

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.03.012

聚氯乙烯和磺胺嘧啶复合污染对活性污泥的影响

胡凯^{1,2}, 边玛拉珍², 王威³, 魏磊³, 张佩³, 陈卫^{1,2}

(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. 河南省水文水资源局, 河南 郑州 450004)

摘要: 微塑料(MPs)会吸附水中有机污染物,进而可能产生复合毒性效应,但目前关于MPs与有机污染物相互作用及对污水生物处理系统的影响尚不明确。为此,以活性污泥为研究对象,考察了模拟污水中磺胺嘧啶(SDZ)和聚氯乙烯(PVC)共存时对活性污泥系统处理效果及胞外聚合物(EPS)的影响,并分析了污泥脱氢酶和微生物群落结构的变化。结果表明,当PVC和SDZ浓度均为15 mg/L时,疏水性较强的SDZ易吸附在PVC表面而形成复合污染物,导致系统对COD和氨氮的去除率分别降低55.4%和54.9%。同时,污泥通过提高EPS分泌物中蛋白质和多糖含量来产生保护机制。另外,PVC和SDZ共存导致污泥中微生物多样性显著降低,拟杆菌纲、 γ -变形菌纲、黄杆菌属和吡啶降解菌的相对丰度较对照组分别下降9.53%、4.39%、7.25%和6.21%。由于有机物降解功能菌数量减少及产生裂解酶的能力减弱,使得活性污泥系统对COD和氨氮的去除率下降。

关键词: 微塑料; 有机污染物; 活性污泥; 聚氯乙烯; 磺胺嘧啶; 胞外聚合物; 微生物群落

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)03-0079-10

Effect of Polyvinyl Chloride and Sulfadiazine Combined Pollution on Activated Sludge

HU Kai^{1,2}, BIANMA La-zhen², WANG Wei³, WEI Lei³, ZHANG Pei³, CHEN Wei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lake <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. Hydrology and Water Resources Bureau of Henan Province, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: The adsorption of organic pollutants on microplastics (MPs) in water may result in composite toxic effects. However, the interaction between MPs and organic pollutants and its effect on biological wastewater treatment system are still unclear. In this study, the effects of co-existence of sulfadiazine (SDZ) and polyvinyl chloride (PVC) in simulated sewage on the treatment performance and extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge system were investigated, and the changes of sludge dehydrogenase activity and microbial community composition were analyzed. When the concentrations of PVC and SDZ were both 15 mg/L, the hydrophobic SDZ was easy to be adsorbed on the

基金项目: 西藏自治区重点研发计划项目(XZ202201ZY0018N); 河南省科技攻关项目(162102310057); 江苏高校品牌专业建设工程项目(PPZY2015A051); 江苏高校优势学科建设工程(PAPD)项目

通信作者: 胡凯 E-mail: hukaihit@hhu.edu.cn

surface of PVC and form composite pollutants, resulting in the removal rates of COD and ammonia nitrogen decreased by 55.4% and 54.9%, respectively. Meanwhile, the sludge secreted more protein and polysaccharide in EPS to protect itself. In addition, the co-existence of PVC and SDZ resulted in a significant decrease in microbial diversity, and the relative abundance of *Bacteroidia*, *Gammaproteobacteria*, *Flavobacterium* and *Pseudofulvimonas* decreased by 9.53%, 4.39%, 7.25% and 6.21% respectively compared with that of the control group. The decrease in the removal rates of COD and ammonia nitrogen was attributed to the decrease of the number of organic pollutant-degrading bacteria and the weakening of its ability to produce lyase.

Key words: microplastics; organic pollutant; activated sludge; polyvinyl chloride; sulfadiazine; extracellular polymeric substances; microbial community

微塑料(MPs)是尺寸小于5.0 mm且大于1 μm 的不同形态塑料颗粒的统称,已成为受关注的新污染物。MPs在水环境中分布广泛,传统城镇污水处理工艺可去除污水中的大部分MPs,但仍有少量MPs会进入自然水体或被截留在污泥中,最终对生态环境产生不利影响^[1-2]。同时,我国是抗生素生产和消费大国,抗生素的过度使用不仅导致耐药性,而且其残留物随人和动物的排泄物进入环境后,会危害生态系统和人类健康。其中,磺胺嘧啶(SDZ)是一种常用的抗生素,在我国松花江^[3]和长江三角洲^[4]等地表水体均有检出。

MPs具有憎水性、比表面积大等特点,易于吸附水中疏水性有机物和重金属等,可改变有机物的毒性和迁移转化过程,促进有机污染物在生物体内的富集,增加污水处理难度。不同种类的MPs与水中有机污染物间的吸附作用及形成的复合污染物对水环境、生物体的毒性效应不同。现有研究表明,MPs的结构、极性和老化是影响有机污染物吸附的重要因素^[5-6];MPs吸附有机物后,毒性效应大多表现为协同作用^[7-8]。有学者研究了SDZ在聚丙烯(PP)上的吸附行为^[9]。与PP相比,聚氯乙烯(PVC)具有更强的疏水性、极性和溶出毒性;另有学者研究了全氟辛酸(PFOA)在PVC上的吸附行为^[10],与PFOA相比,SDZ极性更大,且SDZ的苯环结构可与PVC结构发生卤键作用。但是,目前关于PVC和SDZ复合污染的研究较少。鉴于此,笔者采用模拟SBR反应器,考察了PVC和SDZ共存条件下对活性污泥系统去除污染物效能的影响,通过探讨污泥及其胞外聚合物(EPS)的官能团、组分含量的变化,从脱氢酶活性、EPS荧光特性、微生物群落结构等角度

揭示了PVC和SDZ共存对活性污泥系统的影响机制,以期为新污染物的控制和污水处理厂的高效稳定运行提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 活性污泥

原泥取自南京市某污水厂二沉池回流污泥井,固体浓度约为7.6 g/L,沉降指数(SVI)在50~120 mL/g之间。采用模拟SBR反应器培养污泥,进水为模拟高浓度有机废水,成分如下: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为0.667 5 g/L、 KH_2PO_4 为0.026 g/L、 CH_3COONa 为1.096 1 g/L、 NH_4Cl 为0.112 3 g/L、 CaCl_2 为0.001 3 g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为0.000 6 g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为0.000 5 g/L、蛋白胨为0.000 3 g/L。

1.2 实验装置

采用2组SBR反应器,分别设置为低浓度组和高浓度组,每组设置4个相同体积(500 mL)的反应器,分别为对照组、PVC组、SDZ组和PVC+SDZ组。低浓度组中PVC和SDZ浓度根据文献报道的我国污水处理厂进水浓度确定^[11-12],其中,在对照组(R1)中均为0,在PVC组(R2)中分别为292.8、0 $\mu\text{g/L}$,在SDZ组(R3)中分别为0、0.5 $\mu\text{g/L}$,在PVC+SDZ组(R4)中分别为292.8、0.5 $\mu\text{g/L}$;高浓度组中PVC和SDZ浓度根据文献报道确定^[13-14],其中,在对照组(R5)中均为0,在PVC组(R6)中分别为15、0 mg/L,在SDZ组(R7)中分别为0、15 mg/L,在PVC+SDZ组(R8)中均为15 mg/L。SBR反应器的运行模式为曝气1 h+静置0.5 h,采用微孔曝气头供氧,控制水中溶解氧浓度为 (7 ± 0.5) mg/L、水温为 (25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 和pH为 7 ± 0.5 。反应器首次启动时,原泥与模拟废水的投加体积分别为300、200 mL。每组反应器至少稳

定运行4个周期,每周期运行3 d,每周期结束后静置并排掉上清液(约200 mL),同时加入相同体积的新配制的模拟废水。

1.3 分析项目与方法

水样的COD、氨氮浓度分别采用重铬酸钾法和纳氏试剂分光光度法测定;污泥的官能团采用傅里叶红外光谱仪进行分析;脱氢酶活性采用TTC-电子传递体系(ETS)活性进行表征;EPS采用离子交换树脂法提取,其中的多糖采用硫酸-蒽酮比色法测定,蛋白质采用考马斯亮蓝法测定。样品的荧光特性采用荧光分光光度计进行分析,激发光扫描范围为200~450 nm、发射光扫描范围为210~550 nm,步长为5 nm,扫描速度为12 000 nm/min。反应器稳定运行4个周期后,分别取R5、R6、R7和R8等4个反应器的污泥样品,依托上海美吉生物有限公司的MiSeq平台进行高通量测序分析。

2 结果与讨论

2.1 对COD去除效果的影响

PVC和SDZ对活性污泥系统去除COD的影响见图1。由图1(a)可知,在低浓度组中,4个反应器对COD的去除效果较为稳定,R1~R4的COD平均去除率分别为 $(90.5 \pm 1.0)\%$ 、 $(90.3 \pm 1.6)\%$ 、 $(89.4 \pm 0.2)\%$ 和 $(88.6 \pm 1.3)\%$,表明低浓度的PVC和SDZ及两者共存时对系统去除COD无显著影响。由图1(b)可知,在高浓度组中,R5~R8的COD平均去除率分别为 $(86.8 \pm 1.2)\%$ 、 $(79.1 \pm 4.7)\%$ 、 $(48.0 \pm 13.2)\%$ 和 $(39.5 \pm 9.1)\%$ 。以上结果表明,当PVC浓度从 $292.8 \mu\text{g/L}$ 增至 15 mg/L 时,系统对COD的去除率降低了12.4%;当SDZ浓度从 $0.5 \mu\text{g/L}$ 增至 15 mg/L 时,系统对COD的去除率降低了46.3%;与低浓度共存相比,高浓度共存时系统对COD的去除率降低了55.4%。可见,对活性污泥系统去除COD的影响为:高浓度PVC+SDZ组>高浓度SDZ组>高浓度PVC组。林旭萌等^[15]研究发现,当聚醚砜(PES)单独存在(0.5 g/L)时,系统对COD的去除率仍维持在90%左右;当PES和二氯苯酚(40 mg/L)共存时,系统对COD的去除率降至38%,与本实验结果水平相当,分析认为是由于拟杆菌门(*Bacteroidetes*)和 β -变形菌纲(*Betaproteobacteria*)相对丰度下降所致。可见,当水中加入高浓度的PVC和SDZ时,污泥中微生物受到MPs和抗生素的毒性影响,出现抑制生长

或死亡的现象,相对丰度下降或者代谢活性降低,使得系统对基质的降解能力下降,随着运行时间的延长,微生物逐渐适应MPs和抗生素的存在,系统的COD去除率下降趋势逐渐减缓并趋于稳定。

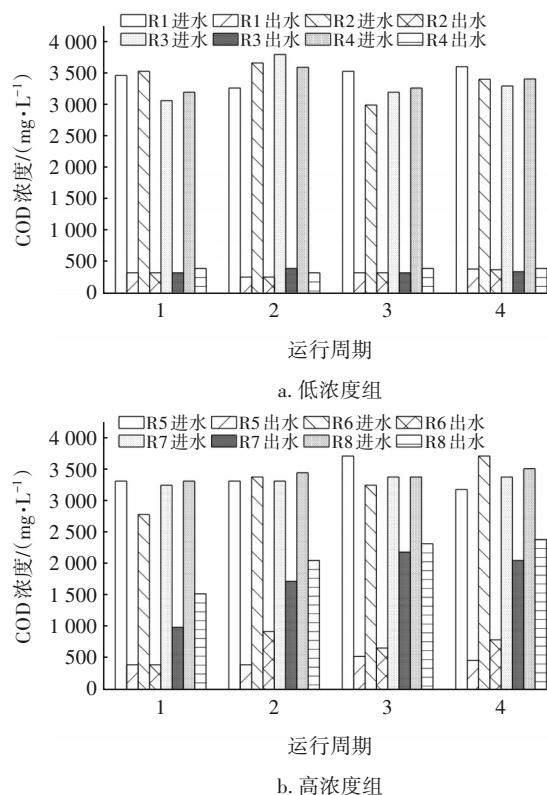


图1 PVC和SDZ对COD去除效果的影响

Fig.1 Effect of PVC and SDZ on removal of COD

2.2 对氨氮去除效果的影响

PVC和SDZ对活性污泥系统去除氨氮的影响见图2。由图2(a)可知,低浓度组中4个反应器的氨氮去除效果较稳定,R1~R4的氨氮平均去除率分别为 $(83.6 \pm 1.0)\%$ 、 $(83.3 \pm 1.0)\%$ 、 $(83.1 \pm 1.0)\%$ 和 $(84.1 \pm 1.0)\%$,表明低浓度的PVC和SDZ及两者共存时对系统去除氨氮的影响较小。由图2(b)可知,在高浓度组中,R5~R8的氨氮平均去除率分别为 $(82.8 \pm 0.5)\%$ 、 $(79.3 \pm 1.3)\%$ 、 $(42.3 \pm 13.4)\%$ 和 $(37.9 \pm 11.5)\%$ 。与低浓度组相比,R6~R8的氨氮去除率分别降低了4.8%、49.1%、54.9%。对活性污泥系统去除氨氮的影响为:高浓度PVC+SDZ组>高浓度SDZ组>高浓度PVC组。当PVC浓度从 $292.8 \mu\text{g/L}$ 增加到 15 mg/L 时,氨氮去除率降低4.8%,这可能是由于PVC对硝化细菌的丰度影响较小,从而导致氨氮去除率仅有少量下降^[16]。Alvim等^[17]研究了聚乙烯(PE)对活性污泥的影响,结果表明PE对

污泥微生物群落产生选择性作用,但对硝化细菌的相对丰度影响较小。与高浓度PVC组相比,高浓度SDZ或高浓度PVC和SDZ共存条件下,系统的氨氮去除效果明显降低,可能是因为SDZ的生物毒性大于PVC,SDZ抑制了硝化细菌的生长,这与万小平^[18]的研究结论相符,其考察了SDZ对好氧颗粒污泥的影响,发现当SDZ浓度由10 mg/L增至100 mg/L时,出水氨氮浓度上升9.1 mg/L,此时SDZ对氨氧化菌(变形菌门、拟杆菌门)产生了抑制作用。

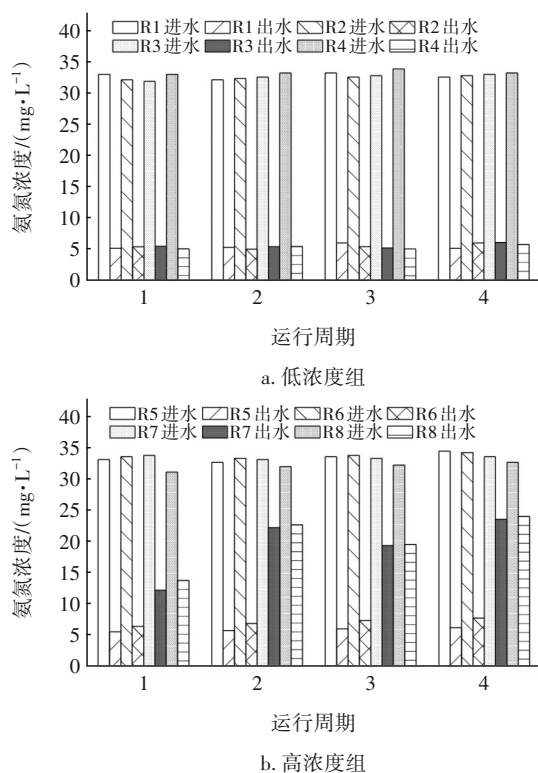


图2 PVC和SDZ对氨氮去除效果的影响

Fig.2 Effect of PVC and SDZ on removal of ammonia nitrogen

2.3 对活性污泥官能团的影响

在高浓度PVC和SDZ存在的条件下,活性污泥的红外光谱变化见图3。可知,污泥含有较多的有机官能团,其中,3 450~3 440 cm^{-1} 处的吸收峰由羟基($-\text{OH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)的伸缩振动引起,主要来自蛋白质和多糖官能团;2 980~2 990 cm^{-1} 处的吸收峰由脂质 $-\text{CH}_3$ 对称伸缩和 $-\text{CH}_2$ 反对称伸缩引起;1 640 cm^{-1} 处的吸收峰由蛋白质N—H变形振动和C—N伸缩振动引起;1 420~1 430 cm^{-1} 处的吸收峰由多糖C—N伸缩振动引起;1 090~1 100 cm^{-1} 处的吸收峰由蛋白质C—O—C伸缩振动引起。R8样品

在3 450 cm^{-1} 处的吸收峰强度削弱且向右偏移,说明污泥中的羟基与SDZ中氨基的H原子形成了氢键,使 $-\text{OH}$ 伸缩振动减弱。R7、R8样品在1 640 cm^{-1} 处的峰宽大于对照组,可能是因为污泥的N—H与SDZ的苯环之间形成了 $\pi-\pi$ 共轭,发生了电子诱导效应,且R7和R8样品的峰宽几乎相等,表明高浓度PVC和SDZ共存条件下,PVC吸附部分SDZ后形成复合污染物,阻碍了PVC与活性污泥的相互作用。与对照组相比,R6、R8样品的吸收峰由1 430 cm^{-1} 移至1 420 cm^{-1} ,表明污泥的C—N与PVC的C—Cl之间发生了络合作用。上述结果与宋现财^[19]的研究结果一致,该研究表明污泥官能团可与抗生素发生络合、cation- π 等作用。R6、R7、R8样品的峰强度低于对照组R5,说明污泥有机物浓度降低,这是因为高浓度PVC和SDZ导致污泥絮体解散、细胞破裂,释放出部分溶解性胞内有机物。

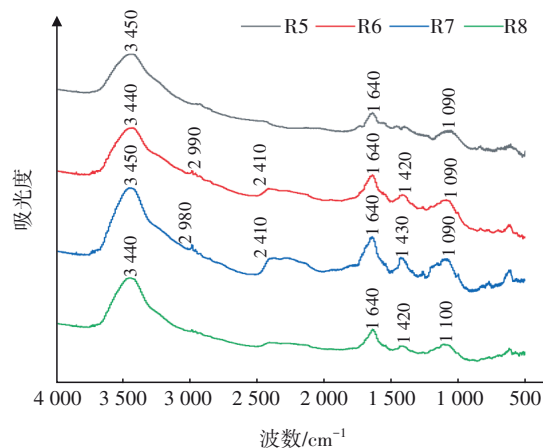


图3 高浓度PVC和SDZ存在条件下活性污泥的FT-IR图谱

Fig.3 FT-IR spectrum of activated sludge under high concentration of PVC and SDZ

2.4 对污泥TTC-ETS活性的影响

图4为高浓度PVC和SDZ存在条件下污泥脱氢酶活性的变化。脱氢酶是有机物生化降解过程中的一种还原酶,表征微生物对有机物的降解能力。由图4可以看出,4个运行周期内,R6、R7、R8的脱氢酶活性始终被抑制,并随着运行时间的延长而呈现显著降低趋势。第12天,R6、R7、R8的脱氢酶活性相比对照组R5分别降低了40.51%、47.13%、49.91%。张静静^[20]研究发现,在污水厌氧处理系统中投加0.4 g/L的PS时,脱氢酶活性降低了29.24%;王静等^[21]研究发现,磺胺类抗生素通过抑制叶酸的合成,降低污泥脱氢酶活性,进而影响脱

氢酶利用基质氧化脱下的氢在呼吸链传递过程中的作用。在本研究中,高浓度 PVC 和 SDZ 共存时对脱氢酶活性的抑制作用明显,甚至在 PVC 和 SDZ 投加初期,脱氢酶活性即急剧下降。分析认为,PVC 和 SDZ 共存时一方面可抑制脱氢酶的合成,从而降低酶的活性;另一方面,PVC 吸附部分 SDZ,减少了微生物与 SDZ 直接接触,进而降低了由微生物降解底物(SDZ)所产生的酶活性。而且,随着系统中 PVC 和 SDZ 的逐渐积累,其生物毒性逐渐增大,不断抑制微生物的活性,使脱氢酶活性随运行时间呈下降趋势。另外,脱氢酶是有机底物代谢途径中的第一种酶,可以激活某些特殊的氢原子,使这些氢原子被适当的受氢体脱除而将原来的物质氧化,同时将其传递给最终电子受体的氧化还原酶^[22],因此,脱氢酶活性降低表明微生物对有机物催化和电子传递能力下降,从而导致活性污泥系统对 COD 和氨氮的去除率下降。

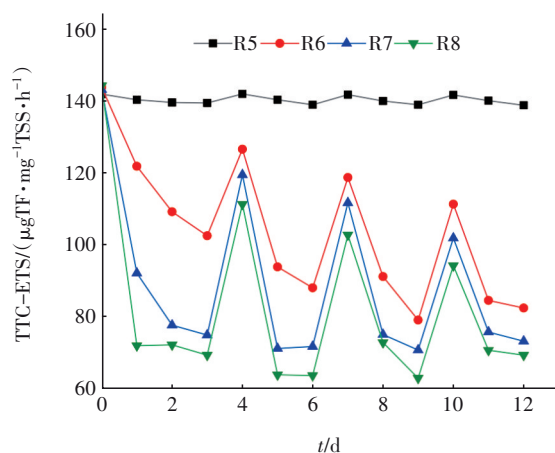


图4 高浓度 PVC 和 SDZ 存在时对污泥脱氢酶活性的影响

Fig.4 Effect of high concentration of PVC and SDZ on dehydrogenase activity of sludge

2.5 对污泥 EPS 的影响

2.5.1 对 EPS 组分的影响

EPS 是污泥微生物分泌的高分子聚合物,主要成分为蛋白质和多糖,其浓度和组成影响污泥性质及其对污染物的去除效果。在高浓度 PVC 和 SDZ 存在条件下,EPS 各组分含量的变化见图 5。可知,R6、R7、R8 的蛋白质含量相比对照组 R5 分别增加了 3.68、5.00、6.58 mg/L,多糖含量相比对照组 R5 分别增加了 2.13、3.60、4.50 mg/L。而且,在任一运行周期,蛋白质和多糖的含量都呈现出 R6<R7<R8 的趋势。上述结果表明,水中 PVC 和 SDZ 的存在促

使污泥微生物分泌更多的 EPS,以抵御上述物质对细胞的毒害。EPS 中蛋白质提供负电荷,蛋白质含量的增加,使污泥表面携带更多的负电荷,疏水性增强,污泥絮凝性能恶化。有研究表明,EPS 不仅具有固定基质、聚合细胞、保持水分等作用,而且可以阻止有害的外源物质进入微生物细胞内部。当高浓度的 PVC 和 SDZ 共存时,观察到污泥表面形成了 EPS 黏液层,说明 PVC 和 SDZ 复合污染物对活性污泥产生了毒性。显然,R8 的 EPS 各组分含量最高,表明 PVC 和 SDZ 共存时形成的生物毒性较 PVC 或 SDZ 单独存在时更强。李娟英等^[14]研究发现,磺胺类或四环素类抗生素的添加使得污泥 EPS 总量和各组分含量均升高,并观察到污泥变白、结构松散、上清液浑浊、大量污泥碎片悬浮、絮凝性显著变差、出水水质变差等现象,与本实验结果一致。

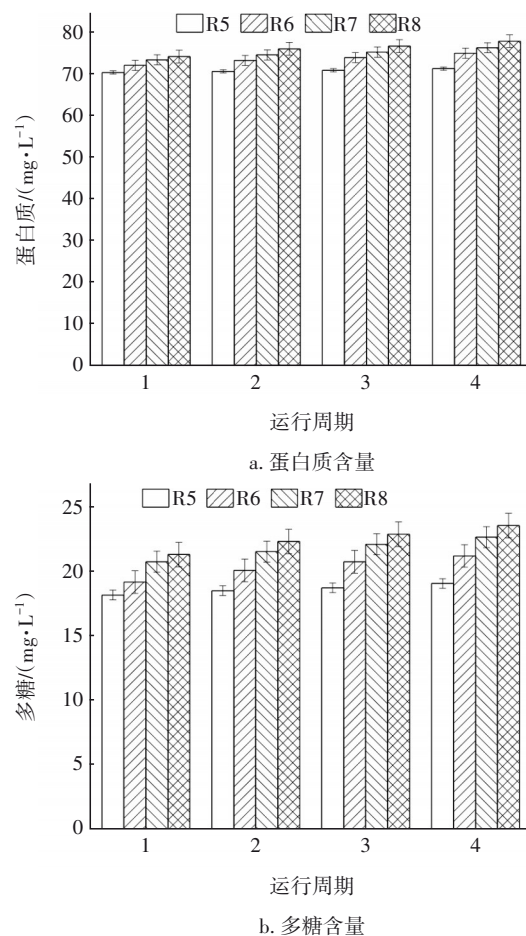


图5 高浓度 PVC 和 SDZ 存在条件下 EPS 各组分的含量

Fig.5 Content of EPS components under high concentration of PVC and SDZ

2.5.2 对 EPS 官能团的影响

高浓度 PVC 和 SDZ 存在条件下污泥 EPS 的红

外光谱见图6。

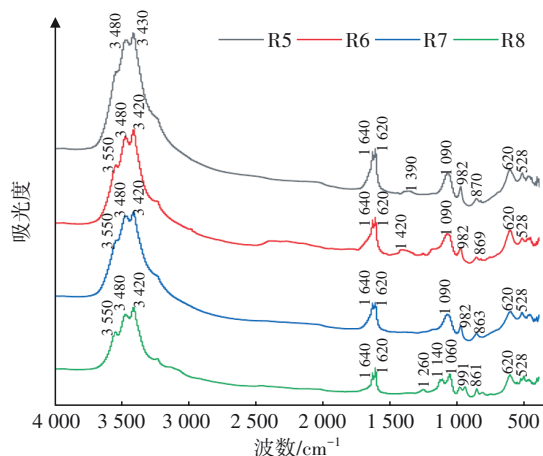


图6 高浓度PVC和SDZ存在条件下EPS的FT-IR谱图

Fig.6 FT-IR spectrum of EPS under high concentration of PVC and SDZ

由图6可知, EPS含有较多的官能团, 包括特征明显的强频段(例如 $1\ 090\sim 1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 波段的吸收峰多且强, 这是由蛋白质和多糖剧烈振动导致的)指示蛋白质和多聚糖等官能团的存在, 特征较弱频段指示羧基、糖醛酸、腐殖酸等官能团的存在, 指纹区的频段可能表明核酸组成基团之一磷酸盐的存在。R6、R7、R8样品在 $3\ 420\sim 3\ 550\text{ cm}^{-1}$ 处均出现吸收峰, 这是由EPS中 —OH 和 —NH_2 的伸缩振动引起的, 说明污泥中EPS含有氢键缔合倾向的基团, 且氢键是絮体之间结合的主要键能, R6、R7、R8样品在 $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰强度低于对照组R5, 表明高浓度PVC和SDZ存在时可能降低了污泥絮体中具有氢键缔合倾向的官能团含量, 不利于污泥絮体的吸附和聚集。 $1\ 600\sim 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ (酰胺I带)、 $1\ 500\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$ (酰胺II带)、 $1\ 200\sim 1\ 300\text{ cm}^{-1}$ (酰胺III带)处的吸收峰均属于蛋白质中 —CONH— 官能团的特征振动; 在 $1\ 640$ 和 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了尖锐的不对称峰, 这是由 N—H 和 C—N 的伸缩振动引起, R8样品的峰强度最低; $1\ 060\sim 1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰由多糖或羧基中的 C=O 伸缩振动所致, 与对照组R5相比, R7在 $1\ 390\text{ cm}^{-1}$ 处的峰消失, R8在 $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带发生位移, 这些变化说明污泥EPS的羧基和氨基官能团与PVC和SDZ发生了缔合作用, 上述活性基团的减少不利于有机物降解。综上, 当高浓度PVC和SDZ存在时, 主要通过 —OH 、 N—H 、 C=O 等官能团对EPS中蛋白质和多糖产生影响, 这与韩月等^[23]研究纳米氧化锌和四环素复合污染物时所

得的结果一致。

2.5.3 EPS荧光特性分析

为进一步探讨污泥EPS特性的变化, 采用三维荧光光谱与区域积分方法, 分析EPS组分的荧光特性, 结果见图7。

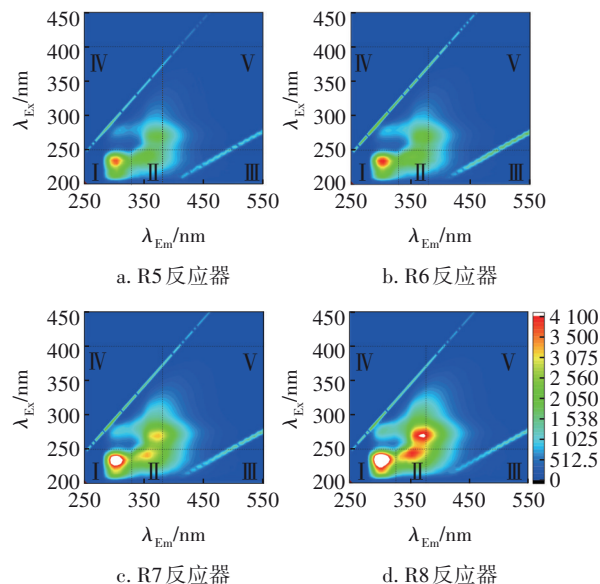


图7 高浓度PVC和SDZ存在时污泥EPS的三维荧光光谱

Fig.7 EEM spectrum of EPS under high concentration of PVC and SDZ

Tian等^[24]根据有机物的性质及荧光峰位置将三维荧光光谱图划分为5个区域, 分别为: I区(I型芳香蛋白质类物质, 以酪氨酸为代表, $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 $200\sim 250\text{ nm}/280\sim 330\text{ nm}$)、II区(II型芳香蛋白质类物质, 以色氨酸为代表, $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 $200\sim 250\text{ nm}/330\sim 380\text{ nm}$)、III区(类富里酸, $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 $200\sim 250\text{ nm}/380\sim 550\text{ nm}$)、IV区(溶解性微生物代谢产物, $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 $250\sim 400\text{ nm}/280\sim 380\text{ nm}$)、V区(类腐殖酸, $\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}$ 为 $250\sim 400\text{ nm}/380\sim 550\text{ nm}$)。由图7可知, 对照组R5和实验组R6样品的荧光峰主要集中在I区, R7和R8样品的荧光峰主要集中在I区、II区及IV区。无论水中是否存在高浓度PVC和SDZ, 类酪氨酸和类色氨酸均为EPS的主要成分。与对照组R5相比, R6样品的I区荧光强度增强, R7、R8样品的I、II、IV区荧光强度增强。Qu等^[25]研究发现荧光强度的变化与某些细菌的生长以及细胞死亡、大分子有机物的分解有关。上述结果表明, 高浓度PVC和SDZ共存对EPS产量的影响主要是芳香蛋白质和溶解性微生物代谢产物, 这是由细菌细胞破裂所

致。当高浓度 PVC 和 SDZ 同时存在时,上述 EPS 分泌物的增加量最高,这与表 1 的结果相符。

表 1 高浓度实验组的荧光响应百分比

Tab.1 Fluorescence response percentage of high concentration experimental group %

项目	R5	R6	R7	R8
I 区	42.09	41.49	39.52	37.77
II 区	32.25	33.32	33.77	34.01
III 区	7.18	5.63	5.12	4.79
IV 区	13.68	14.72	15.90	17.16
V 区	4.80	4.84	5.69	6.26

结合表 1 可知,R6、R7、R8 样品的 I 区荧光响应百分比相比对照组 R5 分别下降了 0. 6%、2. 57%、4. 32%。I 区荧光强度的变化与微生物代谢反应和代谢活性相关,且 I 型芳香蛋白质类物质可被微生物利用^[26],可见水中高浓度 PVC 和 SDZ 的存在,抑制了微生物的新陈代谢反应活性。R6、R7、R8 样品的 II + V 区荧光响应百分比相比对照组 R5 分别增加了 1. 11%、2. 01%、3. 22%。戴劲^[27]研究发现,随着抗生素浓度的增加,微生物代谢和衰亡产物对应峰的荧光强度增大,存在累积毒性抑制。另有研究表明,II 区和 V 区代表难生物降解有机物^[28],可见水中 PVC 和 SDZ 共存时对活性污泥系统的毒性增加,提高了出水中微生物代谢产物相关的蛋白类物质和腐殖酸的释放,导致有机物去除效果下降。

2.6 对微生物群落结构的影响

2.6.1 微生物 Alpha 多样性

当高浓度 PVC 和 SDZ 存在时,采用高通量测序技术对污泥微生物群落的丰度和多样性进行检测,结果见表 2,其中,Ace 和 Chao 指数表征微生物丰度,Shannon 和 Simpson 指数反映微生物多样性。各样品的覆盖率均超过 0. 999,表明测序结果具有代表性。与对照组相比,当水中存在高浓度 PVC 或 SDZ 时会导致污泥 Ace 和 Chao 指数降低;当两种污染物共存时,污泥 Ace 和 Chao 指数最低,表明此时微生物丰度最少。相比对照组,实验组的 Shannon 指数降低、Simpson 指数升高,表明 PVC 和 SDZ 抑制了微生物的多样性,尤其是当两种污染物共存时 Shannon 和 Simpson 指数的变化最大。对微生物丰度和多样性影响程度为:高浓度 PVC+SDZ>高浓度 SDZ>高浓度 PVC。

表 2 高浓度 PVC 和 SDZ 存在条件下活性污泥中微生物的 Alpha 多样性变化

Tab.2 Change in Alpha diversity of microorganisms in activated sludge under high concentration of PVC and SDZ

项目	OTUs	Ace	Chao	Shannon	Simpson	覆盖率
R5	134	119.29	114.88	3.20	0.07	0.999 7
R6	127	113.20	109.10	3.17	0.08	0.999 6
R7	119	108.84	106.33	3.01	0.10	0.999 8
R8	107	106.83	105.86	2.90	0.11	0.999 9

2.6.2 微生物群落结构

当高浓度 PVC 和 SDZ 存在时,污泥微生物群落结构分布如图 8 所示(一部分相对丰度较低的菌群未列出)。从图 8(a)可以看出,在纲水平上,对照组和实验组的污泥微生物群落组成无明显差异。对照组 R5 中污泥微生物的优势菌纲按相对丰度从高到低依次为拟杆菌纲(*Bacteroidia*, 46. 05%)、 α -变形菌纲(*Alphaproteobacteria*, 21. 91%)、 γ -变形菌纲(*Gammaproteobacteria*, 13. 65%)。R6、R7 和 R8 的优势菌纲相对丰度变化明显,与对照组 R5 相比,R6、R7 和 R8 的 *Bacteroidia* 相对丰度分别下降了 4. 74%、10. 06%、9. 53%;R7 和 R8 的 *Alphaproteobacteria* 相对丰度分别上升了 12. 82%、5. 07%,R6 的则降低了 2. 18%;R7 和 R8 的 *Gammaproteobacteria* 相对丰度分别下降了 5. 88%、4. 39%,R6 的则上升了 3. 58%。以上结果表明,在高浓度 PVC 和 SDZ 存在的条件下,*Bacteroidia* 的适应能力较弱。已有的研究表明,*Bacteroidia* 附着在污泥颗粒表面,可降解复杂有机物、蛋白质和脂类等,其代谢产物可被其他微生物利用,以增强有机物的降解效果;此外,该菌纲包含各种氨氧化细菌,并在降解有机物过程中产生各种裂解酶^[29]。由此可见,水中高浓度的 PVC 和 SDZ 通过抑制 *Bacteroidia* 的生长,进而抑制其他有机物降解菌和氨氧化细菌的生长,导致活性污泥系统对 COD 和氨氮的去除率下降。Li 等^[30]也发现 PVC (250 mg/L)和四环素(100 mg/L)共存时,好氧颗粒污泥的微生物相对丰度下降,其中 *Bacteroidia* 相对丰度下降 73. 3%,污水中难降解有机污染物影响微生物的代谢和活性,进而影响出水水质。当高浓度 PVC 和 SDZ 存在时,*Gammaproteobacteria* 相对丰度下降,由于 *Gammaproteobacteria* 具有降解有机物的功能,导致活性污泥系统的有机物降解功能菌减

少,进而降低COD去除率。

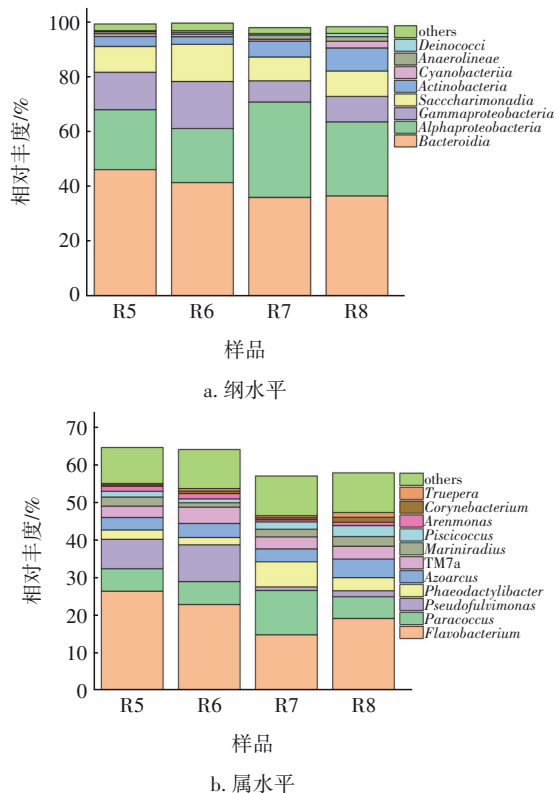


图8 活性污泥中微生物群落在纲、属水平上的分布

Fig.8 Distribution of microbial communities in activated sludge at class and genus levels

由图8(b)可知,对照组R5的优势菌属中黄杆菌属(*Flavobacterium*)、副球菌属(*Paracoccus*)、吡啶降解菌(*Pseudofulvimonas*)、固氮弧菌属(*Azoarcus*)的相对丰度分别为26.41%、5.97%、7.82%、3.34%。相比对照组R5,R6、R7和R8的优势菌属变化明显,R6、R7和R8的*Flavobacterium*相对丰度分别下降了3.52%、11.61%、7.25%;R7的*Paracoccus*相对丰度上升了5.85%,而R6和R8的则几乎不变;R7和R8的*Pseudofulvimonas*相对丰度分别下降了6.88%、6.21%,R6的则上升5.85%;R8的*Azoarcus*相对丰度上升了1.59%,R6和R7的则几乎不变。有研究表明,黄杆菌属利用碳原子为电子受体还原硝酸盐,具有较好的脱氮效果^[31]。水中单独存在高浓度SDZ时对黄杆菌属的影响大于PVC和SDZ共存时的影响,可能是因为PVC吸附了水中部分SDZ,从而减弱了对黄杆菌属的抑制。*Paracoccus*属于好氧反硝化菌,在高浓度PVC和SDZ共存条件下其相对丰度几乎不变,而当单独存在高浓度SDZ时促进了其生

长繁殖,说明*Paracoccus*对SDZ产生了耐药性,有利于总氮的去除。*Pseudofulvimonas*为降解SDZ的重要菌属,SDZ的投加降低了*Pseudofulvimonas*的相对丰度,使污泥降解SDZ的能力下降,未降解的SDZ进一步增加了活性污泥系统的毒性,降低脱氢酶活性,导致COD和氨氮的去除率下降。固氮弧菌属为反硝化过程的重要菌属^[32],无论水中单独存在高浓度PVC或SDZ,还是两者共存时,固氮弧菌属的相对丰度均几乎不变,表明其具有较强的适应能力,这与万小平^[18]的研究结论一致,同时根据其研究得出的固氮弧菌能降解苯系物的结论可以推测固氮弧菌可能拥有降解SDZ的能力。

3 结论

通过研究PVC和SDZ复合污染对活性污泥系统的影响发现,当高浓度PVC(15 mg/L)与SDZ(15 mg/L)共存时,其复合毒性效应表现为协同作用,PVC吸附SDZ后形成的复合污染物导致污泥脱氢酶活性下降、EPS组分含量增加、微生物群落多样性下降,从而导致COD和氨氮去除率显著下降:①活性污泥系统对COD和氨氮的去除率分别降低了55.4%和54.9%,影响程度为高浓度PVC+SDZ>高浓度SDZ>高浓度PVC。②EPS各组分含量增加,其中蛋白质含量增加最明显,使得污泥表面负电荷增加,疏水性增强。FT-IR光谱分析表明,复合污染物对EPS中蛋白质和多糖的—OH、N—H、C=O等官能团产生了影响;荧光光谱分析表明,活性污泥絮体解体和微生物细胞溶解,微生物副产物累积,导致EPS中芳香蛋白质含量增加。③污泥中微生物群落结构的稳定性被破坏,优势菌如拟杆菌纲、 γ -变形菌纲以及黄杆菌属和吡啶降解菌的相对丰度分别下降了9.53%、4.39%、7.25%和6.21%,导致系统内有机物降解功能菌和氨氧化细菌数量减少,进而降低了COD和氨氮的去除率。

参考文献:

- [1] 贾其隆,陈浩,赵昕,等. 大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4105-4112.
- JIA Qilong, CHEN Hao, ZHAO Xin, et al. Removal of microplastics by different treatment processes in Shanghai large municipal wastewater treatment plants [J]. Environmental Science, 2019, 40(9): 4105-4112

- (in Chinese).
- [2] 许霞,侯青桐,薛银刚,等. 污水厂中微塑料的污染及迁移特征研究进展[J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4393-4400.
- XU Xia, HOU Qingtong, XUE Yingang, *et al.* Research progress on the transference and pollution characteristics of microplastics in wastewater treatment plants [J]. China Environmental Science, 2018, 38(11): 4393-4400 (in Chinese).
- [3] 郎朗,董晓琪,狄静波. SPE-HPLC法测定松花江哈尔滨段水样中11种抗生素[J]. 中国给水排水, 2018, 34(20): 114-118.
- LANG Lang, DONG Xiaoqi, DI Jingbo. Determination of 11 antibiotics in Harbin section of Songhua River by SPE-HPLC [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(20): 114-118 (in Chinese).
- [4] CHEN K, ZHOU J L. Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2014, 95: 604-612.
- [5] XU P C, GE W, CHAI C, *et al.* Sorption of polybrominated diphenyl ethers by microplastics [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 145: 260-269.
- [6] LIU F F, LIU G Z, ZHU Z L, *et al.* Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry [J]. Chemosphere, 2019, 214: 688-694.
- [7] 左优. 聚苯乙烯微塑料与四溴双酚-A对斑马鱼的复合毒性研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- ZUO You. Study on the Complex Toxicity of Polystyrene Microplastics and Tetrabromobisphenol-A to Zebrafish [D]. Xi'an: Chang'an University, 2019 (in Chinese).
- [8] 张石云. 抗生素磺胺甲噁唑和微塑料复合暴露对罗非鱼生理效应影响的机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.
- ZHANG Shiyun. Mechanism of Antibiotics Sulfamethoxazole and Microplastics on Physiological Effects of Tilapia [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019 (in Chinese).
- [9] 石双双. 磺胺嘧啶和环丙沙星在微塑料上吸附行为的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2020.
- SHI Shuangshuang. The Study on Adsorption Behavior of Sulfadiazine and Ciprofloxacin onto Microplastics [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2020 (in Chinese).
- [10] BAKIR A, ROWLAND S J, THOMPSON R C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions [J]. Environmental Pollution, 2014, 185: 16-23.
- [11] 朱莹,曹淼,罗景阳,等. 微塑料的环境影响行为及其在我国的分布状况[J]. 环境科学研究, 2019, 32(9): 1437-1447.
- ZHU Ying, CAO Miao, LUO Jingyang, *et al.* Distribution and potential risks of microplastics in China: a review [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(9): 1437-1447 (in Chinese).
- [12] LI W H, SHI Y L, GAO L H, *et al.* Occurrence and removal of antibiotics in a municipal wastewater reclamation plant in Beijing, China [J]. Chemosphere, 2013, 92(4): 435-444.
- [13] LI L, SONG K, YEERKEN S, *et al.* Effect evaluation of microplastics on activated sludge nitrification and denitrification [J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 135953.
- [14] 李娟英,王肖颖,解满俊,等. 磺胺和四环素类抗生素对活性污泥性能的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(2): 573-580.
- LI Juanying, WANG Xiaoying, XIE Manjun, *et al.* Effect of sulfonamides and tetracycline antibiotics on performance of activated sludge [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(2): 573-580 (in Chinese).
- [15] 林旭萌,宿程远,吴淑敏,等. 微塑料PES与2,4-DCP复合污染对厌氧污泥胞外聚合物与微生物群落的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(4): 1946-1955.
- LIN Xumeng, SU Chengyuan, WU Shumin, *et al.* Effects of PES and 2,4-DCP on the extracellular polymeric substances and microbial community of anaerobic granular sludge [J]. Environmental Science, 2021, 42(4): 1946-1955 (in Chinese).
- [16] QIAN R H, SUN C Y, LIU W H, *et al.* Effects of exposure to polyether sulfone microplastic on the nitrifying process and microbial community structure in aerobic granular sludge [J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122827.
- [17] ALVIM C B, CASTELLUCCIO S, FERRER-POLONIO E, *et al.* Effect of polyethylene microplastics on activated sludge process—accumulation in the sludge and influence on the process and on biomass characteristics [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 148: 536-547.

- [18] 万小平. 环境相关浓度磺胺嘧啶对好氧颗粒污泥的影响及其去除机制[D]. 济南: 山东大学, 2018.
WAN Xiaoping. The Effect of Sulfadiazine at Environmentally Relevant Concentrations on Aerobic Granular Sludge and Its Removal Mechanism [D]. Jinan: Shandong University, 2018 (in Chinese).
- [19] 宋现财. 四环素类抗生素在活性污泥上的吸附规律及其机理研究[D]. 天津: 南开大学, 2014.
SONG Xiancai. Investigate the Law of Adsorption of Tetracyclines on Activated Sludge and Explore the Mechanism [D]. Tianjin: Nankai University, 2014 (in Chinese).
- [20] 张静静. 微塑料对废水厌氧消化产甲烷过程的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
ZHANG Jingjing. Effect of Microplastics on Methane Generation Process from Wastewater by Anaerobic Digestion [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021 (in Chinese).
- [21] 王静, 黄申斌, 江敏, 等. 抗生素类污染物对活性污泥酶活的影响研究[J]. 环境污染与防治, 2011, 33(12): 27-32.
WANG Jing, HUANG Shenbin, JIANG Min, *et al.* Effect of antibiotics pollutants on enzyme activities in activated sludge [J]. Environmental Pollution and Control, 2011, 33(12): 27-32 (in Chinese).
- [22] 侯广颖. 双酚A和双酚S与污泥水解酶相互作用的机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2018.
HOU Guangying. Research on the Interaction of Bisphenol A and Bisphenol S with Hydrolase in Sludge [D]. Jinan: Shandong University, 2018 (in Chinese).
- [23] 韩月, 李凯, 王志康, 等. SBR中纳米氧化锌和四环素复合投加系统对污泥胞外聚合物的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(7): 1623-1633.
HAN Yue, LI Kai, WANG Zhikang, *et al.* Effect of combined addition of ZnO nanoparticles and tetracycline on extracellular polymeric substances of sludge in SBR system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(7): 1623-1633 (in Chinese).
- [24] TIAN W, LI L, LIU F, *et al.* Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from dairy manure and rice chaff by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. Bioresource Technology, 2012, 110(1): 330-337.
- [25] QU F S, LIANG H, HE J G, *et al.* Characterization of dissolved extracellular organic matter (dEOM) and bound extracellular organic matter (bEOM) of *Microcystis aeruginosa* and their impacts on UF membrane fouling [J]. Water Research, 2012, 46: 2881-2890.
- [26] HE X S, XI B D, WEI Z X, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/3): 293-299.
- [27] 戴劲. 大环内酯类抗生素对Anammox脱氮性能的影响及机理研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
DAI Jin. Effect of Macrolide Antibiotic on Anammox Nitrogen Removal Performance and Its Mechanism [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020 (in Chinese).
- [28] BISWAL B K, HUANG H, DAI J, *et al.* Impact of low-thermal pretreatment on physicochemical properties of saline waste activated sludge, hydrolysis of organics and methane yield in anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122423.
- [29] FRØLUND B, PALMGREN R, KEIDING K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Water Research, 1996, 30(8): 1749-1758.
- [30] LI L, LIU D, LI Z Y, *et al.* Evaluation of microplastic polyvinylchloride and antibiotics tetracycline co-effect on the partial nitrification process [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 160: 111671.
- [31] 刘锁. 低温下磁场强化活性污泥处理印染废水基础研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
LIU Suo. Basic Research on the Treatment of Dyeing and Printing Wastewater with Enhancement of Activated Sludge by Magnetic Field [D]. Nanjing: Southeast University, 2019 (in Chinese).
- [32] TIAN M, ZHAO F Q, SHEN X, *et al.* The first metagenome of activated sludge from full-scale anaerobic/anoxic/oxic (A²O) nitrogen and phosphorus removal reactor using Illumina sequencing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 35(9): 181-190.

作者简介: 胡凯(1983-), 男, 安徽马鞍山人, 博士, 副研究员, 从事污水处理与资源化研究。

E-mail: hukaihit@hhu.edu.cn

收稿日期: 2021-11-20

修回日期: 2022-03-17

(编辑: 刘贵春)