



城镇污水剩余污泥生物法水解研究进展

钟为章^{1,2}, 丁雅婷^{1,2}, 秦 学^{1,2}, 李再兴^{1,2}

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018;

2. 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018)

[摘要] 城镇污水处理厂产生的剩余污泥(ES)逐渐增多, 对其进行无害化处理以及资源化利用逐渐成为新挑战。生物法具有绿色环保、反应温和、成本较低等优点, 在ES处理方面具有广阔的应用前景。综述了生物法水解ES的研究进展, 主要介绍了生物酶法、嗜热菌法及联合处理法。首先, 简述了单一生物酶对ES中蛋白质、SCOD等有机物释放的影响, 比较了生物酶预处理对ES厌氧消化产气的影响, 随后介绍了不同复合酶水解ES的效果。嗜热菌法解决了生物酶购置成本高的问题, 介绍了嗜热菌的产酶性能及其对ES的水解效率。其次, 分析了利用超声、热处理、表面活性剂和金属离子等物化法联合生物酶水解ES的作用机理和水解效率, 讨论了紫外光照射、常压室温等离子体、化学诱变剂等物化诱变方法促进嗜热菌产酶、提升ES水解效率的机理。最后, 对未来生物法如何实现更高的ES水解效率进行了展望。

[关键词] 生物法; 剩余污泥; 水解; 蛋白提取; 生物酶; 嗜热菌

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)10-0038-08

Research progress on biological hydrolysis methods of excess sludge from municipal sewage treatment

ZHONG Weizhang^{1,2}, DING Yating^{1,2}, QIN Xue^{1,2}, LI Zaixing^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The excess sludge (ES) produced by urban sewage treatment plants is gradually increasing, and the effective harmless treatment and resource utilization of ES have gradually become a new challenge. Biological hydrolysis of ES has the advantages of green environmental protection, mild reaction and low cost, and has a broad application prospect in ES treatment. The research progress of ES hydrolysis by biological method was reviewed. The biological enzyme method, thermophilic bacteria method and their combined treatment methods were mainly introduced. Firstly, the effects of single biological enzyme on the release of organic matter such as protein and SCOD in ES were briefly described, and the effects of pretreatment with biological enzyme on the gas production by anaerobic digestion of ES were compared. Then, the effects of hydrolysis of ES by complex enzymes were introduced. Thermophilic bacteria method could solve the problem of high purchase cost of biological enzymes. The enzyme production performance of thermophilic bacteria and the hydrolysis efficiency of ES were introduced. Secondly, the mechanism and efficiency of hydrolysis of ES by combined physicochemical methods including ultrasound, heat treatment, surfactant and metal ions with biological enzyme were analyzed. The mechanism of mutagenesis induced by ultraviolet irradiation, atmospheric plasma, chemical mutagen to promote enzyme production and hydrolysis efficiency of thermophilic bacteria was discussed. Finally, how to achieve higher hydrolysis efficiency by biological methods in the future was prospected.

Key words: biological method; excess sludge; hydrolysis; protein extraction; enzyme; thermophiles

[基金项目] 河北省人才工程培养资助项目(A201901043); 天津市科技计划项目(18ZXSZSF00170)

随着我国经济的飞速发展,环境问题日益突出。我国城镇居民用水量增加导致污水处理厂剩余污泥(ES)产量增长,2019年我国ES产量为6 000万t,预计2025年ES产量将达到9 000万t^[1]。ES的传统处理方法有填埋、焚烧以及农业土地利用等^[2],但传统处理方法可持续性较差,已经不能满足日益增长的ES处理需求^[3]。与此同时,ES干重的30%~60%都是未被利用的蛋白质,这部分蛋白质经资源化处理后可作为发泡剂和动物饲料的原料^[4],而传统处置方法无法对ES中的有机资源进行充分利用。在对ES进行无害化处理的前提下,实现ES中有机物的资源化利用,并对ES进行减量化是当前研究的热点。

厌氧消化可减少ES在最终处置前的体积和重量。因为胞外聚合物(EPS)和包裹在污泥外的细胞壁/膜限制了细胞内有机物的扩散和释放,因此加快污泥水解是促进厌氧消化的重要步骤。目前通过污泥水解的方式实现污泥资源化和减量化的方法众多,主要有物理法、化学法、生物法及联合处理法^[5]。

物理法^[6-7]具有对环境友好、反应进程易于控制、水解效率高等优点^[8],但存在能耗大、对设施要求高、综合成本高的缺点。化学法包含酸法^[9]和氧化剂法^[10],酸法水解效率较高、处理成本低且操作简便,但耗时较长、对设备要求较高,且后期处理需投加大量碱;氧化剂法操作简便且无二次污染,但成本和耗能较高。利用酸热法^[11]、碱热法^[12]、超声-酸法^[13]等物化联合法水解ES的工艺已较为成熟,但成本高、副产物多等缺点限制了其在工业应用中的推广。

生物法水解ES具有反应温和、副产物少、成本低等优点,且可将污泥中剩余的部分蛋白质提取出来用以制备饲料及有机肥等衍生产品,真正实现污泥的资源化利用及无害化处理。更重要的是,生物法还可通过提高C/N改善污泥的厌氧消化性能,且水解后的污泥含水率更低,有利于后续处理。生物法主要分为生物酶法和生物菌法,生物酶高效简便、专一性强,但商业用酶价格昂贵,不适用于大规模工业应用;不少学者考虑从环境中分离可分泌水解酶的生物菌,进而解决生物酶成本高的问题。

笔者主要综述了近年来生物法对ES催化水解的研究现状,并介绍了物化法与生物法联合的机理与优势,为实现ES减量化、无害化以及资源化利用提供思路。

1 生物酶法

生物酶水解ES的机理见图1。当利用生物酶或可分泌胞外酶的细菌^[14]对ES细胞进行水解时,酶可与细胞壁上的蛋白质、脂类反应,破坏细胞结构,污泥底物被水解成可穿过细胞膜的小分子物质,进而从污泥细胞溶出。目前,生物酶法已广泛应用于厌氧消化预处理、促进污泥水解以及提高厌氧发酵产气量等。

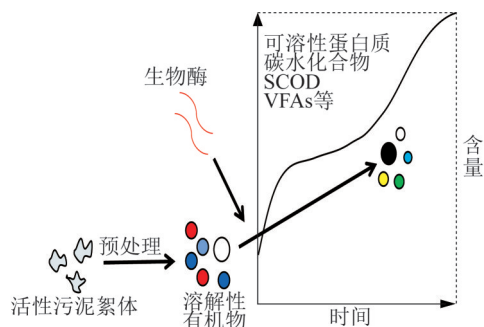


图1 生物酶对ES的溶解作用

Fig. 1 Dissolution of excess sludge by enzymes

ES中含有50%~95%的EPS, EPS主要有3层:溶解态胞外聚合物(S-EPS)、松散结合的胞外聚合物(LB-EPS)、紧密结合的胞外聚合物(TB-EPS)^[15]。EPS是由细菌组成的高分子聚合物,可抵御外来危害、保护微生物并维持胞外酶活性。EPS的存在会导致污泥脱水困难,且当投加生物酶破解污泥细胞时, EPS还会影响酶在细胞上的流动,导致污泥水解效率较低。EPS的主要成分为蛋白质和多糖,利用纤维素酶或蛋白酶可破坏污泥的EPS,促使污泥颗粒变得细小分散,污泥颗粒比表面积增大,酶与细胞接触面积增加;EPS的分解还降低了其对污泥细胞的保护作用,进而提高了酶对污泥的水解效率。

1.1 单酶法

1.1.1 蛋白酶

ES中的细菌大多数是革兰氏阴性菌,其细胞壁约含60%的蛋白质。微生物蛋白酶可以破解细胞壁,使胞内有机物流出,进而减少洗涤物的固体含量并加速病原体的去除^[16]。众多学者探究了蛋白酶的水解效果以及利用蛋白酶预处理后的ES的厌氧消化性能,结果见表1。

表1 不同蛋白酶和处理条件对污泥的处理效果

Table 1 Effects of different proteases and treatment conditions on sludge treatment

蛋白酶	处理条件				蛋白质提取率/%	SCOD溶出率/%	产气量	参考文献
	pH	温度/℃	酶加量	反应时间/min				
碱性蛋白酶	10.1	57.3	6 500 U/g	240	34.1	43.0	—	[17]
	7.75	35	0.06 mg/L	240	—	—	3.29 mL/(g·h), 较未接种组增加1倍	[18]
木瓜蛋白酶	6.8	72.5	7.5 mg/L	5	27.0	59.9	3 405 mL/d, 较未接种组增加460 mL/d	[19]
中性蛋白酶	7.4	50.0	4 000 U/g	240	27.4	—	—	[20]
	7.0	50.0	60 mg/g	240	—	12.15	较未接种组提高7.3%	[21]
酸性蛋白酶	3.5	50.0	4 000 U/g	240	26.1	28.5	—	[17]

不同酶的活性、作用位点以及与底物相互作用的不同导致同一底物的蛋白提取效果有明显不同。碱性蛋白酶是一种内切蛋白酶,具有较宽泛的作用位点特异性,其催化部位是丝氨酸^[16],并且污泥细胞壁中的脂肪可在碱性条件下水解,加快细胞壁溶解,因此碱性蛋白酶水解效果较好;中性蛋白酶只水解由亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸等疏水大分子氨基酸提供氨基的肽键^[22],提取率较低;酸性条件下污泥有可能发生等电点沉淀,导致蛋白质过早沉淀,所以蛋白酶水解污泥常在碱性条件下进行。利用蛋白酶水解污泥的方法各有特点,可根据实际情况选择最佳的蛋白酶。

生物酶具有无污染、专一性以及高效性等优点,但生物酶也极不稳定且水解成本高。针对此缺点,固定酶技术得以发展。苏瑞景^[23]利用戊二醛交联剂将碱性蛋白酶固定在氧化石墨烯上,并研究了其对ES的水解效果。结果表明,固定酶和游离酶对ES粗蛋白的水解效果几乎一致,但固定酶的重复使用性以及存储使用性得以增强。

1.1.2 淀粉酶

除了常用的蛋白酶外,有学者还探究了其他酶溶解ES的性能。耿娜瑶等^[24]通过添加外加酶促进厌氧污泥水解,当添加0.3 g/L淀粉酶时,SCOD/TCOD升高至0.816;而添加蛋白酶时,SCOD/TCOD仅有0.6左右。淀粉酶可作用于 α -1,4糖苷键,水解污泥中的碳水化合物以及各种糖类。蛋白酶对水解蛋白质有很大优势,氨氮有较大变化,而淀粉酶对氨氮贡献较少。

1.1.3 溶菌酶

溶菌酶主要通过破坏细胞壁中的N-乙酰氨基葡萄糖和N-乙酰壁酸之间的 β -1,4-甘氨酸键,将不溶性黏多糖降解为可溶性黏多糖,致使微生物分

解。Jiahao CHEN等^[25]以溶解厌氧污泥为目的,探究了蛋白酶、 α -淀粉酶和溶菌酶的水解效果。结果表明,由于蛋白酶和 α -淀粉酶的快速失活,蛋白质和碳水化合物不可持续释放;而溶菌酶在反应5 h以上时仍然可以保持50%的活性,蛋白质的质量浓度增加了700.0 mg/L。

单一酶对底物具有降解专一性,但ES成分的复杂性限制了单一酶的作用,单一酶易被诱捕、吸附或束缚到污泥固体分子中^[26],造成酶活性下降。此外,单酶法相较物化法效率低。运用复合酶针对性地处理ES中的有机物,可提高其水解效率。

1.2 复合酶法

研究者在单酶基础上研究了复合酶对污泥的溶胞效果。复合酶是指将2种或2种以上的水解酶按比例混合,根据不同酶的水解活性、作用位点、和底物的相互作用都不同的特点,通过多步反应分解多聚物,在短时间内将多聚物从难降解状态转化为易降解的中间状态,从而使整个水解过程效率更高。复合酶可以从ES中提取较多的蛋白质,蛋白质溶出率远高于单一酶。很多学者利用复合酶的协同效应提高蛋白质的提取率,并探究了预处理后ES在厌氧消化中的产气效果,结果见表2。

利用生物酶法水解ES具有操作简便、不造成二次污染的优点^[31],且其水解液的pH接近中性,不会对仪器产生高强度的腐蚀。复合酶水解效果优于单一酶,投加单一酶只能针对特定的物质产生水解效果,而同时加入蛋白酶和淀粉酶可高效水解污泥的主要成分(蛋白质和碳水化合物),随即酶继续作用于裸露的细胞壁,进行破壁溶胞释放有机物,达到溶解污泥的效果。但复合酶投加量也相对增加,成本变高。

表2 不同复合酶和工艺条件对污泥的水解效果

Table 2 Effects of different complex enzymes and process conditions on sludge treatment

复合蛋白酶	复合质量比	处理条件				蛋白质提取率/%	产气效果	VSS去除率/%	参考文献
		pH	温度/℃	酶加量 ($m_{\text{酶}}/m_{\text{ES}}$)	反应时间				
中性、碱性蛋白酶	1:3	9.0	55	5%	4 h	65.9	—	—	[27]
中性蛋白酶、 α -淀粉酶	1:3	7.0	50	6%	4 h	92.7	—	68.43	[28]
中性蛋白酶、纤维素酶	1:2	6.8	35	8%	7 d	—	较未接种组提高 93%	43.5	[29]
中性蛋白酶、淀粉酶	1:2	6.2~7.2	35	0.4%	31 d	—	较未接种组提高 11.14%	43.5	[30]

2 嗜热菌法

高温生物预处理可有效提高病原体去除率,并且可有效提高污泥水解率。可在中高温厌氧条件下存活的微生物主要为污泥中的产蛋白酶菌。采用可在中高温下存活并可产生多种酶(蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶)的嗜热菌水解有机物可以提高污泥降解率和水解性能。

嗜热菌法促进ES增溶被认为是生物法中最有效的方法之一。嗜热菌是一类存活和生长在高温环境中的微生物,通常生长温度在45℃以上,主要分布于温泉、火山、堆肥等高温环境中。嗜热菌具有独特的耐热性和分子结构^[32],可以分泌外切酶分解微生物细胞,分解聚物质,将复杂大分子水解为小分子,提高可接近性。定向筛选可分泌胞外酶和微生物溶解能力较强的优势嗜热菌,可为嗜热菌水解ES奠定基础。

嗜热菌是目前水解ES的常用菌,水解效果较好。Ying TANG等^[33]利用从65℃土壤中分离出的可分泌蛋白酶和淀粉酶的嗜热芽孢杆菌AT07-1对ES进行水解,在65℃下VSS和TSS降解率分别达到48.52%、41.98%,相较未接种系统分别增加了10.94%、8.09%,且接种嗜热菌系统中的蛋白酶活性相较未接种系统增加了0.18 U/mL,表明嗜热菌AT07-1可促进污泥水解。杨春雪^[34]从ES中分离出具有高效水解性能的嗜热菌*Geobacillus* sp. G1,该菌株可分泌蛋白酶和淀粉酶,将嗜热菌接种于污泥并在60℃处理4 h后,SCOD为(4 130±170) mg/L,是未接种组的1.5倍;溶解性蛋白质的质量浓度为(1 063±15) mg/L(以COD计),是未接种组的1.7倍。

利用嗜热菌对污泥进行预处理可以加快污泥厌氧消化。Chunxue YANG等^[35]利用嗜热菌联合碱对ES进行预处理水解,并对短链脂肪酸(SCFAs)的积累进行了研究。结果表明,在60℃下处理6 h时,碳水化合物、

蛋白质相较空白对照组分别增加了546、875 mg/L(以COD计),SCFAs最大产量为(3 550±120) mg/L(以COD计),比空白对照组高74倍。嗜热菌利用ES释放的底物生产SCFAs,最终影响SCFAs的组成和积累。

嗜热菌的培育过程操作简便,培养周期不超过24 h。相较生物酶法,嗜热菌法解决了因购置生物酶成本变高的问题,并且有一部分特定的嗜热菌可以在代谢过程中产生孢子,经嗜热酶溶解反应器处理后的液态污泥进入活性污泥系统或者在常温下暂留在反应器中时,孢子将被激活,为系统重新运转提供菌种,可再次利用回流的污泥基质进行增殖,进而继续溶解新的污泥,系统的可持续性增强。目前,嗜热菌已被应用于污水厂处理污泥。但相较物化法,嗜热菌法水解效率依旧很低,因此培育可以专项高效水解ES的嗜热菌是一个研究重点。

3 联合处理法

联合处理法可对物理法、化学法或生物法进行技术耦合,发挥多种技术的协同作用,克服单一技术的不足,从而提高对ES的水解效率和降低成本。

3.1 物化法和生物酶联合法

酶解法虽然安全环保,但是溶解污泥的效果有限,且酶的投加成本较高。因此,众多研究者开始采取物化预处理技术辅助生物酶催化污泥水解。

3.1.1 物理法联合生物酶

与生物酶联合的物理法主要包括超声波法和热水解法等。

超声波法操作简便且对环境友好,可利用液相中产生的热效应、机械效应等空化效应将污泥絮体分解成更细的颗粒,污泥比表面积增大,从而增加了酶与微生物细胞的接触面积;并且超声还可使污泥中的微生物破裂,促进胞内有机物释放。苗丛瑶^[36]采用超声波与碱性蛋白酶联合的方法水解ES,处理后蛋白质提取率为69%,较单一酶法提高了19%,且

脱水性能较单一酶法提高了55%。丁静雨^[37]对碱性蛋白酶进行低强度超声处理后,蛋白酶活性提高了13%左右,蛋白质提取率为44%,较单一酶法提高了20%左右。李萍等^[38]采用超声波与木瓜蛋白酶联合处理ES,蛋白质提取率为62.63%,比单独使用超声波法提高了约48%。相比单一酶法,超声波联合生物酶法的污泥水解效果更好,蛋白质的增加可归因于超声波诱导的污水污泥中酶活性的增加,不但促进了EPS中蛋白质从TB-EPS层转移到S-EPS和LB-EPS的外层,还促进了细胞中蛋白质的溶出。

热处理工艺设备较为成熟,但利用热预处理辅助酶法催化污泥水解的手段少见。污泥蛋白质水解的热预处理机制是将污泥在高温环境中暴露足够长的时间以促进化学反应的进行,并溶解好氧和厌氧污泥中较大的生物分子。岳秋彩^[39]采用热预处理和碱性蛋白酶协同水解ES提取蛋白质,水解后的污泥上清液中蛋白质提取率为56.5%,与单一酶法相比提高了43.6%,SCOD及溶出率分别为16 800 mg/L和52.57%,说明热预处理强化了酶催化污泥水解反应。

3.1.2 化学法联合生物酶法

化学法与生物法联合也在水解ES方面发挥了重要作用。表面活性剂可降低污泥中水分的表面张力,破坏污泥絮体形态,引发污泥絮体皂化,减小污泥絮体的尺寸,从而使蛋白酶与污泥样品的接触面积增大。鼠李糖脂是一种成本较低且环境友好的表面活性剂,Guige LIU等^[40]采用溶菌酶与鼠李糖脂联用的方式对污泥进行预处理,当单位VSS的鼠李糖脂投加量为0.3 g/g时,污泥中蛋白质的释出量高达1 612.0 mg/L,相较单一酶法提高了约600 mg/L,SCOD提高了约8 000 mg/L。于静^[41]利用十二烷基硫酸钠强化溶菌酶水解ES,SCOD/TCOD较单一酶法提高了61.4%。

有研究发现,加入少量的金属离子可改变酶的活性,主要机理是金属离子(以二价金属离子为主)与生物酶的活性位点发生反应进而改变酶的活性,稳定生物酶的空间构象。不同金属离子可能会起到不同的促进或抑制作用。李静^[42]发现3 mmol/L的CaCl₂对碱性蛋白酶的促进效果最为明显,相较未添加组酶活力提高了17.9%。

超声波、热处理以及表面活性剂主要是对污泥进

行预处理,破解污泥絮体,增加酶与污泥底物的接触面积和时长,且在一定程度上增强酶活性。单独采用物化法,成本较高,限制较多,实际应用较为困难;酶水解污泥反应温和、可保留蛋白质性质,将物化法与生物酶法联合应用于水解污泥更具有实用性和可行性。

3.2 物化法和嗜热菌联合法

3.2.1 物理法联合嗜热菌法

嗜热菌水解ES主要是由胞外酶发挥重要作用,但由于反应过程中菌种不断衰退,微生物产酶能力下降,导致其水解污泥的效率有限;并且筛选菌株过程中原材料成本上涨,市场竞争激烈,提高菌株产酶能力成为一个重点研究方向。运用遗传手段改良菌株并促进其产酶,对嗜热菌高效水解污泥具有较好的现实意义。

诱变是改良菌株的常用方法,物理法诱变菌株主要有紫外光照射、微波诱变、 γ 射线^[43]和常压室温等离子体(ARTP)诱变等。当菌株受到紫外光照射时,其DNA分子会形成嘧啶二聚体,阻碍碱基正常配对,导致菌株突变或死亡。应长青等^[44]将具有较好产蛋白酶能力的嗜热菌株DL4在20 W紫外灯下照射90 s,蛋白酶活性相较无紫外光照射的酶活性提高17.33%,致死率达81.46%,且突变菌株可稳定遗传。ARTP是一种新型的诱变方式,主要诱变原理是依靠等离子体瞬间释放的高活性离子穿透细胞膜并作用于基因片段,引起突变。侯小珊^[45]在通气量为10 L/min、功率为100 W的条件下对1株高温产蛋白酶菌株RM-2进行ARTP诱变,酶活力相较原始菌株提高25.62%。

3.2.2 化学法联合嗜热菌法

化学法强化嗜热菌的方法有多种,例如添加表面活性剂、加入金属离子以及化学诱变等,前2种方法强化嗜热菌的原理和其强化生物酶的机理相似。化学诱变嗜热菌可导致微生物DNA复制时碱基配对错误,引起突变,从而改变微生物的遗传结构和功能,该方法可以作为分子生物学方法和培养基优化策略的替代方案。

化学诱变剂主要有硫酸二乙酯和亚硝基胍。高珍娜等^[46]筛选出29株产纤维素酶活性较高的菌株,并采用硫酸二乙酯诱变筛选出1株性能优良的MY004菌株,其酶活力比原始菌株提高了80.6%。扶教龙等^[47]采用亚硝基胍对产辅酶Q10的类红球细

菌进行诱变,产酶量相较原始菌株增加了 64.92%。

化学诱变采用的有机试剂毒性较强,对人体伤害较大。物理法相对安全环保,尤其 ARTP 法较好地避开对人体伤害较大的物理辐射源,且诱变过程在密闭的放电室中进行,断电后立即消失,无任何残留物,突变率较高^[48-49]。微生物的突变基质较为复杂,采用单一诱变方法获得目标菌株较为困难,突变率较低;复合诱变法可解决该问题,即结合几种物理、化学诱变方法对菌株进行交叉诱变^[49-50]。目前关于菌株诱变的研究较多,但诱变后微生物对 ES 水解效果的研究很少,有待进一步研究。

4 结语与展望

实现 ES 的资源化利用、更大程度地发挥 ES 的价值,是未来污泥处理技术的发展方向。ES 水解方法众多,需要根据实际情况选择最佳的水解方法。目前生物法水解 ES 已获得越来越多的关注,但实际应用大多还停留在实验室阶段,缺乏工程经验。今后研究需要关注以下几点:

(1) 在利用嗜热菌水解 ES 时,菌株分泌的胞外酶有限,处理效果不理想。诱变作为改良菌株的一种有效方法,可提高产酶效果,但传统诱变方法盲目性较高。基因工程作为一种目的性强、更加精准的改造方法,避免了在自然界中筛选优势菌种耗时较长且操作繁琐的缺点,可通过改变原有遗传特性获得更适用于处理 ES 的嗜热菌。

(2) 利用酶水解 ES 是一种高效的处理方法,但游离酶会受到污泥体系 pH、温度等条件影响而失活,具有较难回收且稳定性差的缺点,制作可磁力回收的固定化酶,探究不同酶的最佳固载条件,可提高污泥催化水解效果。

(3) 污泥中存在很多重金属以及有机污染物等有害物质,可能会对生物酶水解产生抑制作用。污泥粗蛋白在用作动物饲料时,有毒有害物质可能会在动物体内积累,并通过食物链进入人体,危害人类健康。需要加强水解过程中重金属的检测与控制,保障其安全性和实用性。

参考文献

- [1] 戴晓虎. 我国污泥处理处置现状及发展趋势[J]. 科学, 2020, 72(6): 30-34.
DAI Xiaohu. Applications and perspectives of sludge treatment and disposal in China[J]. Science, 2020, 72(6): 30-34.
- [2] 胡佳佳, 白向玉, 刘汉湖, 等. 国内外城市剩余污泥处置与利用现状[J]. 徐州工程学院学报: 自然科学版, 2009, 24(2): 45-49.
HU Jiajia, BAI Xiangyu, LIU Hanhu, et al. Analysis of urban residual sludge disposal and utilization of both home and abroad[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology: Natural Science Edition, 2009, 24(2): 45-49.
- [3] 曹立业, 侯晓爽. 城镇污水处理厂剩余污泥资源化处置途径分析[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(9): 126-128.
CAO Liye, HOU Xiaoshuang. Analysis on resource disposal approach of surplus sludge in urban sewage treatment plant[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(9): 126-128.
- [4] GAO Jianlei, WENG Wei, YAN Yixin, et al. Comparison of protein extraction methods from excess activated sludge[J]. Chemosphere, 2020, 249: 126107.
- [5] 蔡家璇, 张盼月, 张光明. 城市污泥中蛋白质资源化的研究进展[J]. 环境工程, 2019, 37(3): 17-22.
CAI Jiaxuan, ZHANG Panyue, ZHANG Guangming. Research progress on reutilization of protein from municipal sludge[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(3): 17-22.
- [6] 徐晖. 槽式超声波作用下污泥蛋白质提取规律研究[J]. 武警学院学报, 2016, 32(12): 11-15.
XU Hui. A study on the protein extraction from activated sludge by ultrasonic generating trough[J]. Journal of the Armed Police Academy, 2016, 32(12): 11-15.
- [7] 李华峰. 微波预处理对污泥厌氧消化及脱水性能的影响[D]. 大连: 大连海事大学, 2012.
LI Huafeng. The influence on microwave pretreatment of sludge anaerobic digestion and dewatering performance[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2012.
- [8] XU Xianzhen, CAO Dan, WANG Zonghua, et al. Study on ultrasonic treatment for municipal sludge[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 57: 29-37.
- [9] ZHAO Jianwei, WANG Dongbo, LI Xiaoming, et al. Free nitrous acid serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge[J]. Water Research, 2015, 78: 111-120.
- [10] WU Chen, JIN Lingyun, ZHANG Panyue, et al. Effects of potassium ferrate oxidation on sludge disintegration, dewaterability and anaerobic biodegradation[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 102: 137-142.
- [11] 邵金星, 吕斌, 王弘宇. 酸和热解耦合法提取剩余污泥蛋白质的研究[J]. 武汉纺织大学学报, 2015, 28(3): 76-79.
SHAO Jinxing, LÜ Bin, WANG Hongyu. The study on acid and heat treatment coupling to extract protein from residual sludge[J]. Journal of Wuhan Textile University, 2015, 28(3): 76-79.
- [12] MEHRDADI N, KOOTENAEI F G. An investigation on effect of ultrasound waves on sludge treatment[J]. Energy Procedia, 2018, 153: 325-329.
- [13] WEI Liangliang, WANG Kun, KONG Xiangjuan, et al. Applica-

- tion of ultra-sonication, acid precipitation and membrane filtration for co-recovery of protein and humic acid from sewage sludge[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(2): 327-335.
- [14] XIAO Keke, ZHOU Yan. Protein recovery from sludge: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249: 119373.
- [15] 康得军, 谢丹瑜, 唐虹, 等. 微生物胞外聚合物在水环境中的应用研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(9): 11-15.
- KANG Dejun, XIE Danyu, TANG Hong, et al. Research on the application of microorganism extracellular polymeric substances to water environment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2016, 36(9): 11-15.
- [16] YIN Bo, LIU Hongbo, WANG Yuanyuan, et al. Improving volatile fatty acids production by exploiting the residual substrates in post-fermented sludge: Protease catalysis of refractory protein[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203: 124-131.
- [17] 李超. 酶催化污泥水解提取蛋白质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- LI Chao. Protein extraction from excess sludge by enzymatic hydrolysis[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [18] 高瑞丽, 严群, 邹华, 等. 不同预处理方法对剩余污泥厌氧消化产沼气过程的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, 28(1): 107-112.
- GAO Ruili, YAN Qun, ZOU Hua, et al. Effects of different pretreatment of waste activated sludge on methane production via anaerobic digestion[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009, 28(1): 107-112.
- [19] 付杰. 木瓜蛋白酶胁迫剩余污泥厌氧发酵制氢效能研究[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2016.
- FU Jie. Hydrogen production efficiencies of surplus sludge anaerobic fermentation under the stress of papain[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2016.
- [20] 李超, 高健磊, 闫怡新, 等. 中性蛋白酶催化水解污泥提取蛋白质的研究[J]. *能源环境保护*, 2019, 33(6): 18-22.
- LI Chao, GAO Jianlei, YAN Yixin, et al. Study on protein extraction by sludge catalytic hydrolysis with neutral protease[J]. *Energy Environmental Protection*, 2019, 33(6): 18-22.
- [21] 唐治, 耿宇聪, 李强, 等. 外加酶对剩余污泥水解与厌氧消化的影响实验研究[J]. *中国沼气*, 2015, 33(4): 31-35.
- TANG Zhi, GENG Yucong, LI Qiang, et al. Effects of enzyme additives on hydrolysis performance and anaerobic digestion of waste activated sludge[J]. *China Biogas*, 2015, 33(4): 31-35.
- [22] WANG Weiyun, GAO Xuemei, ZHANG Jin, et al. Effect of SDS and neutral protease on the release of extracellular polymeric substances (EPS) from mechanical dewatered sludge[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10(4): 1053-1064.
- [23] 苏瑞景. 剩余污泥酶法水解制备蛋白质、氨基酸及其机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
- SU Ruijing. Mechanism research on extraction protein and amino acids from the excess sludge by enzymatic hydrolysis[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [24] 耿娜瑶, 张锦. 淀粉酶、蛋白酶对促进厌氧污泥水解的研究[J]. *给水排水*, 2017, 53(S1): 138-141.
- GENG Nayao, ZHANG Jin. Study on the effect of amylase and protease on the hydrolysis of anaerobic sludge[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(S1): 138-141.
- [25] CHEN Jiahao, LIU Shihu, WANG Yingmu, et al. Effect of different hydrolytic enzymes pretreatment for improving the hydrolysis and biodegradability of waste activated sludge[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 2017(2): 592-602.
- [26] HE Junguo, XIN Xiaodong, QIU Wei, et al. Performance of the lysozyme for promoting the waste activated sludge biodegradability[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 170: 108-114.
- [27] 纪豪. 复合酶水解剩余污泥优化及重金属迁移转化规律研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- JI Hao. The research of optimizing the hydrolysis the excess sludge by compound enzymes and the rule of transportation and transformation of heavy metal[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [28] 罗琨, 杨麒, 李小明, 等. 外加酶强化剩余污泥水解的研究[J]. *环境科学*, 2010, 31(3): 763-767.
- LUO Kun, YANG Qi, LI Xiaoming, et al. Enhanced hydrolysis of excess sludge by external enzymes[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(3): 763-767.
- [29] 李慧莉, 何芙蓉, 刘鹏程, 等. 外源酶强化秸秆污泥混合厌氧消化条件优化[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(15): 6-12.
- LI Huili, HE Furong, LIU Pengcheng, et al. Optimization of anaerobic co-digestion conditions of straw and sludge enhanced by exogenous enzymes[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(15): 6-12.
- [30] 徐明哲. 污泥厌氧消化预处理试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2016.
- XU Mingzhe. Research on pretreatment technologies of anaerobic digestion of dewatered sludge[D]. Ji'nan: Shandong Jianzhu University, 2016.
- [31] LU Jian, RAO S, LE Tuan, et al. Increasing cake solids of cellulosic sludge through enzyme-assisted dewatering[J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(1): 353-357.
- [32] HU Caiye, GUO Yiding, GUO Liang, et al. Comparison of thermophilic bacteria (TB) pretreated primary and secondary waste sludge carbon sources on denitrification performance at different HRTs[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122438.
- [33] TANG Ying, YANG Yonglin, LI Xiaoming, et al. The isolation, identification of sludge-lysing thermophilic bacteria and its utilization in solubilization for excess sludge[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(7/8/9): 961-966.
- [34] 杨春雪. 嗜热菌强化剩余污泥水解及短链脂肪酸积累规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- YANG Chunxue. Enhanced effects of thermophiles on waste acti-

- vated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids production[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [35] YANG Chunxue, ZHAO Shuai, GUO Zechong, et al. Alkaline aided thermophiles pretreatment of waste activated sludge to increase short chain fatty acids production: Microbial community evolution by alkaline on hydrolysis and fermentation[J]. Environmental Research, 2020, 186: 109503.
- [36] 苗丛瑶. 超声波强化酶水解提取污泥蛋白质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- MIAO Congyao. Study on enzymatic hydrolysis of sludge enhanced by ultrasound[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [37] 丁静雨. 不同强度超声波促进酶解污泥提取蛋白质的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- DING Jingyu. Study on extraction of protein from sludge by the different-intensity ultrasound assisted enzymatic hydrolysis [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [38] 李萍, 李登新, 苏瑞景, 等. 2种处理方法水解剩余污泥蛋白质的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2859-2863.
- LI Ping, LI Dengxin, SU Ruijing, et al. Study on hydrolysis of by two excess sludge protein treatment methods[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(12): 2859-2863.
- [39] 岳秋彩. 热预处理辅助酶催化水解提取污泥蛋白质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- YUE Qiucui. Study on extraction of protein from sludge by thermal pre-treatment-assisted enzymatic hydrolysis [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [40] LIU Gaige, LI Xiangkun, MA Xiaochen, et al. Hydrolysis and decomposition of waste activated sludge with combined lysozyme and rhamnolipid treatment: Effect of pH[J]. Bioresource Technology, 2019, 293: 122074.
- [41] 于静. 表面活性剂促进剩余污泥酶水解的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- YU Jing. Enhanced enzymatic hydrolysis of excess sludge by surfactant[D]. Changsha: Hunan University, 2011.
- [42] 李静. 金属钙离子与碱性蛋白酶的相互作用及应用研究[D]. 太原: 山西大学, 2018.
- LI Jing. Study on the interaction between calcium ions and alkaline protease and its mechanism of action [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018.
- [43] EL-SAYED E S R, ZAKI A G, AHMED A S, et al. Production of the anticancer drug taxol by the endophytic fungus *Epicoccum nigrum* TXB502: Enhanced production by gamma irradiation mutagenesis and immobilization technique [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2020, 104(16): 6991-7003.
- [44] 应长青, 洪心, 李旭颖, 等. 产蛋白酶嗜热菌 *Anoxybacillus* sp. 紫外诱变研究[J]. 哈尔滨医科大学学报, 2015, 49(5): 385-388.
- YING Changqing, HONG Xin, LI Xuying, et al. Research on UV mutagenesis of protease-producing strain of thermophilus *Anoxybacillus* sp. [J]. Journal of Harbin Medical University, 2015, 49(5): 385-388.
- [45] 侯小珊. 高温蛋白酶产生菌的选育及其在固态发酵菜籽粕制备多肽中的应用[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- HOU Xiaoshan. Breeding of thermoprotease-producing strain and its application in the preparation of polypeptides from rapeseed meal by solid-state fermentation [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [46] 高珍娜, 吕文静, 谢航, 等. 纤维素降解菌的筛选与诱变育种[J]. 福州大学学报: 自然科学版, 2010, 38(3): 450-455.
- GAO Zhenna, LÜ Wenjing, XIE Hang, et al. Screening and breeding by induced mutation of cellulose-degrading strains [J]. Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition, 2010, 38(3): 450-455.
- [47] 扶教龙, 钱大伟, 吴晨奇, 等. 高产辅酶 Q10 类球红细菌的化学诱变筛选及其发酵培养基优化[J]. 中国酿造, 2016, 35(6): 90-95.
- FU Jiaolong, QIAN Dawei, WU Chenqi, et al. Screening of high CoQ10-producing *Rhodobacter sphaeroides* by chemical mutagenesis and its fermentation medium optimization [J]. China Brewing, 2016, 35(6): 90-95.
- [48] HAN Guoqiang, XU Ning, SUN Xieping, et al. Improvement of l-Valine production by atmospheric and room temperature plasma mutagenesis and high-throughput screening in *Corynebacterium glutamicum* [J]. ACS Omega, 2020, 5(10): 4751-4758.
- [49] 左勇, 何颂捷, 秦世蓉, 等. 紫外-亚硝酸钠复合诱变高产纤维素酶菌株[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 97-101.
- ZUO Yong, HE Songjie, QIN Shirong, et al. Ultraviolet- NaNO_2 complex mutagenesis of high-yield cellulase strain [J]. China Brewing, 2020, 39(8): 97-101.
- [50] SAYED E R E, AHMED A S, ABDELHAKIM H K. A novel source of the cardiac glycoside digoxin from the endophytic fungus *Epicoccum nigrum*: Isolation, characterization, production enhancement by gamma irradiation mutagenesis and anticancer activity evaluation [J]. Journal of Applied Microbiology, 2020, 128(3): 747-762.

[作者简介] 钟为章(1983—), 博士, 副教授。E-mail: zhongwei-zhang@hebust.edu.cn。

[收稿日期] 2022-07-20(修改稿)