



移动扫码阅读

刘淑怡, 王德朋, 黄开龙, 等. 有机微污染物对反硝化深度脱氮系统的影响研究[J]. 能源环境保护, 2025, 39(1): 127-134.

LIU Shuyi, WANG Depeng, HUANG Kailong, et al. Study on the Effects of Organic Micropollutants on Advanced Denitrification Systems[J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(1): 127-134.

# 有机微污染物对反硝化深度脱氮系统的影响研究

刘淑怡<sup>1</sup>, 王德朋<sup>1,\*</sup>, 黄开龙<sup>1,2</sup>, 张徐祥<sup>1,\*</sup>

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏南京 210023; 2. 南京江岛环境科技研究院有限公司, 江苏南京 210019)

**摘要:** 城市污水处理厂二级出水中硝酸盐与有机微污染物(OMPs)常常共存, OMPs对反硝化深度脱氮过程的影响尚不明确。为解析 OMPs 作用下反硝化脱氮过程响应规律, 搭建了反硝化移动床生物膜反应器, 并针对 OMPs 作用下的反硝化性能、OMPs 去除效果、微生物胞外聚合物(EPS)响应和电子传递链关键酶活性等方面开展了研究。结果表明: OMPs 明显降低反硝化脱氮性能, 导致碳、氮去除率均出现波动, 且降至 70% 以下; OMPs 中炔雌醇(EE)、雌三醇(E3)、双氯芬酸(DCF)的去除率均在 75% 以上, 而卡马西平(CBZ)去除率维持在 20%~44%。在 OMPs 作用下, 微生物首先利用部分 EPS 作为代谢的有机碳源, 随后分泌更多 EPS 以抵御 OMPs 的胁迫。同时, 电子传递链的关键酶活性受到抑制, 使电子传递的有效性降低, 进而导致反硝化性能变差。值得关注的是, 高浓度的 OMPs 对系统反硝化效果、EPS 含量、电子传递链关键酶活性的冲击更强烈, 但微生物的代谢响应比低浓度组更快。该研究为尾水深度脱氮与 OMPs 的协同去除提供参考。

**关键词:** 反硝化脱氮; 有机微污染物; 深度处理; 胞外聚合物; 电子传递链

中图分类号: X703; X172 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2025)01-0127-08

## Study on the Effects of Organic Micropollutants on Advanced Denitrification Systems

LIU Shuyi<sup>1</sup>, WANG Depeng<sup>1,\*</sup>, HUANG Kailong<sup>1,2</sup>, ZHANG Xuxiang<sup>1,\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Nanjing Jiangdao Institute of Environment Research Co., Ltd., Nanjing 210019, China)

**Abstract:** In conventional urban sewage treatment plants, nitrate nitrogen and a wide range of organic micropollutants (OMPs), including endocrine disruptors and pharmaceuticals, frequently coexist in the effluent from secondary treatment processes. These compounds have been demonstrated to exert significant effects on various microorganisms. However, their influence on the advanced denitrification process remains to be comprehensively elucidated. This study aimed to investigate the response of the denitrification process to OMPs through the construction and operation of three denitrification moving bed biofilm reactors. The reactors were employed to evaluate the denitrification removal rate, assess the efficiency of micropollutant removal, analyze the response of extracellular polymeric substances (EPS)

收稿日期: 2024-07-18

修回日期: 2024-08-28

接受日期: 2024-08-30

DOI: 10.20078/j.eep.20240906

基金项目: 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金资助项目(BE2022861); 国家自然科学基金青年基金资助项目(52100068)

第一作者: 刘淑怡(2000—), 女, 江西九江人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水微生物深度脱氮技术。E-mail: 522022250065@smail.nju.edu.cn

通讯作者: 张徐祥(1978—), 男, 安徽天长人, 教授, 主要研究方向为水环境高风险污染物识别与控制理论、技术与装备。

E-mail: zhangxx@nju.edu.cn

王德朋(1991—), 男, 山东聊城人, 副研究员, 主要研究方向为污水生物脱氮技术与微生物学机理研究。E-mail: dpwang@nju.edu.cn

in the biofilm, and examine variations in key enzyme activities within the electron transport chain. The findings revealed that the presence of OMPs had a detrimental impact on denitrification efficiency, resulting in instability and a significant reduction in carbon and nitrogen removal rates to below 70%. Concurrently, the removal efficiencies of micropollutants such as ethinyl estradiol (EE), estriol (E3), and diclofenac (DCF) were found to exceed 75%, whereas the removal rates of carbamazepine (CBZ) varied between 20% and 44%. This suggests that different OMPs are handled differently by the denitrification system. During the introduction of micropollutants into the systems, it was observed that microorganisms initially utilized a portion of the EPS as a nutrient source, indicating an important role of EPS in microbial adaptation. Subsequently, in response to the stress induced by OMPs, these microorganisms secreted additional EPS. This response underscores that EPS plays a crucial role in the microbial adaptation to micropollutant stress. Moreover, the activity of key enzymes within the electron transport chain was inhibited due to the presence of micropollutants, thus reducing electron transport efficiency and consequently impairing the overall denitrification performance. The study further demonstrated that elevated concentrations of organic micropollutants exerted a more pronounced negative impact on denitrification efficiency, EPS content, and key enzyme activities within the electron transport chain, leading to an accelerated metabolic response from microorganisms. This study provides valuable insights into the complex interactions between micropollutants and denitrification processes, particularly regarding the effect of OMPs on denitrification. It highlights an urgent need for enhanced strategies aimed at improving nitrogen removal alongside co-removal of these contaminants during wastewater treatment. Understanding these impacts is essential for developing more effective treatment technologies to address challenges posed by both nitrate and OMPs present in wastewater effluents.

**Keywords:** Denitrification; Organic micropollutants; Advanced treatment; Extracellular polymeric substances; Electron transport chain

## 0 引 言

城市污水处理厂的二级出水中通常含有一定浓度的硝酸盐氮,其过量排入水体将引起水体富营养化,甚至危害人体健康<sup>[1]</sup>。随着污水排放标准的日益严格,深度脱氮成为不可或缺的关键环节<sup>[2]</sup>。此外,二级出水中还含有多种 OMPs,如内分泌干扰物、药物等。各类 OMPs 在二级出水中的浓度在 ng/L~μg/L 不等<sup>[3-4]</sup>。由于毒性和水生生物中的潜在积累性,残留的 OMPs 若直接排放到自然水体中,将对水生生物和人类健康产生危害,甚至引起严重的生态健康风险<sup>[5-6]</sup>。

反硝化过程能够利用有机碳作为电子供体,还原硝酸盐氮为氮气,是城市污水深度脱氮的关键技术手段。同时,利用反硝化深度脱氮能够协同去除 OMPs。例如,王静<sup>[7]</sup>通过构建缺氧反硝化体系,以典型极性有机溶剂作为电子供体同步实现反硝化脱氮与难降解有机污染物的强化降解;CAO 等<sup>[1]</sup>在后置反硝化固定床生物膜反应器中实

现了同步去除二级出水中的硝酸盐和杂环微污染物;HU 等<sup>[8]</sup>在反硝化生物滤池中实现了类固醇类雌激素与硝酸盐的同步去除。这些研究都表明,深度反硝化系统具有去除 OMPs 的潜力。

OMP 通常会抑制反硝化过程,降低反硝化速率<sup>[9]</sup>。MARTÍNEZ 等<sup>[4]</sup>研究发现异养反硝化系统中部分药物和内分泌干扰物去除率较差,这类 OMPs 的累积可能进一步抑制反硝化脱氮过程。胞外聚合物(Extracellular Polymeric Substances, EPS)一方面是微生物抵御有毒物质胁迫的关键,可以通过黏附作用延缓毒物向微生物内部扩散,从而减轻有毒物质对细胞的危害<sup>[10]</sup>。另一方面, EPS 也是储备碳源,在微生物抵抗环境压力时提供替代能量<sup>[11]</sup>。例如, YUAN 等<sup>[12]</sup>发现氟苯尼考会使微生物 EPS 含量升高、组成发生变化,随着氟苯尼考浓度的升高, EPS 含量先下降后上升,高浓度下微生物蛋白分泌增多。

此外, EPS 与微生物电子传递链密切相关,该物质可同时作为电子供体和电子载体,促进微生

物的电子传递过程。微生物的反硝化作用依赖于电子的产生、传递和消耗。通常电子由碳代谢过程产生,之后通过电子传递链的转移,最终被反硝化酶利用<sup>[13]</sup>。WANG等<sup>[14]</sup>向反硝化污泥中加入EPS,其中含有的大量氧化还原介质降低了反硝化过程中的电荷转移电阻和活化能,提高了电子传递系统活性,显著提高了污泥反硝化性能。REN等<sup>[15]</sup>发现反硝化菌可以利用EPS作为电子供体进行反硝化。此外,部分OMPs通过电子传递过程直接影响反硝化。例如,SUN等<sup>[10]</sup>推测氯吡啶可能通过降低电子传递链关键酶活性抑制电子传递,从而抑制反硝化;WANG等<sup>[16]</sup>研究发现高浓度的氯酚会通过抑制分泌电子载体细胞色素c和黄素腺嘌呤二核苷酸,降低反硝化系统的电子转移活性。因此,研究反硝化深度脱氮系统对OMPs的响应需要关注微生物EPS特性和电子传递链关键功能酶活性的变化规律。

城市污水处理厂二级出水中存在的大量内分泌干扰物和药物等OMPs对反硝化深度脱氮过程的影响尚不明确。因此,本研究针对城市污水处理厂二级出水中检出频次高、浓度较高的4种典型OMPs炔雌醇(EE)、雌三醇(E3)、双氯芬酸(DCF)和卡马西平(CBZ),系统研究了其对反硝化移动床生物膜系统的影响,全面评估了反硝化系统脱氮与OMPs去除性能;探究了典型OMPs对生物膜EPS组分和浓度的影响;最后,解析了OMPs影响下反硝化系统中电子传递链关键酶活性的变化规律。本研究旨在探究OMPs作用下的反硝化脱氮过程响应规律,并为尾水深度脱氮及OMPs协同去除提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 反应器装置与运行参数

在实验室搭建3个反硝化移动床反应器。反应器内径18 cm,有效高度18 cm,有效容积4.5 L。填料为高密度聚乙烯(HDPE)制作的K5悬浮填料( $\phi 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ),填充比40%,使用搅拌桨进行混合。

每个反应器按体积比35%接种南京某污水处理厂缺氧段污泥。接种48 h后,排出反应器中污泥并以连续流开始运行,挂膜启动。采用上流式流态,反应器的进水模拟污水处理厂二级出水(表1),其中乙酸钠为碳源,C/N比为3.5,水力停留时间为6 h。

表1 反应器进水成分

Table 1 Reactor influent composition

成分	浓度
COD	70.0 mg·L <sup>-1</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	20.0 mg·L <sup>-1</sup>
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10.0 mg·L <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub>	10.0 mg·L <sup>-1</sup>
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0 mg·L <sup>-1</sup>
微量元素浓缩液	1.0 mL·L <sup>-1</sup>

### 1.2 实验设计与方法

待反应器运行30 d至出水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N稳定并低于5 mg/L后,投加EE、E3、DCF、CBZ。3个反应器分别为对照组(不投加OMPs)、低浓度组(每种污染物投加浓度10 μg/L)、高浓度组(每种污染物投加浓度100 μg/L)。整个实验期间每2~3天取进、出水样品,用0.45 μm水系滤膜过滤后用于测定总有机碳(TOC)和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。

为检测4种OMPs的浓度,以投加OMPs之日为0时刻,每7天取一次样品,用0.45 μm玻璃纤维滤膜过滤后加稀盐酸酸化至pH为2~3,置于4℃冰箱保存。同时,每7天从每个反应器中取3份填料,用生理盐水洗涤3次后,通过涡旋、振荡与离心分离填料表面生物膜,测定微生物代谢指标。

### 1.3 检测分析方法

#### 1.3.1 水质指标

水样中总有机碳(TOC)采用TOC分析仪(TOC-L cph, 岛津, 日本)测定。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度采用紫外分光光度计(UV-2600i, 岛津, 日本),依据标准HJ/T 346—2007测定。

#### 1.3.2 污染物富集与检测

使用OASIS HLB小柱(3 mL/60 mg)进行固相萃取。经过活化、上样、淋洗、洗脱、氮吹将水样中的OMPs分离并浓缩。洗脱液依次为6 mL甲醇和6 mL乙酸乙酯。

使用高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪,测定4种OMPs浓度。高效液相色谱(Agilent1260, 安捷伦, 美国)使用Poroshell HPH-C18型色谱柱,2.1 mm×100 mm,粒径2.7 μm。进样量5 μL,流速220 μL/min。流动相为色谱级的甲醇和水。三重四极杆质谱(API4000, 爱博才思, 美国)采用电喷雾离子源(ESI),有负离子(ESI<sup>-</sup>)和正离子模式

(ESI<sup>+</sup>)2 种模式,根据 4 种污染物特性,EE、E3 和 DCF 采用负离子模式,CBZ 采用正离子模式。

### 1.3.3 EPS 提取与测定

EPS 主要由胞外蛋白(Protein, PN)和胞外多糖(Polysaccharides, PS)组成。按照与细胞的结合程度,分为可溶态 EPS、松散态 EPS 和紧密态 EPS。采用加热法<sup>[17]</sup>提取生物膜的 EPS。具体步骤:收集载体于离心管中,通过涡旋振荡将生物膜从载体上分离,在 5 393 r/min 下离心 5 min,上清液为可溶态 EPS;用 70 °C 预热的生理盐水重悬沉淀,振荡 1 min 后,于 6 030 r/min 下离心 10 min,上清液为松散态 EPS;将沉淀用生理盐水再次重悬,密封后在 70 °C 水浴 30 min,用圆周振荡器振荡 1 min 后,在 8 528 r/min 下离心 15 min,上清液为紧密态 EPS。EPS 溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后,用于 PN 和 PS 分析。使用 BCA 试剂盒(南京建成,中国)测定 PN 含量,苯酚-硫酸法测定 PS 含量。

### 1.3.4 微生物代谢指标

采用超声破碎仪(JY92-IIN,上海精其,中国)在冰水浴中超声破碎从填料上分离的生物膜,以 300 W 功率运行 5 s 后停止 30 s,共循环 5 次,得到粗酶液,再分别使用试剂盒测定粗酶液中复合物 I(南京建成,中国)、复合物 III(南京建成,中国)、细胞色素 c(江苏菲亚,中国)的活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OMPs 对出水水质的影响

#### 2.1.1 OMPs 对出水 TOC 的影响

在实验期间,各反应器进水 TOC 浓度均在 35 mg/L 左右,出水 TOC 浓度及去除率如图 1 所示。在投加 OMPs 前,各个反应器出水 TOC 浓度最终稳定在 7.5 mg/L 左右,始终低于 10 mg/L; TOC 去除率最终稳定在 80% 左右,始终在 75% 以上。这说明此时反应器运行稳定且出水水质较好。

在 31~60 d,对照组出水 TOC 浓度及去除率依旧保持稳定;实验组因投加了 OMPs,反应器出水 TOC 波动幅度变大,浓度高时 TOC 波动幅度超过 10 mg/L, TOC 去除率降低至 70% 以下,表明 OMPs 对微生物利用碳源的过程产生抑制作用。

从时间上看,低浓度组在投加 OMPs 后,第 2 周开始波动变大,而高浓度组在第 1 周就波动明显,之后则较为稳定。这表明高浓度的 OMPs 对反硝化生物膜的冲击更剧烈,但恢复稳定也更快。

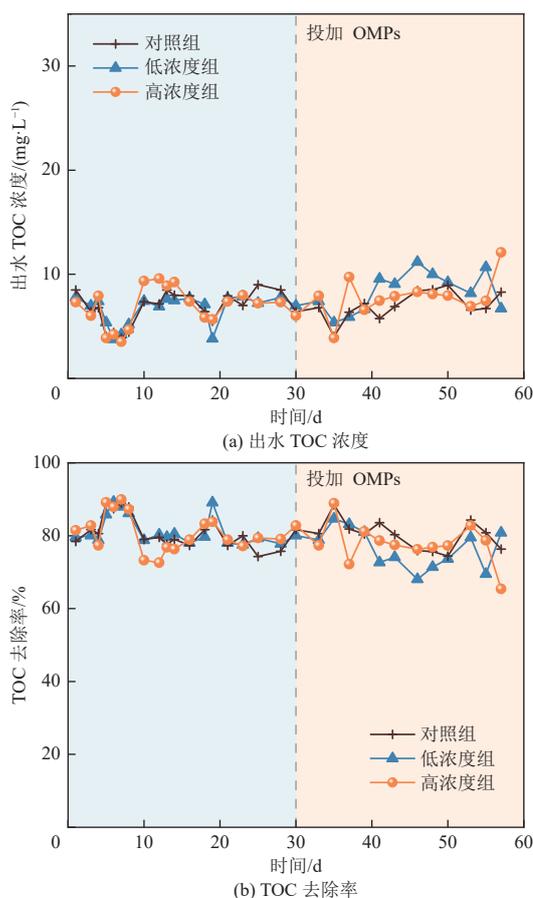


图 1 反应器出水 TOC 浓度及去除率

Fig. 1 Reactor effluent TOC concentration and removal rate

#### 2.1.2 OMPs 对出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的影响

实验期间,各反应器进水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度均为 20 mg/L 左右,出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度及去除率如图 2 所示。在投加 OMPs 前,各个反应器出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度最终稳定在 4 mg/L 以下,达到地表水 IV 类水标准,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率在 80% 以上。此时反应器脱氮效果良好。

投加 OMPs 后,前两周实验组反应器出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度升高,且波动幅度变大,高浓度组波动更加剧烈,幅度超过 5 mg/L。这表明 OMPs 会抑制反硝化体系的脱氮效果。从第 48 天(第 3 周)开始,由于冬季环境温度降低,低浓度组和对照组反应器的脱氮性能均受到影响,出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度升高至 11 mg/L 以上,去除率降低至 45% 以下。然而,高浓度组出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量相对稳定,直到试验结束,去除率都保持在 70% 以上。这可能是由于菌群在一定时间(17 d)内通过富集 OMPs 降解菌、分泌 EPS 等途径适应高浓度污染物的胁迫<sup>[18]</sup>,促进微生物更好地适应低温等不利环境<sup>[19-20]</sup>。

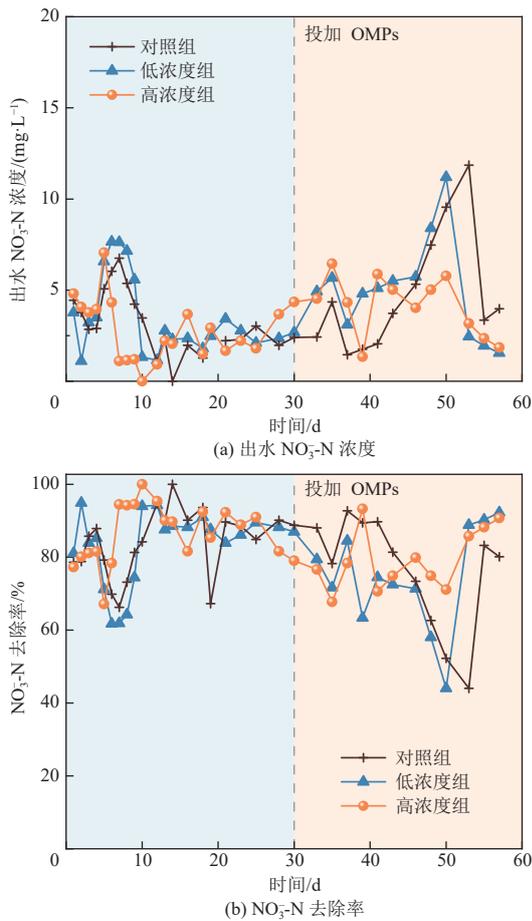


图2 反应器出水NO<sub>3</sub>-N浓度及去除率

Fig. 2 Reactor effluent NO<sub>3</sub>-N concentration and removal rate

## 2.2 OMPs 去除效率

本研究每7天测定实验组反应器出水中的 OMPs 浓度并计算去除率,结果如图3所示。

总体上,反硝化系统中 EE、E3、DCF 的去除

效果较好。在低浓度组中,3种污染物的出水浓度分别低于 1.5、0.5、2.5 mg/L,去除率分别高于 85%、95%、75%,且始终保持稳定。然而在高浓度组中,3种污染物的去除率呈现逐渐降低的趋势。第4周时,EE、E3、DCF 去除率分别降至 74%、84%、72%。其中,DCF 在第2周时的去除率波动可能是由于在3种污染物中其疏水性最强,受到 EPS 的影响最大。

CBZ 无论投加浓度高低,去除率都在 20%~44% 内波动。作为一种顽固的微污染物, CBZ 去除效果不佳,这与之前的研究结果一致<sup>[21-22]</sup>。微污染物的去除情况受自身化学结构与性质的影响, CBZ 具有吸电子基团(—CONH<sub>2</sub>, 酰胺基团),可能导致其不利于被生物转化<sup>[23]</sup>。

## 2.3 微生物 EPS 变化

本研究分析了反硝化生物膜在投加微污染物后初始、2周、4周的 EPS 含量。为了消除环境温度变化的影响,每次测定结果都以对照组为基准进行了归一化处理,结果如图4所示。

在投加 OMPs 的初始时刻,3组反硝化系统中生物膜的 EPS 含量相近。投加 OMPs 2周后,实验组的相对 EPS 含量都显著减少至 65% 以下。EPS 作为一种微生物的保护物质,其含量降低,一方面是 OMPs 胁迫导致微生物的碳代谢减少,为 EPS 的合成和分泌提供的能量减少;另一方面,细菌利用 EPS 的可生物降解成分作为营养物质,维持代谢过程,进一步降低了 EPS 的含量<sup>[10,12]</sup>。此时反应器稳定性降低,反硝化性能变差<sup>[24]</sup>。4周后,低浓度组和高浓度组的相对 EPS 含量分别回

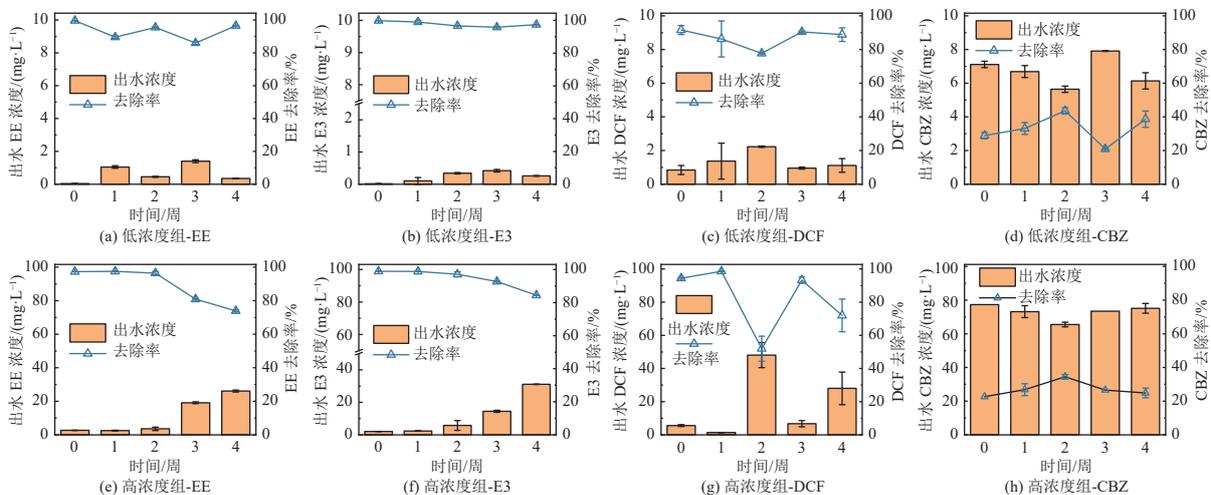


图3 反应器出水有机微污染物浓度及去除率

Fig. 3 Reactor effluent OMPs concentration and removal rate

升至 66.9%、75.4%，表明微生物已逐渐适应 OMPs 的胁迫，代谢活性逐渐恢复，分泌出更多的 EPS 保护自身免受有毒物质的侵害。

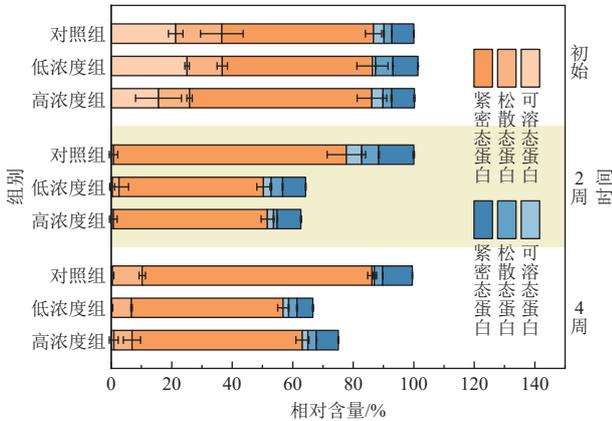


图 4 生物膜 EPS 相对含量

Fig. 4 Relative content of EPS of biofilm

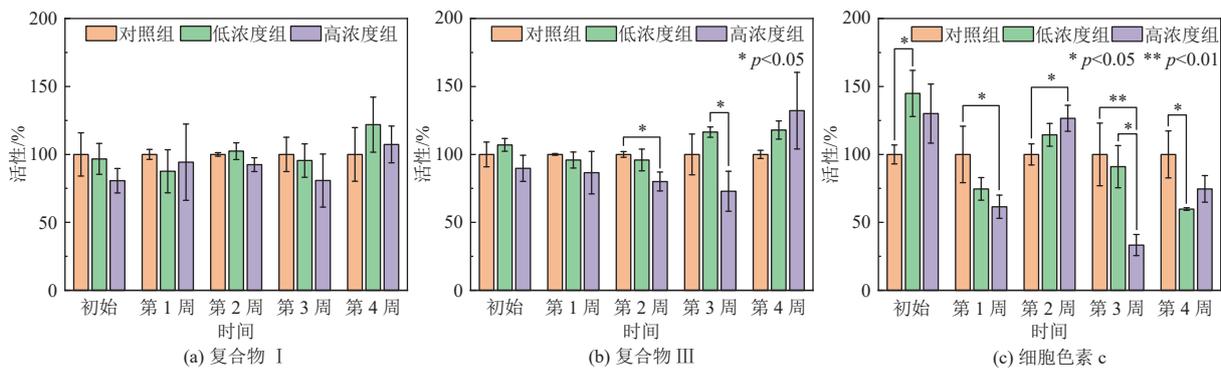
反硝化生物膜中 EPS 均以 PN 为主，OMPs 主要影响 PN 含量。低浓度组和高浓度组的 PN/PS 比从初始的 6.5、6.1，降低至 2 周后的 3.5、4.7，4 周后回升至 5.8、5.3。一般而言，PN 含量会影响细胞表面电荷和疏水性，从而影响生物膜对疏水性 OMPs 的黏附以及进一步的生物降解<sup>[5]</sup>。在高浓度组，随着 EPS 含量的减少、PN/PS 比的降低，生物膜对 OMPs 的黏附截留能力下降，降解的

OMPs 减少；低浓度组则可能由于 OMPs 浓度低而变化不明显。需要注意的是，第 2 周 PN/PS 比降低时，DCF 去除率出现明显波动(图 3)，可能是由于 DCF 在 4 种 OMPs 中疏水性最高。

对比 2 个实验组，高浓度组的 EPS 含量(特别是紧密态蛋白含量)在第 2 周的降低与第 4 周的增加幅度都更大。在本研究中，高浓度的 OMPs 虽然更强烈地冲击生物膜，但会更快地促使微生物分泌 EPS 以抵抗不利环境的影响。因此，在第 3 周环境温度降低时，高浓度组的脱氮效率仍能保持稳定(图 2)。

### 2.4 电子传递链相关酶活性变化

在反硝化代谢过程中，细胞内膜上的复合物 I 催化还原型辅酶 I(NADH)脱氢产生电子后，电子被收集到醌池中，直接传递给硝酸盐还原酶，或进一步通过复合物 III 和细胞色素 c 传递给其他反硝化酶(亚硝酸盐、一氧化氮和氧化亚氮还原酶)以催化氮还原<sup>[25-26]</sup>。因此，通过测定电子传递链的复合物 I、复合物 III 和细胞色素 c 的活性可以评估电子转移过程的有效性<sup>[27]</sup>。本研究分析了投加 OMPs 前后复合物 I、复合物 III 和细胞色素 c 的活性，并以对照组为基准进行归一化处理，结果如图 5 所示。



注: \*表示显著( $p < 0.05$ ), \*\*表示非常显著( $p < 0.01$ )。

图 5 复合物 I、复合物 III 和细胞色素 c 相对活性随时间的变化

Fig. 5 Changes in relative activity of complex I, complex III, and cytochrome c over time

OMPs 的投加没有引起复合物 I 活性的显著变化，这表明 OMPs 对电子的产生没有明显抑制。然而，OMPs 的存在抑制了反硝化微生物利用有机碳源的能力，减少了电子的产生。尽管如此，微生物可以利用 EPS 作为营养物质，从而获得电子<sup>[15]</sup>。因此，整体的电子产生过程未受到明显影响。

复合物 III 活性在低污染物浓度下没有显著变

化，在高污染物浓度下运行至第 2 周时显著降低，之后又回升。细胞色素 c 活性在前两周波动明显，电子传递不稳定；第 3、4 周，高、低浓度组的细胞色素 c 活性都显著降低。这表明实验组的电子传递链受到明显抑制。其中，高浓度组在第 3 周时的细胞色素 c 相对活性低至 33.3%，此时流向亚硝酸盐、一氧化氮和氧化亚氮还原酶的电子

减少,更大比例的电子流向了硝酸盐还原酶,以保证低温下硝酸盐氮的还原(图2)。

此外,实验组的EPS大量减少,其中的氧化还原活性物质减少,不利于电子传递过程,也会导致复合物Ⅲ和细胞色素c活性降低<sup>[28]</sup>。第4周时,高浓度组的复合物Ⅲ和细胞色素c活性回升也可能是由于其EPS含量升高(图4)。

### 3 结 论

(1) OMPs 会抑制反硝化生物膜系统脱氮过程。投加 OMPs 后,微生物的碳源和氮源利用均被明显抑制,系统反硝化性能变差。高浓度的 OMPs 对反硝化系统冲击更大,但也能够使微生物更快适应 OMPs 的胁迫,并在一定时间内(17 d) 有更强的应对温度降低的能力。

(2) 除 CBZ 外,其他 3 种 OMPs 的去除效果较好。整体而言,EE、E3、DCF 的去除率均在 75% 以上,且在微污染物低浓度下的去除率较为稳定,高污染物浓度的去除率逐渐降低;CBZ 去除率仅维持在 20% ~ 44%。

(3) 投加 OMPs 后, EPS 作为营养物质被利用消耗,提供能量,维持代谢,总浓度显著下降; PN/PS 比下降,不利于 OMPs 的降解。随着微生物逐渐适应, EPS 分泌增加(特别是紧密结合态蛋白)以抵御 OMPs 胁迫。

(4) OMPs 通过抑制反硝化生物膜的电子传递过程降低反硝化速率。电子传递链上的复合物Ⅲ、细胞色素c活性显著降低,电子传递的有效性降低。

#### 参考文献 (References) :

- [1] CAO Lei, NI Lei, QI Li, et al. The application of post-denitrification fixed biofilm reactor for polishing secondary effluent: Nitrate removal, soluble microbial products and micropollutants biotransformation[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128511.
- [2] LI Peng, ZUO Jiame, WANG Yajiao, et al. Tertiary nitrogen removal for municipal wastewater using a solid-phase denitrifying biofilter with polycaprolactone as the carbon source and filtration medium[J]. *Water Research*, 2016, 93: 74-83.
- [3] HE Ruonan, WU Xingyue, MU Hongxin, et al. Priority control sequence of 34 typical pollutants in effluents of Chinese wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2023, 243: 120338.
- [4] MARTÍNEZ QUINTELA M, BALBOA S, COVES J R, et al. Influence of metabolism and microbiology on organic micropollutants biotransformation in anoxic heterotrophic reactors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 129983.
- [5] SANCHEZ HUERTA C, MEDINA J S, WANG Changzhi, et al. Understanding the role of sorption and biodegradation in the removal of organic micropollutants by membrane aerated biofilm reactor (MABR) with different biofilm thickness[J]. *Water Research*, 2023, 236: 119935.
- [6] AHMADI N, ABBASI M, TORABIAN A, et al. Biotransformation of micropollutants in moving bed biofilm reactors under heterotrophic and autotrophic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132232.
- [7] 王静. 硝酸根强化典型极性有机溶剂生物降解的机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021: 126-127.  
WANG Jing. The mechanism of enhanced biodegradation of typical polar organic solvents by nitrate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021: 126-127.
- [8] HU Jun, LI Tong, ZHAO Ying, et al. A novel *in situ* enhancement strategy of denitrification biofilter for simultaneous removal of steroid estrogens and total nitrogen from low C/N wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 138896.
- [9] ZHANG Weihang, GUAN Aomei, PENG Qiang, et al. Microbe-mediated simultaneous nitrogen reduction and sulfamethoxazole/N-acetylsulfamethoxazole removal in lab-scale constructed wetlands[J]. *Water Research*, 2023, 242: 120233.
- [10] SUN Suyun, HOU Yanan, WEI Wei, et al. Perturbation of clopyralid on bio-denitrification and nitrite accumulation: Long-term performance and biological mechanism[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2022, 9: 100144.
- [11] LIU Xingshe, LIU Yongjun, TANG Hui, et al. Microbial metabolism regulation on the efficient degradation of aromatic compounds for biochemical treatment process of coal chemical wastewater in pilot scale[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 331: 121872.
- [12] YUAN Qingjiang, ZHANG Hongying, QIN Chengzhi, et al. Impact of emerging pollutant florfenicol on enhanced biological phosphorus removal process: Focus on reactor performance and related mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160316.
- [13] ZHANG Yi, BAO Jianguo, DU Jiangkun, et al. Comprehensive metagenomic and enzyme activity analysis reveals the inhibitory effects and potential toxic mechanism of tetracycline on denitrification in groundwater[J]. *Water Research*, 2023, 247: 120803.
- [14] WANG Xianbao, CHEN Tiantian, GAO Chuyue, et al. Use of extracellular polymeric substances as natural redox mediators to enhance denitrification performance by accelerating electron transfer and carbon source metabolism[J].

- [Bioresource Technology](#), 2022, 345: 126522.
- [15] REN Tong, CHI Yulei, WANG Yu, et al. Diversified metabolism makes novel *Thauera* strain highly competitive in low carbon wastewater treatment[J]. [Water Research](#), 2021, 206: 117742.
- [16] WANG Qian, ZHAO Yingxin, SONG Jinxin, et al. How halogenated aromatic compounds affect the electron supply and consumption in glucose supported denitrification?[J]. [Water Research](#), 2024, 256: 121569.
- [17] ZHU Xinmeng, YANG Xiaofang, GAO Wei, et al. Malodorous volatile organic compounds (MVOCs) formation after dewatering of wastewater sludge: Correlation with the extracellular polymeric substances (EPS) and microbial communities[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 867: 161491.
- [18] KONG Boning, JIN Lili, ZHAO Ying, et al. Adaptive evolution laws of biofilm under emerging pollutant-induced stress: Community assembly-driven structure response[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2023, 57(29): 10721-10732.
- [19] 孙艺雯, 操家顺, 徐润泽, 等. 污水中微量污染物对 Anammox 活性抑制机制研究进展 [J]. [环境监测管理与技术](#), 2023, 35(5): 9-15.
- SUN Yiwen, CAO Jiashun, XU Runze, et al. Research progress on the inhibition of trace pollutants in sewage on anammox activity[J]. [The Administration and Technique of Environmental Monitoring](#), 2023, 35(5): 9-15.
- [20] LI Ren, YU Lifang, WANG Yiting, et al. Sequential adaptation strategies of SPDA systems to low temperature: EPS mediation and community structure evolution[J]. [Journal of Cleaner Production](#), 2023, 425: 138850.
- [21] BETSHOLTZ A, KARLSSON S, SVAHN O, et al. Tracking <sup>14</sup>C-labeled organic micropollutants to differentiate between adsorption and degradation in GAC and biofilm processes[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2021, 55(16): 11318-11327.
- [22] GONZALEZ GIL L, CARBALLA M, LEMA J M. Removal of organic micro-pollutants by anaerobic microbes and enzymes[M]//Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Amsterdam: Elsevier, 2020: 397-426.
- [23] WIJEKOON K C, MCDONALD J A, KHAN S J, et al. Development of a predictive framework to assess the removal of trace organic chemicals by anaerobic membrane bioreactor[J]. [Bioresource Technology](#), 2015, 189: 391-398.
- [24] 陈甜甜. 活性污泥胞外聚合物剥离对反硝化电子传递的影响研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2022: 51-52.
- CHEN Tiantian. Effects of extracellular polymeric substances desorption in activated sludge on electron transport in denitrification[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2022: 51-52.
- [25] LIU Songqi, WANG Chao, HOU Jun, et al. Effects of Ag NPs on denitrification in suspended sediments via inhibiting microbial electron behaviors[J]. [Water Research](#), 2020, 171: 115436.
- [26] YAO Yilin, WEI Yanhao, LI Jingyi, et al. Microbial electron flow promotes naphthalene degradation in anaerobic digestion in the presence of nitrate electron acceptor: Focus on electron flow regulation and microbial interaction succession[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2023, 459: 132293.
- [27] JIANG Meng, FENG Leiyu, ZHENG Xiong, et al. Bio-denitrification performance enhanced by graphene-facilitated iron acquisition[J]. [Water Research](#), 2020, 180: 115916.
- [28] WANG Xianbao, ZHANG Minting, ZHOU Zhiqiang, et al. Effect of extracellular polymeric substances removal and re-addition on anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. [Journal of Water Process Engineering](#), 2024, 57: 104702.