

# 磷酸氯喹胁迫污泥与餐厨垃圾厌氧共消化机制及 SHAP 分析

张淑婷<sup>1</sup>, 戴子俊<sup>1</sup>, 陆雪琴<sup>1</sup>, 胡维杰<sup>2</sup>, 王骋原<sup>3</sup>, 周友飞<sup>2</sup>, 卓桂华<sup>4</sup>,  
陈远锋<sup>4</sup>, 郭世鸿<sup>4</sup>, 甄广印<sup>1,5,\*</sup>

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海 200241; 2. 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司, 上海 200092; 3. 河南师范大学生命科学学院, 河南新乡 453007; 4. 福建省环境科学研究院, 福建福州 350003; 5. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

**摘要:** 污泥与餐厨垃圾的厌氧共消化是实现有机固废资源化的重要途径, 而药物活性化合物的大量检出对该系统的稳定运行构成潜在威胁。本研究针对药物活性化合物磷酸氯喹(Chloroquine Phosphate, CQ)的环境残留风险, 系统探究了其浓度梯度(0~25 mg/L)对厌氧消化性能的影响与微生物响应机制。结果表明, CQ 对产甲烷作用呈现双向浓度效应: 低浓度( $\leq 5$  mg/L)促进甲烷产量(最高提升 5.2%)及有机物去除; 而高浓度( $\geq 15$  mg/L)则显著抑制产甲烷性能(降幅达 25%~34%)和底物利用。胁迫解除后, 系统各项功能可完全恢复, 表明微生物群落具备良好抗性与代谢韧性。机制分析发现, CQ 胁迫引起挥发性脂肪酸谱图改变、胞外聚合物(EPS)分泌呈先增后减趋势(5 mg/L 时紧密粘附 EPS(TB-EPS)峰值达 39.76 mg/g VS, 25 mg/L 时降至 12.69 mg/g VS), 并激发抗氧化酶活性以缓解氧化应激(超氧化物歧化酶(SOD)活性在 10 mg/L 时达峰值 20.21 U/mL, 过氧化氢酶(CAT)活性随 CQ 浓度升高持续增强至 14.89 U/mL)。面对上述多源特征参数间复杂的非线性交互关系, 引入机器学习 SHAP 算法对关键驱动因子进行可解释性解析。SHAP 算法在 17 项输入参数中精准识别出溶解性化学需氧量(SCOD)为首要关键因子, 揭示了 CQ 胁迫通过抑制有机底物利用(导致 SCOD 积累)而非 CQ 直接毒性来抑制产甲烷效能的间接抑制机制。综上, 该研究阐明了 CQ 影响污泥与餐厨垃圾厌氧共消化过程的剂量依赖性及其潜在酶调控机制, 为可解释性机器学习应用于药物残留风险评估提供了示范。

**关键词:** 污水污泥; 餐厨垃圾; 磷酸氯喹; 厌氧共消化; SHAP 分析

中图分类号: X705

文献标识码: A

## Mechanisms and SHAP Analysis of Anaerobic Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste Under Chloroquine Phosphate Stress

ZHANG Shuting<sup>1</sup>, DAI Zijun<sup>1</sup>, LU Xueqin<sup>1</sup>, HU Weijie<sup>2</sup>, WANG Chengyuan<sup>3</sup>,  
ZHOU Youfei<sup>2</sup>, ZHUO Guihua<sup>4</sup>, CHEN Yuanfeng<sup>4</sup>, GUO Shihong<sup>4</sup>, ZHEN Guangyin<sup>1,5,\*</sup>

(1. College of Ecology and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China;  
2. Shanghai Municipal Engineering Design Institute (Group) Co., Ltd., Shanghai 200092, China;  
3. College of Life Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China; 4. Fujian Provincial Academy of Environmental Science, Fuzhou 350003, China; 5. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Safety, Shanghai 200092, China)

收稿日期: 2026-02-02

修回日期: 2026-03-23

接受日期: 2026-03-25

DOI: 10.20078/j.eep.20260320

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(52570157); 上海市自然科学基金项目面上资助项目(25ZR1401109); 上海市市政工程设计研究总院(集团)有限公司资助项目(K2025K505); 福建省科技计划项目-公益类科研院所专项(2025R1015005)

第一作者: 张淑婷(2000—), 女, 山西太原人, 硕士研究生, 主要研究方向为有机固废生物转化。E-mail: zst836589957@163.com

\*通讯作者: 甄广印(1984—), 男, 河南原阳人, 教授, 主要研究方向为有机固废生物转化。E-mail: zhenguangyin@163.com

**Abstract:** This study systematically investigated the effects of concentration gradients (0–25 mg/L) of the active pharmaceutical chloroquine phosphate (CQ) on anaerobic digestion performance and microbial response mechanisms, with a focus on its environmental residue risk. As CQ is an antimalarial and antiviral drug, its global consumption has increased in recent years, leading to its more frequent detection in wastewater, sewage sludge, and food waste. While the persistence and bioaccumulation potential of CQ are well documented, its effects on anaerobic co-digestion systems and underlying microbial regulatory mechanisms remain unclear. Existing studies have primarily focused on conventional antibiotics, resulting in a knowledge gap regarding emerging pharmaceuticals such as CQ. To address this gap, sequencing batch reactors were established using sewage sludge and food waste as substrates, with the inoculum acclimated at  $(37.5 \pm 0.5)$  °C. Six CQ concentrations (0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, and 25.0 mg/L) were applied across two phases: Phase I (0–38 d) to evaluate immediate effects, and Phase II (39–75 d) to assess system recovery following CQ stress removal. The results demonstrated a concentration-dependent dual effect of CQ on methane production. Low concentrations ( $\leq 5$  mg/L) enhanced methane yield (up to 5.2%) and organic matter removal, whereas high concentrations ( $\geq 15$  mg/L) significantly inhibited methane production (by 25%–34%) and substrate utilization. After CQ removal (Phase II), the system function fully recovered, with cumulative methane yield reaching 251.45 mL/g COD and SCOD removal stabilizing at  $85.06\% \pm 2.79\%$ , indicating strong microbial metabolic resilience. Volatile fatty acid (VFA) analysis revealed significant changes in acetic and propionic acid profiles under CQ stress, with high CQ concentrations suppressing their production via inhibition of hydrolytic microbial communities. Extracellular polymeric substance (EPS) secretion increased at low CQ concentrations (e.g., TB-EPS reached 39.76 mg/g VS at 5 mg/L) but declined at higher concentrations, exhibiting a defense–collapse pattern. Enzyme activity assays showed that antioxidant enzymes (SOD and CAT) were activated to counteract CQ-induced reactive oxygen species (ROS), while coenzyme F<sub>420</sub> peaked at 10 mg/L, suggesting a shift toward acetoclastic methanogenesis. Lactate dehydrogenase (LDH) activity was stimulated at intermediate CQ concentrations (5–10 mg/L) but was insufficient to reverse metabolic dysfunction at higher doses. Mechanistic analysis further indicated that CQ stress altered dissolved organic matter (DOM) composition and reduced the humification index (HIX), reflecting impaired organic matter stabilization. Given the complexity of nonlinear interactions among multiple parameters, interpretable machine learning was employed to identify key drivers. SHAP analysis revealed that dissolved chemical oxygen demand (SCOD) was the dominant factor influencing methane yield among 17 input variables, with the highest mean absolute SHAP value, far exceeding those of TCOD and CQ concentration. These findings confirm that CQ-induced organic matter accumulation is the primary cause of methane yield suppression. Spearman correlation analysis further supported these results, showing significant positive correlations between CQ concentration and SCOD/TCOD, and significant negative correlations with HIX. Overall, these findings indicate that CQ suppresses methane production primarily through an indirect inhibition mechanism—impairing substrate utilization and promoting SCOD accumulation—rather than through direct toxicity, highlighting the value of interpretable machine learning for assessing pharmaceutical residue risks in anaerobic digestion systems.

**Keywords:** Sewage sludge; Food waste; Chloroquine phosphate; Anaerobic co-digestion; SHAP analysis

## 0 引 言

有机微污染物作为一类新兴环境污染物,其

化学组成复杂多样,涵盖表面活性剂、有机溶剂、农用化学品、内分泌干扰物、药物活性化合物(PhACs)及个人护理品添加剂等多种类别<sup>[1]</sup>。尽

管其环境残留水平低,通常处于 ng/L 至  $\mu\text{g/L}$  量级,但可通过生物放大效应和长期暴露等途径,对生态系统稳定性和人体健康构成潜在风险。

近年来,磷酸氯喹( $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{ClN}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ , CQ)作为一类抗病毒 PhACs 受到持续关注。该药主要用于疟疾的预防和治疗,同时还用于治疗自身免疫性疾病和肠外阿米巴病<sup>[2]</sup>。近年来,由于其在新型冠状病毒治疗中表现出一定疗效,CQ 的使用量显著增加。CQ 属于喹诺酮类药物,具有环境持久性和生物累积性,对水生态系统构成潜在威胁。污泥作为废水处理的副产物,不仅富含大量可生物降解的有机物,还可能富集处理过程中未能完全去除的抗病毒药物 CQ。此外,患者在用药过程中,部分 CQ 可能随食物残渣进入餐厨垃圾。由于餐厨垃圾通常具有含水量高和有机物成分多等特点,其处理难度显著增加<sup>[3]</sup>。因此,探明 CQ 的环境生态危害性,明确其对有机易腐固体废物处理的影响机制迫在眉睫。

酶是活细胞产生的生物催化剂,多为蛋白质,因而具备与蛋白质相似的溶解性、沉降速率、带电性质及水解后产物特征<sup>[4]</sup>。作为生命代谢过程的核心调控者,酶催化生物体内所有氧化、还原、合成与分解代谢反应,是维持细胞新陈代谢和生命活动的基础。研究表明,酶活性的调控在厌氧消化过程中具有关键作用。例如,FUGOL 等<sup>[5]</sup>发现添加含纤维素酶和脂肪酶的添加剂后,农场贮料厌氧消化的产甲烷效率提高了 17%~62%。ZHEN 等<sup>[6]</sup>进一步指出,添加 300 mg/kg TS 的纳米颗粒可增加脱氢酶和淀粉酶活性,使鸡粪和污泥厌氧共消化的沼气产量增加了 77.29%;同时,添加 5~100 mg/kg TS 的非处方抗生素亦能增加脱氢酶、淀粉酶、蛋白酶和脲酶的活性,从而通过调节酶活性强化产甲烷性能。上述研究充分证明酶在优化厌氧消化过程中的潜力。

机器学习作为实现人工智能的有效途径,通过复杂的非线性交互关系突破传统统计方法的局限,实现对关键驱动因子的有效甄别<sup>[7]</sup>。其中,SHAP 分析基于合作博弈论,可为多因素变量提供统一且可解释的特征贡献度量<sup>[8]</sup>。该方法不仅能量化各特征对输出结果的平均影响程度,还能揭示其在具体样本中的贡献方向与大小,有效打破了传统特征重要性排序方法在方向性与一致性上的局限<sup>[9]</sup>。近年来,SHAP 分析已被广泛应用于环境建模与归因分析中。例如,LU 等<sup>[10]</sup>通过

SHAP 分析识别出厌氧氧化细菌是对厌氧脱氮率的主要驱动因素,并揭示了 pH 通过调控游离氨浓度对微生物活性产生的复杂非线性效应。这一研究充分体现了 SHAP 分析在揭示复杂环境因子作用机制方面的独特优势。

为研究 CQ 代谢过程中污泥餐厨垃圾厌氧共消化性能及关键酶调控机制,构建序批式反应器并向反应器投加梯度浓度 CQ 和有机基质,通过监测累积甲烷产量、有机物去除效率、挥发性脂肪酸(VFA)含量变化、胞外聚合物(EPS)中蛋白多糖分泌情况,溶解性有机物的组成与转化规律以及产甲烷相关酶活性测定,全面揭示 CQ 对厌氧发酵产甲烷过程关键酶调控机制;在无 CQ 条件下,待有机基质耗尽后再次投加,并评估 CQ 代谢对后续累积甲烷产量、有机物去除效率、VFA 变化影响。同时面对本研究所涉及的多源特征参数,采用 SHAP 算法系统识别影响 CQ 代谢过程甲烷产量的核心变量,阐明其作用机制,为 CQ 转化对系统性能的长期影响提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置与材料

实验选择 120 mL 的玻璃血清瓶作为反应器,有效工作体积为 90 mL。混合基质含有 1 g COD,与接种物质按照 1 : 2 混合(以 VS 计),使用 5 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  缓冲液调整 pH 至 7.3。实验分为两个阶段:

阶段 I(0~38 d, CQ 胁迫阶段),以 90 mL 的工作体积为基准投加含有梯度浓度 CQ(0、2.5、5.0、10.0、15.0 和 25.0 mg/L)和 1 g COD 的有机基质进行组合实验,旨在探究不同 CQ 浓度对甲烷生成过程的影响,当生物气停滞时停止实验。

阶段 II(39~75 d, 恢复阶段),投加含 1 g COD 的有机基质用于对比分析 CQ 代谢对后续厌氧消化的性能影响。

每个实验条件均设置 2 个平行样,采用铝盖与橡胶塞密封血清瓶,随后通入纯度为 99.99% 的氮气对瓶内顶空区域进行持续吹扫,吹扫过程维持 3 min 以确保系统达到严格厌氧状态。密封后的血清瓶置于恒温振荡培养箱中进行培养,该设备工作温度控制在  $(37.5 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ,振荡频率为 120 r/min。接种污泥取自实验室运行 226 d 的反应器内部,保存在厌氧条件下于  $(36 \pm 1)^\circ\text{C}$  进行培养,表 1 为实验的基质和接种物的主要理化性质。

表 1 接种物、污泥和餐厨垃圾的主要特性

Table 1 Main characteristics of inoculum, sludge, and food waste

参数	单位	接种物	污泥	餐厨垃圾
TS	g/L	43.57 ± 3.20	68.88 ± 1.07	21.91 ± 1.02
VS	g/L	23.94 ± 0.94	41.25 ± 0.73	22.80 ± 3.21
pH	/	6.77 ± 0.00	6.35 ± 0.00	4.08 ± 0.00
TCOD	g/L	36.61 ± 1.79	27.27 ± 0.00	93.80 ± 2.32
SCOD	g/L	0.73 ± 0.09	0.20 ± 0.07	36.59 ± 1.89
T-PN	g/L	4.91 ± 0.14	4.14 ± 0.53	33.51 ± 3.98
S-PN	g/L	0.08 ± 0.00	0.04 ± 0.00	4.53 ± 0.04
T-PS	g/L	4.03 ± 0.03	2.78 ± 0.23	3.01 ± 0.07
S-PS	g/L	0.04 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.92 ± 0.04

注: TCOD 为总化学需氧量, T-PN 为总蛋白; S-PN 为可溶性蛋白; T-PS 为总多糖; S-PS 为可溶性多糖。

## 1.2 分析方法

EPS 采用热提取法: 污泥样品以 8 000 r/min 离心 15 min 获得上清液即为 S-EPS; 向离心管中加入 70 °C 的 0.05% NaCl 溶液至 15 mL, 振荡 1 min, 悬浮液最终温度为 50 °C, 在 4 °C、8 000 r/min 条件下离心 10 min, 上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后得到 LB-EPS; 向离心管中加入 70 °C 的 0.05% NaCl 溶液至 15 mL, 振荡 1 min, 在 60 °C 水浴锅中热处理 30 min, 在 4 °C、8 000 r/min 条件下离心 15 min, 上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后得到 TB-EPS。

pH 使用 pH 计(pHs-25, 中国)测量; 碱度采用盐酸滴定法测定; 苯酚-硫酸法和 Lowry 法分别用于测定水样中的多糖和蛋白质; COD 通过重铬酸钾法测定; 总固体(TS)和挥发性固体(VS)通过重量法测定; 通过配备毛细管柱和氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(Agilent 8860, 美国)检测 VFA; CQ 浓度使用配备光电二极管阵列检测器(DAD)的高效液相色谱仪(Agilent 1260 Infinity II, 美国)测定。

SHAP 分析以随机森林模型为基础, 用以评估输入变量对输出变量(甲烷产量)的重要性。Spearman 相关矩阵用于分析数据统计中输入变量之间的显著差异和相关性。变量数据均选自实验所得数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CQ 代谢过程中产甲烷性能及后续恢复特性分析

研究系统揭示了 CQ 浓度对驯化接种污泥产甲烷性能的剂量响应及恢复特性(图 1)。在阶段 I

(0~38 d)通过向厌氧反应器中精确投加不同浓度 CQ(0、2.5、5.0、10.0、15.0 和 25.0 mg/L)及标准化有机基质, 并基于甲烷累积产量评估微生物代谢活性。与对照组甲烷累积产量((240.42 ± 8.84)mL/g COD, 无 CQ)相比, 2.5 mg/L、5.0 mg/L 实验组 CQ 促进甲烷产生, 甲烷产率分别提升 3.1% ((243.92 ± 10.02)mL/g COD)和 5.2%((246.55 ± 2.95)mL/g COD), 低浓度 CQ 通过促进微生物代谢优化厌氧微生物产甲烷路径。在 10.0 mg/L 实验组, 系统仍保持(236.25 ± 7.66)mL/g COD 的甲烷产率(仅下降 1.73%), 揭示了厌氧微生物群落具备短期抗 CQ 冲击的代谢能力。然而, 当 CQ 浓度高于 15.0 mg/L 时, 甲烷累积产量出现显著抑制, 15.0 mg/L 和 25.0 mg/L 实验组的甲烷产率分别骤降 25.13% ((180 ± 0.75) mL/g COD)和 33.92% ((162.92 ± 10.02)mL/g COD), 表明高浓度 CQ 已超出微生物的解毒阈值, 造成细胞膜结构损伤、关键酶活性抑制及代谢网络紊乱<sup>[11]</sup>, 严重阻碍了有机物向甲烷

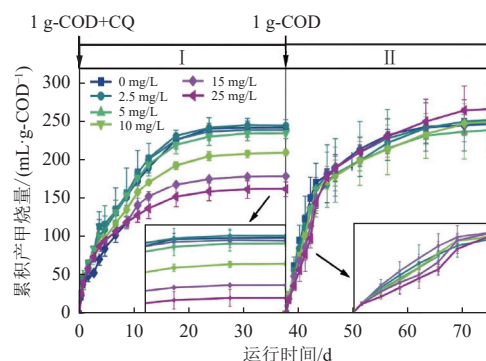


图 1 不同 CQ 浓度下累积产甲烷量及恢复情况

Fig. 1 Cumulative methane production and recovery under different CQ concentrations

的生化转化进程。

进入阶段 II (39~75 d), 再次向血清瓶内投加无 CQ 的有机物质。在第 39~47 天, 15.0 mg/L、25.0 mg/L 实验组因 CQ 残留及其转化产物的持续影响, 呈现明显的产气滞后现象, 可能是由于产甲烷菌功能失调。值得注意的是, 在第 47~75 天, 所有实验组的最终甲烷产量趋近 251.45 mL/g COD, 较阶段 I 对照组提升 4.3%, 证实微生物通过代谢功能重构实现了完全恢复。综上, 低浓度 CQ (2.5~5.0 mg/L) 通过强化微生物代谢功能显著提升了甲烷产量, 而高浓度 CQ (15.0~25.0 mg/L) 则对产甲烷性能存在显著抑制作用。

## 2.2 CQ 代谢过程中 VFA 含量及有机物去除性能及恢复特性分析

根据 VFA 组分的动态变化评估不同浓度 CQ 胁迫下产甲烷性能变化, 重点关注丙酸和乙酸的含量(图 2)。结果表明, 实验运行到第 6 天时, VFA 组分的累积含量差异较大; 第 13、18、25 天 VFA 组分的累积含量接近。因此重点分析了第 6 天的 VFA 含量累积情况。结果表明 CQ 含量与 VFA 累积浓度表现出显著的相关性。乙酸和丙酸作为主要 VFA 组分, 其含量在不同 CQ 浓度下呈现较大波动, 归因于 CQ 毒性作用。在无 CQ 和低

浓度 CQ (2.5~5.0 mg/L) 条件下, 乙酸含量维持在较高水平 (77.95 mg/L 和 72.96 mg/L), 微生物群落通过代谢调节机制维持了 VFA 生成的相对稳定。然而, 当 CQ 浓度升高至 10.0、15.0 和 25.0 mg/L 时, 乙酸累积含量显著下降 (55.63、48.17 和 31.71 mg/L)。这是因为水解菌门在毒性胁迫下极为脆弱, 通过干扰微生物电子传递链或抑制关键酶活性等毒性机制, 显著抑制了乙酸的生成<sup>[12]</sup>。

丙酸含量的变化更为复杂。与无 CQ 对照组 (58.86 mg/L) 相比, 2.5 mg/L CQ 胁迫下丙酸含量增加至 66.32 mg/L, 在 5.0 mg/L CQ 时丙酸含量降至 41.08 mg/L。当 CQ 浓度进一步升高至 10.0、15.0 和 25.0 mg/L, 丙酸含量下降至 12.05、8.94 和 8.84 mg/L。这一非线性变化表明, CQ 对丙酸代谢的影响可能通过多重机制发挥作用。己酸、异丁酸、丁酸和戊酸的含量相对较低, 且在不同 CQ 浓度下的变化趋势不甚明显, 但在高浓度 CQ 条件下仍呈现一定波动, 证明 CQ 对厌氧微生物整体代谢系统产生了广泛影响。

阶段 II (恢复阶段), 体系中投加了不含 CQ 的有机物质。至第 42 天, VFA 组分以丙酸为主。在未添加 CQ 及其降解产物的对照组中, 丙酸含量为 117.37 mg/L, 而随着 CQ 浓度的增加, 实验组的丙酸累积量显著上升。这可能是由于 CQ 毒性胁迫抑制了微生物对丙酸的利用路径。具体而言, 低浓度 CQ 轻微促进了 VFA 的累积, 高浓度 CQ 则通过影响有机物的水解进程导致 VFA 含量减少, 而 CQ 生物转化产物影响产甲烷途径。这一发现为深入理解 CQ 对厌氧发酵代谢途径的调控机制提供了重要依据。

图 3 通过系统分析不同浓度 CQ (0、2.5、5.0、10.0、15.0 和 25.0 mg/L) 对 SCOD 去除率的影响, 揭示了 CQ 对厌氧消化体系有机物转化效率的调控规律。

与无 CQ 对照组 (SCOD 去除率 81.76%) 相比, 2.5、5.0 和 10.0 mg/L CQ 实验组显著提高了 SCOD 去除率, 分别达到 89.48%、90.67% 和 89.99%。这一结果表明, 低浓度 CQ 通过提高有机物利用效率, 强化了甲烷代谢路径。其中, 5.0 mg/L CQ 实验组表现出最佳的 SCOD 去除效果 (90.67%), 对应甲烷产率增加 5.2%, 表明该浓度最有利于甲烷的生成, 从而产生最高含量的甲烷积累(图 1)。然而, 在高浓度 CQ (15.0 mg/L 和 25.0 mg/L) 暴露下, CQ 对微生物的毒性作用显著抑制了底物利用效率,

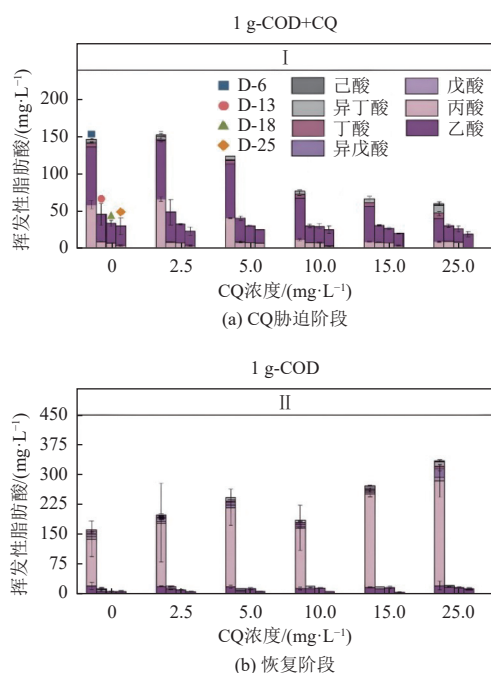


图 2 不同浓度 CQ 胁迫阶段和恢复阶段 VFA 累积情况

Fig. 2 Accumulation of VFA under different concentrations of CQ stimulation and during the recovery phase

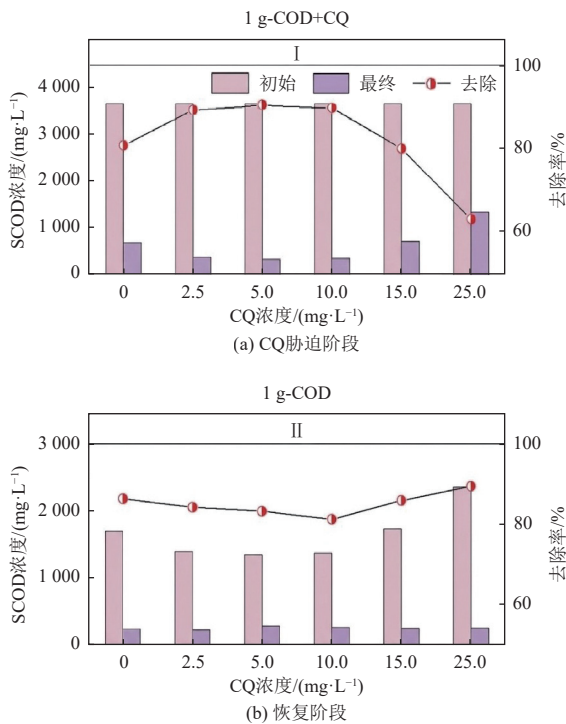


图3 不同浓度 CQ 胁迫阶段和恢复阶段 SCOD 变化情况  
**Fig. 3 Variations of SCOD under different concentrations of CQ stimulation and during the recovery phase**

导致 SCOD 去除率分别下降至 80.32% 和 63.35%。这一现象与细菌群落对 CQ 毒性的反应密切相关, 表现为产甲烷菌群活性的快速抑制和丙酸浓度的显著增加。在阶段 II (恢复阶段), 所有实验组的 SCOD 去除率均恢复至  $85.06\% \pm 2.79\%$ 。尽管 CQ 胁迫对有机物利用效率产生了暂时性影响, 但系统并未丧失功能, 并在整个实验期间保持了持续的甲烷生产能力。值得注意的是, 细菌群落的性能在整个实验过程中未出现显著降低, 进一步证实了厌氧消化体系对 CQ 胁迫的适应性和恢复能力。

### 2.3 CQ 代谢过程中 EPS 分泌情况及后续恢复特性分析

EPS 作为高分子聚合物, 在细胞新陈代谢或细胞裂解过程中产生, 主要由 PS 和 PN 组成。EPS 是污泥絮凝体的重要成分, 与污泥形成、特性密切相关<sup>[13-15]</sup>。通过测量 S-EPS、LB-EPS、TB-EPS 中的组分解析, 揭示了 CQ 胁迫下微生物 EPS 分泌的三维响应规律(图 4)。如图 4(a)所示, 不同浓度的 CQ 对 EPS 各组分含量具有显著影响, 呈现出明显的动态响应特征。不同浓度 CQ 胁迫下, TB-EPS 含量都是最高的。相比于 0 mg/L 的 CQ

(S-EPS:  $(5.83 \pm 0.32)\text{mg/g VS}$ 、LB-EPS:  $(3.48 \pm 0.65)\text{mg/g VS}$ 、TB-EPS:  $(18.58 \pm 1.27)\text{mg/g VS}$ ), 2.5 mg/L 的 CQ 胁迫下 EPS 各层分泌微量增加 (S-EPS:  $(8.61 \pm 0.31)\text{mg/g VS}$ 、LB-EPS:  $(4.82 \pm 0.89)\text{mg/g VS}$ 、TB-EPS:  $(20.12 \pm 0.08)\text{mg/g VS}$ ), 其中 S-EPS 的平均增长最明显, 为 2.77 mg/g VS, 证明低浓度 CQ 首先对外层溶解性 EPS 产生性能影响。随着 CQ 浓度增大至 5.0 mg/L, S-EPS、LB-EPS、TB-EPS 含量显著增加, 分别升高至  $(10.19 \pm 1.06)$   $(6.37 \pm 0.83)$   $(39.76 \pm 1.86)\text{mg/g VS}$ 。TB-EPS 被胁迫最明显, 有利于细胞粘附和生物膜形成, 但亲疏水性和沉降性能的变化容易造成污泥凝聚<sup>[16]</sup>。在实验结束后(第 38 天)各层 EPS 中 CQ 已经被全部降解, 但各层 EPS 中 CQ 空间分布还需要进一步分析。

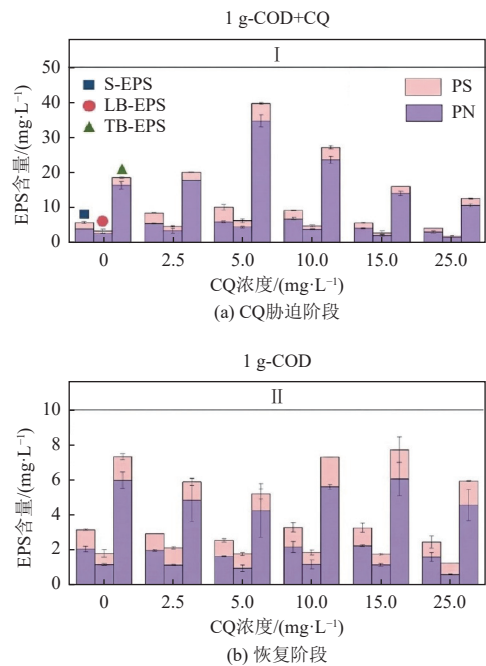


图4 CQ 胁迫阶段和恢复阶段的 EPS 分泌情况  
**Fig. 4 EPS secretion under CQ stimulation and during the recovery phase**

继续提高 CQ 浓度, 细胞的胞外聚合物分泌减少明显, 该结果与甲烷累积产量趋势类似。10.0 mg/L CQ 实验组的细胞已经难以通过自身解除毒性抑制, S-EPS、LB-EPS、TB-EPS 的分泌性能分别降低至  $(9.27 \pm 0.50)$   $(4.95 \pm 0.38)$   $(27.32 \pm 1.47)\text{mg/g VS}$ , 然而并不影响产甲烷性能以及有机物利用效率。继续提高至 CQ 浓度 15.0 mg/L、25.0 mg/L, CQ 的毒性造成 EPS 各层含量整体下降, S-EPS 下降至  $(5.77 \pm 0.19)\text{mg/g VS}$ 、 $(4.29 \pm 0.33)\text{mg/g VS}$ , LB-EPS 下降至  $(2.99 \pm 0.81)\text{mg/g VS}$ 、 $(2.08 \pm 0.06)\text{mg/g}$

VS, TB-EPS 下降至 $(16.14 \pm 0.63)$ mg/g VS、 $(12.69 \pm 0.52)$ mg/g VS, 对微生物细胞产生毒性, 抑制 EPS 的合成代谢过程。

研究表明, EPS 可作为吸附剂, 从周围环境中积累营养物质和重金属, 进而通过释放等方式抵抗外源性有害物质的胁迫<sup>[17]</sup>。鉴于 TB-EPS 层在 CQ 胁迫下变化最为显著, 本研究选取该层分析其中 PS 和 PN 含量变化。结果显示, 二者在胁迫条件下均维持在较高水平, 其中 PN 的分泌受影响明显。在 0 mg/L 和 2.5 mg/L CQ 条件下, PN 含量为 $(16.42 \pm 1.08)$ mg/g VS 和 $(17.86 \pm 0)$ mg/g VS, 当 CQ 浓度为 5.0 mg/L、10.0 mg/L, PN 含量上升明显, 分别为 $(34.80 \pm 1.64)$ mg/g VS、 $(23.67 \pm 1.06)$ mg/g VS。EPS 中的 PN 是厌氧体系中易被微生物利用的碳源, 在絮体厌氧菌群的作用下发生降解与转化, 从而为甲烷的产生提供动力<sup>[18]</sup>。15.0 mg/L、25.0 mg/L 的 CQ 造成 PN 含量下降幅度大 $(16.14 \pm 0.63)$ mg/g VS、 $(12.69 \pm 0.52)$ mg/g VS), PN 的含量影响污泥稳定性<sup>[19]</sup>, 进而导致甲烷产量下降。如图 4 (b)所示, 各层 S-EPS、LB-EPS、TB-EPS 变化不明显, 在无 CQ 存在的条件下, 细胞经过一定时间的培养后可恢复正常生长状态。

## 2.4 CQ 代谢过程中污泥 EPS 分布和 3D-EEM 分析

荧光激发发射矩阵(EEM)光谱是表征废污泥中溶解性有机物(DOM)的一种高效、灵敏的工具, 能够有效捕获特定荧光特征并识别 DOM 中

存在的荧光化合物<sup>[20]</sup>。通过划分不同的荧光区域, 有助于解析复杂混合物中各部分的分布特征。为消除 EEM 光谱中的峰形重叠干扰, 研究进一步引入了荧光区域积分(FRI)数学模型对光谱数据进行解析<sup>[21]</sup>。通过结合 3D-EEM 荧光光谱采集与 FRI 定量分析, 有效区分了 DOM 中可生物降解组分与难降解组分的空间分布特征, 同步追踪了 DOM 转化过程的多维动态变化。根据荧光团的 Ex/Em 波长, 可将 EEM 划分为 5 个区域。其中, 区域 I(芳香族蛋白质 I, 酪氨酸):  $Ex < 250$  nm、 $Em < 330$  nm; 区域 II(芳香族蛋白质 II, 色氨酸):  $Ex < 250$  nm、 $330$  nm  $< Em < 380$  nm; 区域 III(富里酸):  $Ex < 250$  nm、 $Em > 380$  nm; 区域 IV(类蛋白质和可溶性微生物产物):  $Ex > 250$  nm、 $330$  nm  $< Em < 380$  nm; 区域 V(类黄腐酸和类腐殖酸):  $Ex > 250$  nm、 $Em > 380$  nm。

图 5 和图 6 展示了阶段 I 的 EEM 荧光光谱图和 2 个阶段各区域荧光响应百分比( $P_{i,n}$ )。不同浓度 CQ 胁迫下区域 II(色氨酸)、区域 III(富里酸)和区域 IV(可溶性微生物产物)都出现了峰值(图 5), 证明 DOM 的组成特征与原始状态有一定的延续性。其中可生物降解的 DOM(如可溶性微生物产物)更易被彻底利用, 而不可生物降解的 DOM(如色氨酸、类富里酸物质和腐植酸样有机物)更易发生积累<sup>[22]</sup>。

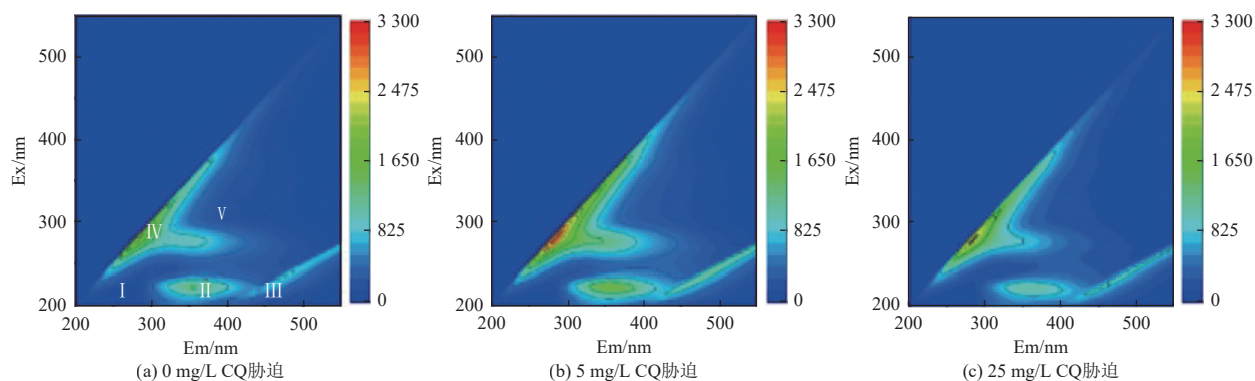


图 5 0、5.0 和 25.0 mg/L CQ 胁迫下的 EEM 光谱图

Fig. 5 EEM spectra under CQ stimulation of 0, 5.0, and 25.0 mg/L

图 6 展示了各区域 FRI 占比, 区域 I(酪氨酸样蛋白)占比的下降 $(16.91\% \sim 11.72\%)$ , 可能是由于 CQ 促进酪氨酸样蛋白转化为氨基酸<sup>[23]</sup>。与之对应, 区域 IV(类蛋白质和可溶性微生物产物)占比逐渐提高 $(22.53\% \sim 25.72\%)$ 。这是因为甲烷细菌更喜欢利用蛋白质样物质和可溶性微生物副产品

来生产甲烷, 这也是甲烷古菌富集的原因之一<sup>[24]</sup>。相比于 CQ 胁迫下各区域占比规律性变化, 有机物质再次投加, 各区域占比没有出现明显改变。不同浓度的 CQ 对各区域比例的影响似乎并不显著, 单次 CQ 冲击后不会影响后续厌氧消化性能。腐殖化指数(HIX)作为评估自然系统中溶解

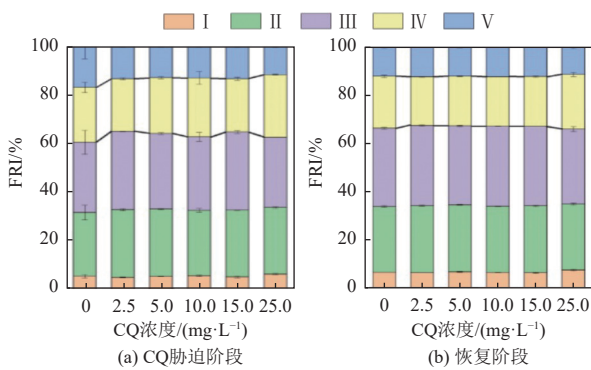


图 6 CQ 胁迫阶段和恢复阶段 DOM 荧光区域积分  
Fig. 6 Fluorescence regional integration of DOM under CQ stimulation and during the recovery phase

性有机物(DOM)生物利用度的重要指标,该数值反映了 DOM 的腐殖化程度,即易降解有机物向难降解腐植酸类物质的转化程度。通常而言,与低腐殖化程度的有机物相比,高度腐殖化的有机物质结构更为复杂且稳定。因此难以被微生物降解和利用。各组腐殖化程度如图 7 所示。

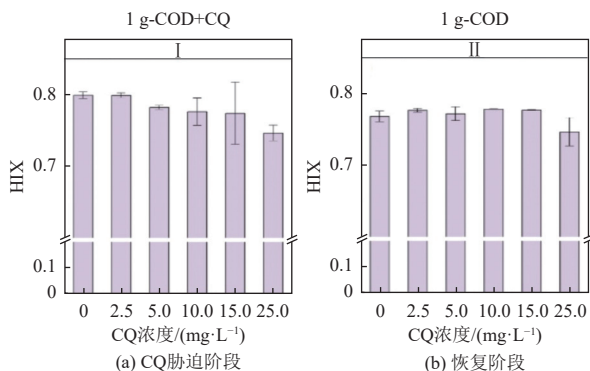


图 7 CQ 胁迫阶段和恢复阶段的腐殖化程度

Fig. 7 Degree of humification under CQ stimulation and during the recovery phase

阶段 I(CQ 胁迫阶段),当 CQ 浓度为 0 mg/L 时, HIX 值处于相对较低水平(0.80),这表明此时体系内的有机物腐殖化程度较低,结构相对不稳定,潜在的生物利用度较高<sup>[25]</sup>。随着 CQ 浓度从 0 mg/L 增加到 2.5、5.0、10.0 和 15.0 mg/L, HIX 值变化不大,基本维持在相近的水平(0.798、0.781、0.776、0.773),这表明中低浓度的 CQ 对 HIX 值的影响较小。然而,当 CQ 浓度进一步升高到 25.0 mg/L 时, HIX 值呈现下降趋势,下降较为明显(HIX 值为 0.746),这表明 DOM 的生物利用度得到提高,高浓度的 CQ 造成了细胞对于溶解性有机物的大量残留<sup>[26]</sup>。阶段 II(恢复阶段),不同浓度 CQ 下的 HIX 值变化趋势与阶段 I 有所不同。

0~15.0 mg/L CQ 胁迫下, HIX 值较为稳定,波动较小;当 CQ 浓度达到 25.0 mg/L 时, HIX 值出现了较为明显的下降,证明了高浓度 CQ 会对生物利用产生影响。在厌氧消化过程中,有机物的生物可利用性是决定甲烷产量的关键因素。高浓度 CQ(25.0 mg/L)导致 HIX 值显著下降,表明 DOM 中可生物利用组分增加但未能被有效转化。这与同浓度下观察到的 SCOD 去除率大幅下降(63.35%)和甲烷产量抑制(降幅 33.92%)相互印证,揭示了 CQ 通过抑制有机物腐殖化过程来干扰厌氧消化产甲烷效能的机制。因此, HIX 作为衡量有机物转化和厌氧消化效率的综合性指标,是理解 CQ 影响机制不可或缺的组成部分。

## 2.5 CQ 代谢过程活性氧和生物酶调控机制

图 8 展示了不同浓度的 CQ 对 ROS 和 3 种酶活性的影响。超氧化物歧化酶(SOD 酶)是主要的抗氧化酶。当 CQ 浓度为 0 mg/L 时, SOD 酶活性处于基础水平。随着 CQ 浓度增加至 2.5 mg/L、5.0 mg/L, SOD 酶活性提高。值得注意的是,当 CQ 浓度进一步升高至 10.0 mg/L 时,细菌遇到应激环境时,微生物组中发生呼吸链电子泄漏,从而在细胞中诱导高水平的活性氧(ROS,  $(3\ 379.39 \pm 39.10) \sim (3\ 482.39 \pm 41.73)$  Pg/mL)。根据厌氧消化降解 CQ 的路径也可以证明氧化作用的存在。SOD 酶活性达到峰值( $(20.21 \pm 0.33)$  U/mL),用于抵抗活性氧对微生物的氧化作用<sup>[27]</sup>。然而,当 CQ 浓度继续增加至 15.0 mg/L 和 25.0 mg/L 时, SOD 酶活性有所下降,可能是毒性和 ROS( $(3\ 343.50 \pm 5.64) \sim (3\ 145.70 \pm 30.45)$  Pg/mL)导致微生物抵抗性能变差,但仍高于 0 mg/L 时的水平, SOD 酶持续起到较强的抗氧化性能。随着 CQ 浓度的提高(2.5~25.0 mg/L),过氧化氢酶(CAT 酶)活性在不断提高 14.02~14.89 U/mL。SOD 酶和 CAT 酶是重要的 ROS 清除剂,可以与抗过氧化物酶等其他抗氧化酶形成酶抗氧化防御系统。然而, SOD 酶的增长幅度要远远高于 CAT 酶, CQ 胁迫下 SOD 酶在抵抗溶解氧氧化起到重要作用。

辅酶 F<sub>420</sub> 作为氢营养型产甲烷菌的特征性辅酶,其活性常被用作产甲烷代谢功能的关键生物标志物(图 8(c))<sup>[28]</sup>。然而,研究表明过度依赖氢营养型产甲烷途径并非厌氧消化过程的最优能量转化策略。通过调控 CQ 浓度梯度(0~25.0 mg/L)发现,当 CQ 浓度从 0 mg/L 逐步增至 5.0 mg/L 时,辅酶 F<sub>420</sub> 活性呈现阶段性波动( $(50.67 \pm 0.81)$  U/mL

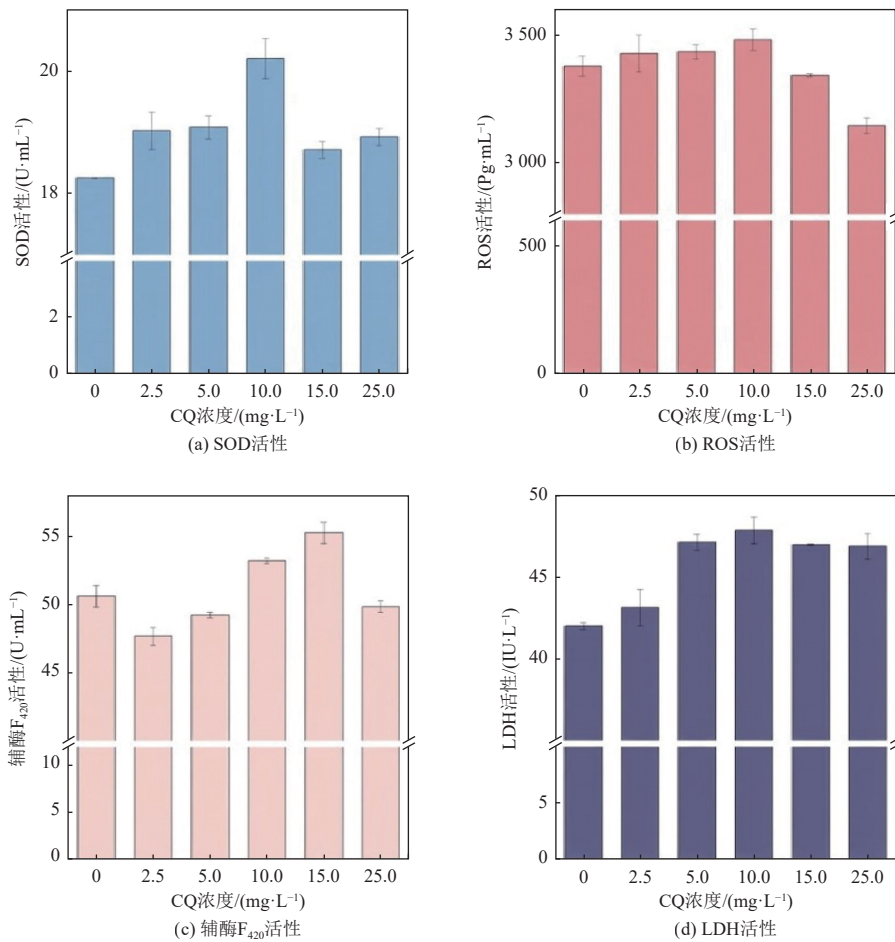


图 8 不同浓度的 CQ 对 ROS 和 3 不同酶活性的影响

Fig. 8 Effects of different concentrations of CQ on ROS and three distinct enzyme activities

降至 $(47.72 \pm 0.66)$  U/mL, 后回升至 $(49.28 \pm 0.20)$  U/mL)。值得注意的是, 当 CQ 浓度达到 15 mg/L 时, 辅酶 F<sub>420</sub> 活性出现显著升高 ( $(55.35 \pm 0.80)$  U/mL), 达到实验组的峰值水平。此现象揭示 CQ 的抑制作用并非源于其直接毒性, 而可能是通过促进乙酸营养型产甲烷菌的富集, 进而挤占氢营养型产甲烷菌的生态空间, 驱动微生物群落结构发生演替, 从而整体提升产甲烷效能<sup>[29]</sup>。

乳酸脱氢酶(LDH 酶)作为厌氧糖酵解途径的关键调控酶, 在能量代谢中扮演重要角色(图 8 (d))。该酶通过催化丙酮酸与乳酸的相互转化, 在缺氧条件下维持细胞三磷酸腺苷(ATP)合成的持续性。低浓度 CQ(0~2.5 mg/L)对 LDH 酶表达水平无显著影响; 在 CQ 胁迫下, 系统为了保持较高的碳水化合物消耗活性做出了适应性响应。特别是在中等浓度 CQ(5.0~10.0 mg/L)条件下, LDH 酶活性的适应性增强显著促进了碳水化合物代谢通量的提升, 二者呈现明显的正相关性。然而当进一步增加 CQ 浓度至毒性阈值(15.0~25.0 mg/L),

尽管 LDH 酶活性仍维持较高水平, 其代谢贡献度却显著下降。这表明 LDH 酶仅在中浓度区间(5.0~10.0 mg/L)内对产甲烷性能具有促进作用, 而当 CQ 浓度超出微生物解毒能力范围时, 即使 LDH 酶活性上升, 也已无法逆转细胞整体代谢功能的紊乱。

## 2.6 基于 SHAP 算法对厌氧消化性能的可解释性分析

整合 CQ 胁迫及恢复阶段的实验数据, 采用 SHAP 算法对 17 项输入参数 (CQ、TCOD、SCOD、各层 EPS 的蛋白 (S-PN、LB-PN、TB-PN) 多糖 (S-PS、LB-PS、TB-PS) 含量、DOM 含量(可溶性微生物产物 (Soluble Microbial Products, SMPs)、酪氨酸 (Tyrosine)、色氨酸 (Tryptophan)、富里酸 (Fulvic acid)、类黄腐酸和类腐殖酸 (Humic acid)、腐殖化程度 (HIX) 和 VFA 含量 (乙酸 (Acetic acid)、丙酸 (Propionic acid)) 与输出变量 (甲烷产量) 之间的特征重要性进行量化评估。如图 9(a) 所示, SHAP 分析中, 特征值的颜色映射反

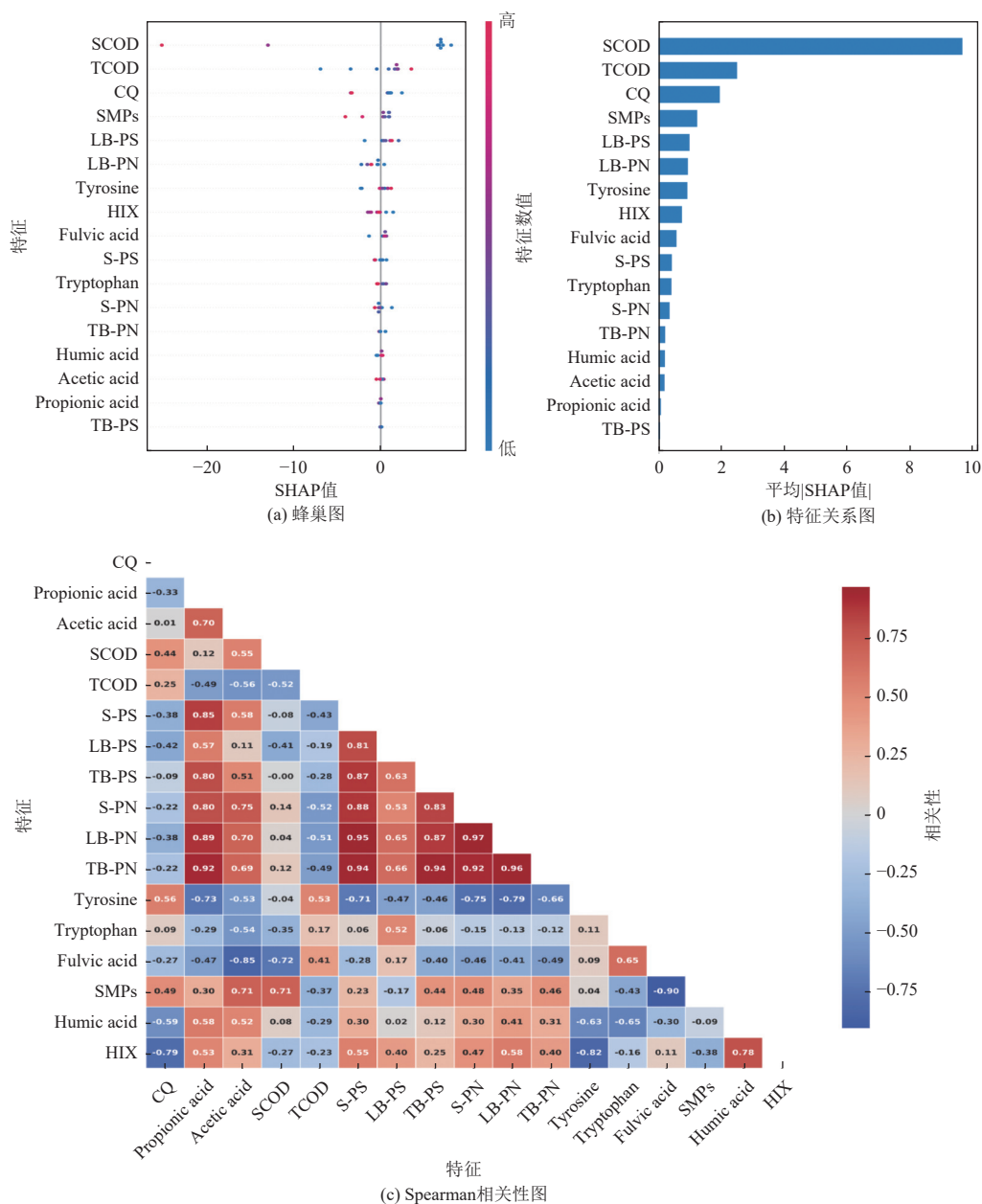


图 9 基于 SHAP 算法的厌氧消化性能可解释性分析结果

Fig. 9 Interpretation results of anaerobic digestion performance based on SHAP algorithm

映其对输出结果的贡献方向: 红色表示正相关, 蓝色表示负相关。分析结果表明, SCOD 与甲烷产量呈显著负相关; TCOD、CQ、LB-PS、LB-PN、S-PS、S-PN、TB-PN、TB-PS 及丙酸等参数亦与甲烷产量负相关; 而 SMPs 和 HIX 则呈显著正相关。同时, SHAP 图中点的离散程度表征特征对输出变量影响的强弱<sup>[30-32]</sup>, 图 9(b) 显示 SCOD 是影响甲烷产量的关键特征。此前研究指出, 高浓度 CQ (15.0 mg/L、25.0 mg/L) 对微生物的毒性作用显著抑制了底物利用效率, 导致 SCOD 残留积累, 并迅速削弱产甲烷菌群的代谢活性。Spearman 相关性分析结果 (图 9(c)) 进一步提供了数据支持: CQ 的投加与

SCOD、TCOD 等不利于甲烷产量的参数之间存在显著正相关。这一关联表明, CQ 胁迫确实导致了上述负面参数的积累, 从而对厌氧消化性能产生了显著抑制作用。然而, 在恢复阶段, 微生物群落对 CQ 的适应促使相关参数逐步改善, 进而推动甲烷产量得到恢复与提升。

### 3 结 论

CQ 对污泥与餐厨垃圾厌氧共消化产甲烷性能呈现显著的剂量依赖效应: 低浓度 ( $\leq 5.0$  mg/L) 对甲烷产量具有促进作用, 而高浓度 ( $\geq 15.0$  mg/L) 则对甲烷产量存在明显抑制作用; 胁迫解除后, 系

统产甲烷性能和有机物去除效率均可完全恢复,表明微生物群落具备良好的代谢韧性。

机制分析表明, CQ胁迫诱导微生物产生 ROS, 进而触发抗氧化酶 SOD 和 CAT 活性的自适应提升, 以抵御氧化损伤。在低至中浓度 CQ 条件下, 微生物通过增加 EPS 分泌(以 TB-EPS 增幅最为显著)形成物理屏障; 而在高浓度下, 由于毒性抑制作用加剧, EPS 分泌显著下降, 呈现出“防御-崩溃”特征。此外, CQ 胁迫还改变 VFA 组成, 高浓度时主要通过抑制水解菌群活性, 降低底物可利用性。

基于 SHAP 算法对 17 项输入参数的可解释性分析揭示, SCOD 是影响甲烷产量最关键的特征因子, 其贡献度远超 TCOD 及 CQ 浓度本身。该结果表明, CQ 主要通过抑制有机底物的利用过程(表现为 SCOD 积累)间接削弱产甲烷效能, 而非通过直接毒性作用。这一发现阐明了 CQ 影响厌氧消化的间接抑制机制, 也为可解释性机器学习应用于药物残留风险评估提供了数据驱动的实证支撑。

#### 参考文献 (References) :

- [1] QIAN Zhe, YI Jiawei, HUANG Huanfang, et al. Occurrence of PPCPs and evaluation of their consumption using wastewater-based epidemiology[J]. *Water Research*, 2026, 297: 125610.
- [2] BAVUMIRAGIRA J P, GE Jia'ning, YIN Hailong. Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: A processes review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153635.
- [3] XU Qiuxiang, ZHANG Haiyang, DONG Qiqi, et al. Hydrochar improves the dewaterability of digestate from anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge: A neglected benefit[J]. *Journal of Environmental Management*, 2026, 401: 128822.
- [4] CHEN Jimeng, CAI Yafan, WANG Zhi, et al. Construction of a synthetic microbial community for enzymatic pretreatment of wheat straw for biogas production via anaerobic digestion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(21): 9446-9455.
- [5] FUGOL M, PRASK H, SZLACHTA J, et al. Improving the energetic efficiency of biogas plants using enzymatic additives to anaerobic digestion[J]. *Energies*, 2023, 16(4): 1845.
- [6] ZHEN Xiaofei, JIAO Ruonan, ZHAN Han, et al. Effects of nanoparticles on the activity and resistance genes of anaerobic digestion enzymes in livestock and poultry manure containing the antibiotic tetracycline[J]. *Open Chemistry*, 2024, 22: 20240060.
- [7] GURJAR Y, WEN Ruoni, FARAHBAKHS E, et al. Landcover classification and change detection using remote sensing and machine learning: A case study of Western Fiji[J/OL]. *Advances in Space Research*: 1-19[2026-01-06]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273117726003492>.
- [8] ARABANI M, SAFARI M, RAHIMABADI M M. SHAP-based ensemble machine learning for predicting hveem-derived shear strength from Marshall tests[J]. *Results in Engineering*, 2026: 109853.
- [9] ANDRADE CRUZ I, CHUENHART W, LONG Fei, et al. Application of machine learning in anaerobic digestion: Perspectives and challenges[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 345: 126433.
- [10] LU Xueqin, XIA Mengting, TANG Yingxiang, et al. Integration of methane oxidation with anammox for enhancing nitrogen removal: Performance, mechanisms, and machine learning analysis[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 395: 127719.
- [11] TAO Koukou, GAO Boqiang, LI Na, et al. Efficient adsorption of chloroquine phosphate by a novel sodium alginate/tannic acid double-network hydrogel in a wide pH range[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 168740.
- [12] KABAKCI Y, KOSAR S, DOGAN O, et al. Effect of direct enzyme addition on the anaerobic digestion of OFMSW[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2024, 37: 101415.
- [13] XU Yang, WU Yajun, YE Peng, et al. Freezing-duration effects on landfilled sludge conditioning via vacuum preloading: EPS-mediated dewaterability, consolidation, and microstructural evolution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2026, 402: 129030.
- [14] LI Yalin, ZHANG Xing, HE Zeng, et al. Response of sludge EPS under the action of coupled alternating electric field-ammonium persulfate dewatering technology: Structural changes and mechanism analysis[J]. *Chemical Engineering Science*, 2026, 323: 123267.
- [15] CAO Shenbin, ZHANG Xiaoxiao, LI Xing, et al. Structural, EPS, and microbial mechanisms drive Cd(II) tolerance in partial denitrification granular sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 528: 172542.
- [16] SATHYA U, KEERTHI P, NITHYA M, et al. Development of photochemical integrated submerged membrane bioreactor for textile dyeing wastewater treatment[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, 43(2): 885-896.
- [17] WANG Xiaochun, LI Jun, SHI Zemiao, et al. Optimizing biological pretreatment and bioleaching processes in sewage sludge: Heavy metal removal mechanisms and EPS-dependent dewaterability enhancement[J]. *International Biodeterio-*

- ration & Biodegradation, 2026, 211: 106324.
- [18] XUE Yonggang, LIU Huajie, CHEN Sisi, et al. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 174–180.
- [19] TANG Yanfei, DAI Xiaohu, DONG Bin, et al. Humification in extracellular polymeric substances (EPS) dominates methane release and EPS reconstruction during the sludge stabilization of high-solid anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115686.
- [20] MO Qiming, ZHENG Xiongkai, LYU Wenwei, et al. A deep learning model based on multi-scale self-attention mechanism and 3D EEM fluorescence spectroscopy for water pollution source apportionment: Emphasis on EEM regional feature analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2026, 505: 141559.
- [21] DU Runbao, BU Te, HUANG Zhenchuan, et al. 3D excitation-emission matrix (EEM) fluorescence-based efficient detection of cosmetics health risks: Comparative AI algorithm and eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) implementations[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 533: 146996.
- [22] DAI Haofeng, LUO Wei, JIN Lei, et al. Degradation of chloroquine phosphate during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Performance, kinetics, and degradation pathways[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12( 2) : 112493.
- [23] YANG Guang, PAN Hongwei, LEI Hongjun, et al. Dissolved organic matter evolution and straw decomposition rate characterization under different water and fertilizer conditions based on three-dimensional fluorescence spectrum and deep learning[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118537.
- [24] ZHANG Zengshuai, GUO Liang, WANG Yi, et al. Degradation and transformation of extracellular polymeric substances (EPS) and dissolved organic matters (DOM) during two-stage anaerobic digestion with waste sludge[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15) : 9619–9629.
- [25] GUPTA R, ZHANG Le, HOU Jiayi, et al. Review of explainable machine learning for anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128468.
- [26] SIES H. Oxidative stress: A concept in redox biology and medicine[J]. *Redox Biology*, 2015, 4: 180–183.
- [27] DENG Yuying, LI Weihua, RUAN Wenquan, et al. Applying EEM- PARAFAC analysis with quantitative real-time PCR to monitor methanogenic activity of high-solid anaerobic digestion of rice straw[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 600126.
- [28] GAO Shumei, ZHAO Mingxing, CHEN Yang, et al. Tolerance response to in situ ammonia stress in a pilot-scale anaerobic digestion reactor for alleviating ammonia inhibition[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 372–379.
- [29] XU Rui, YANG Zhaohui, ZHENG Yue, et al. Organic loading rate and hydraulic retention time shape distinct ecological networks of anaerobic digestion related microbiome[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 184–193.
- [30] JEONG K, ABBAS A, SHIN J, et al. Prediction of biogas production in anaerobic co-digestion of organic wastes using deep learning models[J]. *Water Research*, 2021, 205: 117697.
- [31] DE CLERCQ D, WEN Zongguo, FEI Fan, et al. Interpretable machine learning for predicting biomethane production in industrial-scale anaerobic co-digestion[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 712: 134574.
- [32] XUE Qing, ZHU Bingjie, LI Zheng, et al. Machine learning-enabled metabolomics for geographical authentication of *Lonicera Japonica* via UHPLC-Q-TOF-MS/MS and SHAP interpretation[J]. *Food Chemistry*, 2026, 505: 148062.