冯梓恒,王秉政,田晓宇,等.弱酸性条件游离亚硝酸耦合氨氧化细菌强化降解磺胺甲恶唑 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):5213-5226.
Feng Z H, Wang B Z, Tian X Y, et al. Enhanced degradation of sulfamethoxazole by free nitrous acid-coupled ammonia oxidizing bacteria under weak acidic conditions [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):5213-5226.

弱酸性条件游离亚硝酸耦合氨氧化细菌强化降解磺胺甲恶唑

冯梓恒[1],王秉政[1*],田晓宇[1],胡昊星[1],方佳丽[1],仲慧赟[2],李 激[1,3,4] (1.江南大学环境与生态学院,江苏 无锡 214122；2.常州大学城市建设学院,江苏 常州 213164；3.江苏省厌氧生物技术重点实验室,江苏 无锡 214122；4.江苏高校水处理技术与材料协同创新中心,江苏 苏州 215009)

摘要：探究了不同活性氮中间体(RNIs)(NO、NH_2OH、游离亚硝酸(FNA))对磺胺甲恶唑(SMX)的转化及弱酸性条件下 FNA 对氨氧化细菌(AOB)去除 SMX(1~5mg/L)的影响.结果表明,FNA 对 SMX 具有明显去除作用,pH 值是最显著影响因素.弱酸性条件(pH=6~7)下,FNA 耦合 AOB 共代谢对 SMX 的去除率达 80.0%,且未对氨氧化效率产生显著影响;胞外聚合物(EPS)含量呈先升后降趋势;氨单加氧酶(AMO)含量受到轻微抑制,羟胺氧化还原酶(HAO)含量则先减后增;AOB 菌属 *Nitrosomonas* 的丰度由 56.4%降至 0.7%,而后恢复至 14.7%,*Comamonas*、*Thermomonas* 的丰度也显著增加,有利于氨氧化性能的维持与 SMX 的去除.

关键词：氨氧化细菌；共代谢；游离亚硝酸；磺胺甲恶唑；强化降解
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-5213-14

Enhanced degradation of sulfamethoxazole by free nitrous acid-coupled ammonia oxidizing bacteria under weak acidic conditions.

FENG Zi-heng[1], WANG Bing-zheng[1*], TIAN Xiao-yu[1], HU Hao-xing[1], FANG Jia-li[1], ZHONG Hui-yun[2], LI Ji[1,3,4] (1.School of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China；2.School of Urban Construction, Changzhou University, Changzhou 213164, China；3.Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China；4.Jiangsu College of Water Treatment Technology and Material Collaborative Innovation Center, Suzhou 215009, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：5213~5226

Abstract：In this study, we investigated the transformation of sulfamethoxazole (SMX) by various reactive nitrogen intermediates (RNIs) (NO, NH_2OH, and free nitrous acid (FNA)), as well as the effect of FNA on the removal of SMX (1~5mg/L) by ammonia-oxidizing bacteria (AOB) under weak acidic conditions. The results demonstrated that FNA significantly enhanced the removal of SMX, with pH identified being the most influential factor. Under weak acidic conditions(pH=6~7), FNA-coupled AOB cometabolism achieved a SMX removal efficiency of 80.0% without significantly affecting ammonia oxidation efficiency. During the process, the content of extracellular polymers (EPS) exhibited an initial increase followed by a decrease. The content of ammonia monooxygenase (AMO) was slightly inhibited, while the levels of hydroxylamine oxidoreductase (HAO) initially decreased and then increased. Additionally, the abundance of the AOB genus *Nitrosomonas* decreased sharply from 56.4% to 0.7% before recovering to 14.7%. In contrast, the abundance of *Comamonas* and *Thermomonas* increased significantly, which helped maintain ammonia oxidation performance and SMX removal efficiency.

Key words：ammonia oxidizing bacteria；cometabolism；free nitrous acid；sulfamethoxazole；enhanced degradation

污水处理厂是抗生素的主要汇集地之一,并且由于抗生素使用量的不断增加,其在污水处理厂进水和出水中的浓度也呈现出逐渐增加的趋势,这也导致了抗生素抗性菌(ARB)和抗生素抗性基因(ARGs)在污水中的大量赋存[1],对下游环境造成潜在生态威胁.因此污水中抗生素的稳定高效降解至关重要.由于污水厂进水中的抗生素一般浓度较低(ng/L~μg/L 级别),且对微生物具有毒性,在生长代谢中容易受到大量其它易代谢有机碳源的竞争性抑制,所以大多数抗生素不会进入微生物的生长代谢途径.共代谢被认为是抗生素主要的生物降解途径.共代谢是在微生物生长底物存在并能够提供足够的碳源或能源的条件下,诱导微生物产生非特异性酶来分解、转化抗生素等非生长底物[2].研究表明,

收稿日期：2025-02-05
基金项目：江苏省基础研究计划项目(BK20221102);国家重点研发计划项目(2023YFC3804703);中国博士后科学基金资助面上项目(2022M711359);国家自然科学基金青年项目(52300030)
* 责任作者, 副教授, b.wang@jiangnan.edu.cn

污水生物处理硝化阶段的氨氧化细菌(AOB)具有共代谢去除抗生素的能力,由 AOB 的关键功能酶——氨单加氧酶(AMO)主导[3].AMO 具有广泛的底物范围,可在氧化氨氮的同时共代谢降解抗生素等新污染物[4-6].Wang 等人以及 Zhou 等人对 AOB 降解磺胺嘧啶、头孢氨苄和磺胺甲恶唑(SMX)等抗生素的研究表明,共代谢是主要的去除途径[7-9].然而在污水处理厂中,AOB 的丰度往往较低,且 AOB 是自养菌,世代周期长,增殖较慢,这也限制了其对抗生素等新兴污染物的降解,因此,需要进一步增强 AOB 共代谢降解作用来实现高效稳定降解抗生素的目的,降低污水中抗生素的生态风险.

在 AOB 氧化氨氮的过程中,氨氮(NH_3-N)首先在 AMO 的作用下转化为羟胺(NH_2OH),随后 NH_2OH 在羟胺氧化还原酶(HAO)的作用下产生亚硝酸盐(NO_2^-).亚硝酸盐可质子化产生游离亚硝酸(FNA),FNA 又可以快速分解为 NO.NH_2OH、NO、FNA 可统称为活性氮中间体(RNIs).有研究表明,FNA 可较快降解乙炔雌甾二醇等新兴污染物[10-12].当有芳香胺基团存在的条件下,以 FNA 为主的 RNIs 能够与其反应生成重氮阳离子,随后分解,重氮基团被其它基团如亚硝基、羟基、氢基等取代生成转化产物.RNIs 生成的活性氮物种如 N_2O_3、$ONOO^-$、$\cdot NO_2$ 以及·OH 亦能够直接作用于污染物上的某些位点从而生成转化产物[10,13-16].由于氨氧化过程会产生 NH_2OH 和 NO_2^-,在酸性条件下亦会有 FNA 生成,因此推测 RNIs 介导的非生物转化具有与 AOB 共代谢降解作用协同,进而强化抗生素等新兴污染物的降解潜力.

基于此,本研究选取典型抗生素 SMX 为研究对象,首先开展其与 RNIs 的一系列化学转化批次实验,研究不同条件下 RNIs 对 SMX 的非生物转化.进而搭建两组序批式反应器(SBR)以富集 AOB 污泥,对比探究弱酸和弱碱性条件下 FNA 对 AOB 共代谢去除 SMX 的影响,并考察富集 AOB 污泥的表观性能变化与微观响应,以期为 AOB 共代谢去除抗生素的强化提供新策略.

1 材料与方法

1.1 化学品

分析纯级别的 SMX、NH_2OH(50wt.%)以及 NO 供体壬酸二乙胺购于上海阿拉丁生物科技有限公司.亚硝酸钠($NaNO_2$)、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)以及下文所述模拟废水所需药品均购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 RNIs 非生物转化 SMX 实验

为考察不同 RNIs(FNA、NO 与 NH_2OH)对于 SMX 的非生物转化,设置不同浓度的 RNIs,在不同 pH 值和温度条件下探究 SMX 的转化效率.初始 SMX 浓度均为 1mg/L,反应体系体积为 250mL,每隔一定时间间隔取样,并迅速加入适量 0.1mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液来终止反应.具体实验条件如表 1~3 所示.每组实验均设 3 组平行,实验过程中全程避光.

表 1 FNA 非生物转化 SMX 反应条件

Table 1 Reaction conditions for abiotic transformation of SMX by FNA

反应条件	实验序号						
	1	2	3	4	5	6	7
pH 值	6	6.25	6.5	6.75	7	8	9
温度(℃)	20	20	20	20	20	20	20
NO_2^--N 浓度(mg/L)	400	400	400	400	400	400	400
反应条件	实验序号						
	8	9	10	11	12	13	14
pH 值	6.1	6.1	6.1	6	6	6	6
温度(℃)	10	20	30	20	20	20	20
NO_2^--N 浓度(mg/L)	400	400	400	100	200	300	400

表 2 NO 非生物转化 SMX 反应条件

Table 2 Reaction conditions for abiotic transformation of SMX by NO

反应条件	实验序号						
	1	2	3	4	5	6	7
pH 值	6	6.5	7	7.5~8	6.5	6.5	6.5
温度(℃)	20	20	20	20	10	20	30
NO 浓度(mmol/L)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.25	0.25	0.25

表 3 NH_2OH 非生物转化 SMX 反应条件

Table 3 Reaction conditions for abiotic transformation of SMX by NH_2OH

反应条件	实验序号					
	1	2	3	4	5	6
pH 值	6	8	9	6.5	6.5	6.5
温度(℃)	20	20	20	10	20	30
NH_2OH 浓度(mol/L)	1	1	1	1	1	1

1.3 富集 AOB 污泥共代谢生物降解实验

在考察 RNIs 对 SMX 的非生物转化后,本论文进

一步探究FNA与AOB协同去除SMX的作用.基于此,在实验室设置两组SBR以富集培养AOB污泥.反应器有效容积5L,工作容积4L(图1).反应器外层装有加热装置,以维持水温为28~30℃.底部设有曝气盘,采用玻璃转子气体流量计控制曝气流量,使反应器中DO浓度维持在0.5~1.0mg/L,并定期监测,按需调整曝气流量.实验废水采用人工模拟废水,进水以NH_4HCO_3(2.2571g/L)为氮源,K_2HPO_4和KH_2PO_4(0.064g/L)为磷源,同时投加$NaHCO_3$来调整pH值,富集过程中控制在7.5~8之间.每升进水投加微量元素浓缩液2mL,其组成如表4所示.反应器每天工作4个周期,每个周期为360min,其中进水60min、曝气260min、沉淀30min、排水5min和静置5min.排水比为25%.

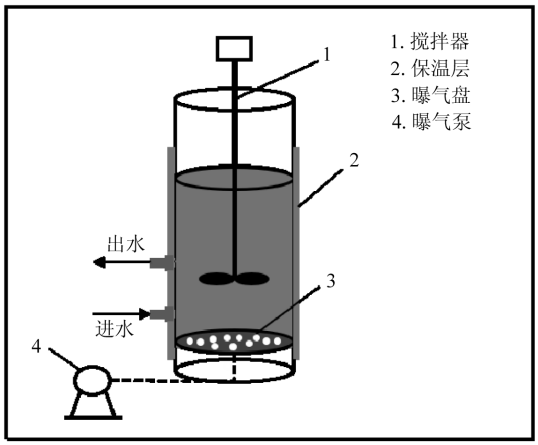


图1　SBR示意

Fig.1　Schematic diagram of SBR

表4　富集AOB污泥反应器微量元素组成

Table 4　Trace element composition of the enriched AOB sludge

微量元素	浓度(g/L)	微量元素	浓度(g/L)
$ZnSO_4·7H_2O$	0.55	$FeCl_3·6H_2O$	1.25
$MnCl_2·4H_2O$	1.275	$Na_2MoO_4·2H_2O$	0.05
$CoCl_2·6H_2O$	0.4	$CaCl_2·2H_2O$	1.375
$CuSO_4·5H_2O$	0.4	$MgSO_4·7H_2O$	44.4
EDTA	1.25		

待AOB污泥富集完成并运行稳定后,调整其中一组SBR的pH值,控制在弱酸性(6~7之间),为实验组(R1);另一组为对照组(R2),pH值控制在弱碱性(7.5~8之间,为硝化污泥适宜pH值区间).运行15~20d后,向两个反应器进水中投加SMX(1mg/L)进行对比实验,以该条件运行35~40d后提高SMX浓度(5mg/L).在每一阶段R1与R2至少稳定运行一周后,再继续下一阶段实验.此外,为便于进行对比,在S3和S4阶段,两个反应器同时投加SMX或提高SMX浓度.具体实验条件设置如表5所示.

表5　富集AOB污泥降解SMX实验条件

Table 5　Experimental conditions for SMX biodegradation by enriched AOB sludge

阶段	运行时间(d)	pH值		SMX浓度(mg/L)	
		R1	R2	R1	R2
S1	1~10	7.5~8	7.5~8	0	0
S2	11~27	6~7	7.5~8	0	0
S3	28~65	6~7	7.5~8	1	1
S4	66~95	6~7	7.5~8	5	5

1.4　取样及分析测试方法

1.4.1　SMX　实验过程中每2d采集进出水水样,经0.22μm水系滤膜过滤后,利用配备有C_{18}色谱柱(4.6×250mm,5μm;日本岛津)的高效液相色谱仪(LC-20ADXR,日本岛津)测定其浓度.进样体积为10μL,流速1mL/min,流动相A(乙腈):流动相B(0.1%甲酸)=35%:65%,柱温30℃,检测波长270nm,运行时间14min.

1.4.2　NH_3-N、NO_2^--N、NO_3^--N　实验过程中每2d采集进出水水样,经0.45μm水系滤膜过滤后测定NH_3-N、NO_2^--N和NO_3^--N的浓度.NH_3-N通过纳氏试剂分光光度法测定,NO_2^--N采用N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定,NO_3^--N采用紫外分光光度法测定.三者均使用紫外-可见分光光度计(DR6000,美国哈希)进行检测.

1.4.3　比氨氧化速率　实验过程中每7~10d测定一次比氨氧化速率(SAOR).待SBR进水完成后,在1h内每隔10min分别从R1和R2中采集水样,经0.45μm水系滤膜过滤后测定NH_3-N浓度,通过线性拟合计算得到的斜率的绝对值即为氨氧化速率(AOR),其与混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS)的比值即为SAOR.

1.4.4　胞外聚合物　实验过程中每7~10d测定污泥的胞外聚合物(EPS).EPS采用NaOH法提取[17].取10mL泥水混合液于离心管中,在20kHz与40W的条件下超声30s,然后在4℃,2000g条件下离心15min,使用0.45μm的水系滤膜过滤后收集上清液即为溶解性微生物产物(SMP-EPS).离心后的沉淀污泥由超纯水稀释至10mL,加入60μL质量分数为37%的甲酰胺,随后置于4℃恒温摇床(ZWY-200D,

上海智城分析仪器制造有限公司)中震荡 1h,转速 160r/min,再将其在 4℃,5000g 条件下离心 15min,使用 0.45μm 水系滤膜过滤后收集上清液即为松散附着型胞外聚合物(LB-EPS).用超纯水稀释至 10mL,加入4mL 1mol/L的NaOH,置于4℃恒温摇床中震荡 3h,转速 160r/min,随后将其在 4℃,10000g 条件下离心 15min,经 0.45μm 的水系滤膜过滤所得上清液即为紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS).分别通过考马斯亮蓝法[18]以及硫酸-蒽酮法[19]定量分析各层 EPS 的蛋白质(PN)与多糖(PS).

1.4.5 AMO与HAO 实验过程中每7~10d测定污泥 AMO 与 HAO 含量.取泥水混合物 2mL 于离心管中,并将其置于冰水浴环境.使用超声波细胞粉碎机(JY98-IIIDN,宁波新芝生物科技股份有限公司)进行 15min 细胞破碎处理,超声功率 80%,工作总时长 15min,超声波每处理 5s 停顿 5s.待破碎完成后,将泥水混合物经 4℃,13000r/min 条件离心 10min,所得上清液即为粗酶液.使用 AMO 与 HAO 酶联免疫分析试剂盒(江苏晶美生物科技有限公司)分别分析 AMO 和 HAO 含量.

1.4.6 微生物群落结构 在每阶段末期采集 2mL 污泥样品,使用 FastDNA® Spin Kit for Soil 试剂盒(MP Biomedicals,美国)进行微生物 DNA 提取,分别通过 NanoDrop2000 与 1%琼脂糖凝胶电泳进行 DNA 纯度浓度和完整性的检测.对通过质检的 DNA 采用引物 338F(5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCA-GC-3')和 806R(5'-GGACTACHVGGGTWTCTAA-T-3')进行 PCR 扩增[20].经过 PCR 产物鉴定、纯化和定量后,于 Illumina Miseq PE300 平台进行测序.测序完成后利用 fastp 软件(版本 0.20.0)对原始序列进行质控,FLASH 软件(版本 1.2.7)被用来进行拼接.以 97%的相似度为标准,利用 UPARSE 软件(版本 7.1)对序列进行 OTU 聚类,并运用 RDP classifier 软件(版本 2.11),与 Silva 16S rRNA 基因数据库(v138)比对,进行 OTU 物种分类学注释.原始数据已提交 NCBI 数据库,其中登录号为 PRJNA1236242.

1.4.7 FNA 浓度 FNA 浓度的计算通过亚硝酸盐浓度、温度以及 pH 值计算,公式如下:

$$c = \left(10^{\mathrm{pKa}} \cdot c_{NO_2^-}\right) \Big/ 10^{\mathrm{pH}} \quad (1)$$

式中:$pK_a(T)$为 FNA 的解离平衡常数,计算公式为:

$$\mathrm{pK}_a(T) = \mathrm{pK}_a(298) + 0.0324(T - 298) \quad (2)$$

当温度 298K 时 pK_a=3.25.

2 结果与讨论

2.1 RNIs 对 SMX 的非生物转化

为验证RNIs是否能够有效转化SMX,在不同控制条件下进行了一系列的短期批次实验(表 1~3).已有研究表明,SMX 自身的降解作用可忽略不计[16],故本节未加讨论.不同条件下 NO 对 SMX 的非生物转化如图 2(a)~2(b)所示.壬酸二乙胺溶于水能够释放 NO[21],由图 2(a)可知,当 pH 值分别为 6、6.5、7 以及 7.5~8 时,初始浓度为 0.05mmol/L 的 NO 与 1mg/L SMX 反应 12h 后,对其转化率均为 15.0%左右,可见 pH 值对 NO 转化 SMX 的影响甚微.图 2(b)反映了当初始 NO 浓度 0.25mmol/L 时,无论反应温度是 10,20 或 30℃,经过 1h 的反应,SMX 转化率均为 20.8%左右,基本不受温度影响.此外,从图中观察到,NO 转化 SMX 的反应在开始约 15min 后即停止进行.

图 2(c)、图 2(d)分别反映了不同 pH 值以及温度条件下 NH_2OH 非生物转化 SMX 的情况.由图可见,无论是弱酸或弱碱性条件下,浓度为 1mol/L 的 NH_2OH 在24h内几乎不能转化SMX.同时,不同温度(10,20,30℃)条件下 NH_2OH 对 SMX 的转化率最高也仅有约 6.8%.这可能是由于 NH_2OH 性质不稳定[22],在常温下易分解,无法稳定与 SMX 发生作用.

不同 pH 值条件下 FNA 对于 SMX 的非生物转化如图 3(a)所示.当 pH 值由 6 升高到 9,FNA 浓度从 1.6mg/L 下降至 1.6×10^{-3}mg/L,反应 8h 时 SMX 的转化率从 55.1%降至 1.6%,可见 pH 值显著影响了 FNA 非生物转化 SMX.由转化动力学图 4(a)显示,该转化过程符合伪一级动力学方程,表观速率常数 k_{obs} 随 pH 值降低而显著增加.pH=6 时可达约 $0.1h^{-1}$,约为 pH=6.75(k_{obs}=$0.006h^{-1}$)时的 16.5 倍.进一步对不同 pH 值条件下单位质量 FNA 所能转化 SMX 的量进行计算,结果表明 pH=6,6.25,6.5 以及 6.75 时 1mg FNA 分别能转化 0.34,0.37,0.23 和 0.21mg SMX.可见虽然在 pH=6 时 FNA 浓度最高并在相同时间内转化最多的 SMX,单位质量 FNA 所转化 SMX 的量却小于 pH=6.25 时.这可能是由于 pH 值会影响 SMX 的解离[10],从而会形成不同形态,而不同 pH 值条件下 FNA 的浓度也不同,造成 SMX 转化率存在差异.

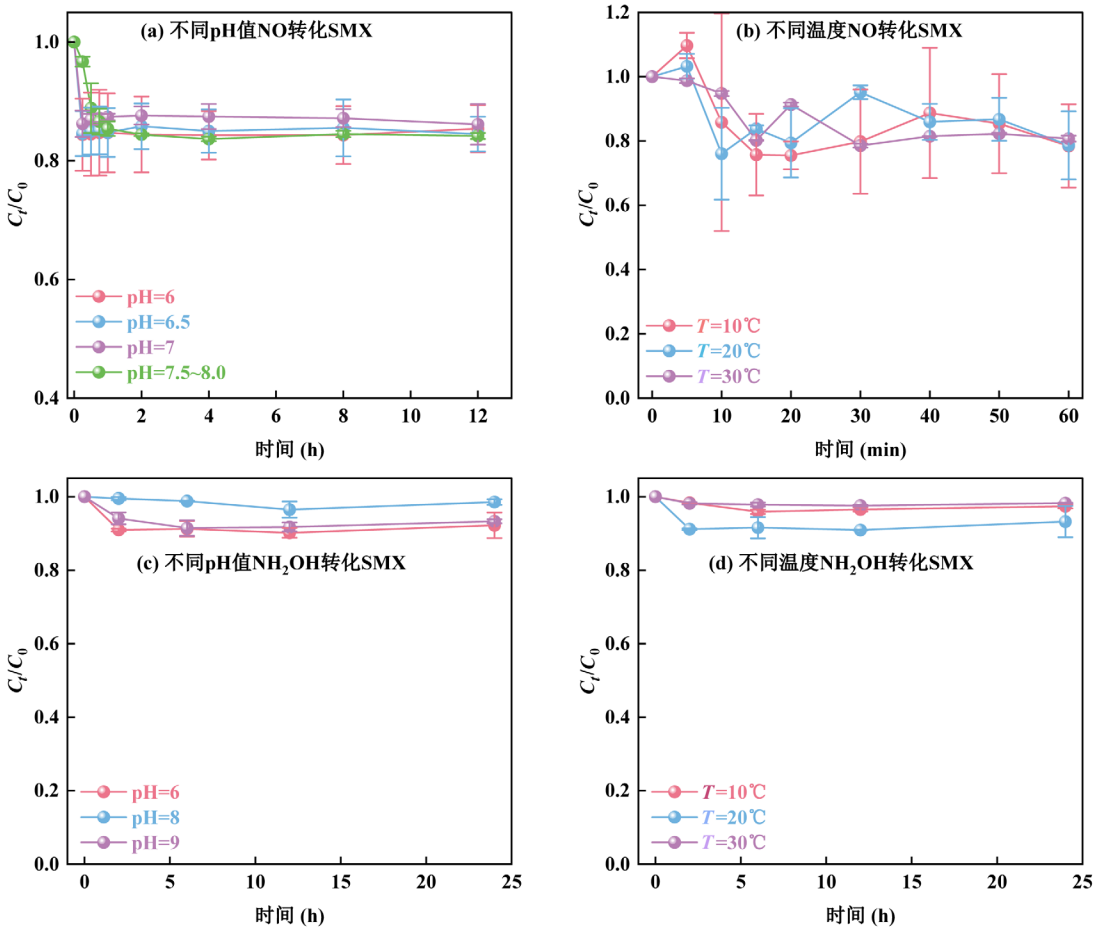


图 2　不同条件下 NO 与 NH_2OH 非生物转化 SMX

Fig.2　Abiotic transformation of SMX by NO and NH_2OH under different conditions

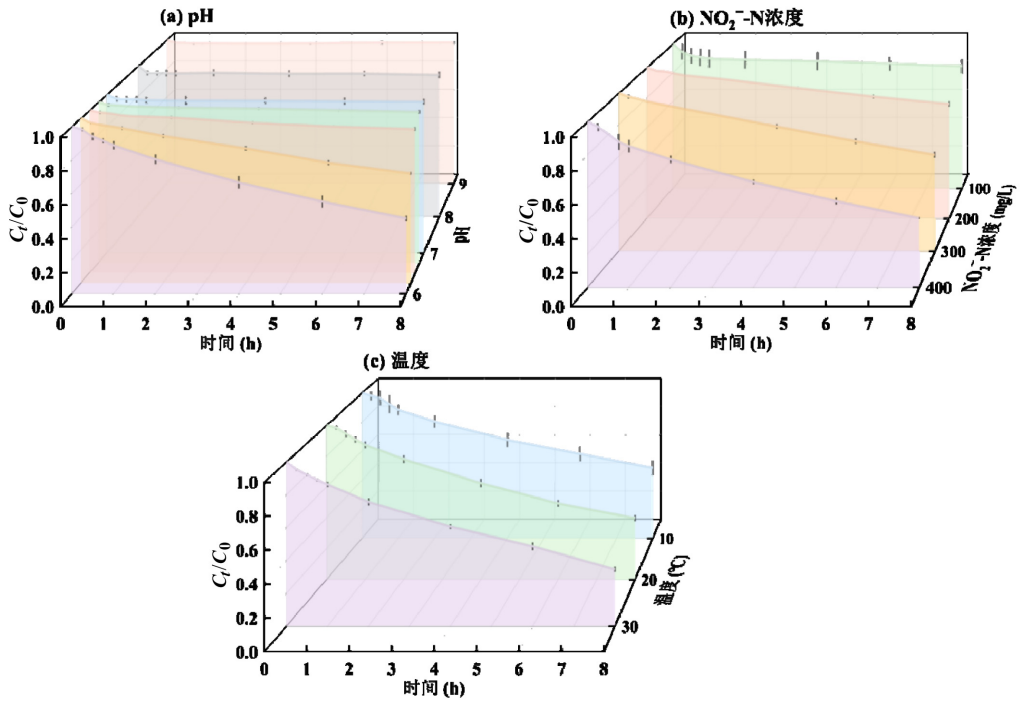


图 3　不同条件下 FNA 对 SMX 的非生物转化

Fig.3　Abiotic transformation of SMX by FNA under different conditions

NO_2^-–N 浓度与温度对 FNA 非生物转化 SMX 的影响如图 3(b)与 3(c)所示.NO_2^-–N 浓度越高,FNA 浓度越高,在相同时间内可转化更多 SMX,NO_2^-–N 浓度为 400mg/L 时,反应 8h 后 SMX 转化率可达 58.4%.图 3(c)表明温度为 30℃时,反应结束后 FNA 对于 SMX 的转化率可达 65.5%,FNA 对 SMX 的转化率随温度升高而上升.图 4(b)和 4(c)反映了此两种因素下 SMX 的转化动力学,k_{obs} 与 NO_2^-–N 浓度、温度呈正相关.

探究 pH 值、NO_2^-–N 浓度与温度对 FNA 非生物转化 SMX 的影响程度,由 IBM SPSS Statistics 27 软件对以上所得转化率数据进行分析,求得相关性计算表如表 6 所示,SMX 降解率与 pH 值呈现显著的负相关关系(P<0.001),与温度以及浓度相关性不显著.这表明 pH 值是影响 FNA 对 SMX 的非生物转化过程最显著的因素.

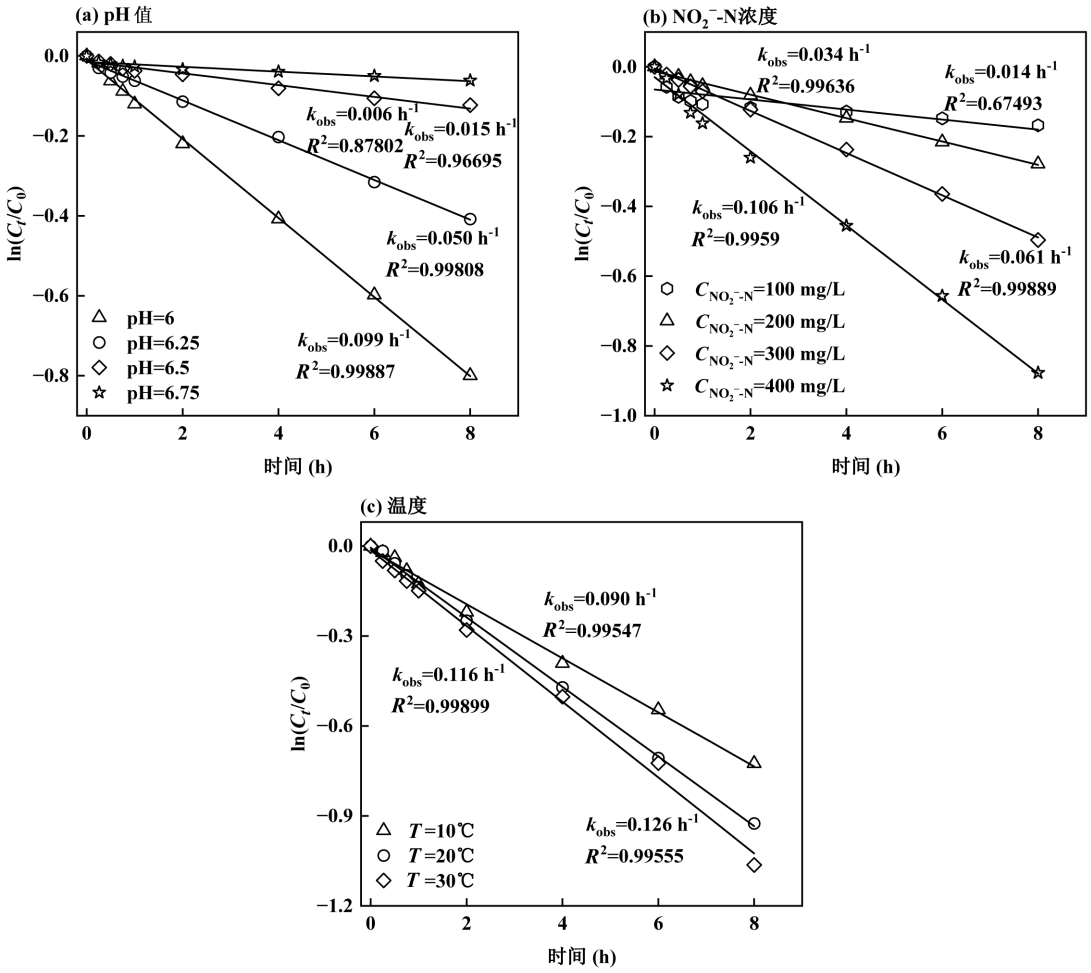


图 4 不同条件下 FNA 对 SMX 的转化动力学

Fig.4 Transformation kinetics of SMX by FNA under different conditions

表 6 SMX 转化率与不同因素间的相关性

Table 6 Correlations between SMX transformation efficiency and different factors

项目	转化率与 pH 值	转化率与温度	转化率与浓度
斯皮尔曼相关性	−0.680	0.248	0.015
P 值	<0.001	0.123	0.925

2.2 富集 AOB 污泥对 SMX 的降解及响应

由于实际氨氧化过程中 NO 和 NH_2OH 浓度较低[23-26],且以上研究表明其对 SMX 的转化效率较低.FNA 对 SMX 有较好非生物转化效果,但其仅能在酸性条件下稳定存在.基于此,本节运行一组利于 FNA 优化富集的 SBR(即弱酸性条件,pH=6~7,记为实验组 R1),并同时另运行一组基于 AOB 最适生长(弱碱性条件,共代谢作用最强)的 SBR 作为对照组(R2),向两组 SBR 中投加 SMX 进行长期试验,以考察 FNA 转化与 AOB 共代谢同步去除 SMX 的可行性.

2.2.1　富集 AOB 污泥氨氧化效能的变化　图 5(a)反映了两组反应器(实验组 R1,对照组 R2)中 NH_3–N 去除率.当 S2 阶段调节 R1 的 pH 值为 6~7 后,其 NH_3–N 去除率出现小幅下降,这是由于弱酸性条件下 AOB 活性受到轻微抑制[27].在 S3 阶段初期(29~35d),由于 1mg/L SMX 投加的胁迫,R1 与 R2 的 NH_3–N 去除率均受到冲击,其中 R1 最低仅为 82.7%,R2 亦低于 90.0%.在 S3 阶段中期(35~55d),富集 AOB 污泥逐渐适应 SMX 冲击,NH_3–N 去除率逐渐回升,其中 R1 可稳定于 88.0%左右,R2 则始终大于 90.0%.而在 S3 阶段末期(55~65d),R1 去除 NH_3–N 的性能出现明显提高,甚至在 65d 时能够完全去除 NH_3–N,而 R2 中 NH_3–N 去除率下降至 90.0%以下.这可能是由于运行时间的延长,R1 中的污泥更能够抵御 SMX 的胁迫作用或 SMX 对污泥的胁迫作用减弱[28].当 S4 阶段提高进水 SMX 浓度为 5mg/L 后,初期 R1 的 NH_3–N 去除率受到轻微影响,降至 85.5%左右,随着微生物适应此环境,活性逐渐恢复后,NH_3–N 去除率长期稳定在 85.0%以上.弱酸性条件虽然并非 AOB 的最适 pH 值条件,且同时存在 SMX 的胁迫,但其依旧能够较好地去除 NH_3–N,表明 R1 中的污泥能够抵御更高浓度的 SMX 胁迫作用或 SMX 对污泥的胁迫作用减弱.S4 阶段初期 R2 的 NH_3–N 去除率亦受到轻微影响,在经过一周左右的适应后,NH_3–N 去除率再次升高,表明 R2 中富集 AOB 污泥对 SMX 胁迫的适应.

为进一步探究污泥的氨氧化性能,实验过程中亦对 R1 与 R2 中污泥的 SAOR 进行了测定,结果如图 5(b)所示.S2 阶段 R1 的平均 SAOR 较 S1 阶段出现小幅下降,由 14.8mg/(h·g MLVSS)降至 13.0mg/(h·g MLVSS),弱酸性条件一定程度上影响 AOB 活性.在 S3 和 S4 阶段投加 SMX 后,R1 与 R2 的氨氧化性能均受影响,S3 阶段平均 SAOR 分别为 10.1 与 12.0mg/(h·g MLVSS),S4 阶段平均 SAOR 分别为 12.1 与 11.9mg/(h·g MLVSS).S3 阶段,R1 的 SAOR 进一步降低,这可能是由于富集 AOB 污泥生理特性发生变化,使污泥更加倾向于降解 SMX 来减轻胁迫、维持活性.R2 的平均 SAOR 虽然大于 R1,但由于 SMX 降解率较低,SMX 对污泥胁迫较大,平均 SAOR 较 S2 阶段下降约 26.8%,降幅大于 R1(22.3%).在 S4 阶段,虽然 SMX 浓度更高,但 R1 对 SMX 去除率较 S3 更高(图 6),降低了 SMX 的胁迫,平均 SAOR 小幅回升.

图 5(c)与 5(d)分别反映了各阶段 R1 与 R2 中 NO_2^-–N 和 NO_3^-–N 的变化趋势.在 S2 阶段调整 pH 值后,R1 的亚硝酸盐积累率仍保持相对稳定,约为 70.0%.而在 S3 阶段投加 1mg/L SMX 后,亚硝酸盐积累率在运行初期出现小幅下降,最低约为 60.0%,与 NH_3–N 去除趋势一致(图 5(a)),可能是由于 AOB 活性受到抑制.随着运行时间延长,亚硝酸盐积累率缓慢回升,并于 S3 阶段末期上升至 75.0%左右.在 S4 阶段提高 SMX 浓度后,亚硝酸盐积累率仍呈现小幅上升趋势,并于第 77~95d 稳定在 80.0%上下.不难看出,S3、S4 两阶段期间 R1 的亚硝酸盐积累率总体呈现上升趋势,NO_2^-–N 浓度保持高水平,保证了 FNA 的产生.R2 反应器在投加 SMX 前后亚硝酸盐积累率一直保持稳定,处于 80.0%上下波动(图 5(d)).S3 阶段初期,由于富集 AOB 污泥活性受影响,NH_3–N 去除率降低,而后随着污泥逐渐适应 SMX 冲击,NH_3–N 去除率逐渐升高,出水 NO_2^-–N 与 NO_3^-–N 浓度的升高,亚硝酸盐积累率保持稳定.同理,S4 阶段亦是如此.

2.2.2　SMX 降解效能的变化　图 6(a)反映了不同 pH 值条件下富集 AOB 污泥降解 SMX 的情况.S3 阶段,进水 SMX 浓度为 1mg/L,R1 中 SMX 的降解率处于 35.7~92.3%之间,平均值为 58.4%,波动较大,但总体降解率较好.R2 在 S3 初期 SMX 降解率可达约 49.7%,但随着运行时间延长降解率下降,并维持在低水平波动,仅约 7.4%.S4 阶段进水 SMX 浓度提高至 5mg/L 后,由于瞬时 SMX 负荷的提高[29],结合 FNA 所造成的胁迫作用,AOB 共代谢作用被削弱,初期 R1 中 SMX 的降解率出现大幅下降,第 69d 仅 28.4%,但随着 AOB 逐渐适应此胁迫,SMX 降解率恢复较高水平,平均可达约 80.0%.而 R2 仍保持低水平波动,平均降解率仅 14.2%.

结合图 6(b)可知,S3 阶段进水 SMX 浓度为 1mg/L 时,R1 中 SMX 的比降解速率(SDR)大于 R2,平均值为 0.067mg/(h·g MLVSS),约为 R2 的 9.6 倍.在 S4 阶段提高进水 SMX 为 5mg/L 后,R1 平均 SDR 为 0.430mg/(h·g MLVSS),约为 R2 的 4.8 倍,显著大于 R2(P<0.001).经计算,S3、S4 阶段 R1 每去除 1mg NH_3–N 所降解的 SMX 分别为 0.007 和 0.038mg,均高于 R2(S3 阶段为 0.0005mg,S4 阶段为 0.008mg).其中,S4 阶段 R1 显著高于 R2(P<0.001).由此可见,

弱酸性条件下富集 AOB 污泥可降解更多的 SMX, 从而削减了 SMX 的胁迫作用.

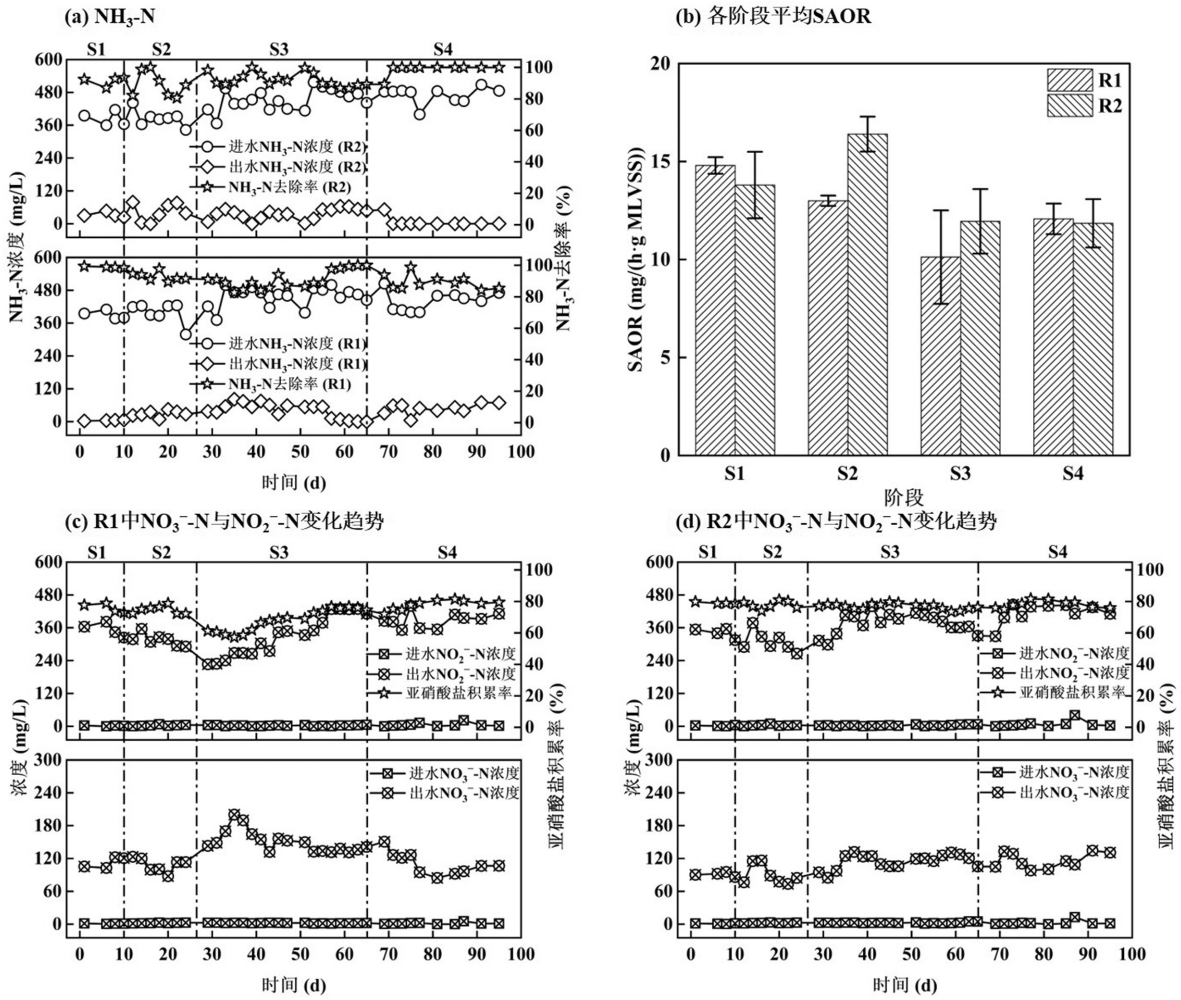


图 5 R1 与 R2 进出水水质指标

Fig.5 Water quality indicators for R1 and R2 influent and effluent

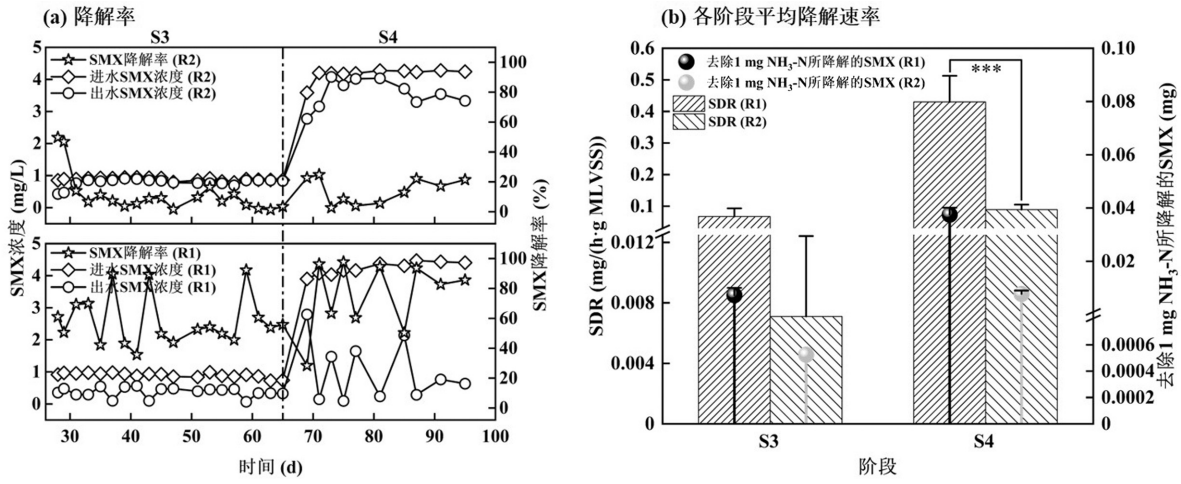


图 6 R1 与 R2 的 SMX 降解率及平均降解速率

Fig.6 SMX degradation efficiency and average degradation rate for R1 and R2

2.2.3 污泥 EPS 含量的变化 R1 与 R2 中 EPS 成分组成及 PN/PS 比值分别如图 7(a)与 7(b)所示.PN

是 EPS 中的主要组成部分,随环境胁迫的影响更敏锐.PN 含有细胞色素 c 等多种电化学活性物质,细胞色素 c 作为电子传递介质参与电子转移过程,有利于污染物的降解[30].在 S2 阶段调整 R1 中的 pH 值为弱酸性后,R1 的 PN 含量未出现明显变化.当 S3 阶段投加进水 1mg/L SMX 后,R1 与 R2 中 PN 含量分别由初期的 65.1 和 66.0mg/g MLVSS 上升至 53d 的 92.4 和 88.2mg/g MLVSS,涨幅分别为 41.9%和 33.6%.这是由于 SMX 胁迫会诱导污泥分泌更多的 EPS,尤其是 PN 形成保护微生物的网络结构.研究表明,SMX 可以侵入微生物细胞内部,而细胞则通过分泌蛋白质对 SMX 进行包裹,转运出细胞外,进而减弱 SMX 对微生物的迫害[31].S4 阶段提高进水 SMX 浓度至 5mg/L 后,R1 与 R2 中污泥的 PN 含量分别由 80.4 和 94.7mg/g MLVSS(68d 时)降至 60.8 和 72.1mg/g MLVSS(95d 时),可能是由于相对较高的 SMX 浓度下污泥抵御毒性能力下降,造成 PN 含量下降[32].

S2 阶段调整为弱酸性 pH 值后,R1 的 PS 含量由 16d 时 24.8mg/g MLVSS 降至 26d 时的 19.8mg/g MLVSS,弱酸性条件下污泥分泌 PS 减少,多糖类物质具有亲水性,其含量减少表明污泥表面疏水性增加,更利于絮凝沉淀[33].在投加 SMX 后,R1 与 R2 中的 PS 含量波动较大,总体均呈小幅上升趋势.有研究称,微生物抵御抗生素的主要途径之一是减缓 PS 被抗生素穿透[34],这可能是 SMX 胁迫下 PS 含量改变的原因之一.相较于 S3 阶段初期,S4 阶段末 R1 与 R2 的 PS 含量分别从 15.8 和 13.3mg/g MLVSS 增至 18.1 和 22.6mg/g MLVSS,增幅分别为 14.6%与 69.9%.研究表明,PS 在污泥中主要承担骨架的作用,参与 EPS 三维结构的构建与稳定[35],SMX 胁迫下污泥 EPS 结构仍保持稳定.但如上所述,PS 含量过多不利于污泥的沉降,而 R1 在 FNA 与 SMX 的胁迫下,PS 增幅较 R2 少,污泥沉降性能更优.

R1 在 S2 阶段末期污泥 PN/PS 明显升高,表明污泥结构更稳定,沉降性能更佳,与上文描述相符.当 S3 阶段投加进水 1mg/L SMX 后,R1 与 R2 的 PN/PS 均为先上升后下降趋势,该阶段污泥沉降性能未受明显影响.提高进水 SMX 浓度至 5mg/L 后,R1 与 R2 中污泥 PN/PS 分别由 6.2 和 7.9(S4 阶段初)降至 3.4 和 3.2(S4 阶段末),降幅分别为 45.2 和 59.5%,弱酸性条件污泥沉降性能更佳,与上文符合.

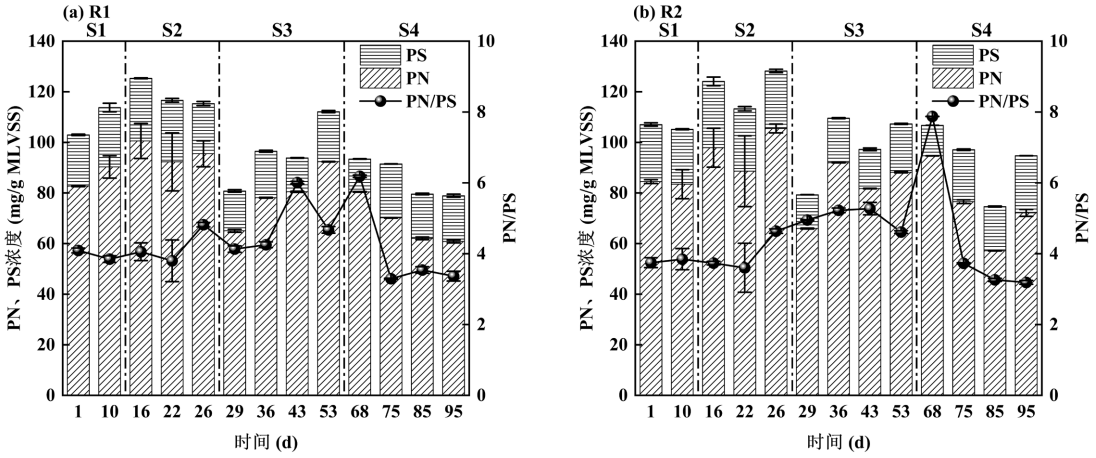


图 7　R1 与 R2 的污泥 EPS 成分组成

Fig.7　Composition of EPS in sludge samples from R1 and R2

2.2.4　污泥功能酶含量的变化　图 8(a)和 8(b)分别反映了 R1 与 R2 污泥的 AMO、HAO 活性.AMO 是 AOB 氨氧化过程以及共代谢降解污染物的关键酶[36].与 S1 阶段相比,S2 阶段(pH 值为弱酸性)R1 中污泥的 AMO 平均含量从 3.7U/g MLVSS 轻微下降至 3.6U/g MLVSS,造成 NH_3-N 去除率的轻微下降,在短期内 FNA 轻微抑制 AMO 的合成,但影响较小.在 S3、S4 阶段投加 SMX 后,R1 与 R2 的 AMO 含量均呈下降趋势,S4 阶段平均值分别约为 3.3 和 2.9U/g MLVSS,相比 S2 未投加 SMX 阶段下降幅度分别为 8.3%和 23.7%.结果表明,AOB 在长期适应弱酸性条件 FNA 与 SMX 的双重胁迫后,AMO 含量略有下降

但降幅小于碱性条件.推测原因可能为R1中FNA与AOB协同去除SMX,减轻了SMX的胁迫,从而AMO的含量受抑制程度较R2轻.

HAO是转化NH_2OH的关键酶,会显著影响NO_2^-的产生.如图8(b)所示,当S2阶段R1改变运行条件为弱酸性后,HAO含量并未受到影响,因而亚硝酸盐积累率保持基本稳定.S3阶段投加1mg/L SMX后,R1和R2中HAO含量较上阶段均下降,其中R1由17.9U/g MLVSS降至14.1U/g MLVSS,降幅为21.2%;R2由16.6U/g MLVSS降至14.8U/g MLVSS,降幅10.8%.相比于AMO,HAO含量可能更易受到外界条件的影响,S3阶段FNA与SMX的胁迫作用可能导致R1中HAO含量更大程度地下降.S4阶段提高SMX浓度至5mg/L,R1中HAO含量回升至16.7U/g MLVSS.结合图5(c)中S4阶段亚硝酸盐积累率小幅上升趋势推测,在污泥适应SMX胁迫后,弱酸性pH值条件下,FNA与AOB协同去除SMX,使SMX的胁迫降低,进而使得HAO含量增加,从而提高亚硝酸盐积累率.而S4阶段R2污泥平均HAO含量进一步降至13.2U/g MLVSS,推测是由于较低水平的SMX降解率(即更高浓度的SMX残留)限制了HAO的合成.

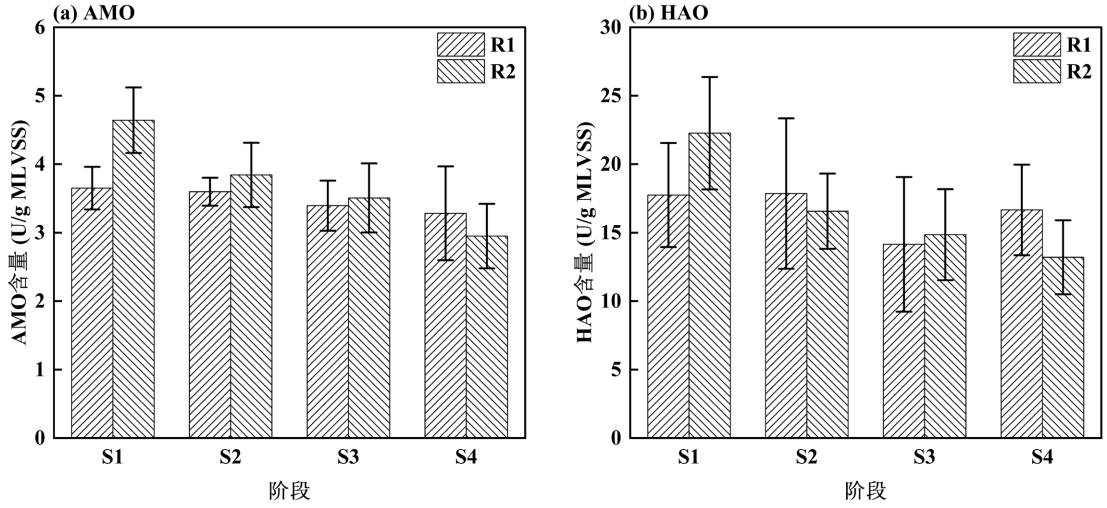


图8 R1与R2的功能酶的含量

Fig.8 Contents of functional enzymes in R1 and R2

2.2.5 微生物群落结构的变化 R1与R2各阶段的微生物群落结构(属水平)分别如图9(a)与9(b)所示.在整个运行周期中,R1群落结构发生了较大的变化.当S2阶段调整pH值为弱酸性后,典型AOB菌属*Nitrosomonas*的相对丰度从56.4%降至29.7%;进一步投加1mg/L SMX后,相对丰度降至0.7%,可能是体系中pH值的改变以及SMX的冲击,抑制其生长,但可以注意到,*Comamonadaceae*相对丰度增至8.2%.研究证明,*Comamonadaceae*具有氨氧化潜能[37],从而保证了该阶段的氨氧化作用.S4阶段提高SMX浓度至5mg/L后,*Nitrosomonas*菌属相对丰度恢复至14.7%,可能是由于长期暴露于SMX,该菌属逐渐适应此环境,相对丰度回升.*Nitrolancea*是一种NOB菌属,其相对丰度在S2阶段出现大幅上升.有研究表明,FNA对*Nitrospira*、*Nitrobacter*等典型NOB菌属具有抑制作用[38-39].*Nitrolancea*丰度的增加,可能是由于相对于*Nitrospira*和*Nitrobacter*,其对FNA的耐受性更强,这需进一步的研究进行验证.在加入SMX后,由于FNA与SMX的长期胁迫,*Nitrolancea*相对丰度在S4阶段末期大幅降至1.7%.值得注意的是,S4阶段末期,*Comamonas*的相对丰度大幅升高,达32.9%.有研究指出,*Comamonas*在降解芳香类化合物及某些抗生素时可能有作用[40].此外,*Chitinophagaceae*相对丰度也呈升高趋势,S4阶段末期可达8.8%.*Chitinophagaceae*属于拟杆菌门的一种[41],研究表明,拟杆菌门对促进部分亚硝化与整体固氮过程有关键作用[42].还可以发现,在S3阶段,*OLB15*相对丰度达13.7%,其对于去除NH_3-N以及降解SMX可能具有较大作用[43-44].但其丰度于S4阶段末再次降至0.1%,可能是在较高浓度的SMX条

件下不耐受.S4 阶段末,还可以观察到 *Thermomonas* 相对丰度升至 17.7%.据文献报道,*Thermomonas* 具有氨氧化能力,且在某些环境(如高 NO_2^-浓度、高 DO)下较自养氨氧化细菌更具有竞争力[45].还有研究称其可能具有降解 SMX 的作用[46].因此,*Thermomonas* 可能与典型 AOB 菌属一起对氨氧化性能的维持与 SMX 的降解发挥作用.

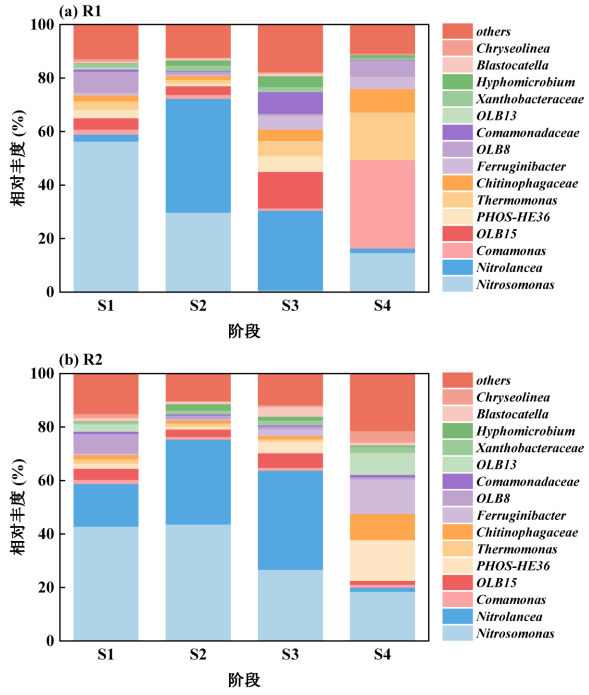


图 9　R1 与 R2 的微生物群落结构

Fig.9　Microbial community structure in R1 and R2

R2 中 *Nitrosomonas* 的相对丰度逐渐下降,由 S1 阶段的 42.8%降至 S4 阶段的 18.5%.*Nitrolancea* 相对丰度变化趋势与 R1 类似,不同在于 S3 阶段,其相对丰度增至 37.0%,甚至大于 S2 阶段(31.8%),可能是由于 R2 运行条件为弱碱性,仅存在 SMX 的胁迫而无 FNA,短期内未对 NOB 产生抑制作用.*OLB15* 相对丰度于 S3 阶段增加到 5.5%,而在 S4 阶段末再次降至 1.4%,表明在弱碱性环境下,*OLB15* 对于较高浓度 SMX 的耐受性较差.*Chitinophagaceae* 相对丰度变化趋势与 R1 一致,S4 阶段末期可达 9.7%,表明其对高浓度 SMX 具有一定耐受性.相较于 R1,R2 中 *PHOS-HE36*、*Ferruginibacter*、*OLB13* 等反硝化细菌相对丰度更高,而在 S4 阶段 *Thermomonas*、*Comamonas* 等可能对 SMX 降解有贡献的菌属相对丰度分别仅有 0.2%与 1.1%,远低于 R1.

对微生物群落结构与 EPS 浓度、酶含量、pH 值以及 SMX 浓度进行相关性分析,如图 10 所示.R1 与 R2 整个运行阶段相对丰度排名前三的菌属 *Nitrosomonas*、*Nitrolancea* 以及 *Comamonas* 与各参数间均未显示出显著相关性.R1 中,*Thermomonas* 和 *Chitinophagaceae* 菌属与 EPS 浓度呈现显著的负相关关系(P<0.001);此外,还发现 *Ferruginibacter* 菌属与 HAO 含量呈现显著的正相关(P<0.001),但以上三者为反硝化细菌,在 R1 整个运行过程丰度均较低.R2 中 *Chitinophagaceae*、*OLB13*、*Chryseolinea* 菌属与 EPS 浓度呈显著负相关(P<0.001),而 *Thermomonas* 和 *OLB8* 菌属与 AMO、HAO 含量间表现出显著正相关关系(P<0.001);*Ferruginibacter* 以及 *Xanthobacteraceae* 菌属则与酶含量间呈显著负相关关系(P<0.001).

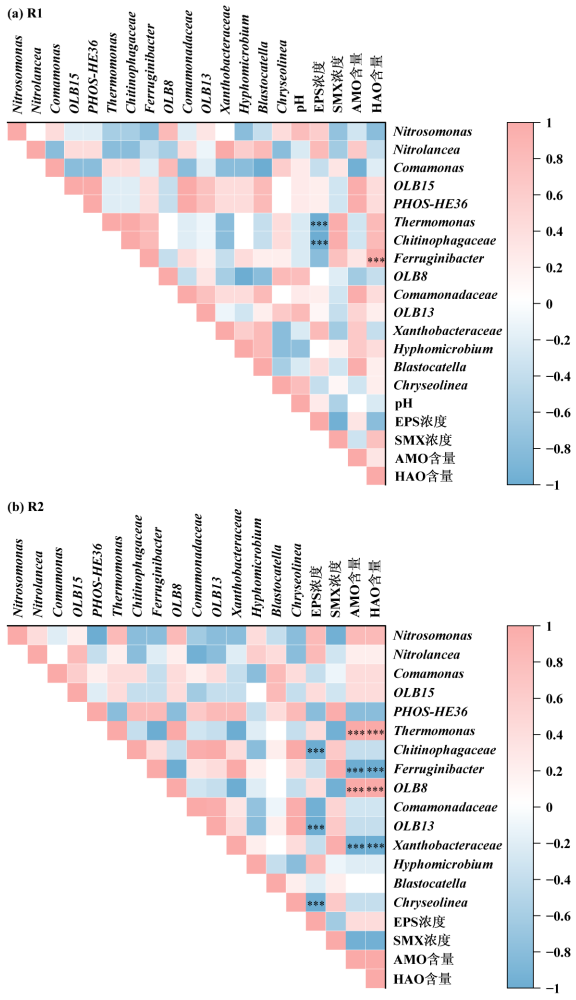


图 10　R1 与 R2 中微生物群落结构与不同参数的相关性分析

Fig.10　Correlation analysis between microbial community structure and different parameters for R1 and R2

进一步对微生物群落结构与上述参数进行冗余分析(RDA),结果如图 11 所示.由粉色箭头长度可知,pH 值和 SMX 浓度对微生物群落结构影响较大,其中在 S3 阶段,pH 值极大程度影响了 R1 污泥的群落组成,而 S1 阶段 R2 污泥群落组成亦与 pH 值较大程度相关.S4 阶段提高 SMX 至 5mg/L 后,其对 R1 的微生物群落结构产生了较大影响,与上文 *Comamonas*、*Nitrosomonas* 菌属丰度升高、*Nitrolancea* 丰度下降(图 9)相符.此外,EPS 浓度以及 AMO 含量与微生物群落结构也存在相关性,如 S2 阶段时的 R2 及 S4 阶段时的 R1.图中还反映了整个运行阶段相对丰度排名前三的菌属的分布与丰度,*Nitrosomonas* 菌属相对丰度随 pH 值降低、SMX 浓度升高呈下降趋势,但受影响程度适中,污泥适应弱酸性 pH 值及较高 SMX 浓度后丰度回升(图 9 所示 S4 阶段 R1 中其丰度较 S3 阶段大幅回升).*Nitrolancea* 菌属受 pH 值影响不大,但 SMX 浓度的升高会抑制其生长,与上文分析吻合.由图 11 亦可得到,SMX 浓度的升高促进了 *Comamonas* 菌属(可能参与 SMX 降解)丰度增加,与上文符合(图 9).

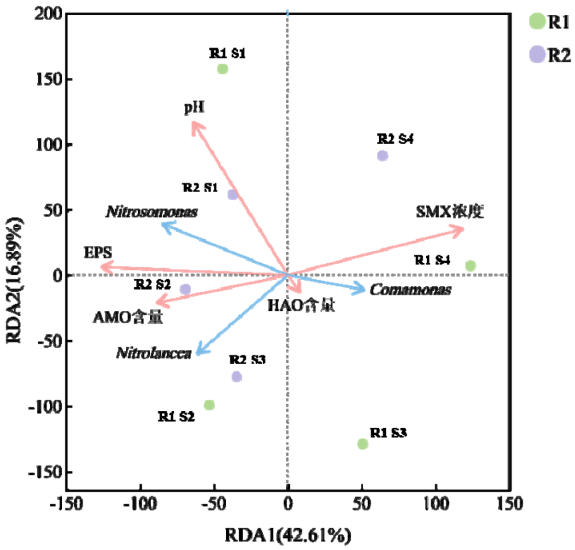


图 11 R1 与 R2 中微生物群落结构与不同参数间的 RDA 图

Fig.11 RDA plot between microbial community structure and different parameters

2.3 应用展望

综上所述,弱酸性条件下 FNA 能够与 AOB 共代谢作用耦合强化磺胺甲恶唑的去除.但要实现该耦合作用,一方面需要维持 pH 值在弱酸性条件,另一方面需要 FNA 的有效积累,即需要较高的 NO_2^--N 浓度.在实际城镇污水中,主流工艺氨氮浓度较低(15~35mg/L),无法有效积累 FNA.相对而言,污泥消化液等侧流污水中氨氮浓度较高,且含有一定量的抗生素.除此之外,禽畜养殖废水、水产养殖废水中的氨氮浓度也较高,并含有较高浓度的抗生素.针对这些同时具备高浓度氨氮和抗生素的污水的处理,本文研究提出了一种可行方案,以同步实现氨氮的高效转化和抗生素的有效削减,减轻对后续处理工艺或接收环境的胁迫,保障生态安全.

3 结论

3.1 RNIs 尤其是 FNA 能够非生物转化 SMX,转化率受 pH 值、浓度与温度的影响.FNA 对 SMX 的转化与 pH 值呈显著负相关关系(P<0.001),转化率随 pH 值降低而显著增加.

3.2 弱酸性条件下富集 AOB 污泥对 NH_3-N 去除率可稳定在 85.0%以上,并保持了较高的亚硝酸盐积累率,且由于 FNA 的协同作用,对低浓度(1mg/L)和高浓度(5mg/L)SMX 的降解率均显著高于弱碱性条件,这表明弱酸性条件有利于富集 AOB 污泥同步高效去除氨氮和抗生素.

3.3 弱酸性条件下,SMX 与 FNA 胁迫影响污泥 EPS 分泌.1mg/L SMX 使 EPS 分泌增加、PN/PS 上升; SMX 浓度升至 5mg/L 时,EPS 分泌减少、PN/PS 下降.在调整为弱酸性条件并投加 SMX 后,富集 AOB 污泥中平均 AMO 含量小幅下降,HAO 含量先下降后上升.

3.4 弱酸性条件下,FNA 与 SMX 的作用使 AOB 功能菌属 *Nitrosomonas* 丰度先下降后上升,并分别检出了 *Comamonadaceae*、*Thermomonas* 菌属,它们对氨氧化性能的维持与 SMX 的降解发挥作用.同时 *Comamonas* 菌属的富集可能也对 SMX 的降解有贡献.

参考文献:

[1] Gao Y X, Li X, Fan X Y, et al. Wastewater treatment plants as reservoirs and sources for antibiotic resistance genes: A review on occurrence, transmission and removal [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,46:102539.

[2] Li S J, Peng L, Yang C G, et al. Cometabolic biodegradation of antibiotics by ammonia oxidizing microorganisms during wastewater treatment processes [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 305:114336.

[3] Guo N, Wang T, Jin Y, et al. Enhanced antibiotic removal in a nitrifying sludge system by ammonia-oxidizing bacteria and heterotrophs [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022,10(6):108585.

[4] Song Z X, Zhang L, Yang J C, et al. Achieving high nitrogen and antibiotics removal efficiency by nZVI-C in partial nitritation/ anammox system with a single-stage membrane-aerated biofilm reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,473:134626.

[5] Nsenga Kumwimba M, Meng F G. Roles of ammonia-oxidizing bacteria in improving metabolism and cometabolism of trace organic chemicals in biological wastewater treatment processes: A review [J]. Science of the Total Environment, 2019,659:419-441.

[6] Su Q X, Schittich A R, Jensen M M, et al. Role of ammonia oxidation in organic micropollutant transformation during wastewater treatment: Insights from molecular, cellular, and community level observations [J]. Environmental Science and Technology, 2021,55(4): 2173-2188.

[7] Wang B Z, Ni B J, Yuan Z G, et al. Cometabolic biodegradation of cephalexin by enriched nitrifying sludge: Process characteristics, gene expression and product biotoxicity [J]. Science of the Total Environment, 2019,672:275-282.

[8] Wang B Z, Ni B J, Yuan Z G, et al. Insight into the nitrification kinetics and microbial response of an enriched nitrifying sludge in the biodegradation of sulfadiazine [J]. Environmental Pollution, 2019,255: 113160.

[9] Zhou L J, Han P, Yu Y C, et al. Cometabolic biotransformation and microbial-mediated abiotic transformation of sulfonamides by three ammonia oxidizers [J]. Water Research, 2019,159:444-453.

[10] Su Q X, Huang S J, Zhang H, et al. Abiotic transformations of sulfamethoxazole by hydroxylamine, nitrite and nitric oxide during wastewater treatment: Kinetics, mechanisms and pH effects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,444:130328.

[11] 王丽丽,姜晓满,李安婕.AOB 去除炔雌醇的共代谢与硝基化协同作用 [J]. 中国环境科学, 2020,40(12):5246-5252.
Wang L L, Jiang X M, Li A J. Synergistic effect of cometabolism and nitration for the removal of EE2 by AOB [J]. China Environmental Science, 2020,40(12):5246-5252.

[12] Cheng Z, Zuo Z Q, Yang S L, et al. Study of free nitrous acid (FNA)-based elimination of sulfamethoxazole: Kinetics, transformation pathways, and toxicity assessment [J]. Water Research, 2021,189: 116629.

[13] Ao X W, Liu W J, Sun W J, et al. Mechanisms and toxicity evaluation of the degradation of sulfamethoxazole by MPUV/PMS process [J]. Chemosphere, 2018,212:365-375.

[14] Li Y J, Li J, Pan Y T, et al. Peroxymonosulfate activation on $FeCo_2S_4$ modified g-C_3N_4 ($FeCo_2S_4$-CN): T Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical efficient degradation of sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,384:123361.

[15] Zhu W Y, Sun F Q, Goei R, et al. Facile fabrication of RGO-WO_3 composites for effective visible light photocatalytic degradation of sulfamethoxazole [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207:93-102.

[16] Sun F Q, Xiao Y Y, Wu D, et al. Nitrite-driven abiotic transformation of sulfonamide micropollutants during freezing process [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,327:1128-1134.

[17] Bérard A, Clavel T, Le Bourvellec C, et al. Exopolysaccharides in the rhizosphere: A comparative study of extraction methods. Application to their quantification in Mediterranean soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2020,149:107961.

[18] 周　鑫,赵瑞强,韩　晋.C/N 对 EGSB 系统生物产气及脱氮除碳性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5445-5452.
Zhou X, Zhao R Q, Han J. Effect of C/N on biogas production and organic and nitrogen removal performance in an EGSB system [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5445-5452.

[19] Guo H X, Tian L X, Liu S R, et al. The potent effects of polyoxometalates (POMs) on controlling sulfide and methane production from sewers [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,453: 139955.

[20] Tang X M, Xie G J, Shao K Q, et al. Contrast diversity patterns and processes of microbial community assembly in a river-lake continuum across a catchment scale in northwestern China [J]. Environmental Microbiome, 2020,15(10):13.

[21] Rangel-Galván V, Castro M E, Perez-Aguilar J M, et al. Effect of the alkyl substituent in NONOates derivatives on the reaction mechanism of NO liberation [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2019,138(5):66.

[22] Andriani G, Pio G, Vianello C, et al. Safety parameters and stability diagram of hydroxylamine hydrochloride and sulphate [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,482:148894.

[23] Su Q X, Domingo-Félez C, Zhang Z, et al. The effect of pH on N_2O production in intermittently-fed nitritation reactors [J]. Water Research, 2019,156:223-231.

[24] Soler-Jofra A, Picioreanu C, Yu R, et al. Importance of hydroxylamine in abiotic N_2O production during transient anoxia in planktonic axenic *Nitrosomonas* cultures [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,335: 756-762.

[25] Yu R, Perez-Garcia O, Lu H J, et al. *Nitrosomonas europaea* adaptation to anoxic-oxic cycling: Insights from transcription analysis, proteomics and metabolic network modeling [J]. Science of The Total Environment, 2018,615:1566-1573.

[26] Liu S R, Han P, Hink L, et al. Abiotic conversion of extracellular NH_2OH contributes to N_2O emission during ammonia oxidation [J]. Environmental Science and Technology, 2017,51(22):13122-13132.

[27] Faust V, Vlaeminck S E, Ganigué R, et al. Influence of pH on Urine Nitrification: Community Shifts of Ammonia-Oxidizing Bacteria and Inhibition of Nitrite-Oxidizing Bacteria [J]. ACS ES&T Engineering, 2024,4(2):342-353.

[28] Wang L, Wang Z L, Wang F, et al. Response of performance, antibiotic resistance genes and bacterial community exposure to compound antibiotics stress: Full nitrification to shortcut nitrification and denitrification [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138750.

[29] Yan R F, Wang Y B, Li J H, et al. Determination of the lower limits of antibiotic biodegradation and the fate of antibiotic resistant genes in activated sludge: Both nitrifying bacteria and heterotrophic bacteria matter [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,425:127764.

[30] Xiao Y, Zhang E H, Zhang J D, et al. Extracellular polymeric substances are transient media for microbial extracellular electron transfer [J]. Science Advances, 2017,3(7):e1700623.

[31] Hu G S, Fan S Q, Wang H Y, et al. Adaptation responses of microalgal-bacterial granular sludge to sulfamethoxazole [J]. Bioresource Technology, 2022,364:128090.

[32] 鄢雨萌,任晨竹,王少坡,等.金霉素对强化生物除磷系统除磷性能的影响及机制 [J]. 工业水处理, 2024,44(12):50-58.
Yan Y M, Ren C Z, Wang S P, et al. Effect and mechanism of chlortetracycline on phosphorus removal performance in EBPR system [J]. Industrial Water Treatment, 2024,44(12):50-58.

[33] Yang F, Huang J J, Xu S S, et al. Influence of nitrogen-poor wastewater on activated sludge aggregation and settling: Sequential responses of extracellular proteins and exopolysaccharides [J]. Journal of Cleaner Production, 2022,359:132160.

[34] Singh S, Datta S, Narayanan K B, et al. Bacterial exo-polysaccharides in biofilms: role in antimicrobial resistance and treatments [J]. Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, 2021,19(1):140.

[35] Wang S, Liu L J, Li H X, et al. The branched chains and branching degree of exopolysaccharides affecting the stability of anammox granular sludge [J]. Water Research, 2020,178:115818.

[36] Wang L L, Li A J. Ammonia monooxygenase-mediated transformation of 17α-ethinylestradiol: Underlying molecular mechanism [J]. Environmental Research, 2023,237:116930.

[37] 梁思雨.菌剂挂膜生物流化床工艺处理高氨氮化工废水研究 [D]. 重庆:重庆理工大学, 2024.
Liang S Y. Study on the treatment of chemical wastewater with high ammonia nitrogen by biological fluidized bed process [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2024.

[38] Liu C J, Wang Y Y, Chen G H, et al. A novel stable nitritation process: Treating sludge by alternating free nitrous acid/heat shock [J]. Bioresource Technology, 2022,347:126753.

[39] Jiang Y S, Poh L S, Lim C P, et al. Impact of free nitrous acid shock and dissolved oxygen limitation on nitritation maintenance and nitrous oxide emission in a membrane bioreactor [J]. Science of the Total Environment, 2019,660:11-17.

[40] 刘 锐,樊国良,郁 辉,等.规模化猪场废水中主要抗生素、抗生素抗性基因检测和细菌群落分析 [J]. 中国兽医杂志, 2024,60(12):11-19.
Liu R, Fan G L, Yu H, et al. Detection of major antibiotics, antibiotic resistance genes, and bacterial community analysis in wastewater from large-scale pig farms [J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 2024,60(12):11-19.

[41] 王 宁.侧流部分亚硝化工艺中阿替洛尔的生物降解机理和转化途径研究 [D]. 武汉:武汉理工大学, 2024.
Wang N. Biodegradation mechanisms and pathways of atenolol during a sidestream partial nitritation process [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2024.

[42] Zhang D C, Su H, Antwi P, et al. High-rate partial-nitritation and efficient nitrifying bacteria enrichment/out-selection via pH-DO controls: Efficiency, kinetics, and microbial community dynamics [J]. Science of the Total Environment, 2019,692:741-755.

[43] 黄嘉玉.磁硝化污泥共代谢降解磺胺甲噁唑的机理研究 [D]. 上海:上海师范大学, 2024.
Huang J Y. Study on the mechanism of cometabolic degradation of sulfamethoxazole by magnetic nitrifying sludge [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2024.

[44] Xu M, Gao P, Chen H Q, et al. Spatiotemporal distribution of microorganisms in a full-scale anaerobic baffled reactor–anoxic/oxic treatment plant for printing and dyeing wastewater [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022,49:103090.

[45] Ali M, Chai L Y, Min X B, et al. Performance and characteristics of a nitritation air-lift reactor under long-term HRT shortening [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2016,111:45-53.

[46] 葛欣玥,刘啟迪,刘思远,等.光催化耦合生物反应器降解抗生素效能及抗生素抗性基因消长机制研究进展 [J]. 环境工程, 2024,42(7):1-14.
Ge X Y, Liu Q D, Liu S Y, et al. Review of antibiotic degragation efficacy and evolution mechanism of antibiotic resistance genes in ICPB reactors [J]. Environmental Engineering, 2024,42(7):1-14.

作者简介：冯梓恒(2000-),男,浙江绍兴人,江南大学硕士研究生,研究方向为水处理中新兴污染物的处理.1049241650@qq.com.