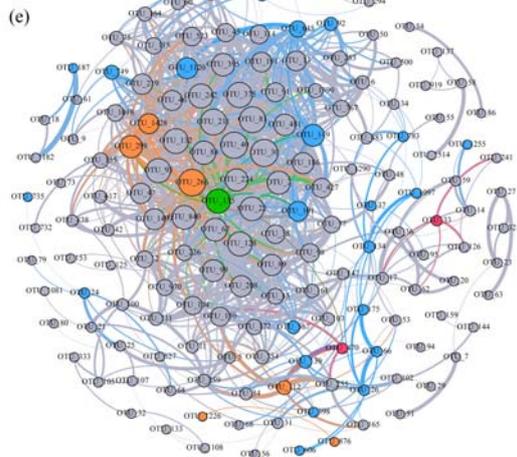


(a) 和 (c) 表示门水平, (b) 和 (d) 表示属水平, (e) 和 (g) 表示功能菌, (f) 表示 OTU 聚类的模块 (模块化系数 = 0.325), (h) 中 “ $R_T > R_C$ ” 表示在  $R_T$  中相对丰度大于  $R_C$  的 OTU, “ $R_C > R_T$ ” 表示在  $R_C$  中相对丰度大于  $R_T$  的 OTU, (a)、(b)、(e)、(f) 和 (h) 的参数: 显著性检验  $P < 0.01$ , Spearman 相关性系数  $P > 0.8$ , (c)、(d) 和 (g) 的参数: 显著性检验  $P < 0.01$ , Spearman 相关性系数  $P < -0.8$ ; 节点数表示 OTU 的数量, 每个节点的大小与连线的数量成比例, 边的厚度表示相关性的大小, 括号内数值表示属于该物种的 OTU 数量

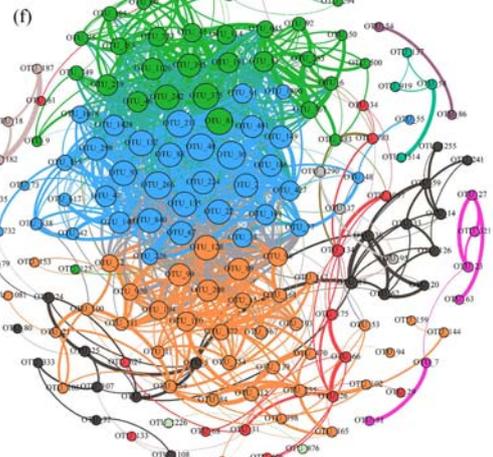
图 7  $R_C$  和  $R_T$  中 OTUs 之间的网络分析

Fig. 7 Network analysis between OTUs of  $R_C$  and  $R_T$

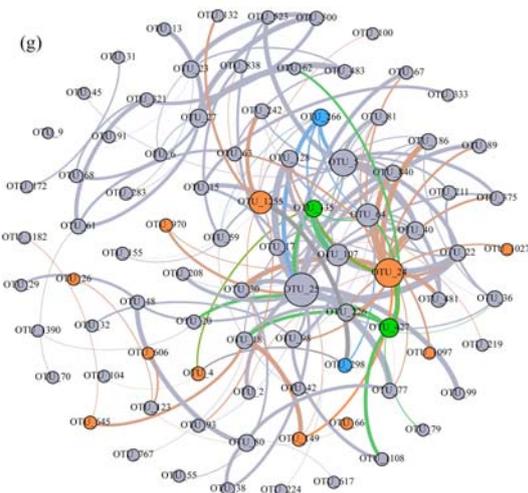
续图7



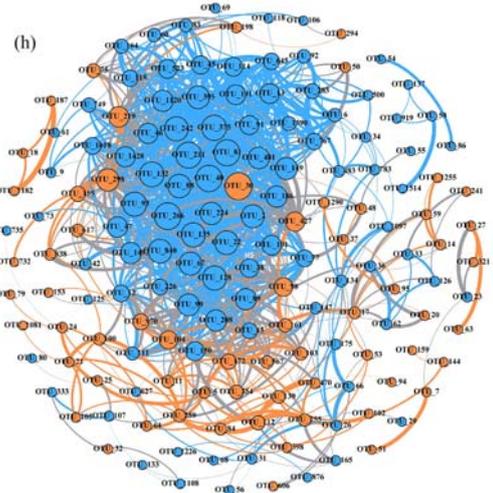
■ 氨氧化菌 (AOB)      ■ 亚硝酸盐氧化菌 (NOB)  
 ■ 反硝化菌 (DNB)      ■ TCS降解菌 (TDB)



■ 模块1      ■ 模块2      ■ 模块3  
 ■ 模块4      ■ 模块5      ■ 模块6  
 ■ 模块7      ■ 模块8      ■ 模块9  
 ■ 模块10      ■ 模块11



■ 氨氧化菌 (AOB)      ■ 亚硝酸盐氧化菌 (NOB)      ■ 反硝化菌 (DNB)



■  $R_c > R_t$       ■  $R_t > R_c$

之间的联系比  $R_t$  紧密, 设置参数下的网络关系显著多于  $R_t$  [图 7(h)].

### 3 讨论

#### 3.1 TCS 对活性污泥硝化与反硝化性能的影响

TCS 对脱氮过程的抑制现象表明其一开始会刺激与脱氮作用有关的酶的活性, 之后抑制它们的活性, 因此, 长期暴露于 TCS 中, 活性污泥的硝化过程会受到抑制<sup>[17, 36, 37]</sup>. 添加  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  TCS 后, 其对脱氮过程的抑制作用先增强后减弱, 并且  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  在第 35 d 的去除率为 58.77%, 是整个运行期间的最低值. 之后 TCS 的抑制作用减弱, 一开始被 TCS 抑制的硝化功能细菌的丰度渐渐增加, 然后通过长时间的驯化逐渐适应含 TCS 的环境<sup>[38]</sup>.

#### 3.2 TCS 在活性污泥中的迁移转化

由图 3 可知, 降解路线 A 在质荷比 ( $m/z$ ) 为 217 处检测到产物 4-(4-Hydroxy-phenoxy)-benzene-

1,3-diol (PA-2), 表明 TCS 分子中苯环上的氯原子在羟基化后脱落, 形成二氯羟基化合物. 作为 TCS 降解的主要路线, 路线 B 也进行了  $\cdot\text{OH}$  的置换, 从而产生了 2-Chloro-5-(4-chloro-2-hydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone (PB-1)、2-Chloro-5-(4-chloro-2,5-dihydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone (PB-2)、2-(4-Chloro-2-hydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone (PB-3)、2-(4-Chloro-2,5-dihydroxy-phenoxy)-[1,4] benzoquinone (PB-4) 和 5,5'-oxybis(2-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione) (PB-5). S1 和 S2 是活性碳纤维系统中 TCS 的重要中间产物<sup>[39]</sup>. 根据 TCS 降解产物的相关研究和理论途径, 对位 TCS 的双键是  $\cdot\text{OH}$  攻击的最可能位点<sup>[40]</sup>. 通常, 电子转移是导致羟基化的主要途径<sup>[41]</sup>, 然后形成碳中心自由基, 从而诱导苯环中形成羟基, 过硫酸盐体系中也发现了类似的结果<sup>[42]</sup>. 对于路线 C, PC-3# 是本研究新发现的化合物. 质谱图和保留时间表明,

2,4-Dichloro-3,5,6-trihydroxy-hexanal (PC-2) 被确定为路径 C 的最终产物, 质荷比  $m/z$  为 215. 经推导得出, 由于自由基对醚键的攻击, PC-2 中可能发生键断裂, 两个苯环之间氢的大量置换<sup>[43]</sup>. 通常, 羟基化会导致键断裂, 从而导致 TCS 断裂, 生成 2,4-dichlorophenol 和 4-chlorocatechol<sup>[44,45]</sup>. 这两种中间产物的缺失表明 2,4-Dichloro-3,5,6-trihydroxy-hexanal(PC-2) 的出现可能是由于进一步的  $\cdot\text{OH}$  攻击导致.

TCS 的最后一个转化途径是通过甲基化生成 PD-1 质荷比  $m/z$  为 301. 之前的研究主要关注于水溶液体系中 TCS 的降解产物, 甲基化三氯生的产生需要充足的溶解氧<sup>[46,47]</sup>. 微生物也可能选择通过甲基化三氯生生成茴香醚类, 而不是毒性更大的酚类. 此外, 作为 PD-1 通过羟基自由基进一步攻击的转化产物, 在先前的研究中从未检测到质荷比  $m/z$  为 333 的分子离子, 表明 1-(2-methoxy-4-chloro-phenoxy)2,4-dichloro-benzene(PD-2#) 可能是 TCS 在活性污泥中降解路径 D 的最终产物.

### 3.3 TCS 及其中间产物对微生物群落丰度和多样性的影响

随着运行时间的推移,  $R_C$  和  $R_T$  之间的 Shannon 指数和 Simpson 指数没有明显差异, 表明 TCS 对微生物群落多样性没有显著的影响. 然而, 与  $R_C$  相比,  $R_T$  的 Ace 和 Chao1 指数表现出更低的值, 说明  $R_T$  中的微生物群落的物种丰富度受到 TCS 的影响后降低.

$R_C$  和  $R_T$  中微生物的相对丰度也随着运行时间而不断变化, 与  $R_C$  中的功能性菌 (AOB、NOB、DNB 和 TDB) 的相对丰度相比,  $R_T$  中持续富集的功能性菌很少. 对于硝化作用, 一方面,  $R_T$  中的 *Nitrosomonas* (AOB) 在运行的前 20 d 高于  $R_C$ , 35 ~ 65 d 低于  $R_C$ , 然后在第 90 d 之后逐渐增加到初始的丰度水平; *Nitrosovibrio* (AOB) 也表现出滞后期 (0 ~ 20 d), 在 35 ~ 60 d 内下降, 然后逐渐上升到初始的丰度; 另一方面, *Nitrospira* (NOB) 表现出与 *Nitrosomonas* 相似的趋势. TCS 抑制了 AOB 和 NOB 对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的氧化作用, 由于  $R_T$  中微生物对 TCS 的生物降解作用增强, 反应器内剩余 TCS 浓度逐渐降低, 硝化作用也逐渐恢复<sup>[17,18]</sup>, 图 1 也显示第 75 d 时  $R_T$  与  $R_C$  的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除率都达到了 100%. 对于反硝化作用,  $R_T$  中 *Thauera*、*Hydrogenophaga*、*Zoogloea* 和 *Dechloromonas* 等反硝化菌属的相对丰度逐渐下降, 低于  $R_C$  中对应的丰度. 55 d 后,  $R_T$  中这些 DNB 的相对丰度逐渐增加甚至高于  $R_C$ . 对于 TCS 的生物降解作用, 一些反硝化菌属, 如

*Rhodococcus*、*Stenotrophomonas* 和 *Sphingomona*, 不仅能进行反硝化作用, 而且还能降解 TCS,  $R_T$  中它们的相对丰度也在第 55 d 左右明显低于  $R_C$ , 此后逐渐上升. *Nitrosomonas* (AOB) 也被报道过可用于硝化作用和 TCS 的生物降解<sup>[48,49]</sup>. 除了去除反应器内的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$  和 TCS, 异养反硝化细菌 (DNB) 和 AOB 的协同代谢可能在 TCS 生物降解效应中发挥关键作用<sup>[50]</sup>.

由于  $R_T$  中长期有一定量的 TCS, 微生物会逐渐适应该环境<sup>[38,51,52]</sup>. 投加 TCS 后,  $R_T$  中 OTUs 的组成与丰度逐渐与  $R_C$  不同,  $R_T$  与  $R_C$  的微生物群落结构在第 20 d 时观察到较大的差异性, 并且该差异性逐渐扩大, 55 ~ 65 d 时达到最大值, 之后两者间结构上的差异逐渐减小. 110 ~ 185 d 内,  $R_T$  与  $R_C$  群落结构上的差异基本与初始的状态一致. 因此, TCS 虽然对微生物群落的演化有影响, 微生物种群发生了明显的变化, 但随着微生物逐渐适应了含有 TCS 的环境, TCS 对活性污泥微生物的影响微乎其微.

### 3.4 TCS 对硝化与反硝化基因表达的影响

氨氧化细菌 (AOB) 将氨转化为亚硝酸盐通常被认为是硝化过程中最关键的步骤<sup>[53,54]</sup>. 基因 *amoA* 编码氨转化为羟胺的酶蛋白, 由于其对环境干扰的敏感性, 被认为是研究硝化抑制的目标基因<sup>[49,55]</sup>. 在本研究中, 添加 TCS 后, 基因 *amoA* 的相对丰度在初始阶段显著降低, 从  $10^6$  丰度水平下降到  $10^5$  然后恢复到  $5.0 \times 10^5 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ , 这种变化趋势与之前的研究一致<sup>[18]</sup>, 这一趋势还伴随着氨氧化活性的降低. 然而, 与基因 *amoA* 和 *nxrA* 相比, 编码羟胺氧化为亚硝酸盐的基因 *hao* 的表达随时间并没有明显地变化. 亚硝酸盐氧化酶的编码基因 *nxrA* 被认为是亚硝酸盐氧化细菌的前哨基因, 它依赖于基因 *amoA* 调控氨产生的亚硝酸盐. 因此, 基因 *nxrA* 表达量的变化与 *amoA* 相似, 这与之前在活性污泥中发现相同趋势一致<sup>[56,57]</sup>.

基因 *napA*、*nirK*、*norB* 和 *nosZ* 是与反硝化相关的 4 个主要功能基因. 在反硝化功能基因的表达方面, TCS 的引入没有导致显著的表达量差异. 只发现基因 *narG* 在 0 ~ 20 d 内增加, 但 55 d 之后, 表达量开始下降, 随后又逐渐恢复, 该现象在污泥和生物膜反应器中也有类似的发现<sup>[42]</sup>. 添加 TCS 后, 反硝化基因表达量 (即 *nirK*、*nirS*、*norB* 和 *nosZ*) 所占的比例大于硝化基因. 基因 *nirS* 的丰度变化对 TCS 不敏感, 在反应器运行过程中相对稳定, 它在活性污泥系统中的丰度比基因 *narG* 和 *nosZ* 更高<sup>[19]</sup>. 这一现象与硝化作用一致, 硝化作用很容易受到环境

波动的影响,反硝化菌也很容易适应环境,通过异养呼吸分解大部分有机物甚至是 TCS<sup>[51]</sup>.

### 3.5 TCS 对微生物群落互作模式的影响

总的来说,来自同一分类水平(门和属水平)的 OTU 倾向于正相关性[图 7(a)、7(b)、7(e)、7(f)和 7(h)],而来自不同分类群的 OTU 倾向于负相关性[图 7(c)、7(d)和 7(g)].对  $R_T$  和  $R_C$  之间各自占优势的 OTUs 进行网络拓扑分析,在  $R_C$  中占据优势丰度的物种比在  $R_T$  占据优势丰度的物种更倾向于与其他物种建立正相关的联系,而且这种相关性更加紧密[图 7(h)].模块 7、7 和 8 与其他模块分离,没有与任何其他模块相连[图 7(f)],模块 7 仅包含两个 OTU(OTU 867 和 OTU 1226),且都是 AOB.从细菌功能来看,21 株反硝化 OTU 与其他细菌表现出相关性,尤其是 OTU 101、OTU 149 和 OTU 1120,表现出较强的共生模式.在分类学上距离较远的细菌之间最有可能的细菌相互作用模式是互惠共生和共栖.例如,氨氧化菌 OTU 266、OTU 298 和 OTU 1428 与亚硝酸盐氧化菌 OTU 135 共同出现在共生关系中[图 6(e)].AOB 可以为 NOB 提供亚硝酸盐,NOB 吸附亚硝酸盐以防止其对 AOB 的抑制.同样,AOB 和 NOB 可以提供  $\text{NO}_2^-$ -N 和  $\text{NO}_3^-$ -N 给反硝化菌,释放可溶性代谢产物给异养菌,反硝化菌通过异养反硝化过程产生的  $\text{CO}_2$  为 AOB 和 NOB 提供碳源,TDB 通过将 TCS 降解为对细菌毒性低的有机小分子,易于被其他异养细菌利用<sup>[58]</sup>.

## 4 结论

(1) TCS 的引入抑制了活性污泥微生物的硝化速率( $k_{\Delta\text{Nn}}$ )和反硝化速率( $k_{\Delta\text{Nd}}$ ),该抑制作用会逐渐减弱,脱氮性能进而恢复.

(2) TCS 的生物降解产生 12 种中间产物并依此推导出 4 种代谢路径.

(3) 添加 TCS 后,活性污泥微生物的物种丰富度明显降低,群落结构从第 20 d 开始发生了显著变化,适应 110 d 后, $R_C$  和  $R_T$  在微生物群落结构上的差异消除.

(4) 添加 TCS 运行 20 d, *amoA*、*hao* 和 *nxrA* 基因的丰度就显著低于初始值,硝化作用受到 TCS 的抑制;运行 185 d 后, *amoA*、*hao* 和 *nxrA* 的丰度仍低于初始水平,而 *nirK*、*norB* 和 *nosZ* 基因的丰度较初始值有所增加,反硝化作用增强.

### 参考文献:

[1] Guerra P, Kim M, Shah A, *et al.* Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal

compounds in five wastewater treatment processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 235-243.

[2] Mulla S I, Asefi B, Bharagava R N, *et al.* Processes for the removal of triclosan in the environment and engineered systems: a review[J]. *Environmental Reviews*, 2019, **28**(1): 55-66.

[3] Zhu Q Q, Jia J B, Wang Y, *et al.* Spatial distribution of parabens, triclocarban, triclosan, bisphenols, and tetrabromobisphenol A and its alternatives in municipal sewage sludges in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **679**: 61-69.

[4] 朱丽可,程根,宋寒,等.广东省典型城市污泥中三氯生及其转化产物的分布特征[J]. *生态环境学报*, 2017, **26**(7): 1210-1215.

Zhu L K, Cheng G, Song H, *et al.* Distribution characteristics on triclosan and its transformation products in typical municipal sludge of Guangdong province [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2017, **26**(7): 1210-1215.

[5] 李佩竹,吴立乐,黄圣琳,等.污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子[J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4589-4595.

Li K Z, Wu L L, Huang S L, *et al.* Investigation of pollution characteristics of erythromycin resistance genes in a sewage treatment plant and the relevant selective factors [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4589-4595.

[6] 邢成,张芊芊,蔡雅雅,等.河网连续动态模型构建及其在典型杀生剂时空迁移模拟中的应用[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3147-3155.

Xing C, Zhang Q Q, Cai Y Y, *et al.* Construction of continuous dynamic model for river networks and its application in simulation of spatiotemporal migration of typical biocides[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3147-3155.

[7] Chen Z F, Wen H B, Dai X X, *et al.* Contamination and risk profiles of triclosan and triclocarban in sediments from a less urbanized region in China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **357**: 376-383.

[8] 张立娜,宫晓双,安婧,等.三氯生的环境残留、降解代谢及其潜在生态风险[J]. *应用生态学报*, 2018, **29**(9): 3139-3146.

Zhang L N, Gong X S, An J, *et al.* Occurrence, degradation and potential ecological risks of triclosan in environment [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, **29**(9): 3139-3146.

[9] Zaayman M, Siggins A, Horne D, *et al.* Investigation of triclosan contamination on microbial biomass and other soil health indicators[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2017, **364**, doi: 10.1093/femsle/fnx163.

[10] Carey D E, McNamara P J. The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, **5**, doi: 10.3389/fmicb.2014.00780.

[11] 王京敏.三氯生在两种典型污水处理系统中去除的研究[D].济南:山东大学,2015.

Wang J M. Removal of TCS in two typical sewage treatment systems[D]. Ji'nan: Shandong University, 2015.

[12] Quan X C, Shi H C, Liu H, *et al.* Enhancement of 2,4-dichlorophenol degradation in conventional activated sludge systems bioaugmented with mixed special culture [J]. *Water Research*, 2004, **38**(1): 245-253.

[13] Lim J W, Ng S L, Khor S M, *et al.* Inhibitory effect of 2,4-dichlorophenol on nitrogen removal in a sequencing batch reactor [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, **29**(7): 886-890.

[14] Armstrong D L, Lozano N, Rice C P, *et al.* Degradation of

- triclosan and triclocarban and formation of transformation products in activated sludge using benchtop bioreactors[J]. *Environmental Research*, 2018, **161**: 17-25.
- [15] Orhon A K, Orhon K B, Yetis U, *et al.* Fate of triclosan in laboratory-scale activated sludge reactors-effect of culture acclimation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **216**: 320-327.
- [16] Zhao C C, Xie H J, Xu J T, *et al.* Bacterial community variation and microbial mechanism of triclosan (TCS) removal by constructed wetlands with different types of plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **505**: 633-639.
- [17] Zhang D, Gao J F, Zhang L F, *et al.* Responses of nitrification performance, triclosan resistome and diversity of microbes to continuous triclosan stress in activated sludge system[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **92**: 211-223.
- [18] Liu J H, Wang J M, Zhao C C, *et al.* Performance and mechanism of triclosan removal in simultaneous nitrification and denitrification (SND) process under low-oxygen condition[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, **101**(4): 1653-1660.
- [19] Gao J F, Liu X H, Fan X Y, *et al.* Effects of triclosan on performance, microbial community and antibiotic resistance genes during partial denitrification in a sequencing moving bed biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **281**: 326-334.
- [20] Ferrer-Polonio E, Fernández-Navarro J, Alonso-Molina J L, *et al.* Changes in the process performance and microbial community by addition of the metabolic uncoupler 3, 3', 4', 5-tetrachlorosalicylanilide in sequencing batch reactors[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **694**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133726.
- [21] Wang Z Q, Gao J F, Li D C, *et al.* Co-occurrence of microplastics and triclosan inhibited nitrification function and enriched antibiotic resistance genes in nitrifying sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **399**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123049.
- [22] Dai H H, Gao J F, Wang S J, *et al.* The key active degrader, metabolic pathway and microbial ecology of triclosan biodegradation in an anoxic/oxic system[J]. *Bioresource Technology*, 2020, **317**, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124014.
- [23] Gaudinier A, Rodriguez-Medina J, Zhang L F, *et al.* Transcriptional regulation of nitrogen-associated metabolism and growth[J]. *Nature*, 2018, **563**(7730): 259-264.
- [24] 赵志瑞, 刘硕, 李铎, 等. 脱氮菌剂在低溶解氧黑臭水体中氮代谢特征[J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 304-312.
- Zhao Z R, Liu S, Li D, *et al.* Characteristics of nitrogen metabolism by denitrifying bacterial agents in low dissolved oxygen black odor water[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 304-312.
- [25] Kuo W C, Sneve M A, Parkin G F. Formation of soluble microbial products during anaerobic treatment[J]. *Water Environment Research*, 1996, **68**(3): 279-285.
- [26] Peng X X, Guo F, Ju F, *et al.* Shifts in the microbial community, nitrifiers and denitrifiers in the biofilm in a full-scale rotating biological contactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(14): 8044-8052.
- [27] Xing C Y, Fan Y C, Chen X, *et al.* A self-assembled nanocompartment in anammox bacteria for resisting intracellular hydroxylamine stress[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **717**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137030.
- [28] Poly F, Wertz S, Brothier E, *et al.* First exploration of *Nitrobacter* diversity in soils by a PCR cloning-sequencing approach targeting functional gene *nxrA*[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2008, **63**(1): 132-140.
- [29] Smith C J, Nedwell D B, Dong L F, *et al.* Diversity and abundance of nitrate reductase genes (*narG* and *napA*), nitrite reductase genes (*nirS* and *nrfA*), and their transcripts in estuarine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, **73**(11): 3612-3622.
- [30] López-Gutiérrez J C, Henry S, Hallet S, *et al.* Quantification of a novel group of nitrate-reducing bacteria in the environment by real-time PCR[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2004, **57**(3): 399-407.
- [31] Liu X D, Tiquia S M, Holguin G, *et al.* Molecular diversity of denitrifying genes in continental margin sediments within the oxygen-deficient zone off the pacific coast of Mexico[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, **69**(6): 3549-3560.
- [32] Yan T F, Fields M W, Wu L Y, *et al.* Molecular diversity and characterization of nitrite reductase gene fragments (*nirK* and *nirS*) from nitrate- and uranium-contaminated groundwater[J]. *Environmental Microbiology*, 2003, **5**(1): 13-24.
- [33] Yu R, Chandran K. Strategies of *Nitrosomonas europaea* 19718 to counter low dissolved oxygen and high nitrite concentrations[J]. *BMC Microbiology*, 2010, **10**(1), doi: 10.1186/1471-2180-10-70.
- [34] Scala D J, Kerkhof L J. Nitrous oxide reductase (*nosZ*) gene-specific PCR primers for detection of denitrifiers and three *nosZ* genes from marine sediments[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 1998, **162**(1): 61-68.
- [35] Muyzer G, De Waal E C, Uitterlinden A G. Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, **59**(3): 695-700.
- [36] Stasinakis A S, Mamais D, Thomaidis N S, *et al.* Inhibitory effect of triclosan and nonylphenol on respiration rates and ammonia removal in activated sludge systems[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **70**(2): 199-206.
- [37] Waller N J, Kookana R S. Effect of triclosan on microbial activity in Australian soils[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, **28**(1): 65-70.
- [38] McNamara P J, LaPara T M, Novak P J. The impacts of triclosan on anaerobic community structures, function, and antimicrobial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(13): 7393-7400.
- [39] Wang W H, Nadagouda M N, Mukhopadhyay S M. Flexible reusable hierarchical hybrid catalyst for rapid and complete degradation of triclosan in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **766**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144109.
- [40] Xin L, Sun Y B, Feng J W, *et al.* Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 855-863.
- [41] Bandala E R, Peláez M A, Dionysiou D D, *et al.* Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **186**(2-3): 357-363.
- [42] Wang S Z, Wang J L. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**: 350-

- 358.
- [43] Wang S Z, Yin Y N, Wang J L. Microbial degradation of triclosan by a novel strain of *Dyella* sp. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018, **102**(4): 1997-2006.
- [44] Gao H P, Chen J B, Zhang Y L, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of triclosan in thermally activated persulfate system [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **306**: 522-530.
- [45] 李超予, 杨怡潇, 张宁, 等. 两种典型 PPCPs 在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物 [J]. 环境科学, 2021, **42**(2): 842-849.
- Li C Y, Yang Y X, Zhang N, *et al.* Seasonal removal efficiency and degradation products of two typical PPCPs in subsurface flow constructed wetlands [J]. Environmental Science, 2021, **42**(2): 842-849.
- [46] Bester K. Fate of triclosan and triclosan-methyl in sewage treatment plants and surface waters [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2005, **49**(1): 9-17.
- [47] Lozano N, Rice C P, Ramirez M, *et al.* Fate of triclocarban, triclosan and methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes [J]. Water Research, 2013, **47**(13): 4519-4527.
- [48] Roh H, Subramanya N, Zhao F M, *et al.* Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria [J]. Chemosphere, 2009, **77**(8): 1084-1089.
- [49] Thelusmond J R, Strathmann T J, Cupples A M. Carbamazepine, triclocarban and triclosan biodegradation and the phylotypes and functional genes associated with xenobiotic degradation in four agricultural soils [J]. Science of the Total Environment, 2019, **657**: 1138-1149.
- [50] Sun Y F, Qi S Y, Zheng F P, *et al.* Organics removal, nitrogen removal and N<sub>2</sub>O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge [J]. Bioresource Technology, 2018, **249**: 57-61.
- [51] Nietch C T, Quinlan E L, Lazorchak J M, *et al.* Effects of a chronic lower range of triclosan exposure on a stream mesocosm community [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, **32**(12): 2874-2887.
- [52] Peng F J, Diepens N J, Pan C G, *et al.* Response of sediment bacterial community to triclosan in subtropical freshwater benthic microcosms [J]. Environmental Pollution, 2019, **248**: 676-683.
- [53] Adair K L, Schwartz E. Evidence that ammonia-oxidizing archaea are more abundant than ammonia-oxidizing bacteria in semiarid soils of northern Arizona, USA [J]. Microbial Ecology, 2008, **56**(3): 420-426.
- [54] Xia H, Wu Y, Chen X M, *et al.* Effects of antibiotic residuals in dewatered sludge on the behavior of ammonia oxidizers during vermicomposting maturation process [J]. Chemosphere, 2019, **218**: 810-817.
- [55] Radniecki T S, Semprini L, Dolan M E. Expression of *merA*, *trxA*, *amoA*, and *hao* in continuously cultured *Nitrosomonas europaea* cells exposed to cadmium sulfate additions [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2009, **104**(5): 1004-1011.
- [56] Ji G D, Zhi W, Tan Y F. Association of nitrogen micro-cycle functional genes in subsurface wastewater infiltration systems [J]. Ecological Engineering, 2012, **44**: 269-277.
- [57] Song K, Suenaga T, Hamamoto A, *et al.* Abundance, transcription levels and phylogeny of bacteria capable of nitrous oxide reduction in a municipal wastewater treatment plant [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2014, **118**(3): 289-297.
- [58] Ju F, Zhang T. Bacterial assembly and temporal dynamics in activated sludge of a full-scale municipal wastewater treatment plant [J]. The ISME Journal, 2015, **9**(3): 683-695.

## CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Urban Area of Beijing .....	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM <sub>2.5</sub> Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model .....	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM <sub>2.5</sub> and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018 .....	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM <sub>2.5</sub> in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence .....	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem .....	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM <sub>2.5</sub> Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City .....	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM <sub>2.5</sub> Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan .....	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM <sub>2.5</sub> in the Winter of Zhengzhou .....	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Zibo City .....	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM <sub>2.5</sub> in Chengde .....	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China .....	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain .....	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology .....	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity .....	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China .....	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030 .....	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation .....	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis .....	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert .....	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin .....	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin .....	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River .....	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen .....	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments .....	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City .....	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake .....	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication .....	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology .....	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm .....	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin .....	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake .....	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake .....	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment .....	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River .....	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPS) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River .....	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments .....	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period .....	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir .....	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake .....	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes .....	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Catalyzed by Magnetic Mn <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite .....	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material .....	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates .....	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors .....	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions .....	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area .....	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil .....	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils .....	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem .....	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field .....	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers .....	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil .....	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain .....	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain .....	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland .....	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China .....	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)