

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2021.06.007

邻苯二甲酸酯对电活性生物膜性能潜在影响机制

董 跃^{1,2}, 蒋奕颖², 隋明锐³, 彭 飞²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 为了进一步了解邻苯二甲酸酯(PAEs)类物质对电活性生物膜(EABs)的毒性作用,在总结目前自然水体和废水处理系统中PAEs浓度分布的基础上,分析了PAEs等毒害物质对生物膜的影响机制,指出PAEs对EABs性能的潜在影响机制主要包括影响电活性微生物的定殖、EABs的演替及EABs的功能三方面。

关键词: 废水处理; 电活性生物膜; 邻苯二甲酸酯; 影响机制

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2021)06-0528-08

Potential influence mechanism of plasticizer phthalate esters on performance of electroactive biofilms

DONG Yue^{1,2}, JIANG Yiyi², SUI Mingrui³, PENG Fei²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lake of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
3. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To further understand the toxic effects of Phthalate Esters (PAEs) on electroactive biofilms (EABs), based on summarizing the current distribution situation of PAEs in natural water and wastewater treatment systems, this review analyzed the influence mechanism of PAEs and other toxic substances on biofilms, and proposed the potential influence mechanism of PAEs on the performance of EABs. The influence mechanism mainly includes three aspects: the influence on the colonization of electroactive microorganisms, the influence on succession of electroactive biofilms, and the influence on functions of electroactive biofilms.

Key words: wastewater treatment; electroactive biofilms; phthalate esters; influence mechanism

随着我国社会的不断进步和发展,城市化水平的不断提高,水体氮磷超标^[1]、生物毒性物质增加^[2]、藻类暴发式增长^[3]等水污染问题越来越引起人们的重视,其中,塑料制品在各个行业中的广泛使用导致难降解的增塑剂大量进入市政污水处理厂,对现有的生物处理系统产生了一定的冲击。邻苯二甲酸酯(phthalate esters, PAEs)类塑化剂是一类用于提高产品强度的增塑材料,极易从塑料主体迁移至水环境中,对人体健康和生态环境造成巨大的威胁^[4]。以电活性生物膜(electroactive biofilms, EABs)为主体的微生物电化学系统(MES)具有可回收生物质能和高效降解污染物的特点^[5],在市政废水能源化处理领域备受关注。EABs被定义为能够与导电表面交换电子的生物膜,其性能受胞外电子传递过程的影响^[6]。而这一生化过程反应复杂,常见的影响因素有电极材料的差异、有毒物质的冲击、酶活性的变化等。因此市政废水中的毒害物质会通过影响EABs的生理、生化行为以降低MES的处理效率。目前,PAEs作为一种新出现的污染物,对EABs性能的影响机制尚未探明。本文通过总结典型毒害物质对生物膜的影响机制,推测PAEs对EABs性能的潜在影响机制。

基金项目: 国家自然科学基金(51909067, 51909065)
作者简介: 董跃(1989—),男,讲师,博士,主要从事城镇污水处理厂资源化与能源化处理研究。E-mail: dongyuehit@163.com
引用本文: 董跃,蒋奕颖,隋明锐,等. 邻苯二甲酸酯对电活性生物膜性能潜在影响机制[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2021, 49(6): 528-535.
DONG Yue, JIANG Yiyi, SUI Mingrui, et al. Potential influence mechanism of plasticizer phthalate esters on performance of electroactive biofilms[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2021, 49(6): 528-535.

1 PAEs 概述

PAEs 俗称酞酸酯,常作为工业塑料、树脂和橡胶类制品的增塑剂,是一类重要的环境激素类化合物,在中性环境中性质稳定,存留时间长,有较强的生物蓄积毒性,在塑料中的添加量高达 20% ~ 50%^[7],被称为第 2 个全球性“PCB 污染物”^[8]。PAEs 一般为无色油状黏稠液体,具有一定的流动性、挥发性和可燃性。这类化合物主要有邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二正戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)等,其中 DBP 和 DEHP 在环境中最为常见。PAEs 的化学性质稳定,物理和化学作用的降解速率非常缓慢,决定了其进入环境后将稳定赋存,并持久性地影响生物处理系统的稳定性^[9]。

1.1 PAEs 在环境中的运移

大量塑料制品老化造成的持续释放是 PAEs 在环境介质中广泛赋存的主要原因^[10]。塑料制品的挥发以及工业生产中垃圾的焚烧等使 PAEs 释放到空气中,一部分通过吸附于空气中的颗粒物而形成气溶胶,另一部分以蒸汽的状态存在于空气中。这些 PAEs 随大气循环而发生长距离迁移,并通过重力沉降作用进入水体。土壤中的 PAEs 一部分可以被植物所吸附,另一部分会通过地表径流、下渗、地下径流等途径流入水体。此外,塑料制品经雨水淋洗及未经处理的塑料工业废水排放是水体中 PAEs 的直接来源。通过间接途径和直接途径,PAEs 已广泛存在于水环境中,造成其污染程度愈发严重^[11]。在外界环境的作用下,水体中的 PAEs 不断发生着水解、吸附、光解、挥发、氧化、生物降解等物理和生物变化,还会通过悬浮颗粒或底泥吸附作用而被底栖生物及鱼类摄食,沿食物链不断传递,通过生物放大作用最终对高营养级的生物产生一定危害(图 1)。

1.2 水体中 PAEs 的赋存现状

目前,我国地表水体中检测出大量的 PAEs,含量为 $\mu\text{g/L}$ 级^[12]。刘成等^[13]在对胶州湾水体 PAEs 的污染特征和生态风险进行研究和评估时发现,PAEs 已成为胶州湾具有潜在威胁的一类有机污染物,并且呈季节性变化趋势。鲁翌^[14]调查了长江、汉江武汉段水源水和饮用水中 PAEs 的赋存状态,并考察了臭氧-活性炭等深度水处理工艺对 PAEs 的去除情况,结果表明,水源水和饮用水中 PAEs 类物质普遍存在,而现有的自来水处理技术包括常规水和深度水处理技术,均难以将其彻底去除。市政污水作为 PAEs 等污染物主要的库和源^[15],排放后加剧了地表水体的污染程度。

不同地区、排放源、季节、人口密度、丰/枯水期、废水处理工艺等都会使水体中 PAEs 的质量浓度产生较大的变化和差异。表 1 为我国部分地区地表水及污水处理厂进水中 PAEs 类物质的平均质量浓度,可以看出大部分地区污水处理厂每日进水中 PAEs 类物质平均负荷水平较高,且人口密度、经济发展水平越高的地

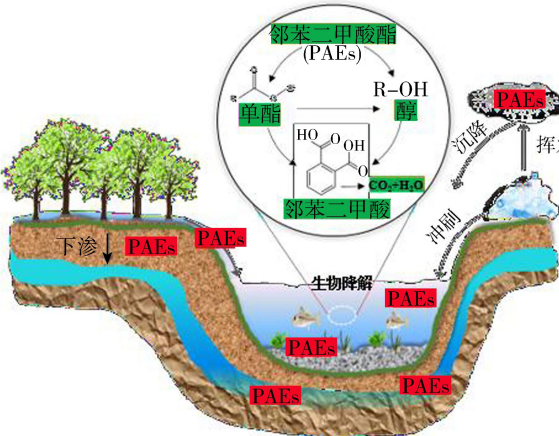


图 1 PAEs 在环境中的运移路径
Fig. 1 Migration path of PAEs in environment

表 1 我国部分地区地表水及污水处理厂进水中 PAEs 类物质的平均质量浓度

省级行政区	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	地表水	污水处理厂进水
河南 ^[16]	22.31	
北京 ^[15]	189.2	305.9
湖南 ^[17]	7.768	
浙江 ^[18-19]	9.76	19
湖北 ^[20]	31.86	
山西 ^[20]	104.562	
台湾 ^[20]	17.75	
天津 ^[20]	72.84	
安徽 ^[20-21]	14.72	6.96
江苏 ^[21-22]	574.99	5.19
河北 ^[23]		6.86
山东 ^[24-25]	8.3587	260.3
西安 ^[26]	6.94	2.57
广东 ^[27-28]	10.92	5.34
贵州 ^[28]		16.852
吉林 ^[22]	401.02	
辽宁 ^[22]	0.65	
重庆 ^[22]	0.18	10.63
上海 ^[29]	10.88	
黑龙江 ^[30]		21.01
江西 ^[31]	2.374	
云南 ^[32]	7.58	

区负荷越大^[15-33]。

2 面向市政废水处理的 EABs 简介

EABs 是能够进行胞外电子传递的微生物被其分泌的胞外聚合物(extracellular polymer substances, EPS)包裹所形成的细菌聚集体。EABs 的最重要特征就是具有独特的电子传递方式,即在代谢过程中,将有机物产生的电子直接或者间接传递给电极,或者能够接受电极产生的电子以满足自身代谢所需。基于上述特点,EABs 在市政废水能源化处理领域受到广泛重视。

2.1 形成过程

EABs 的动态形成过程(图 2)主要包括定殖、增殖、成熟、演替 4 个阶段^[34]。微生物首先通过静电排斥或者范德华吸引力与导电界面发生接触,产生初步定殖。这种初步定殖过程主要受导电界面材料特性及电性质影响,此阶段缺乏成熟的生物膜结构,微生物抗性不强,形成微生物菌落,并融合成生物膜的基底层。初级生物膜定殖后,微生物大量分泌 EPS,将单个微生物相互连接形成团块状微生物菌落。合适的电位条件有助于电活性微生物的快速增殖,例如由*G. sulfurreducens*形成的 EABs 在 0.2 V(相对 Ag/AgCl)电位下产生的最大电流是 0 V 时的 6 倍^[35],意味着电活性微生物在合适电位下可以快速富集。当电活性微生物覆盖导电界面后,会继续分泌蛋白质、多糖、核酸等物质,形成更加复杂的 EPS 网状空间结构。一方面,这样的网状空间结构可以为电活性微生物提供屏障,使其免受外部毒物干扰;另一方面,电活性微生物可以借助 EPS 中的蛋白质等导电成分进行电子的转移。成熟生物膜会随着底物条件、水力剪切、溶解氧等外界因素变化而逐渐发生演替,并进一步对生物膜的电活性产生影响。如当 EABs 厚度为 10 μm 时,生物膜的电活性最强,随着生物膜进一步加厚,电活性显著下降^[36]。

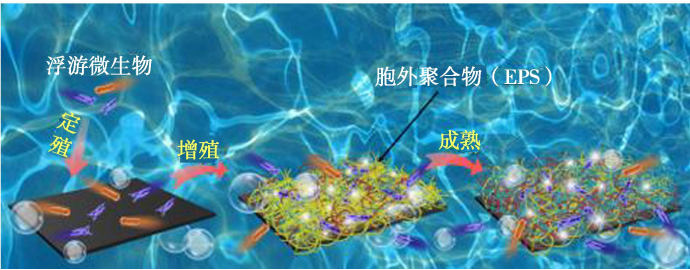


图 2 EABs 的形成过程

Fig. 2 Formation process of electrochemically active biofilms

2.2 电活性生物膜影响因素

a. 电化学因素。阳极电位对生物膜的性能有重要的影响。研究表明,电活性微生物在极化电位为 -0.15 V 和+0.37 V(-0.03 V 相对 SHE)的条件下产生的电流比未经极化时提高了 17 倍,同时在+0.37 V 电极表面生物膜中观察到大量电子中介体^[37],推测 EABs 内部电子传递效率的提高与 EABs 的 EPS 结构和成分的变化有关。此外,EABs 群落结构也是影响其性能的重要因素。Malvankar 等^[38]的研究发现了不同种群组成生物膜的电活性存在显著差异,而高导电性的生物膜能够减小电子在生物膜内的传递阻力,进而产生更大的电流密度。值得注意的是,pH 值、温度、电极材质等理化条件也会通过影响电活性微生物的代谢活性而影响 EABs 的电活性^[39-40]。

b. 毒害物质。EABs 中微生物的生长代谢会受有机毒物 and 无机毒物的影响^[41-43]。Dávila 等^[41]发现在稳定运行的 MFC 中加入 4% 的甲醛后,系统电压迅速从 550 mV 降到 200 mV 以下且 EABs 遭到不可逆的破坏;胡亚萍^[44]发现 EABs 对偶氮染料废水中的主要物质茜素黄 R 有显著的脱色作用,通过外加电压等手段可以有效保持 EABs 的活性,促进茜素黄 R 的稳定脱色;Tandukar 等^[45]发现电活性微生物对 Cr⁶⁺的最大耐受质量浓度为 80 mg/L,超过该值后 Cr⁶⁺的还原速率变得非常缓慢,EABs 受到重金属离子的冲击,这也表明了毒性强烈的物质容易对 EABs 造成不可逆转的损伤,进而影响系统效能。实际上,不同的毒害物质对 EABs 造成影响的作用机制不同,且不局限于抑制作用,甚至同一种毒害物质在不同的研究中具有相反的作用效果^[46-47]。

3 PAEs 等毒害物质对生物膜的影响机制

生物膜是一种由细菌细胞、EPS 和其他非生物物质组成的复杂的微生态系统,其形成是微生物之间相互作用和群体行为的结果。生物膜在自然水体的净化和市政污水的处理中扮演着重要角色,通过吸附、吸收及生物代谢等作用来降解水体中的污染物,从而改善水质。目前关于 PAEs 等毒害物质对 EABs 影响机制的研究很少,但 PAEs 对生物膜的抑制作用已受到诸多关注。EABs 是生物膜中一种特殊的类型,开展 PAEs 类物质对 EABs 的潜在影响机制研究,首先需要科学认识 PAEs 等毒害物质对生物膜结构和功能的影响。目前的研究主要聚焦于 PAEs 等毒害物质对生物膜结构的改变和微生物活性的抑制^[48]。

3.1 对生物膜结构的影响

生物膜结构是高度分层的,垂向分层上的膜密度和微生物类型会随着发育过程发生渐变,而毒害物质能够显著改变生物膜发育的正常进程。Shen 等^[49]在研究 Cu²⁺对生物膜的影响时发现,暴露于5 mg/L和7 mg/L 的 Cu²⁺溶液中的生物膜厚度分别为 100 μm 和 200 μm,后者与空白对照组相比膜密度增加了 380 g/L 可挥发性悬浮物。该结果说明环境毒害物质的刺激会诱导生物膜中 EPS 的快速积累和聚集,生物膜结构因此发生改变,且在一定浓度范围内,浓度越高,响应越明显(图 3)。Hu 等^[50]在研究低浓度芳香族污染物对生物膜的作用时发现,在 0 ~ 60 mg/L 的低浓度有毒芳烃刺激下,生物膜分泌的 EPS 量增加,形成致密的保护层,且分泌量与污染物浓度呈线性正相关。由此可见,一定浓度的毒害物质会刺激生物膜分泌更多的 EPS,形成致密的保护层来抵御不良环境的威胁。陶月^[51]在研究 DBP 对生物膜发育过程中 EPS 的形态结构影响时发现,微生物受 DBP 毒性影响活性下降,EPS 分泌减少,其中多糖含量在对数生长期最高且高于对照组,稳定期最低并低于对照组;蛋白质含量随培养时间延长先升高后降低,且均低于对照组,EPS 中多糖/蛋白质比值呈升高趋势。该结果表明,DBP 通过抑制生物膜分泌 EPS 来降低生物膜结构的稳定性,使微生物无法抵抗外部环境刺激而进一步受损甚至死亡,而 EPS 中多糖和蛋白质含量的变化是否为生物膜应对毒性刺激的响应机制需要进一步的研究。此外,成熟的生物膜表面镶嵌着大量的疏水性结构蛋白,这些蛋白质能够吸附 DEHP,使得 DEHP 与大量 EPS 相互交织,共同构成了生物膜的基本骨架^[52],由此可知,PAEs 等毒害物质引起生物膜结构的改变是通过 EPS 的含量和成分变化实现的。EPS 作为生物膜结构的骨架,其具有的分泌和黏结作用对生物膜结构的稳定形成非常重要^[53-54]。该作用可以帮助微生物对抗外界环境的干扰,并实现微生物之间的物质和能量交换,是生物膜响应毒害物质攻击的一种自我保护机制。

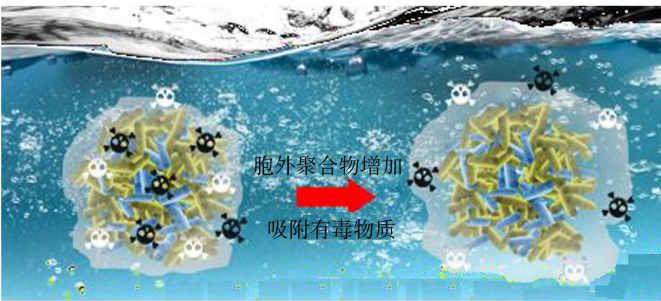


图 3 毒害物质对生物膜结构的影响

Fig. 3 Influence of toxic substances on structure of biofilms

3.2 对生物膜细菌活性的影响

细菌作为生物膜的主体,与生物膜功能的发挥密切相关。目前,许多研究表明环境毒害物质会对生物膜内微生物的活性产生抑制作用,并影响其群落结构。如在考察乙醇对生物膜中微生物活性的影响时发现^[55],暴露在含有乙醇米糠水解液生物膜中活细胞的百分比为 54.32% ± 7.10%,代谢活力仅为空白对照组(未暴露在毒害物质中的生物膜)的 40%。李鲜珠等^[56]在研究苯酚菌降解特性时发现,随着苯酚质量浓度的增加(100 ~ 500 mg/L),苯酚菌体内的降解酶活性下降,导致试验所用的混合菌株及单一菌株对苯酚的降解能力下降。此外,Admiraal 等^[57]的研究结果表明,光能自养细菌对 Zn 浓度的变化十分敏感,当 Zn 浓度达到 1000 μmol/L 时,与光合作用有关的酶失活,导致光能自养细菌的活性几乎完全被抑制。在探究生物膜反应器对邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)的生物降解试验时发现,BBP 首先被微生物降解生成 DBP,接着转化为

DEP^[58]。对生物膜中的微生物群落结构分析结果显示, *Achromatium* 的丰度达到 25.5%, 该菌对短链的 PAEs 如 DBP、BBP 具有较高的降解效率^[59], 因此在降解过程中活性增强, 成为生物膜中的优势菌属。这一结论也证明了当生物膜暴露于毒害物质中时, 微生物群落活性及结构将发生变化, 群落中敏感菌种将逐渐被具有耐受性的菌种取代^[60]。另外, 高浓度的毒害物质可以使生物膜细菌瞬间失活, 因此, 在医院消毒过程中, 常使用清洗剂混加高浓度邻苯二甲醛的方法强化清除医疗器械表面的生物膜^[61]。

4 PAEs 对 EABs 的可能影响机制

4.1 影响电活性微生物的定殖

电活性微生物在载体表面的定殖是 EABs 形成的关键步骤, 主要受导电界面材料特性及电化学性能的影响。对生物电化学系统中的阳极群落研究发现, EABs 中的传统优势菌群为 *Geobacter* 及 *Shewanella* 物种等^[37, 62], 这些电活性微生物之所以能够附着于电极表面生长、繁殖并保持高活性, 是因为其对极化界面的电敏感性。电子的传递主要依赖细胞膜上的导电物质, 如纳米导线和 c 型细胞色素蛋白, 在完全氧化底物的过程中将电子定向传递到电极^[63-65]。现有研究已表明, 经 DBP 处理后的细菌体细胞形状不规则, 细胞壁破碎, 细胞质不均匀并有空泡出现, 细胞内物质量减少, 核糖体不明显甚至消失^[51]。此外, Sarmin 等^[66]在探究微生物燃料电池强化去除邻苯二甲酸二甲酯(DMP)时发现, 以 DMP 为底物驱动的微生物燃料电池产电量较低, 这是由于 DMP 增大了电荷转移阻力和传质阻力, 使得电子穿梭体数量减少, 导致电极表面的电活性微生物难以定殖, 丰度降低。因此, 当 PAEs 作用于 EABs 时, EABs 中电活性微生物的蛋白质合成场极易受到破坏, 导致电活性微生物缺少用于电子传递的 c 型细胞色素蛋白以及催化生命活动所必要的酶, 微生物在电极表面上的初步定殖会受到显著影响。

4.2 影响 EABs 的演替

生物膜的演替表现在微生物多样性的变化和优势种群的改变上。王龙春等^[67]通过计算 Simpson 和 Shannon 多样性指数后发现 DMP 污染会降低微生物群落的多样性, 且随着 DMP 浓度的增大, 微生物群落中能够利用 DMP 作为碳源的微生物类群将逐渐代替电活性微生物成为优势菌属。这样的演替过程很有可能导致电活性微生物的消失、生物膜的电子传递性能下降甚至失去电活性。除此之外, PAEs 类物质对具有黏性的菌胶团细菌和丝状菌有抑制作用^[68], 导致 EABs 演替过程中通过微菌落相互黏结作用来加厚生物膜的过程受到影响, 最终阻碍 EABs 的正常演替。目前已发现的电活性微生物主要来自 *Proteobacteria*、*Firmicutes*、*Bacteroidetes*、*Aidobacteria* 4 个门, 其中 72% 属于 *Proteobacteria*, 16% 属于 *Firmicutes*, 3% 属于 *Bacteroidetes*, 8% 属于 *Aidobacteria*^[69], 由此可见, 属于 *Proteobacteria* 门的电活性微生物是 EABs 的关键成分。Hung 等^[70]研究了 DEHP 对微生物群落的影响, 发现 DEHP 浓度的升高显著降低了微生物群落中 *Proteobacteria* 丰度, 而能够以 DEHP 为碳源进行代谢的 *Gemmatimonadetes* 丰度有所增加。此外, 与普通生物膜相比, EABs 表面会分布更多的电活性蛋白, 提供了更多的吸附位点^[71], 对 PAEs 的吸附作用会显著强于普通生物膜。因此, PAEs 会在 EABs 的演替过程中影响垂向分层的生物膜密度和电活性微生物丰度, 从而使 EABs 的电活性逐渐改变。

4.3 影响 EABs 的功能

EABs 主要具备生物催化产电和降解有机污染物两种功能。研究证明 EABs 的氧化还原活性、电导率、厚度、活死细胞比率、紧密度及 EPS 电活性的改变将会不同程度地影响电化学系统的产电性能^[72]。王沛芳等^[73]考察了 DBP 对生物电化学系统产电性能的影响, 发现当 DBP 质量浓度从 1 mg/L 上升至 10 mg/L 时, 系统的产电性能显著下降, 最大输出电压从 0.36 V 降至 0.24 V, 产电周期缩短了 12 h, 输出功率减小了 52.7%, 内阻增加了 100%, 说明高质量浓度的 DBP 对生物电化学系统的电化学性能产生了不利影响。华萌^[74]在研究 MFC 产电性能及其对 PAEs 类物质去除效果的试验中, 以乙酸钠和 PAEs 作为混合底物, 验证了 EABs 可以在去除有机污染物的同时稳定输出电能, 但随着 PAEs 所占比例的升高, MFC 对应的电流密度降低, 电池内阻逐渐增大, 最大功率密度逐步减小, 产电水平呈下降趋势。此外, PAEs 还会对 EABs 去除污染物的过程产生一定干扰, 不利于生物电化学系统稳定降解污染物。张娅^[75]在研究不同 PAEs 进水浓度条件下三维电极生物膜的脱氮效果时发现, PAEs 类物质的加入导致系统总氮去除率产生明显波动, 波动范围为 75% ~ 90%, 说明在 PAEs 的冲击下, 生物膜中的反硝化菌受到 PAEs 的生物毒性作用, 导致其丰度发生了变化, EABs 功能发挥不稳定, 对系统的总氮稳定脱除产生负面影响。

5 结 语

EABs 在市政废水资源化处理中具有广阔的发展前景。PAEs 等毒害物质作为新型污染物广泛存在于市政废水中,并对工程化 EABs 的结构形成和功能发挥产生显著影响。建议未来在以下几个方面进行重点研究:(a)探究 PAEs 对 EABs 电化学性能的影响机制,提出解决对策,降低 PAEs 对 EABs 降解污染物性能的影响;(b)利用电话性微生物的电流输出特性,构建新型的生物传感器,实现对废水中 PAEs 浓度的实时监测;(c)以 EABs 为研究平台,考察毒害物质对微生物细胞之间物质、能量、信息交流的影响机制,揭示毒害物质干扰下的微生物群体效应。

参考文献:

[1] 杨超慧,王超,欧阳萍,等. 丙二酸对铜绿微囊藻的抑制效果[J]. 水资源保护,2021,37(3):121-126. (YANG Chaohui, WANG Chao,OUYANG Ping,et al. Inhibitory effect of malonic acid on Microcystis aeruginosa[J]. Water Resources Protection, 2021,37(3):121-126. (in Chinese))

[2] 王举,陈荣,陈静,等. 铁在不同磷源条件下对铜绿微囊藻生长与产毒的影响[J]. 水资源保护,2019,35(1):87-94. (WANG Ju,CHEN Rong,CHEN Jing,et al. Effect of iron on growth and toxicity in production of Microcystis aeruginosa under different phosphorus sources[J]. Water Resources Protection,2019,35(1):87-94. (in Chinese))

[3] 任梦甜,陈荣,雷振,等. 铜绿微囊藻增殖与产毒过程中的氮磷限制与主控因子研究[J]. 水资源保护,2019,35(5):102-107. (REN Mengtian, CHEN Rong, LEI Zhen, et al. Nitrogen and phosphorus restriction and main controlling factors in proliferation and toxicity production of Microcystis aeruginosa [J]. Water Resources Protection, 2019, 35 (5): 102-107. (in Chinese))

[4] 曹相生,孟雪征,程树辉,等. 再生水中内分泌干扰物质的存在及处理现状[J]. 环境污染与防治,2009(5):73-75. (CAO Xiangsheng,MENG Xuezheng,CHENG Shuhui,et al. Presence and treatment of endocrine disruptor in reclaimed wastewater[J]. Environmental Pollution and Control,2009(5):73-75. (in Chinese))

[5] DUTEANU N M, GHANGREKAR M M, ERABLE B, et al. Microbial fuel cells: an option for wastewater treatment [J]. Environmental Engineering and Management Journal,2010,9(8):1069-1087.

[6] BABAUTA J, RENSLOW R, LEWANDOWSKI Z, et al. Electrochemically active biofilms: facts and fiction; a review [J]. Biofouling,2012,28(8):789-812.

[7] 陈永山,骆永明,章海波,等. 设施菜地土壤酞酸酯污染的初步研究[J]. 土壤学报,2011,48(3):516-523. (CHEN Yongshan,LUO Yongming,ZHANG HaiBo,et al. Preliminary study on PAEs pollution of greenhouse soils[J]. Acta Pedologica Sinica,2011,48(3):516-523. (in Chinese))

[8] USEPA. Microbial source tracking guide document[R]. Washington D. C. : U S Environmental Protection Agency Office of Research and Development,2005:36-38.

[9] 胡晓宇,张克荣,孙俊红,等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2003(1):9-14. (HU Xiaoyu,ZHANG Kerong,SUN Junhong,et al. Research on the pollution of phthalate compounds in the environment of China[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2003(1):9-14. (in Chinese))

[10] 林宇龙. 酞酸酯 DBP 在小白菜根际界面的环境行为及微生物响应的机制[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2019.

[11] 陈波,林建国,陈清. 水环境中的邻苯二甲酸酯类污染物及其环境行为研究[J]. 环境科学与管理,2009,34(2):71-75. (CHEN Bo, LIN Jianguo, CHEN Qing. Research on contamination of phthalate esters in aqueous environment and its environmental behaviors[J]. Environmental Science and Management,2009,34(2):71-75. (in Chinese))

[12] 刘庆,杨红军,史衍玺,等. 环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs) 污染物研究进展[J]. 中国生态农业学报,2012,20(8):968-975. (LIU Qing, YANG Hongjun, SHI Yanxi, et al. Research progress on phthalateesters (PAEs) organic pollutants in the environment[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture,2012,20(8):968-975. (in Chinese))

[13] 刘成,孙翠竹,张胥,等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险[J]. 环境科学,2019,40(4):1726-1733. (LIU Cheng,SUN Cuizu,ZHANG Ge,et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in the surface water of Jiaozhou Bay[J]. Environmental Science,2019,40(4):1726-1733. (in Chinese))

[14] 鲁翌. 邻苯二甲酸酯类化合物好氧生物降解的实验研究[D]. 武汉:华中科技大学,2009.

[15] 贾宁,许恒智,胡亚丽,等. 固相萃取-气相色谱法测定北京市水样中的邻苯二甲酸酯[J]. 分析试验室,2005(11):23-26. (JIA Ning,XU Hengzhi,HU Yali,et al. Determination of the phthalates in water samples in Beijing City by solid-phase extraction and gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2005(11):23-26. (in Chinese))

[16] 沙玉娟,夏星辉,肖翔群. 黄河中下游水体中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 中国环境科学,2006(1):120-124. (SHA

- Yujuan, XIA Xinghui, XIAO Xiangqun. Distribution characters of phthalic acid ester in the waters middle and lower reaches of the Yellow River[J]. China Environmental Science, 2006(1): 120-124. (in Chinese))
- [17] 付善良, 丁利, 戴华, 等. 磁固相萃取/气相色谱-质谱法分析水样中的16种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 847-852. (FU Shanliang, DING Li, DAI Hua, et al. Determination of 16 phthalate acid esters in water samples by magnetic solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(8): 847-852. (in Chinese))
- [18] 韩关根, 吴平谷, 王惠华. 邻苯二甲酸脂对城镇供水的污染及现行水处理工艺净化效果的评价[J]. 环境与健康杂志, 2001(3): 27-28. (HAN Guangen, WU Pinggu, WANG Huihua. Pollution of municipal water supply system by phthalates and evaluation on purification effects of current water treatment process[J]. Journal of Environment and Health, 2001(3): 27-28. (in Chinese))
- [19] 张悦, 袁骥, 黄冬梅, 等. 固相萃取-气相色谱法检测海水中邻苯二甲酸二丁酯[J]. 分析试验室, 2019, 38(6): 660-664. (ZHANG Yue, YUAN Qi, HUANG Dongmei, et al. Determination of dibutyl phthalate in seawater by solid phase extraction and gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(6): 660-664. (in Chinese))
- [20] 韩文辉, 赵颖, 党晋华, 等. 汾河流域邻苯二甲酸酯的分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2017(6): 1377-1387. (HAN Wenhui, ZHAO Ying, DANG Jinhua, et al. Distribution and ecological risk evaluation of phthalate esters in Fenhe River Basin [J]. Environmental Chemistry, 2017(6): 1377-1387. (in Chinese))
- [21] 纪美辰. 吉林省四平市二龙湖表层水体有色溶解性有机物(CDOM)光学特性及PAEs的健康风险评价[D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
- [22] 时瑶, 马迎群, 秦延文, 等. 大辽河表层水中邻苯二甲酸酯分布特征及环境健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(6): 197-206. (SHI Yao, MA Yingqun, QIN Yanwen, et al. Distribution characteristics and environmental health risk assessment of phthalic acid esters in surface water of the Daliao River, China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(6): 197-206. (in Chinese))
- [23] 李清雪, 李曼, 梁晓. 二级出水中内分泌干扰物的检测与去除试验[J]. 山西建筑, 2008(2): 15-16. (LI Qingxue, LI Man, LIANG Xiao. The study on determination methods and treatment of endocrine disrupting chemicals in secondary effluent water [J]. Shanxi Architecture, 2008(2): 15-16. (in Chinese))
- [24] 李亚茹. 城市污水处理厂邻苯二甲酸酯类污染物控制技术研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2016.
- [25] 陶玉强, 赵睿涵. 持久性有机污染物在中国湖库水体中的污染现状及分布特征[J]. 湖泊科学, 2020, 32(2): 309-324. (TAO Yuqiang, ZHAO Ruihan. Occurrence and distribution of persistent organic pollutants in water of Chinese lakes and reservoirs[J]. Journal of Lake Science, 2020, 32(2): 309-324. (in Chinese))
- [26] 林锋. 邻苯二甲酸酯类物质在西安地区地表水中的存赋规律及纳滤膜处理效果研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008.
- [27] 刘至能. 城市污水厂中芳香酸酯的分布特征及去除规律研究[D]. 广州: 广州大学, 2018.
- [28] 蒲灵子. 遵义湘江河水源水及其出厂水邻苯二甲酸酯污染调查[D]. 遵义: 遵义医学院, 2011.
- [29] 王翠彦. 污水处理过程中邻苯二甲酸酯类物质的分布及去除规律研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2013.
- [30] 张璐璐, 刘静玲, 何建宗, 等. 中国典型城市水环境中邻苯二甲酸酯类污染水平与生态风险评价[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 421-435. (ZHANG Lulu, LIU Jingling, HE Jianzong, et al. The occurrence and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in urban aquatic environments of China[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 421-435. (in Chinese))
- [31] 张明. 章江水体中邻苯二甲酸酯的分布特征调查及纳滤去除研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2018.
- [32] 朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 等. 太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价[J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3614-3621. (ZHU Bingqing, GAO Zhanqi, HU Guanjiu, et al. Contamination levels and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in the aquatic environment of key areas of Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2018, 39(8): 3614-3621. (in Chinese))
- [33] 王侠. 三峡库区城市给水厂典型有毒有害有机物分布研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [34] COSTERTON J W. Bacterial biofilms in nature and disease[J]. Annual Review of Microbiology, 1987, 41: 435-464.
- [35] LI D, LI J, LIU D, et al. Potential regulates metabolism and extracellular respiration of electroactive Geobacter biofilm[J]. Biotechnology Bioengineering, 2019, 116(9): 961-971.
- [36] MARSILI E, JIAN S, BOND D. Voltammetry and growth physiology of Geobacter sulfurreducens biofilms as a function of growth stage and imposed electrode potential[J]. Electroanalysis, 2010, 22(7/8): 865-874.
- [37] TORRES C I, KRAJMALNIK-BROWN R, PARAMESWARAN P, et al. Selecting anode-respiring bacteria based on anode potential: phylogenetic, electrochemical, and microscopic characterization[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43

(24):9519-9524.

[38] MALVANKAR N S, TUOMINEN M T, LOVLEY D R. Biofilm conductivity is a decisive variable for high-current-density *Geobacter sulfurreducens* microbial fuel cells[J]. *Energy and Environmental Science*,2012,5:5790-5791.

[39] PATIL S A, HARNISCH F, KAPADNIS B, et al. Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems; the role of temperature for biofilm formation and performance[J]. *Biosensors and Bioelectronics*,2011,26(2):803-808.

[40] 李艳红,王三反,李志伟. Ti/SnO₂ 电极在苯酚废水降解中的应用[J]. *水资源保护*,2017,33(6):92-95. (LI Yanhong, WANG Sanfan, LI Zhiwei. Application of Ti/SnO₂ electrode in degradation of phenol wastewater[J]. *Water Resources Protection*, 2017,33(6):92-95. (in Chinese))

[41] DÁVILA D, ESQUIVEL J P, SABATÉ N, et al. Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*,2011,26(5):2426-2430.

[42] HEIJNE A T, LIU F, WEIJDEN R V D, et al. Copper recovery combined with electricity production in a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*,2010,44(11):4376.

[43] 丁巍巍,汪家权,吕剑,等. 微生物燃料电池处理苯酚废水[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*,2010,33(1):94-96. (DING Weiwei, WANG Jiaquan, LYU Jian, et al. Treatment of phenol wastewater with microbial fuel cells[J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*,2010,33(1):94-96. (in Chinese))

[44] 胡亚萍. 厌氧-生物电化学耦合系统对茜素黄 R 的去除效能[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.

[45] TANDUKAR M, HUBER S J, ONODERA T, et al. Biological chromium(VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*,2009,43(21):8159-8165.

[46] 刘瑞轩. 苯酚为营养源的电生物膜法净化含重金属离子的有机废水[D]. 天津:天津大学,2005.

[47] 张雪娜,黄卫民,王璇,等. 生物膜电极方法降解酚类有机污染物的研究[C]//全国电化学学术会议. 长春:中国化学会,2009:1-2.

[48] 苗令占,王沛芳,侯俊,等. 金属纳米材料对不同微生物聚集体的毒性研究进展[J]. *水资源保护*,2019,35(1):73-78. (MIAO Lingzhan, WANG Peifang, HOU Jun, et al. Research progress on toxicity of metallic nanomaterials to different microbial aggregates[J]. *Water Resources Protection*,2019,35(1):73-78. (in Chinese))

[49] SHEN Y, WANG M, CHANG I S, et al. Effect of shear rate on the response of microbial fuel cell toxicity sensor to Cu(II)[J]. *Bioresource Technology*,2013,136:707-710.

[50] HU Q, ZHOU N, RENE E R, et al. Stimulation of anaerobic biofilm development in the presence of low concentrations of toxic aromatic pollutants[J]. *Bioresource Technology*,2019,281:26-30.

[51] 陶月. 外源调控下 *Enterobacterium* sp. DNB-S2 降解邻苯二甲酸二丁酯的机理研究[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2017.

[52] 温志丹. 人工湿地基质蛭石及其生物膜对邻苯二甲酸酯的去除及机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.

[53] COSTERTON J W. Introduction to biofilm[J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*,1999,11(3/4):217-221.

[54] SUTHERLAND I W. The biofilm matrix - an immobilized but dynamic microbial environment[J]. *Trends in Microbiology*,2001,9(5):222-227.

[55] TODHANAKASEM T, SANGSUTTHISEREE A, AREERAT K, et al. Biofilm production by *Zymomonas mobilis* enhances ethanol production and tolerance to toxic inhibitors from rice bran hydrolysate[J]. *N Biotechnol*,2014,31(5):451-459.

[56] 李鲜珠,沈玉冰,马溪平,等. 苯酚降解菌筛选及降解特性研究[J]. *水资源保护*,2015,31(3):22-26. (LI Xianzhu, SHEN Yubing, MA Xiping, et al. Screening of phenol-degradation bacteria and study of its degradation characteristics[J]. *Water Resources Protection*,2015,31(3):22-26. (in Chinese))

[57] ADMIRAAL W, BLANCK H, BUCKERT-DE JONG M, et al. Short-term toxicity of zinc to microbenthic algae and bacteria in a metal polluted stream[J]. *Water Research*,1999,33(9):1989-1996.

[58] 徐阳. 生物膜反应器对邻苯二甲酸丁酯的生物降解试验研究[D]. 长沙:湖南大学,2012.

[59] CHANG B V, YANG C M, CHENG C H, et al. Biodegradation of phthalate esters by two bacteria strains[J]. *Chemosphere*,2004,55(4):533-538.

[60] CARACCILO A B, TOPP E, GRENNI P. Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities; a review[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*,2015,106:25-36.

[61] 吴淑红,刘燕玲. 细菌生物膜去除方法研究进展[J]. *中华医院感染学杂志*,2018,28(10):1596-1600. (WU Shuhong, LIU Yanling. Progress of research on removal of bacterial biofilm[J]. *Chinese Journal of Nosocomiology*,2018,28(10):1596-1600. (in Chinese))

[62] YATES M D, KIELY P D, CALL D F, et al. Convergent development of anodic bacterial communities in microbial fuel cells[J]. *The ISME Journal*,2012,6(11):2002-2013.