李澳新,韩咏辰,李治波,等.钠盐、锌离子和环丙沙星对厌氧产甲烷的影响 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3814-3822.
Li A X, Han Y C, Li Z B, et al. Effects of sodium salt, zinc ions and ciprofloxacin on anaerobic methanogenesis process [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3814-3822.

钠盐、锌离子和环丙沙星对厌氧产甲烷的影响

李澳新[1],韩咏辰[2],李治波[1],闫晨浩[1],王晓昌[1],李玉友[3],陈 荣[1],邢保山[1,3*] (1.西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,国家城市非传统水资源开发利用国际科技合作基地,陕西省污水处理与资源化工程技术研究中心,陕西省环境工程重点实验室,陕西 西安 710055；2.安德学院,陕西 西安 710055；3.日本东北大学土木与环境工程系,仙台 9809579)

摘要：针对高负荷餐厨垃圾和剩余污泥共消化系统在实际应用过程中存在的钠盐、重金属和抗生素联合抑制问题,通过系列批次试验探究不同浓度钠盐(1~16g Na^+/L)、锌离子(180~900mg Zn^{2+}/L)和环丙沙星(5~60mg CIP/L)对高负荷餐厨垃圾和剩余污泥共消化系统新鲜污泥和室温贮存污泥的单一和联合抑制作用.单因子实验结果表明:3 种抑制物对厌氧共消化产甲烷效能的抑制强度依次为 CIP > Zn^{2+} > Na^+.联合抑制试验结果表明:高浓度 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜排泥的联合抑制率高达 97.8%,对室温贮存的高负荷厌氧共消化污泥联合抑制率降至 74.4%~92.2%.这可能是室温贮存后高负荷厌氧共消化污泥通过形成胞外聚合物提高了污泥对抑制物的耐受阈值;同时室温贮存改变了 Na^+、Zn^{2+}和 CIP3 种抑制物的联合互作模式.高通量菌群测序结果表明:室温贮存后污泥中相对丰度变化较小的 *Methanosarcina* 菌属(96.0%)以及相对丰度增加的 Firmicutes(31%~54.1%)显著增强了高负荷厌氧共消化系统对 3 种抑制因子的联合抑制阈值,为多种抑制物共存时实际高负荷厌氧共消化系统的稳定调控提供了更优的强化途径.

关键词：Na^+；Zn^{2+}；CIP；联合抑制；正交试验；厌氧共消化
中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3814-09

Effects of sodium salt, zinc ions and ciprofloxacin on anaerobic methanogenesis process. LI Ao-xin[1], HAN Yong-chen[2], LI Zhi-bo[1], YAN Chen-hao[1], WANG Xiao-chang[1], LI Yu-you[3], CHEN Rong[1], XING Bao-shan[1,3*] (1.Shaanxi Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Shaanxi Provincial Sewage Treatment and Resourcefulness Engineering and Technology Research Center, National International Science and Technology Cooperation Base for the Development and Utilisation of Non-traditional Water Resources in Cities, Key Laboratory of Northwest Water Resources and Environmental Ecology of Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China；2.Andean College, Xi'an 710055, China；3.Department of Civil and Environmental Engineering, Tohoku University, Sendai 9809579, Japan). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3814~3822

Abstract：In response to the combined inhibition effects of sodium salt, heavy metals and antibiotics in the practical application of high-load anaerobic co-digestion (AcoD) of food waste (FW) and waste activates sludge (WAS), a series of batch experiments were conducted to investigate the individual and combined inhibitory effects of sodium salt (1~16g Na^+/L), zinc ion (180~900mg Zn^{2+}/L) and ciprofloxacin (5~60mg CIP/L) on the freshly discharged sludge and room temperature stored sludge from the high-load AcoD system. The results of single inhibition batch experiments indicated that the inhibition strengths of the three inhibitors on methanogenic efficiency were in the following order: CIP > Zn^{2+} > Na^+. Furthermore, the results of the combined inhibition tests showed that the combined inhibition rate of high concentrations of Na^+, Zn^{2+} and CIP was as high as 97.8% for the freshly discharged sludge. However, the combined inhibition rates were reduced to 74.4%~92.2% for the stored sludge under the room temperature. The reasons for the differences between the fresh sludge and storage sludge suffering three inhibitors may be due to the formation of more extracellular polymers for the stored sludge under room temperature. Meanwhile, the room temperature storage condition also changed the interaction patterns of the three inhibitors. The results of high-throughput microbial sequencing showed that *Methanosarcina spp.* with a small change in relative abundance (96.0%) and Firmicutes with an increase in relative abundance (31%~54.1%) in the sludge after room-temperature storage significantly enhanced the combined inhibitory thresholds of the three inhibitors, providing a better way to enhance the stability regulation of high-load AcoD in the coexistence of multiple inhibitors.

Key words：Na^+；Zn^{2+}；CIP；combined inhibition；orthogonal experiments；anaerobic co-digestion

收稿日期：2024-11-21
基金项目：陕西省杰出青年科学基金资助项目(2022JC-031);国家自然科学基金资助项目(52100162);日本学术振兴会海外特别研究员项目(P24088)
* 责任作者, 副教授, baoshanxing@xauat.edu.cn

餐厨垃圾(FW)占城市固体废弃物总量的 40%以上[1].单独FW厌氧消化时,由于FW水解速度较快,导致挥发性脂肪酸(VFA)积累,极易发生抑制崩溃[2].为提高FW单独厌氧消化的稳定性,向FW厌氧消化系统中添加剩余活性污泥(WAS)可以有效提高 FW厌氧消化的运行性能,与单独FW或WAS厌氧消化相比,将二者进行厌氧共消化能够促使微生物发挥协同作用,稳定厌氧消化系统运行性能[3].在厌氧共消化过程中,当有机负荷(OLR)达到(10.20±0.58)g COD/(L·d)时,通常视为高负荷运行系统[4].高负荷运行有利于提高厌氧共消化系统的处理效率,但也会增加系统失稳风险,尤其是高负荷厌氧消化系统的进料基质中同时引入多种抑制物时,系统失稳崩溃的风险更高.

因地域或饮食习惯的不同,FW中通常含有不同剂量的钠盐,Na^+的平均占比为 2.2%左右.其中,在甘肃等轻盐地区,FW盐浓度通常小于6g Na^+/L,而在一些东南地区的FW盐浓度可达到12g Na^+/L[5].相关研究表明:0.5~2g Na^+/L对产甲烷影响较小[6],但10g Na^+/L可使产甲烷量降低26.2%[7].同时,WAS中也会吸附聚集高剂量的重金属,如Cd、Cu、Pb、Zn和Cr[8]等,其中,WAS中Zn^{2+}占比为330~3096mg/kg,对产甲烷菌的抑制作用较大[9].此外,在市政污泥中环丙沙星(CIP)的剂量高达13.8mg/kg[10].当CIP浓度在0.5~50mg/L 时,也会抑制产甲烷菌活性[11].因此,不同剂量的Na^+、Zn^{2+}和CIP通常会同时存在FW与WAS 共消化体系中,这些物质的共存可能会干扰厌氧消化处理效能.目前,有关盐度、重金属和抗生素对厌氧消化系统的单独抑制作用已有较多研究[12-14].然而,在FW和WAS混合基质中存在的3种典型抑制物(Na^+、Zn^{2+}和CIP),对高负荷FW和WAS厌氧共消化污泥的联合作用鲜见报道.

为实现高负荷共消化系统的长效稳定运行,本研究拟以高负荷稳定运行的FW和WAS共消化系统新鲜污泥和室温贮存污泥为研究对象,采用批次试验和正交试验探究不同剂量Na^+、Zn^{2+}和CIP对不同类型高负荷共消化污泥产甲烷效能的联合作用,同时探究高负荷共消化污泥中微生物菌群结构对3种典型抑制物的不同响应,以期为高负荷厌氧共消化系统的长效稳定运行提供调控依据.

1　材料与方法

1.1　试验材料

FW 依据我校学生食堂模拟配制,其中,基质含有0.2%的食盐.WAS取自西安市某污水处理厂,FW和WAS混合比例为4:1(基于湿重).共消化污泥取自实验室已稳定运行近1年的高负荷中温FW和WAS高负荷厌氧共消化系统[15].其中,该系统的污泥停留时间为8.3d,OLR为(14.46±0.27) g COD/(L·d),室温贮存的共消化污泥为收集的高负荷共消化系统的新鲜排泥,室温条件下在闭口塑料桶内贮存,同时定期开口排气.其中,室温范围为 22~30℃,贮存时间20d,开展批次试验时混均待用.高负荷共消化新鲜排泥和室温贮存污泥、FW和WAS混合基质的理化性质测定结果详见表1.

表1　高负荷厌氧共消化新鲜污泥、室温贮存污泥和混合基质的理化特性

Table 1　Physicochemical properties of the high-load anaerobic co-digestion fresh digestate sludge, stored sludge under room temperature and mixed substrate

项目	单位	共消化新鲜污泥	共消化室温贮存污泥	混合基质
TS	g/L	33.3±1.13	32.1±0.92	71.5±0.42
VS	g/L	18.6±0.28	16.9±0.50	21.3±0.78
TCOD	g/L	42.3±0.44	19.2±0.24	117.8±1.24
SCOD	g/L	5.4±0.34	4.2±0.17	45.03±0.57
pH 值		7.8	7.6	
碱度	g $CaCO_3$/L	5.6	4.9	
乙酸	g COD/L	0.5	0.6	2.4
丙酸	g COD/L	0.1	0.1	0.2
丁酸	g COD/L	0	0	0.1
戊酸	g COD/L	0	0	0
蛋白质	g/L	1.8±0.03	1.5±0.46	22.4±0.19
多糖	g/L	0.7±0.06	0.5±0.02	2.6±0.34
NH_4^+-N	g/L	1.0±0.03	2.7±0.07	

1.2　批次试验设置

Na^+、Zn^{2+}和CIP分别以NaCl、$ZnCl_2$、CIP固体粉末的形式添加.根据已有研究选定 3 种抑制物的浓度范围[16-18],将 Na^+浓度设置为 1,2,4,8 和16g/L,Zn^{2+}浓度设置为180,360,540,720和900mg/L,CIP 浓度设置为 5,10,20,40 和 60mg/L.首先,在120mL血清瓶内添加10mL FW和WAS混合基质,然后加入对应质量的NaCl、$ZnCl_2$和CIP固体粉末,添加后及时摇匀血清瓶,使其快速均匀分散,避免出

现局部抑制,最后添加 50mL 高负荷共消化新鲜污泥或室温贮存污泥.同时设置空白对照组,即不添加 3 种抑制物,其他操作条件与试验组一致.多因子批次试验采用 3 因素 5 水平正交设计(表 2).其中,空白组和试验组均设置平行组,每组实验 3 次.血清瓶用 N_2 吹 2~5min 以保持厌氧环境.用橡皮塞密封瓶子后,将其置于 37℃的摇床中,2~3min 后放气,排除受热膨胀的气体,定期测量气组和气量.

1.3 测定项目和方法

总固体浓度(TS)、挥发性有机物浓度(VS)、化学需氧量(COD_{Cr})、氨氮(NH_4^+-N)和碱度的测定采用标准方法[19];pH 值采用便携式 pH 计(Horiba,日本);VFA 采用气相色谱(GC-Shimadzu2014,日本),色谱柱为 DB-FFAP,FID 检测器温度为 230℃,进样口温度为 200℃,程序升温至 100℃保持 2min,以 10℃/min 的速率上升到 120℃并保持 2min,再以 5℃/min 的速率上升到 200℃并保持 2min.气量采用 20~50mL 注射器测定,以柱塞鼓起高度为准.采用高通量测序技术对高负荷共消化污泥及其室温贮存后污泥进行微生物群落多样性分析表征.此外,单因子批次试验数据采用 Gauss 方程[20]拟合得出半抑制浓度(IC_{50}).正交试验结果分析中采用极差分析评估单因素对试验结果的敏感度,采用方差分析确定检验因素的影响.

2 结果与讨论

2.1 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化污泥的单一作用

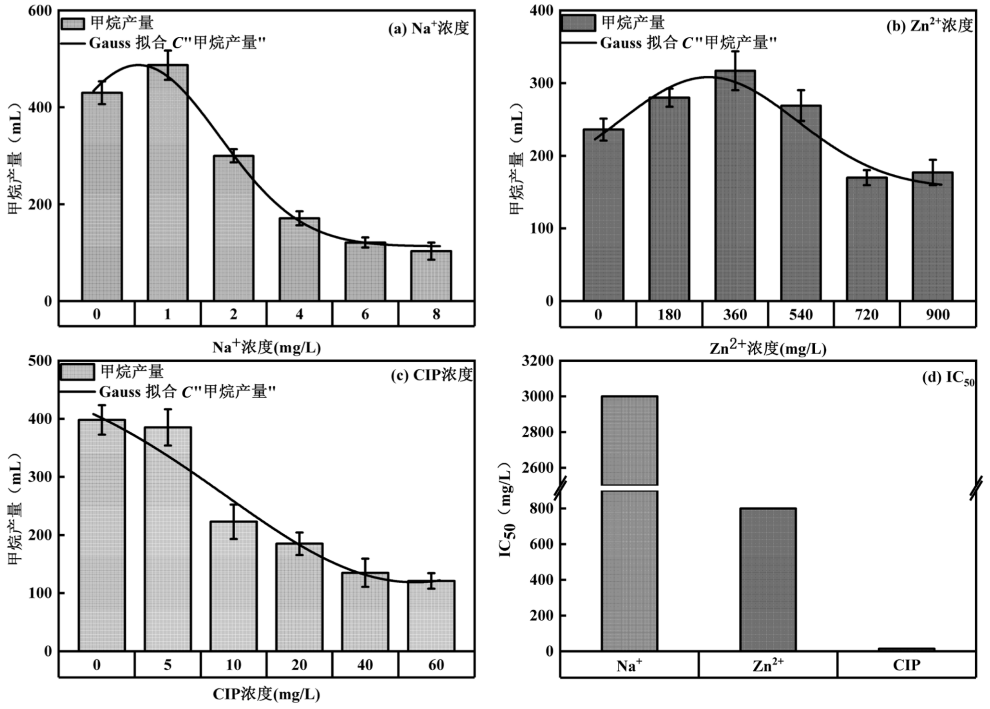


图 1 不同剂量 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化污泥的单独作用效果及其抑制物 IC_{50}

Fig.1 Individual inhibitory effects of different dosages of Na^+, Zn^{2+} and CIP on anaerobic co-digestion sludge and IC_{50} values

以 FW 与 WAS 高负荷厌氧共消化污泥为对象,如图 1 所示,CIP 对高负荷共消化污泥产甲烷量的抑制效果最强,其次是 Zn^{2+},而 Na^+的抑制作用最弱.如图 1(a),当 Na^+浓度为 1g Na^+/L 时,相比对照组,甲烷产量增加 13.3%;但当 Na^+逐渐增至 8g Na^+/L 时,甲烷产量相比对照组逐渐降至 76.7%,这与此前研究表明 8.2g Na^+/L 是厌氧共消化系统稳定运行和发生抑制界限的结果一致[21].如图 1(b),当 Zn^{2+}浓度不超过 540mg Zn^{2+}/L 时,Zn^{2+}作为酶的辅助因子能够促进微生物代谢活动,甲烷产量相比对照组可提高 14.0%~34.3%,而在此前研究中添加 200~400mg Zn^{2+}/L 会导致甲烷产量显著下降[22],二者研究结果不同的原因可能是由于厌氧消化体系的不同导致系统中微生物菌群结构不同所致;当 Zn^{2+}逐渐增至 720mg/L 以上时,与 Na^+单独作用变化规律类似(图 1(a)),相比对照组甲烷产量降低 25.0%~28.0%.因此,Na^+和 Zn^{2+}对

高负荷共消化排泥的单一作用均呈现低浓度促进高浓度逐渐抑制的规律.如图1(c),低浓度CIP(5mg/L)时,高负荷共消化污泥的产甲烷效能受到抑制,且随着CIP浓度增至10mg/L时,相比对照组产甲烷量降低 44.0%,这与此前研究结果基本一致[23].根据上述结果分析 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 的 IC_{50} 分别为 3g/L、800mg/L 和 15mg/L(图 1(d)).综上所述,Na^+和 Zn^{2+}在低浓度下对高负荷厌氧共消化污泥的甲烷产量有促进作用,但在高浓度下均呈现不同程度的抑制作用,同时 CIP 在较低浓度下即显现出抑制作用.因此,相比于 WAS 中残存的 Zn^{2+}和 FW 中存在的 Na^+,WAS中残存的CIP对高负荷FW和WAS共消化系统的抑制阈值更低.

2.2　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥的联合作用

2.2.1　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化新鲜污泥的抑制率　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化新鲜污泥的抑制率如表 2 所示,不同浓度 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对新鲜排泥高负荷厌氧共消化系统的联合作用主要表现为协同作用.其中,当 Na^+为 2g/L、Zn^{2+}为 720mg/L 且 CIP 为 60mg/L 时,3 种抑制物的协同抑制作用最强,此时对产甲烷量的抑制率高达99.3%.3种抑制物共存时,产甲烷量偶尔亦呈现促进作用,可能由于低浓度金属离子可通过促进电子转移促进关键酶释放继而达到提升甲烷产量的效果[24].当 Na^+为 1g/L、Zn^{2+}为 180mg/L 和 CIP 为 5mg/L 时,新鲜污泥的甲烷产量为 164.67mL,甲烷产量促进率为 22.5%,相比于单独添加 180mg Zn^{2+}/L、1g Na^+/L,其总体甲烷产量提升 20.7%,可能由于低浓度 Na^+(1g/L)对共消化污泥的产甲烷量同样具有促进作用,使得 Na^+和 Zn^{2+}呈现联合协同促进作用.分析原因可能是由于高负荷厌氧共消化新鲜排泥中微生物群落代谢活性高,且对外源抑制物敏感性强,使得高浓度多种抑制物联合出现时会迅速干扰关键功能菌群的产甲烷代谢过程,继而显著降低了新鲜共消化污泥的产甲烷效能.

表 2　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥和贮存消化污泥的正交试验及其联合抑制率

Table 2　Na^+, Zn^{2+} and CIP in orthogonal tests and their combined inhibition for the fresh and stored digested sludge from the high load anaerobic co-digestion system

组别	联合抑制物剂量			厌氧共消化新鲜污泥			厌氧共消化室温贮存污泥		
	Na^+ (g/L)	Zn^{2+} (mg/L)	CIP (mg/L)	甲烷产量(mL)	抑制甲烷产量(mL)	抑制率(%)	甲烷产量(mL)	抑制甲烷产量(mL)	抑制率(%)
0	0	0	0	134.43	0	0	165.98	0	0
1	1	180	5	164.67	−30.24	−22.5	220.15	−85.72	−63.8
2	1	360	10	156.29	−21.86	−16.3	219.94	−85.51	−63.6
3	1	540	20	5.59	128.84	95.8	154.13	−19.70	−14.7
4	1	720	40	11.66	122.77	91.3	163.71	−29.28	−21.8
5	1	900	60	10.31	124.12	92.3	104.83	29.60	22.0
6	2	180	10	159.98	−25.55	−19.0	207.75	−73.32	−54.5
7	2	360	20	105.67	28.76	21.4	204.84	−70.41	−52.4
8	2	540	40	15.16	119.27	88.7	177.59	−43.16	−32.1
9	2	720	60	0.96	133.47	99.3	172.96	−38.53	−28.7
10	2	900	5	3.51	130.92	97.4	153.46	−19.03	−14.2
11	4	180	20	23.11	111.32	82.8	207.93	−73.50	−54.7
12	4	360	40	85.74	48.69	36.2	187.06	−52.63	−39.2
13	4	540	60	5.32	129.11	96.0	153.21	−18.78	−14.0
14	4	720	5	4.05	130.38	97.0	195.24	−60.81	−45.2
15	4	900	10	3.32	131.11	97.5	61.59	72.84	54.2
16	8	180	40	18.60	115.83	86.2	175.18	−40.75	−30.3
17	8	360	60	11.17	123.26	91.7	139.11	−4.68	−3.5
18	8	540	5	11.75	122.68	91.3	121.49	12.94	9.6
19	8	720	10	6.22	128.21	95.4	166.15	−31.72	−23.6
20	8	900	20	0.58	133.85	99.6	34.48	99.95	74.4
21	16	180	60	21.18	113.25	84.2	190.26	−55.83	−41.5
22	16	360	5	33.20	101.23	75.3	201.26	−66.83	−49.7
23	16	540	10	5.06	129.37	96.2	189.75	−55.32	−41.2
24	16	720	20	3.48	130.95	97.4	113.09	21.34	15.9
25	16	900	40	2.94	131.49	97.8	10.54	123.89	92.2

2.2.2　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化新鲜污泥的正交试验统计分析　如表 3 所示,正交试验中因素极差(D_j)越大,表明该因素水平变化对甲烷产量的抑制效果越显著[25].以厌氧共消化新鲜污泥

为研究对象进行正交试验联合作用,试验结果分析可知,Na^+、Zn^{2+}和 CIP 相应的 D_j 值分别为 44.66、55.26 和 41.94(表 3),表明 Zn^{2+}对新鲜污泥产甲烷效能的影响最显著,其次是 Na^+和 CIP.如图 2 所示,Na^+和 Zn^{2+}对厌氧共消化新鲜污泥产甲烷的联合作用表现为协同效应(图 2(a)).当 Na^+大于 1g/L 或者 Zn^{2+}大于 360mg/L 时,随着 Na^+和 Zn^{2+}浓度增加,Na^+和 Zn^{2+}共同作用对产甲烷过程的抑制效果增强.由 Na^+和 CIP 的联合抑制试验分析可知,当 CIP 为 60mg/L 时,随着 Na^+增加,对产甲烷的抑制率反而下降;当单独添加 CIP 增至 60mg/L 时,相应的产甲烷抑制率高达 69.6%,但低于 1~16g Na^+/L 和 5~60mg CIP/L 共存时的产甲烷抑制率(图 2(b)).由此可知:尽管不同浓度的 Na^+和 60mg CIP/L 所达到的抑制效果并非呈线性增加,但在较大的浓度范围内,Na^+和 CIP 在新鲜污泥中仍呈现协同作用.Zn^{2+}和 CIP 的联合作用结果与 Na^+和 CIP 的结果一致(图 2(c)), Zn^{2+}和 CIP 在新鲜污泥中也呈现协同抑制效应.然而,当 Zn^{2+}浓度在 180mg/L、CIP 浓度在 10mg/L 时,二者对厌氧共消化新鲜污泥的产甲烷效能表现出较低的促进效能(促进率为 2.83%),其主要原因在于低浓度 Zn^{2+}对厌氧共消化污泥产甲烷效能具有促进作用(图 1(b)).

表 3 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥和室温贮存污泥联合作用正交试验极差分析

Table 3 Analysis of polarity in the orthogonal tests of the combined effect of Na^+, Zn^{2+} and CIP on the high load anaerobic co-digestion of fresh sludge and room temperature stored sludge

因素	高负荷厌氧共消化新鲜污泥			高负荷厌氧共消化室温贮存污泥		
	Na^+ (g/L)	Zn^{2+} (mg/L)	CIP (mg/L)	Na^+ (g/L)	Zn^{2+} (mg/L)	CIP (mg/L)
I_j	321.64	292.61	419.34	206.69	123.33	189.31
II_j	368.68	289.24	334.77	174.25	152.80	217.27
III_j	490.48	549.00	477.93	241.47	246.80	296.03
IV_j	544.95	561.28	481.14	343.04	237.77	296.25
V_j	531.91	565.53	544.48	301.78	506.63	268.37
K_j	5	5	5	5	5	5
I_j/K_j	64.33	58.52	83.87	41.338	24.65	37.86
II_j/K_j	73.74	57.85	66.95	34.85	30.56	43.45
III_j/K_j	98.10	109.80	95.59	48.29	49.36	59.21
IV_j/K_j	108.99	112.26	96.23	68.61	47.55	59.25
V_j/K_j	106.38	113.11	108.90	60.36	101.33	53.674
D_j	44.66	55.26	41.94	33.76	76.68	21.39

注:I_j为第j列"1"水平所对应的试验指标数值之和;II_j为第j列"2"水平所对应的试验指标数值之和;III_j、IV_j和V_j依此类推.K_j为第j列同一水平出现的次数,等于试验的次数(n)除以第j列的水平数;I_j/K_j为第j列"1"水平对应试验指标的平均值;II_j/K_j为第j列"2"水平对应试验指标的平均值;III_j/K_j、IV_j/K_j和V_j/K_j依此类推.D_j为第j列的极差,等于第j列各水平对应试验指标平均值中最大值减最小值.

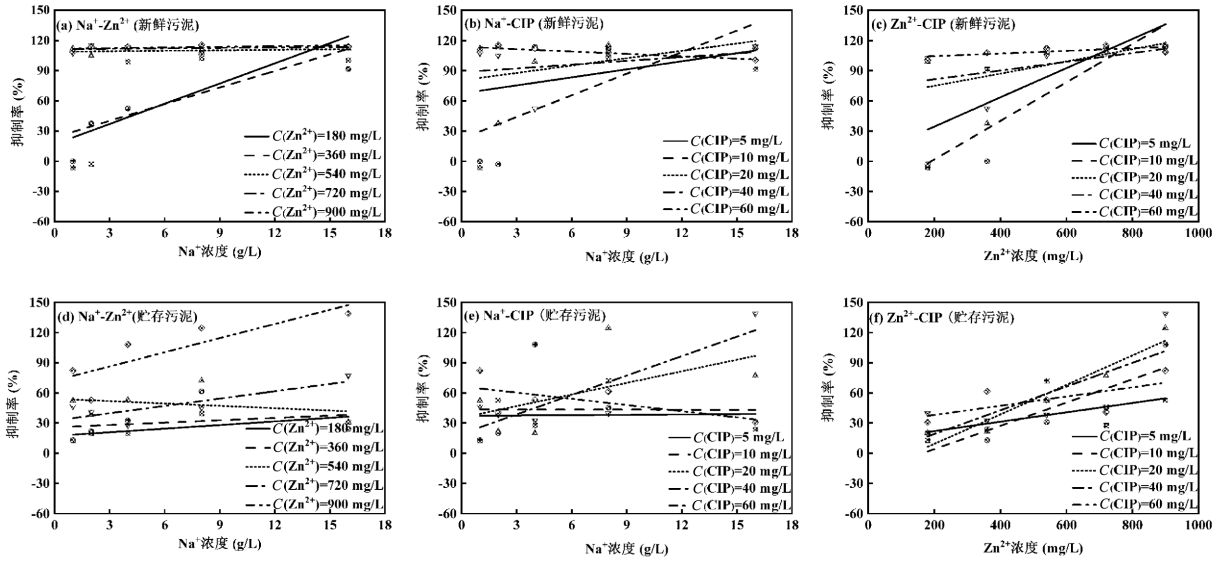


图 2 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥和贮存污泥正交试验的交互作用

Fig.2 Interaction of Na^+, Zn^{2+} and CIP on orthogonal tests of high-load anaerobic co-digestion of fresh sludge and stored sludge

由表 4 分析可知:所有的方差(V_j)均大于误差方差(V_e),方差比值(F_j)均大于 1.0,表明 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对新鲜污泥产甲烷量具有显著影响,与单因子试验结果一致(图 1).与极差分析结论相同(表 3),对于高负荷共消化新鲜污泥 Zn^{2+}的 F_j 比值(5.16)高于其他因素,表明在正交联合作用试验中,Zn^{2+}相较于 Na^+和 CIP 的影响最为显著,与极差分析结果一致(表 3).显著性分析结果与方差分析结果一致,其中 Zn^{2+}在新鲜污泥中的 P 5.16 位于 $F_{0.05}(4,12)$~$F_{0.01}(4,12)$范围内(表 5),表明 Zn^{2+}对新鲜污泥的甲烷产量具有显著影响.

2.3　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化室温贮存污泥的联合作用

2.3.1　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化室温贮存污泥的抑制率　高负荷生物处理系统排泥通常可作为污泥流加策略的菌种来源强化受抑制或濒临崩溃的生物系统[26].为探究高负荷厌氧共消化系统室温贮存污泥对多种抑制物联合抑制的效应,采用相同来源且室温贮存 20d 后的高负荷厌氧共消化污泥开展与 2.2 部分相同的正交试验,结果如表 2 所示.分析可知:不同浓度 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对厌氧共消化室温贮存污泥的联合作用主要表现为拮抗作用,同时对产甲烷量具有不同程度的促进作用,仅有 6 种高浓度组合呈现联合抑制作用,与相同来源的高负荷共消化系统的新鲜污泥对 3 种抑制物的联合作用响应存在显著区别(表 2 和图 2).当 Na^+为 16g/L、Zn^{2+}为 900mg/L 且 CIP 为 40mg/L 时,相应的联合抑制作用最强,3 种抑制物对室温贮存污泥的产甲烷量抑制率为 92.2%(表 2).当 Na^+为 1g/L、Zn^{2+}为 180mg/L 且 CIP 为 5mg/L 时,相应的联合促进作用相比新鲜污泥进一步提高,相应的产甲烷促进率由 22.5%增至 63.8%.相比于新鲜污泥,室温贮存污泥对 3 种抑制物呈现出更强的抵抗能力和耐受阈值.分析原因可能是由于高负荷厌氧共消化污泥室温贮存过程中,厌氧共消化污泥功能菌群对外界环境变化和潜在抑制物的耐受阈值逐渐增强.同时,在室温放置 20d 后,污泥中微生物群落结构也发生了显著变化(图 3).因此,将新鲜污泥室温放置一段时间优势在于,提供了足够的时间,诱导了较低的底物负荷冲击,降低了受抑制冲击的损伤,维持 AD 系统的生态平衡,从而达到良好微生物群落较高的富集水平[27].

表 4　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥和室温贮存污泥联合作用正交试验的方差分析

Table 4　Analysis of variance of the orthogonal test on the combined effect of Na^+, Zn^{2+} and CIP on the high load anaerobic co-digestion of fresh and room temperature stored sludge

因素	高负荷厌氧共消化新鲜污泥			高负荷厌氧共消化室温贮存污泥		
	Na^+ (g/L)	Zn^{2+} (mg/L)	CIP (mg/L)	Na^+ (g/L)	Zn^{2+} (mg/L)	CIP (mg/L)
y	90.11			50.44		
S_T	18105.68			8291.91		
S_e	10017.18			4498.95		
V_e	834.89			374.92		
S_j	8088.50	17226.59	4976.58	3792.96	18295.57	1858.09
f_j	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
V_j	2022.13	4306.65	1244.14	948.24	4573.89	464.52
F_j	2.42	5.16	1.49	2.53	12.20	1.24

注:y为平均值;S_T为总偏差平方和;S_j为偏差平方和;f_j为自由度;f_j第j列的水平数−1;V_j为方差,$V_j=S_j/f_j$;V_e为误差列的方差,$V_e=S_e/f_e$;F_j为方差之比,$F_j=V_j/V_e$.

表 5　Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化新鲜污泥和室温贮存污泥联合作用的显著性分析

Table 5　Results of significance analysis of the combined effect of Na^+, Zn^{2+} and CIP on the high load anaerobic co-digestion of fresh and room temperature stored sludge

参数	高负荷厌氧共消化新鲜污泥					高负荷厌氧共消化室温贮存污泥				
	P	Na^+(g/L)	Zn^{2+}(mg/L)	CIP(mg/L)	显著性	P	Na^+(g/L)	Zn^{2+}(mg/L)	CIP(mg/L)	显著性
$F_{0.1}(4,12)$	2.48					2.48	2.53			
$F_{0.05}(4,12)$	3.26		5.16		*	3.26				
$F_{0.01}(4,12)$	5.41					5.41		12.20		**

注:若$P>F_{0.01}$,则特别显著标记为"**";若$F_{0.01}>P>F_{0.05}$,则显著标记为"*".

在相同的条件下,室温贮存污泥中空白组的产甲烷量要比新鲜污泥高 23.5%(表 2).研究表明:长期饥饿(70d)对 FW 和玉米秸秆厌氧共消化系统的产甲烷性能影响不大[28].然而在 20d 的短期饥饿状态下,为了维持厌氧共消化体系内的菌群活性,短链脂肪酸和残留基质进一步降解,亦减轻了在后续联合作

用过程中 3 种抑制物对贮存污泥的联合抑制程度.因此,在通过回流污泥进行系统强化时,尤其是针对Na^+、Zn^{2+}和 CIP 同时存在的 FW 和 WAS 高负荷共消化系统效能强化时,流加室温放置一段时间的高负荷共消化系统排泥具有更好的抑制物耐受效果.此外,相比新鲜污泥,将室温贮存污泥流加至酸化崩溃的共消化体系更具优势.一方面室温贮存污泥的来源与待强化体系相近,适应性更好,且可稀释酸化体系中短链脂肪酸浓度;另一方面,室温贮存污泥对环境抑制因子的耐受阈值更高.然而,上述批次试验结论仍需通过连续运行系统调控进行对比验证,以期指导实际工程应用中流加污泥的筛选和优化.

2.3.2 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对高负荷厌氧共消化室温贮存污泥的正交试验统计分析 如表 3 所示,在室温放置排泥条件下,Na^+、Zn^{2+}和 CIP 的极差 D_j 分别为 33.758、76.68 和 21.388,表明在正交联合抑制试验中 Zn^{2+}对高负荷共消化室温贮存污泥和新鲜污泥的影响均最显著,其次分别是Na^+和 CIP.分析一阶相互作用结果可知(图 2(d)),相比于高负荷共消化新鲜污泥,室温贮存污泥联合作用中,Na^+和 Zn^{2+}的协同作用更强,且随着二者浓度的增加,相应的协同抑制作用线性增强.如图 2(e)所示,当 CIP 为 40mg/L 时,对新鲜污泥产甲烷的抑制率达到 65.9%,显著高于室温放置污泥中相同剂量 Na^+和 CIP 的联合抑制率(46.7%);然而,当 CIP 为 60mg/L 时,随着 Na^+浓度逐渐升高,相应的抑制率却出现下降(图 2(f)),表明当Na^+和 CIP 分别为 16g/L 和 60mg/L 时,室温贮存污泥联合作用呈现为拮抗作用.此外,Zn^{2+}和 CIP 的联合作用与Na^+和 CIP 一致(图 2(e)和图 2(f)),在室温放置污泥中均呈现为拮抗作用.

此外,室温贮存污泥方差分析结果与新鲜污泥一致,Na^+、Zn^{2+}和 CIP 对室温贮存污泥的产甲烷量同样具有显著影响,且 Zn^{2+}影响效果最为显著(表 3).显著性分析结果(表 5)表明,Zn^{2+}在室温贮存污泥中的 F_j 12.20 大于临界 F(例如 $F_{0.01}(4, 16) = 5.41$),表明相较于新鲜污泥,Zn^{2+}对室温贮存污泥的产甲烷影响更为显著.

2.4 高负荷共消化新鲜污泥和贮存污泥中微生物菌群结构解析

如图 3 所示,高负荷 FW 与 WAS 厌氧共消化系统中 *Methanosarcina* 的相对丰度最高(96.0%).研究表明:*Methanosarcina* 属于乙酸型产甲烷古菌,具有高生长速率和较强的抑制物耐受能力,可在高抑制物浓度和低 pH 值下保持稳定产甲烷效能[29].鉴于此,高丰度的 *Methanosarcina* 使得系统污泥对 Na^+、Zn^{2+}和 CIP 的抗抑制效能显著增强(图 1 和表 2).如图 3(a)所示,在门水平上,相对丰度大于 1%的微生物主要包括 Firmicutes(31.0%), Chloroflexi(18.7%), Bacteroidetes (9.06%)和 Euryarchaeota (8.37%).其中, Firmicutes 和 Bacteroidetes 中含有多种功能菌属,如水解菌和产酸菌,同时 Bacteroidetes 可降解蛋白质和碳水化合物,促进水解过程.然而,过高的 Zn^{2+}会抑制 Bacteroidetes 生长,同时 CIP 也会降低 Firmicutes 和 Bacteroidetes 的相对丰度.如图 3(a)所示,在新鲜污泥和室温贮存污泥中,Firmicutes 和 Chloroflexi 的相对丰度存在显著差异,经过 20d 的室温贮存,Chloroflexi 的相对丰度由 18.7%降至 2.96%,而室温贮存污泥中 Firmicutes 相对丰度则由 31.0%增至 54.1%.研究表明 Firmicutes 对环境抑制因子的耐受力较强[30],能在极端环境下通过释放孢子来抵抗不良环境影响.因此,室温贮存污泥中 Firmicutes 相对丰度的增加表明系统对不良环境的耐受力增强,同时 Chloroflexi 由于难以适应室温饥饿环境也逐渐淘汰.此外,相比于新鲜污泥,室温贮存污泥中 Euryarchaeota 相对丰度由 8.37%增至 9.56%,而大多数产甲烷古菌均属于 Euryarchaeota.由此可知,经过 20d 的室温饥饿期,室温贮存污泥中产甲烷古菌仍能较好的维持丰度及其产甲烷效能.

如图 3(c)所示,新鲜污泥与室温贮存污泥中产甲烷菌属水平丰度无显著变化.与新鲜污泥相比,*Methanosarcina* 均保持较高丰度(94.9%~95.9%).相关研究表明:*Methanosarcina* 对 Na^+的抵抗力较强,即使在 30g Na^+/L 条件下,丰度仍能增加;在 0.5~2mg/L 的 CIP 浓度下,*Methanosarcina* 的丰度同样也能增加[12].相较于其他产甲烷古菌, *Methanosarcina* 对 Zn^{2+}比较敏感,但能较快适应[31].因此, *Methanosarcina* 的高丰度显著提升了该系统对 3 种物质的抗抑制能力,确保了稳定的产甲烷效能.同时,贮存过程中,相比于其它产甲烷古菌, *Methanobrevibacter* 的相对丰度变化呈现显著差异,在室温贮存污泥中相对丰度下降了 82.1%(图 3(d)). *Methanobrevibacter* 是一种氢营养型产甲烷古菌,其相对丰度的降低表明系统的氢营养产甲烷效能降低.同时,相比新鲜污泥,室温

贮存污泥中 *Clostridium* 的相对丰度由 3.92%增至 5.44%(见图 3(b)), *Clostridium* 能够促进有机物的水解,能够促使产生更多 H_2[13].因此,室温贮存污泥中丰度较高的 *Clostridium* 菌属促进水解产氢过程,易造成氢分压过高进而抑制 *Methanobrevibacter* 代谢,同时保证了 *Methanosarcina* 在室温贮存污泥中的主导地位.因此,新鲜排泥室温贮存 20d,系统内大量富集的 *Firmicutes* 保证了水解产酸阶段的有效性,提升了系统的抗冲击能力,而丰度变化较小的 *Methanosarcina* 则可将生成的有机酸稳定转化为甲烷,进而保证了添加抑制物后体系内仍能稳定实现较高的产甲烷过程.同种污泥放置时间不同,微生物菌群结构也会发生不同程度的变化,对抑制物的耐受规律也会发生变化,尤其是联合作用.此外,对于不同基质来源的厌氧消化系统,3 种物质的联合作用也会随着微生物菌群结构的不同而变化.因此,针对不同的厌氧生物系统,3 种或更多抑制物的联合作用仍需进一步探究,以期更好的指导实际工程的优化调控和高效稳定运行.

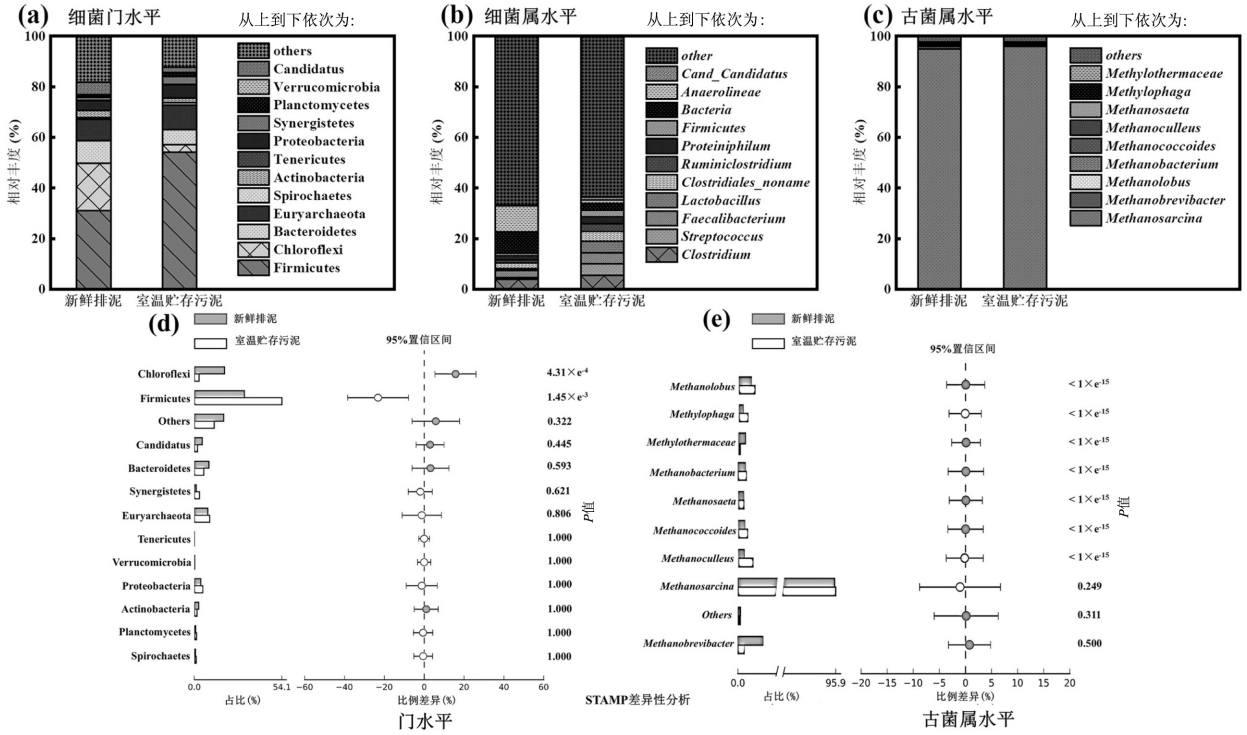


图 3　新鲜排泥和室温贮存污泥中微生物相对丰度柱状图以及 STAMP 差异性分析

Fig.3　Relative abundance of microorganisms in fresh discharged sludged and room temperature stored sludge bar graphs and STAMP analysis of variance

P<0.05 表示差异显著

3　结论

3.1　CIP 对高负荷 FW 和 WAS 共消化污泥产甲烷效能的抑制作用最强,其次为 Zn^{2+}和 Na^{+},相应的 IC_{50} 依次分别为 15mg/L,800mg/L 和 3g/L.

3.2　Na^{+}、Zn^{2-}和 CIP 在新鲜污泥和室温贮存污泥中的联合作用表现不同,其中室温贮存消化污泥对 3 种物质的耐受阈值更高,并且 Zn^{2+}在联合作用中对高负荷 FW 和 WAS 共消化污泥产甲烷效能的影响最大,同时对室温贮存污泥的影响程度高于新鲜污泥.

3.3　室温贮存后共消化污泥中较高丰度的 Firmicutes(54.1%)和 *Methanosarcina*(95.9%)是室温贮存污泥联合抑制耐受阈值高于新鲜排泥的关键.因此,高负荷共消化污泥室温贮存一段时间后更适宜作为廉价菌种来源进行新系统的快速启动或崩溃系统的高效恢复.

参考文献:

[1] Yue L, Cheng J, Hua J, et al. A sodium percarbonate/ultraviolet system generated free radicals for degrading capsaicin to alleviate inhibition of methane production during anaerobic digestion of lipids

and food waste [J]. Science of the Total Environment, 2020,761: 143269.

[2] 鲁 斌,龚 凯,蒋红与,等.AnMBR 用于餐厨垃圾和剩余污泥共发酵的性能研究 [J]. 中国环境科学, 2021,41(5):2290-2298.
Lu B, Gong K, Jiang H Y, et al. Performance of AnMBR for the co-digestion of food waste and waste activity sludge [J]. China Environmental Science, 2021,41(5):2290-2298.

[3] 曹思凡,邢保山,胡以松,等.餐厨垃圾和剩余污泥厌氧混合发酵过程的动态膜强化特性研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(8):2834-2841.
Cao S F, Xing B S, Hu Y S, et al. Study on the characteristics of anaerobic co-digestion with food waste and waste activated sludge enhanced by dynamic membrane technology [J]. Journal of Environmental Science, 2020,40(8):2834-2841

[4] Zhang X, Jiao P, Wang Y, et al. Enhancing methane production in anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste by regulating organic loading rate [J]. Bioresource Technology, 2022,363:127988.

[5] Liu N, Wang Q, Jiang J, et al. Effects of salt and oil concentrations on volatile fatty acid generation in food waste fermentation [J]. Renewable Energy, 2017,113:1523-1528.

[6] 闫欢汐,许振钰,金春姬,等.厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性 [J]. 环境科学, 2019,40(6):2793-2799.
Yan H X, Xu Z Y, Jin C J, et al. Performance and membrane fouling properties in an anaerobic membrane bioreactor for salty wastewater [J]. Environmental Science, 2019,40(6):2793-2799.

[7] He X, Deng C, Li P, et al. The impact of salinity on biomethane production and microbial community in the anaerobic digestion of food waste components [J]. Energy, 2024,294:130736.

[8] 戴取秀,胡 瑶,马丽萍,等.改性磷石膏对污泥重金属迁移变化的影响机制 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):5063-5076.
Dai Q X, Hu Y, Ma L P, et al. Mechanisms of the effect of modified phosphogypsum on the change of heavy metal migration from sludge [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):5063-5076.

[9] Geng H, Xu Y, Dai X, et al. Abiotic and biotic roles of metals in the anaerobic digestion of sewage sludge: A review [J]. Science of the Total Environment, 2024,912:169313.

[10] Zhao L, Ji Y, Sun P, et al. Effects of individual and complex ciprofloxacin, fullerene C60, and ZnO nanoparticles on sludge digestion: Methane production, metabolism, and microbial community [J]. Bioresource Technology, 2018,267:46-53.

[11] Mai D T, Stuckey D C, Oh S. Effect of ciprofloxacin on methane production and anaerobic microbial community [J]. Bioresource Technology, 2018,261:240-248.

[12] Tang T, Liu M, Du Y, et al. Deciphering the internal mechanisms of ciprofloxacin affected anaerobic digestion, its degradation and detoxification mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2022,842:156718.

[13] Yin Y, Zhang Z, Yang K, et al. Deeper insight into the effect of salinity on the relationship of enzymatic activity, microbial community and key metabolic pathway during the anaerobic digestion of high strength organic wastewater [J]. Bioresource Technology, 2022,363: 127978.

[14] Zhang L, Zhang Z, He X, et al. Diminished inhibitory impact of ZnO nanoparticles on anaerobic fermentation by the presence of TiO_2 nanoparticles: Phenomenon and mechanism [J]. Science of the Total Environment, 2019,647:313-322.

[15] 袁宏林,马 静,邢保山,等.污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响 [J]. 环境科学, 2019,40(2):994-1002.
Yuan H L, Ma J, Xing B S, et al. Influence of sludge retention time on the performance and stability of mesophilic anaerobic co-digestion of food waste with waste activated sludge [J]. Environmental Science, 2019,40(2):994-1002.

[16] Lo H M, Chiang C F, Tsao H C, et al. Effects of spiked metals on the MSW anaerobic digestion [J]. Waste Manag Res, 2012,30(1):32-48.

[17] Huang Z, Niu Q, Nie W, et al. Effects of heavy metals and antibiotics on performances and mechanisms of anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2022,361:127683.

[18] 赵建伟.盐度和油脂对餐厨垃圾和剩余污泥厌氧发酵产短链脂肪酸的影响与机理 [D]. 长沙:湖南大学, 2018.
Zhao J W. Effects and mechanisms of salinity, fat, oil and grease (FOG) on short chain fatty acids production from food waste and wasteactivated sludge anaerobic fermentation [D]. Changsha: Hunan University, 2018.

[19] Buswell A M, Sollo F J. The mechanism of the methane fermentation [J]. Journal of the American Chemical Society, 1948,70(5):1778-1780.

[20] Nielfa A, Cano R, Vinot M, et al. Anaerobic digestion modeling of the main components of organic fraction of municipal solid waste [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2015,94:180-187.

[21] Liang Y, DoGyun K, Ping A, et al. Effects of metal and metal ion on biomethane productivity during anaerobic digestion of dairy manure [J]. Fermentation, 2023,9 (3):262.

[22] Kumar M, Matassa S, Bianco F, et al. Effect of varying zinc concentrations on the biomethane potential of sewage sludge [J]. Water, 2023,15(4):729.

[23] Yao B, Liu M, Tang T, et al. Enhancement of anaerobic digestion of ciprofloxacin wastewater by nano zero-valent iron immobilized onto biochar [J]. Bioresource Technology, 2023,385:129462.

[24] Su K, Li L, Wang Q, et al. A review on the interspecies electron transfer of methane production in anaerobic digestion system [J]. Fermentation, 2023,9(5):467.

[25] Gao X, Zhang Y, Zhang H, et al. Effects of machine tool configuration on its dynamics based on orthogonal experiment method [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2012,25(2):285-291.

[26] 袁宏林,温俊伟,邢保山,等.工业规模硝化系统抑制后生物强化恢复策略可行性分析 [J]. 环境工程, 2020,38(6):132-136.
Yuan H L, Wen J W, Xing B S, et al. Recovery strategy of sequential biocatalyst addition after inhibition of full-scale nitification systems: a feasibility study [J]. Environmental Engineering, 2020,38(6):132-136.

[27] Xing B, Jin R. Inhibitory effects of heavy metals and antibiotics on nitrifying bacterial activities in mature partial nitritation [J]. Chemosphere, 2018,200:437-445.

[28] Xing B, Chang X, Cao S, et al. Long-term in-situ starvation and reactivation of co-digestion with food waste and corn straw in a continuous AnDMBR: Performance, sludge characteristics, and microorganism community [J]. Science of the Total Environment, 2023,882:163673.

[29] Pinjing H, Haowen D, Wenhao H, et al. Responses of methanosarcina barkeri to acetate stress [J]. Biotechnology for Biofuels, 2019,12(10): 289.

[30] Zhou L, Gao Y, Yu K, et al. Microbial community in in-situ waste sludge anaerobic digestion with alkalization for enhancement of nutrient recovery and energy generation [J]. Bioresource Technology, 2020,295:122277.

[31] Xing B, Su Y, Fu Y, et al. Comparison of the short- and long-term effects of zinc ions on the anaerobic mesophilic co-digestion of food waste and waste activated sludge: Digester performance, antibiotic resistance gene reduction and the microbial community [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,480:136119.

作者简介：李澳新(1999-),男,河南安阳人,西安建筑科技大学硕士研究生,主要从事废物资源化技术研究.发表论文 1 篇.axli@xauat.edu.cn.