

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.07.016

三氯生对污泥高温厌氧消化的影响及机制

孙书荃^{1,2}, 高川^{1,2}, 张斌³, 薛淑帆¹, 付培培¹, 马浩元¹

(1. 黄河水利职业技术学院 环境工程学院, 河南 开封 475004; 2. 开封市水环境污染监测工程技术研究中心, 河南 开封 475004; 3. 中山大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 三氯生(TCS)是污泥内常被检出的新污染物,但关于TCS对污泥生物处理的影响鲜有报道。为此,在高温条件下考察了TCS对污泥厌氧消化的影响,并探究相关作用机制。结果表明,TCS会显著抑制甲烷产量及甲烷在沼气中的体积占比。同时,TCS会促进污泥的水解过程,导致发酵液内溶解性COD(SCOD)、溶解性蛋白质和溶解性多糖浓度升高;但TCS会抑制水解产物的酸化过程,导致短链脂肪酸(SCFA)产量下降,并降低乙酸盐在SCFA中的占比。微生物代谢活性分析结果显示,TCS的存在提高了活性氧(ROS)和乳酸脱氢酶(LDH)释放量,且TCS含量越高,ROS和LDH的释放就越显著。酶活性分析结果显示,TCS的存在降低了与酸化和甲烷化相关的酶活性,当TCS含量为1.2 g/kg时,辅酶F420的相对活性降至31.2%。

关键词: 三氯生; 污泥; 高温厌氧消化; 甲烷; 水解; 酸化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)07-0110-07

Impact and Mechanism of Triclosan on High-temperature Anaerobic Digestion of Sludge

SUN Shu-quan^{1,2}, GAO Chuan^{1,2}, ZHANG Bin³, XUE Shu-fan¹, FU Pei-pe¹,
MA Hao-yuan¹

(1. School of Environmental Engineering, Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China; 2. Kaifeng Municipal Water Environmental Pollution Monitoring Engineering Technology Research Center, Kaifeng 475004, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Triclosan (TCS) is an emerging pollutant frequently detected in sludge. However, limited research has been conducted on its impact on the biological treatment of sludge. Consequently, this study investigated the effects of TCS on high-temperature anaerobic digestion of sludge and explored the underlying mechanisms. TCS substantially inhibited methane production and the volumetric proportion of methane in biogas. Simultaneously, TCS enhanced the hydrolysis process of sludge, leading to elevated concentrations of soluble chemical oxygen demand (SCOD), soluble proteins, and soluble polysaccharides in the fermentation liquid. However, TCS also inhibited the acidification of hydrolysates, leading to a reduction in short-chain fatty acids (SCFAs) production, particularly in the proportion of

基金项目: 河南省科技发展计划项目(222102320424); 河南省教育厅重点项目(22B610005)

通信作者: 孙书荃 E-mail: sunsq0721@126.com

acetate in SCFAs. The analysis of microbial metabolic activity revealed that the presence of TCS led to increased release of reactive oxygen species (ROS) and lactate dehydrogenase (LDH). Moreover, a positive correlation was observed between the concent of TCS and the release of ROS and LDH. The presence of TCS diminished the enzymatic activities related to acidogenesis and methanogenesis. Specifically, the relative activity of coenzyme F420 decreased to 31.2% when the TCS concent reached 1.2 g/kg.

Key words: triclosan; sludge; high-temperature anaerobic digestion; methane; hydrolysis; acidification

厌氧消化是一种将污泥中的有机物转化为甲烷和二氧化碳的生物处理过程,对污泥减量化、稳定化、无害化和资源化具有重要意义。厌氧消化主要包括溶出、水解、酸化和甲烷化过程,其中由于污泥外包裹胞外聚合物(EPS)而导致水解效率较低。此外,污泥中含有的新污染物也会对污泥生物资源化利用产生重要影响^[1]。

三氯生(TCS)是一种广谱抗菌剂,但同时也是一种典型的内分泌干扰物,被广泛用于医疗和卫生领域。COVID-19大流行期间,TCS的生产与消耗量增加,进而导致其在环境中的释放量增加。TCS成为了水环境中的一种新污染物,对水生生态系统中的微生物活性产生了影响^[2]。TCS及其中间产物会对活性污泥中的硝化和反硝化过程产生显著的不利影响,抑制微生物的硝化和反硝化性能,降低脱氮功能基因的丰度,导致微生物群落结构上的差异^[3]。另外发现,TCS还会抑制活性污泥中微生物对磷酸盐的去除效率,尤其是在长期接触下,其会抑制聚磷菌(PAO)的生长繁殖^[4]。在污泥处理方面,Fan等^[5]报道TCS会通过提高产酸细菌的转录活性来促进污泥发酵产生短链脂肪酸(SCFA)。然而,关于TCS对污泥厌氧消化产甲烷的影响至今尚不清楚。此外,高温厌氧消化因具有有机质水解速率高、污泥减量效果显著、对病原微生物杀灭能力强等优势,而得到广泛关注。

鉴于此,笔者首先考察了TCS对污泥高温厌氧消化产甲烷的影响,然后研究了TCS暴露对污泥内有机质生物转化特征的影响,之后分析了TCS对污泥高温厌氧消化过程内SCFA产量及组分占比的影响,最后通过分析微生物代谢功能及酶活性揭示了TCS影响污泥高温厌氧消化的作用机制,以期丰富TCS的环境行为,并为含TCS污泥的资源化利用提供一定技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用污泥来源于某污水厂初沉池和二沉池的混合污泥,两种污泥的混合比约为1:2。污泥取回后静置48 h,去掉上清液后用于实验。污泥的主要理化特性如下:pH为7.1,总悬浮固体(TSS)为13.2 g/L,挥发性悬浮固体(VSS)为9.2 g/L, NH_4^+-N 为26.3 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 为15.6 mg/L,SCFA为35.6 mg/L,溶解性COD(SCOD)为124.3 mg/L。

接种污泥来源于某厨余垃圾厌氧消化罐,取回后经0.45 μm 筛网过滤后备用。接种污泥的主要理化特性:pH为7.0,TSS为16.3 g/L,VSS为13.2 g/L。

实验用TCS为分析纯,购买自南京某医药公司,置于冰箱内保存备用。

1.2 实验设置

实验在5组相同的序批式反应器(SBR)内进行,每组做3个平行。SBR为PVC材质的圆柱形反应器,底部直径为14 cm,高为35 cm,有效工作容积为5.0 L。SBR内配有机械搅拌器,在工作时控制转速为250 r/min,以保证接种物与消化底物充分接触以及沼气的释放。SBR侧面距离顶部10、20和30 cm处分别设有采样口(直径为2.0 cm)。首先,在各反应器内加入3.0 L接种污泥和2.0 L消化底物,并干式投加不同量的TCS,控制TCS含量分别为0、0.1、0.3、0.6和1.2 g/kg(以TSS干质量计)^[6];然后,向各反应器内添加2.0 mol/L的NaOH或HCl溶液以控制底物pH为7.0,并在消化过程中每隔12 h调控一次pH,以排除pH对消化过程的影响;最后,向各反应器充入高纯度氮气30 s以排净氧气,并快速用橡胶密封盘封闭以保证厌氧条件。将上述SBR反应器转移至45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内进行厌氧消化实验。相较于之前研究中的高温消化温度50~60 $^{\circ}\text{C}$,适当降低消化温度(如45 $^{\circ}\text{C}$)对消化系统影响不明显,且能

有效降低电耗。整个厌氧消化实验持续30 d,定期测定沼气产量及有机质的变化特性。

1.3 分析项目与方法

TSS、VSS、SCOD、 NH_4^+-N 等指标采用国家标准方法测定;TCS采用高效液相色谱法测定;甲烷采用气相色谱法测定;活性氧(ROS)和乳酸脱氢酶(LDH)的测定方法参见文献[6];与厌氧相关的关键酶包括水解酶(蛋白酶、淀粉酶)、酸化酶(腺苷酸激酶AK)和辅酶F420,测定方法参见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 TCS对污泥高温厌氧消化产甲烷的影响

TCS对污泥高温厌氧消化产甲烷的影响见图1。

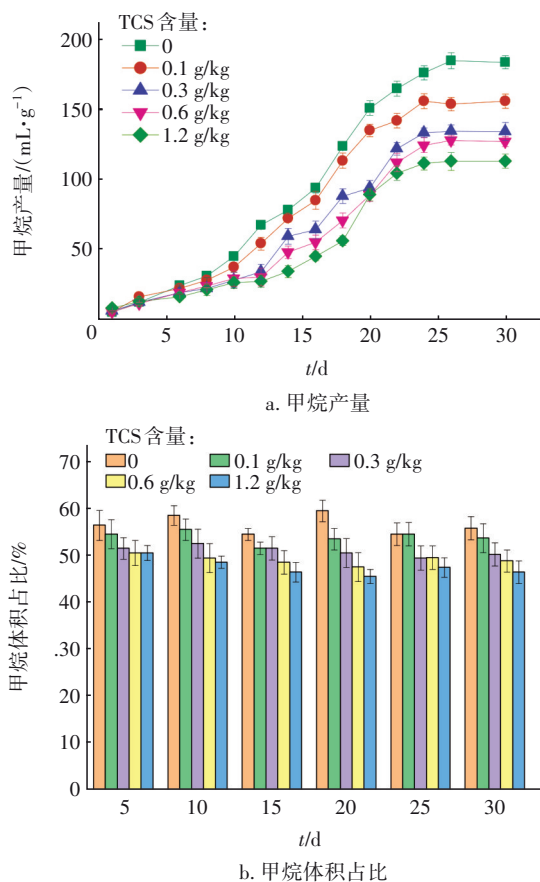


图1 TCS对污泥高温厌氧消化产甲烷的影响

Fig.1 Effect of TCS on methane production during high-temperature anaerobic digestion of sludge

从图1(a)可以看出,各组的甲烷产量随消化时间的延长先升高后趋于稳定。TCS的存在会影响污泥高温厌氧消化,且影响程度与TCS含量密切相关。在对照组,最终累积甲烷产量为186.5 mL/g,甲烷产量偏低,这可能是因为实验用污泥为初沉池和二沉池污泥的混合物,混合污泥内有机质占比低。当污

泥中存在TCS时,甲烷产量会出现不同程度的下降,随着TCS含量由0.1 g/kg提高至1.2 g/kg,最终累积甲烷产量由156.3 mL/g下降至113.6 mL/g。TCS作为一种抗菌剂,可能会影响污泥中的微生物活性,改变污泥的官能团及表面形态^[8]。此外,TCS可能对产甲烷菌具有直接毒害作用,导致这些微生物活性降低甚至死亡,进而影响甲烷的产生^[8]。

沼气中甲烷和二氧化碳的比例对其热值和后续利用价值有重要影响。如图1(b)所示,在消化初期,消化底物充足,沼气内甲烷的体积占比较高,各组的甲烷占比均超过50%。污泥中TCS的存在降低了沼气内甲烷的体积占比,且TCS含量越高,甲烷体积占比下降越显著。在30 d时,对照组的甲烷体积占比为55.9%,而实验组的甲烷体积占比下降至46.5%~53.8%,其中当TCS含量为1.2 g/kg时甲烷体积占比最低。TCS可能通过改变厌氧消化过程中的微生物群落结构,尤其是减少氢营养型产甲烷菌的丰度,从而影响甲烷的产生,进而降低了甲烷在沼气内的占比^[2]。此外,TCS在光解作用下可转化成二噁英类物质,这种转化可能会对系统内的微生物活动产生负面影响,进而影响甲烷的产生^[9]。

2.2 TCS对污泥溶出和水解过程的影响

水解过程被认定为污泥厌氧消化的限速步骤,而SCOD的变化可客观反映有机质溶出过程。TCS对污泥高温消化过程中SCOD浓度的影响见图2。

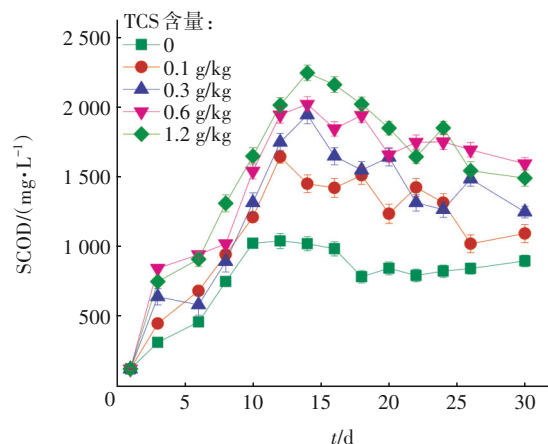


图2 TCS对污泥高温厌氧消化过程中SCOD浓度的影响

Fig.2 Effect of TCS on SCOD concentration during high-temperature anaerobic digestion of sludge

由图2可知,在对照组,SCOD浓度随消化时间的增加先升高后趋于稳定,第9天达到最大值1 041 mg/L,随后保持在794~985 mg/L。TCS的存在显著

提高了SCOD浓度,且TCS含量越高,SCOD浓度的升高越显著,但是SCOD浓度达到最大值的时间出现了不同程度的延迟。当TCS含量为0.1 g/kg时,SCOD浓度最大值为1 644 mg/L,出现在第12天,在20 d后的稳定期内SCOD浓度基本维持在1 021~1 425 mg/L之间。而当TCS含量为1.2 g/kg时,SCOD浓度最大值为2 249 mg/L,显著高于其他组,且在消化后期SCOD浓度稳定在1 491~1 648 mg/L之间。高含量的TCS提高了污泥高温厌氧消化过程中SCOD的浓度,促进了水解过程,这为后续有机质的进一步利用提供了便利条件。

图3为TCS对污泥高温厌氧消化过程中溶解性蛋白质(SPN)和溶解性多糖(PS)浓度的影响。

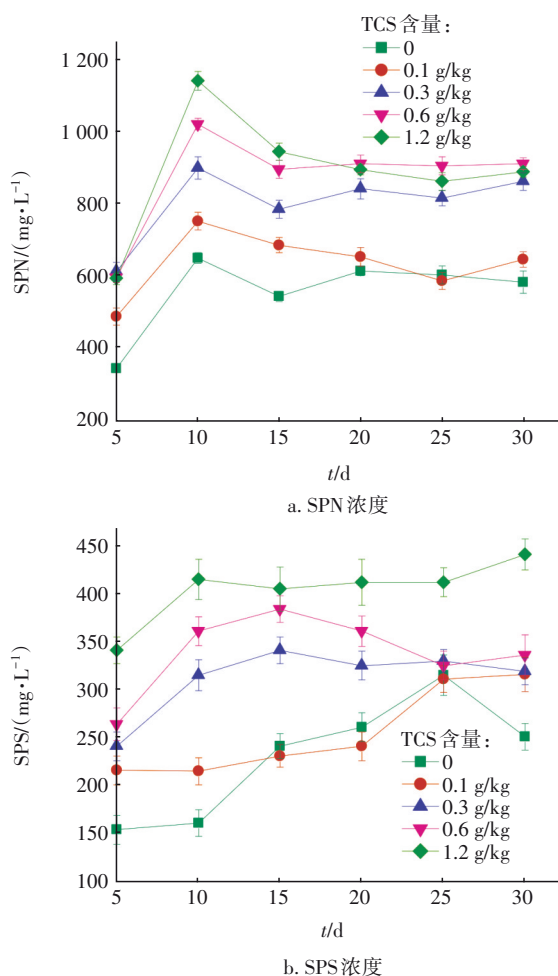


图3 TCS对污泥高温厌氧消化过程中SPN和SPS浓度的影响

Fig.3 Effect of TCS on SPN and SPS concentrations during high-temperature anaerobic digestion of sludge

由图3可知,与SCOD相似,TCS的存在同样提高了SPN和SPS浓度。在第20天,对照组的SPN和

SPS浓度分别为612和262 mg/L,而实验组的SPN和SPS浓度则分别提高至651~894 mg/L和325~425 mg/L。TCS的存在提高了发酵液中SPN和SPS的浓度,这有利于后续微生物的利用。在处理含TCS的污泥时,可将厌氧消化的步骤控制在水解过程,这样可以获得大量的可溶性有机质。将获得的水解液补充至污水处理厂进水,可以强化生物脱氮除磷过程。

厌氧消化是一种有效的污泥处理技术,通过VSS的减量化,不仅可以减少污泥处理的经济负担,还可以带来环境和社会效益。TCS对污泥高温厌氧消化过程中VSS减量率的影响如图4所示。可以看出,各组的VSS减量率均随消化时间的增加而逐渐升高,且TCS的存在提高了VSS减量率。至消化后期,对照组的VSS减量率为31.2%,而随着TCS含量由0.1 g/kg增至0.6 g/kg,VSS减量率由32.5%升至33.8%,进一步提高TCS含量至1.2 g/kg,VSS减量率增加不明显。VSS减量率提高的原因在于,TCS的存在增加了污泥发酵液中溶解性有机质的含量,促进了有机质由固相向液相的转化,这有利于微生物的利用,从而使得部分可利用有机质被厌氧微生物转化为二氧化碳^[2]。

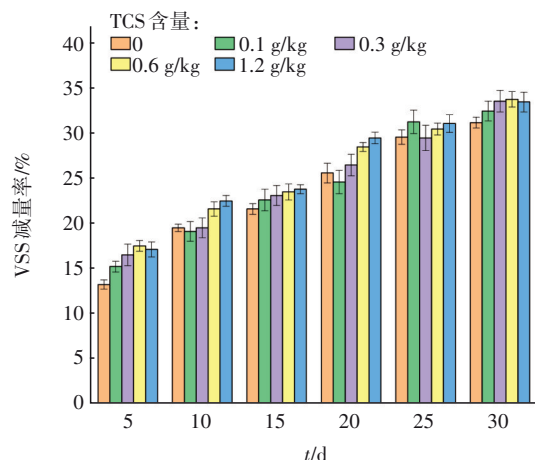


图4 TCS对污泥高温厌氧消化过程中VSS减量率的影响

Fig.4 Effect of TCS on VSS reduction rate during high-temperature anaerobic digestion of sludge

2.3 TCS对污泥酸化过程的影响

SCFA是污泥高温厌氧消化过程的关键中间产物,其含量与组分对后续甲烷的产生至关重要。TCS对污泥高温厌氧消化过程中SCFA产量的影响如图5所示。各组的SCFA产量在消化前期急剧升

高,而后缓慢上升,最后趋于稳定。在消化前期急剧升高的原因在于有机质充足,酸化微生物利用水解产物快速合成SCFA。5 d后,存在TCS的实验组中SCFA产量增长幅度低于对照组,原因在于TCS对酸化微生物产生了毒性抑制作用,且TCS含量越高,对酸化微生物的活性抑制越显著。对照组中SCFA的最大产量为111.5 mg/gVSS,而随着TCS含量由0.1 g/kg增至1.2 g/kg,SCFA的最大产量由94.5 mg/gVSS降至79.2 mg/gVSS。TCS降低了酸化微生物的代谢活性,从而导致SCFA积累量下降。Fan等^[5]研究结果表明,高含量的TCS会降低SCFA产量,但是适量的TCS会提高SCFA产量。本研究结果与Fan等^[5]的研究结果存在差异,这是因为本研究中TCS含量较高,且所用污泥的有机质含量较低。另外,污泥中的胞外聚合物(EPS)和蛋白质等有机组分对TCS具有吸附作用,增加了TCS与微生物细胞的接触机会,进而加剧了对酸化微生物的毒害作用,最终导致SCFA的积累量降低^[10]。

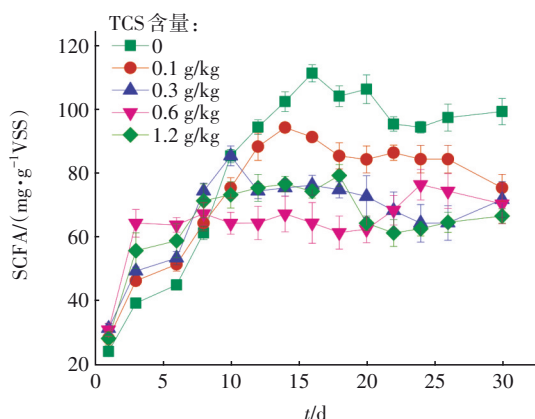


图5 TCS对污泥高温厌氧消化过程中SCFA产量的影响

Fig.5 Effect of TCS on SCFA production during high-temperature anaerobic digestion of sludge

图6进一步展示了TCS对不同时期SCFA主要组分占比的影响。可以看出,在消化前期,戊酸盐和丁酸盐占比较高,其次是乙酸盐。丁酸盐占比较高说明污泥厌氧发酵前期的类型为丁酸型发酵。与第10天相比,第20天各反应器内乙酸盐占比显著提升,说明高分子羧酸逐渐被降解而生成小分子乙酸。TCS的存在会影响SCFA组分的占比。在20 d时,对照组中乙酸盐占比高达31.2%,而存在TCS的实验组中乙酸盐占比下降至26.5%~30.3%,且基本呈现出TCS含量越高则乙酸盐占比越低趋势。

但是,TCS提高了实验组中丙酸盐的占比,对照组中丙酸盐占比为23.6%,而当TCS含量分别为0.6、1.2 g/kg时,丙酸盐占比分别提高至26.5%和24.9%。此外,随着消化时间的增加,各组中戊酸盐占比逐渐下降,这与其降解相关。乙酸是产甲烷过程中首选的底物,而丙酸和丁酸的代谢需要更多的能量,因此丙酸和丁酸等在SCFA中的占比过高时可能会抑制甲烷的产生^[11]。因此,TCS提高了SCFA中丙酸盐占比但降低了乙酸盐占比也是导致实验组中甲烷产量下降的原因之一。

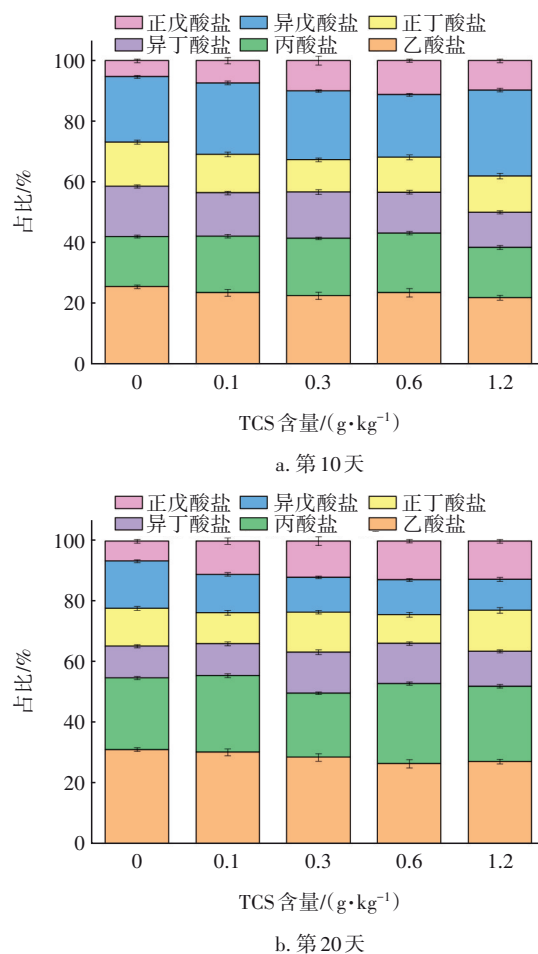


图6 TCS对污泥高温厌氧消化过程中SCFA组分的影响

Fig.6 Effect of TCS on SCFA components during high-temperature anaerobic digestion of sludge

2.4 TCS对微生物代谢活性的影响

在污泥厌氧消化过程中,ROS通常由微生物代谢过程中的氧化应激反应产生,ROS的水平升高会损伤细胞膜,增加细胞膜的通透性,导致细胞内容物包括LDH的释放。过量ROS和LDH的释放会抑制厌氧微生物的代谢活性^[12]。TCS对污泥高温厌氧

消化过程中ROS和LDH释放量的影响如图7所示。可知,TCS促进了ROS和LDH的释放,且TCS含量越高,ROS和LDH的释放量越大。例如,在第10天,TCS含量为1.2 g/kg的实验组中,ROS和LDH的相对释放量分别为118.5%和131.2%,远高于对照组。过量的ROS和LDH会损伤微生物的细胞结构,包括蛋白质、脂质和DNA等,导致细胞功能障碍甚至死亡,最终导致甲烷产量下降。因此,TCS暴露导致ROS和LDH过量释放也是污泥厌氧消化效率下降的原因之一。

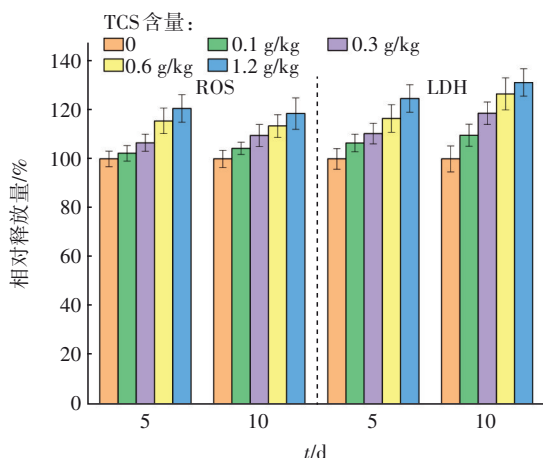


图7 TCS对污泥高温厌氧消化过程中ROS和LDH释放量的影响

Fig.7 Effect of TCS on the release of ROS and LDH during high-temperature anaerobic digestion of sludge

2.5 TCS对厌氧消化关键酶活性的影响

厌氧消化关键酶包括水解酶(蛋白酶和淀粉酶)、酸化酶(AK)及产甲烷酶(辅酶F420)。上述关键酶在污泥厌氧消化过程中的协同作用,使得复杂的有机物能够转化为甲烷和二氧化碳,释放能量并减少废物的体积^[5]。各种酶都有其特定的功能和作用,是污泥厌氧消化过程中不可或缺的组成部分。TCS对关键酶活性的影响见图8。可以看出,TCS对各种酶的影响呈现显著差异。TCS促进了水解相关酶的活性,且呈现TCS含量越高则水解酶相对活性越强的趋势,这与图2中TCS提高了SCOD浓度的结果相一致。但对于酸化和甲烷化过程关键酶,TCS的存在则降低了其相对活性,尤其是辅酶F420。在TCS含量为1.2 g/kg的实验组中,辅酶F420的相对活性下降至31.2%,远低于其他组。TCS可直接与酶的活性位点结合,如必需氨基酸残基或辅因子,导致酶活性下降。研究证实,TCS会破坏细胞结构,

导致细胞内外环境失衡,从而影响细胞内酶的稳定性 and 活性。外源性TCS可能会影响微生物的基因表达,导致关键酶的合成减少,或者诱导产生能够分解/转化污染物的新型酶^[13]。TCS降低厌氧消化关键酶的活性也是导致甲烷产量下降的关键原因。

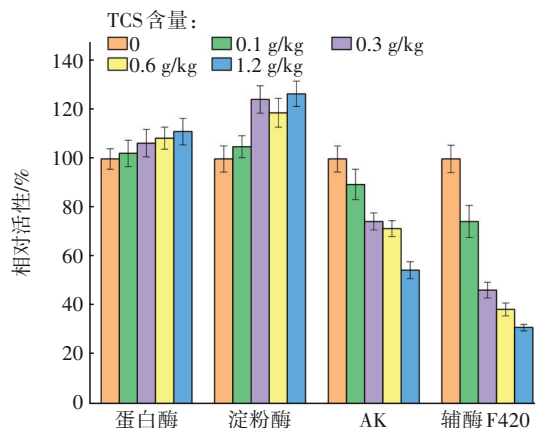


图8 TCS对污泥高温厌氧消化过程中关键酶活性的影响
Fig.8 Effect of TCS on activities of key enzymes during high-temperature anaerobic digestion of sludge

3 结论

① TCS会降低污泥高温厌氧消化过程中的甲烷产量,当TCS含量为1.2 g/kg时,甲烷产量仅为113.6 mL/g。同时,TCS会降低沼气中甲烷的体积占比,且TCS含量越高,甲烷体积占比下降越显著。

② TCS会影响污泥高温厌氧消化过程中有机质的生物转化特征,TCS的存在提高了SCOD、SPN和SPS的浓度以及有机质的减量率,但降低了SCFA产量,且TCS含量越高,SCFA产量下降越明显。另外,TCS的存在提高了SCFA中丙酸盐的占比但降低了乙酸盐的占比。

③ TCS促进了污泥高温厌氧消化过程中ROS和LDH的释放,增加了其对微生物的破坏作用。TCS降低了酸化和甲烷化过程关键酶,进而降低了甲烷产量。

参考文献:

- [1] LUO J, ZHANG Q, ZHAO J, *et al.* Potential influences of exogenous pollutants occurred in waste activated sludge on anaerobic digestion: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121176.
- [2] WANG D, YI N, WANG Y, *et al.* Triclosan degradation in sludge anaerobic fermentation and its impact on hydrogen production [J]. *Chemical*

- Engineering Journal, 2021, 421: 129948.
- [3] 卢英源, 董小琦, 彭星星, 等. 三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响[J]. 环境科学, 2022, 43(5): 2685–2698.
- LU Yingyuan, DONG Xiaoqi, PENG Xingxing, *et al.* Effects of triclosan and its degradation intermediates on microbial community changes and nitrification and denitrification functional genes in activated sludge [J]. Environmental Science, 2022, 43(5): 2685–2698 (in Chinese).
- [4] DONG X, HE Y, PENG X, *et al.* Triclosan in contact with activated sludge and its impact on phosphate removal and microbial community [J]. Bioresource Technology, 2021, 319: 124134.
- [5] FAN C, ZHOU M, TANG X, *et al.* Triclosan enhances short-chain fatty acid production from sludge fermentation by elevating transcriptional activity of acidogenesis bacteria [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123285.
- [6] 时俭红. 渗滤液中金属纳米颗粒和纳米/微塑料对抗生素抗性基因影响及抗性风险控制研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2021.
- SHI Jianhong. Effect of Metal Nanoparticles and Nano/Microplastics in Leachate on Antibiotic Resistance Genes and Resistance Risk Control [D]. Shanghai: East China Normal University, 2021 (in Chinese).
- [7] RAJAGOPAL R, BÉLINE F. Anaerobic hydrolysis and acidification of organic substrates: determination of anaerobic hydrolytic potential [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(10): 5653–5658.
- [8] YAN Z, MENG H, YANG X, *et al.* Insights into the interactions between triclosan (TCS) and extracellular polymeric substance (EPS) of activated sludge [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 232: 219–225.
- [9] HUANG Z, LIN Q, CAI N, *et al.* Coexistence of free radical and nonradical mechanisms for triclosan degradation by CuO/HNTs [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119318.
- [10] CUI M H, CHEN L, ZHANG Q, *et al.* Understanding the effects of sludge characteristics on the biosorption of triclosan [J]. Science of the Total Environment, 2022, 842: 156665.
- [11] YAN M, HU Z, DUAN Z, *et al.* Microbiome re-assembly boosts anaerobic digestion under volatile fatty acid inhibition: focusing on reactive oxygen species metabolism [J]. Water Research, 2023, 246: 120711.
- [12] WEI W, HUANG Q S, SUN J, *et al.* Revealing the mechanisms of polyethylene microplastics affecting anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(16): 9604–9613.
- [13] LIN W, DING A, NGO H H, *et al.* Effects of the metabolic uncoupler TCS on residual sludge treatment: analyses of the microbial community and sludge dewaterability potential [J]. Chemosphere, 2022, 288: 132473.
-
- 作者简介: 孙书荃(1990–), 女, 河南开封人, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境微生物学、污水生物处理技术。
- E-mail: sunsq0721@126.com
- 收稿日期: 2024-09-18
- 修回日期: 2024-11-06

(编辑: 刘贵春)

复苏河湖生态 建设人水和谐美丽中国