

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0019

罗琨, 杨麒, 李小明, 等. 2015. 柠檬酸钠强化剩余污泥酶水解和酸化的研究[J]. 环境科学学报, 35(11): 3552-3557

Luo K, Yang Q, Li X M, et al. 2015. Enzymatic hydrolysis and acidification of excess sludge enhanced by sodium citrate [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(11): 3552-3557

## 柠檬酸钠强化剩余污泥酶水解和酸化的研究

罗琨<sup>1,\*</sup>, 杨麒<sup>2</sup>, 李小明<sup>2</sup>, 庞娅<sup>1</sup>, 李雪<sup>1</sup>, 廖兴盛<sup>1</sup>, 裴习君<sup>1</sup>

1. 长沙学院生物与环境工程系, 长沙 410003

2. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

收稿日期: 2014-12-17

修回日期: 2015-01-13

录用日期: 2015-01-13

**摘要:** 厌氧条件下, 研究了阳离子络合剂柠檬酸钠(SC)对剩余污泥酶水解和酸化的影响. 结果表明: 络合剂 SC 提高了污泥酶水解和酸化的效率, 溶解性蛋白质和碳水化合物溶出量增加, SC 的最佳投加剂量为  $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (以 TS 计, 下同). 络合剂 SC 可以提高污泥中短链脂肪酸(SCFAs)的积累量, 同时减少达到最大 SCFAs 积累的时间, 缩短厌氧消化时间. 空白对照组和蛋白酶组的总 SCFAs 积累量分别在反应第 7 d 和第 6 d 达到最大值, 而 SC+蛋白酶组( $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 在反应第 2 d 就达到了最大值. 从酶活性的变化和 SEM 图可知, SC 的投加破坏了 EPS 的网络结构, 原来被束缚、隐藏于污泥基体中的水解酶得到释放, 从而提高了污泥水解速率.

**关键词:** 阳离子络合剂; 柠檬酸钠; 剩余污泥; 酶水解

文章编号: 0253-2468(2015)11-3552-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

## Enzymatic hydrolysis and acidification of excess sludge enhanced by sodium citrate

LUO Kun<sup>1,\*</sup>, YANG Qi<sup>2</sup>, LI Xiaoming<sup>2</sup>, PANG Ya<sup>1</sup>, LI Xue<sup>1</sup>, LIAO Xingsheng<sup>1</sup>, PEI Xijun<sup>1</sup>

1. Department of Biological and Environmental Engineering, Changsha University, Changsha 410003

2. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Received 17 December 2014;

received in revised form 13 January 2015;

accepted 13 January 2015

**Abstract:** Effects of cation-binding agent sodium citrate (SC) on excess sludge hydrolysis and acidification under anaerobic condition were investigated. Results showed that the efficiency of enzymatic hydrolysis and acidification of excess sludge could be greatly improved by cation-binding agent SC, and the release of soluble protein and carbohydrate was increased. The optimal SC dosage was  $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  TS. In addition, the accumulation of short-chain fatty acids (SCFAs) increased significantly in the presence of SC, and a shorter fermentation time was required to reach the maximum SCFAs. The maximum SCFAs accumulation for blank and protease was achieved respectively on the seventh and sixth day, while it was on the second day for SC+protease ( $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). According to the variation of enzyme activity and SEM observation, SC contributed to the disruption of flocs and the release of enzymes entrapped by or bound to the sludge structure, thus promoting the solubilization of sludge.

**Keywords:** cation-binding agent; sodium citrate; excess sludge; enzymatic hydrolysis

### 1 引言 (Introduction)

厌氧消化因能产生生物气(如甲烷和氢气)等能源物质而被广泛运用于污泥稳定和污泥减量过程, 其一般包括水解、酸化和甲烷化 3 个步骤

(Boušková *et al.*, 2005). 目前, 研究人员越来越关注污泥水解和酸化过程中短链脂肪酸(SCFAs)的产生, 因其不但可以作为生物脱氮除磷过程中微生物所需的碳源物质(Maurer *et al.*, 1997), 同时还可以作为合成可降解塑料-聚羟基烷酸的原料(Lemos

**基金项目:** 国家自然科学基金(No.51308076); 长沙市科技计划项目(No.k1407019-11); 可再生能源电力技术湖南省重点实验室开放基金资助项目(No.2012ZNDL007)

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (No.51308076), the Scientific and Technological Project of Changsha City (No.k1407019-11) and the Open Fund of the Key Laboratory of Regenerative Energy Electric-Technology of Hunan Province (No.2012ZNDL007)

**作者简介:** 罗琨(1984—), 女, 讲师(博士), E-mail: luokungood2006@163.com; \* 通讯作者(责任作者)

**Biography:** LUO Kun (1984—), female, lecturer (Ph.D.), E-mail: luokungood2006@163.com; \* Corresponding author

*et al.*, 2006). 颗粒有机物的水解是厌氧消化过程的限速步骤 (Guo *et al.*, 2007), 低效率的水解会延长消化时间, 最终导致工艺负荷降低、运行不稳定和处理费用增加 (Gavala *et al.*, 2003), 因此, 研发提高污泥水解速率的技术具有重要的意义。

Cadoret 等 (2002) 指出, 污泥水解效率除受酶活影响外, 还取决于酶表面活性部位在污泥基体中的分布, 并提出胞外聚合物 (EPS) 阻隔降低了酶和底物的接触机会, 同时降低了底物的扩散效率, 故酶在污泥处理过程中的利用效率不高。研究表明, 蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶等可以加速污泥的水解, 但外源性酶一般被束缚、吸附和隐藏在污泥基体中, 从而降低了酶的水解活性 (Luo *et al.*, 2011)。Wawrzynczyk 等 (2008) 指出, 增加酶和底物的接触机会和面积, 可以提高污泥的水解效率。EPS 是污泥絮体的重要组成部分, 主要是由碳水化合物、蛋白质、腐殖酸等组成, 污泥中的这些有机物主要是由金属离子通过桥接作用结合在一起的。络合剂具有螯合金属离子的作用, 其可以通过络合  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子破坏污泥的网络结构, 从而释放出蛋白质、碳水化合物、腐殖酸等物质, 原来被束缚、隐藏于污泥基体中的水解酶也得到释放, 水解活性得以表达, 从而促进有机物的进一步降解 (Wawrzynczyk *et al.*, 2008)。

目前, 国内外针对络合剂对剩余污泥酶水解的研究已有相关报道, 而对于后续酸化过程的基础研究尚鲜有报道。为此, 笔者研究了络合剂柠檬酸钠 (SC) 对剩余污泥酶水解和后续酸化过程的影响, 以为污泥处理技术的研究和实际运用提供借鉴和参考。

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 实验材料

试验所用剩余污泥取自长沙市第二污水处理厂 (国桢污水处理厂) 二沉池, 污泥先经 30 min 沉淀, 去除上清液, 再经 0.71 mm 的筛网过滤处理去除杂质后, 置于 4 °C 的冰箱中保存备用。试验所用污泥基本特性为: pH 值 6.9, TCOD 8700  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , SCOD 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , TSS 10.2  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , VSS 6.9  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶解性蛋白质 73.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶解性碳水化合物 14.2  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

络合剂为二水合柠檬酸钠。酶选用由上海杰辉生物科技有限公司提供的中性蛋白酶、 $\alpha$ -淀粉酶 2

种工业酶, 其基本特性分别为: 中性蛋白酶酶活 5000  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ , 最适 pH 值 7.0~7.8, 最适温度 40~50 °C;  $\alpha$ -淀粉酶酶活 6000  $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$ , 最适 pH 值 5.5~7.5, 最适温度 50~60 °C。

### 2.2 分析项目及方法

TSS/VSS 采用重量法测定; COD 采用微波密封消解, 重铬酸钾法测定, 其中, SCOD 为离心 (转速为 10000  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 10 min 后上清液的化学需氧量, TCOD 为污泥悬浮液的总化学需氧量; 上清液中的蛋白质采用 Folin-酚法测定, 以牛血清蛋白为标准物 (Goel *et al.*, 1998); 溶解性糖采用苯酚-硫酸法进行测定, 以葡萄糖为标准物 (胡琼英等, 2007);  $\text{NH}_4^+$ -N 采用纳氏试剂分光光度法测定。上清液中的蛋白酶活力采用 Folin-酚试剂比色法测定, 以牛血清蛋白为标准物 (韦平和, 2003); 淀粉酶活力采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定 (Pin *et al.*, 1995)。

SCFAs 采用 Agilent 6890N GC 型气相色谱仪测定, 分析条件为: 色谱柱型号 DB-FFAP (30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ ), 检测器为氢火焰检测器 FID, 载气 ( $\text{N}_2$ ) 流速为 2.6  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样量为 1.0 mL, 分流比为 10:1, 进样器温度为 250 °C, 检测器温度为 300 °C。整个过程采用程序升温, 起始炉温为 70 °C, 持续运行 3 min, 再以 20  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度升温 5.5 min, 然后在 180 °C 下停留 3 min, 一个样品的整个运行时间为 11.5 min。

污泥经过 12 h 的真空干燥, 随后进行 SEM 测定 (SEM, JSM-6700F, Japan)。

### 2.3 实验方法

SC 对污泥酶水解影响: 设立 2 批次实验 (每批次包括 6 个实验组), 各批次均取 400 mL 污泥, 分别投加蛋白酶、淀粉酶 0.06  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (以 TS 计, 下同), SC 以粉末形式投加, SC 的投加量分别为 0、0.144、0.288、0.432、0.576、0.864  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 随后向各锥形瓶中通入氮气约 4 min 以完全驱除残留空气, 加塞置于 50 °C 水浴振荡器上反应, 4 h 后取样测定水解产物及蛋白酶和淀粉酶的活性, 并进行分析。同时设定空白对照组, 除不加酶和 SC 外, 其它条件与实验组均相同。

SC 对污泥产酸影响: 设立 4 组实验, 各组均取 400 mL 污泥, 先投加蛋白酶 0.06  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , SC 以粉末形式投加, 每组 SC 的投加量分别为 0、0.144、0.432、0.864  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 随后向各锥形瓶中通入氮气约 4 min 以完全驱除残留空气, 加塞置于 50 °C 水浴振荡器上反

应,反应装置在此条件下反应 12 d,每天对酸化产物 SCFAs 进行测定.同时设定空白对照组,除不加酶和 SC 外,其它条件与实验组均相同.

### 3 结果与分析(Results and analysis)

#### 3.1 SC 对有机物溶出的影响

原污泥中的溶解性蛋白质和碳水化合物浓度较低(溶解性蛋白质  $73.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,溶解性碳水化合物  $14.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),表明其中的有机物主要以固体状态存在,溶解性有机质的含量较低.空白对照组(不加酶也不加 SC)反应 4 h 后,污泥中的溶解性蛋白质和碳水化合物浓度分别增加至  $400.0$  和  $79.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .在水解酶的作用下,随着污泥胶团的解聚和胞外聚合物的水解,大量有机质由固相转移至液相,成为溶解性物质.图 1 为蛋白酶和淀粉酶组实验(均投加酶  $0.06 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ )在不同 SC 投加量下( $0$ 、 $0.144$ 、 $0.288$ 、 $0.432$ 、 $0.576$ 、 $0.864 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),反应 4 h 后污泥中蛋白质和碳水化合物浓度随 SC 投加量的变化情况.由图可知,只投加水解酶(不投加 SC)时,溶解性蛋白质由原污泥的  $73.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别增加至  $1250.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (蛋白酶组)和  $1407.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (淀粉酶组),溶解性碳水化合物由原来的  $14.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  分别增加至  $244.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (蛋白酶组)和  $194.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (淀粉酶组).污泥的主要成分是蛋白质,此研究中淀粉酶和蛋白酶促进污泥水解的效果差不多,其原因如下:一方面,Pinnekamp(1989)指出,碳水化合物和蛋白质的可生物降解率分别为  $52.24\%$  和  $39.70\%$ ,蛋白质的可生物降解性较差,其水解在污泥水解过程中是限速步骤.在较短的时间内,碳水化合物的水解效率高于蛋白质.另一方面,EPS 中碳水化合物可能与蛋白质相结合,从而形成碳水化合物-碳水化合物、碳水化合物-蛋白质、蛋白质-蛋白质相结合的结构,破坏其中任何一种物质,与其相结合的另一物质也会随之溶解出来(Sesay *et al.*, 2006).

投加 SC 后,溶出的有机物进一步提高,当 SC 投加量为  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,溶解性蛋白质分别增加至  $2186.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (蛋白酶组)和  $2172.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (淀粉酶组),溶解性碳水化合物分别增加至  $433.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (蛋白酶组)和  $444.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (淀粉酶组).污泥是由许多不同的微生物包埋在聚合物组成的网络中形成的,这些聚合物就是 EPS(罗琨等, 2010),其主要组成物是蛋白质和碳水化合物(Goel *et al.*, 1998).EPS 的网络结构主要是通过表面带负电荷的

基团如  $\text{COOH}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等与金属离子的结合保持其稳定性(Morgan-Sagastume *et al.*, 2005).SC 是一种很强的阳离子络合剂,其能络合 EPS 中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子,从而破坏污泥絮体结构,进而促进蛋白质、碳水化合物和腐殖质等有机物的溶出,并转化为液相中可溶性有机物(Dey *et al.*, 2006; Wawrzynczyk *et al.*, 2008).

SC 的投加量为  $0\sim 0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,溶解性蛋白质和碳水化合物的浓度不断增加,继续提高 SC 的投加量,其浓度仅有小幅度的上升.由此可知,SC 投加量达到一定值后,再通过增加 SC 的投加量来促进污泥水解的作用并不明显.综合考虑处理效率和经济成本,本研究中 SC 的最佳投加剂量为  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

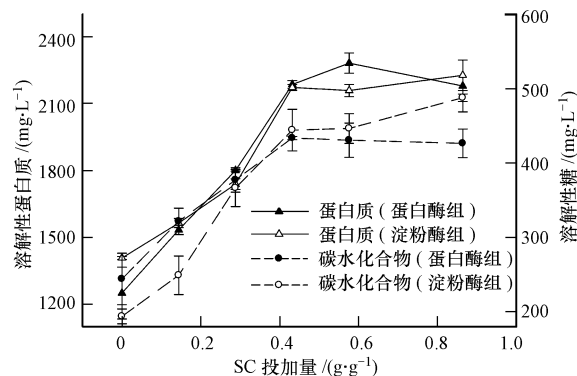


图 1 污泥中溶解性蛋白质和碳水化合物浓度随 SC 投加量的变化

Fig.1 The variation of soluble protein and carbohydrate with SC dosage

#### 3.2 SC 对水解酶活性的影响

污泥的水解速率主要取决于水解酶的活性,以及污泥中水解酶与底物的接触程度.污泥中原有的及投加的水解酶会被吸附、包埋于污泥基体中,从而降低了水解酶的活性.图 2 所示为不同 SC 投加量下,反应 4 h 后水解酶活性的变化情况.在一定浓度范围内,随着 SC 的投加,水解酶活性不断提高,这可能是由于 SC 的投加促进了水解酶的释放,原来被束缚、隐藏于污泥基体中的水解酶活性得以表达.当 SC 投加量为  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,污泥上清液中的蛋白酶活性由原来的  $2.25 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$  增加到  $4.30 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,而淀粉酶活性则由  $4.50 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$  增加到  $6.99 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$ .继续提高 SC 的投加量,蛋白酶的活性变化不大,而淀粉酶的活性呈小幅度的下降趋势(SC 投加量为  $0.864 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,蛋白酶活性为  $4.20 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,淀粉酶活性下降到  $6.16 \text{ U}\cdot\text{mL}^{-1}$ ).实验选用的蛋白

酶最适 pH 值为 7.0~7.8, 淀粉酶最适 pH 值为 5.5~7.5. SC 是一种强碱弱酸盐, 具有一定的缓冲能力, 其溶液具有弱碱性. 当 SC 的投加量为  $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 蛋白酶组溶液的 pH 值为 7.42, 淀粉酶组为 7.54 (数据图未列出). 提高 SC 的投加量, 溶液 pH 值升高, 超出了淀粉酶的最适 pH 值, 从而导致其活性的下降, 这也正好解释 SC 投加量达到一定值 ( $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 后, 再通过增加 SC 的投加量来促进污泥水解的作用并不明显. Watson 等 (2004) 的研究也表明, 产甲烷反应器中  $\beta$ -葡萄糖苷酶和蛋白酶的活性随络合剂 (硫化物) 投加量的增加不断提高, 当硫化物的浓度达到  $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 该两种酶活性达最高值.

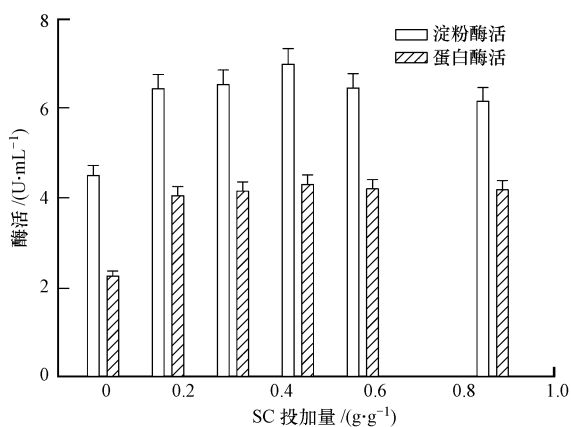


图2 污泥中水解酶活性随 SC 投加量的变化

Fig.2 The variation of enzyme activity with SC dosage

### 3.3 SC 对氨氮的影响

图 3 为反应 4 h 后, 污泥中氨氮浓度随 SC 投加量的变化情况. 在水解酶的催化作用下, 污泥中的含氮物质——主要为蛋白质转化为二肽、氨基酸, 氨基酸进一步转化为氨 (Shanableh *et al.*, 2001). 因此, 蛋白质不断溶出的同时, 污泥液相中的氨氮浓度也不断提高. 只投加水解酶 (不投加 SC) 时, 氨氮浓度由原污泥的  $60.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  分别增加至  $182.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (蛋白酶组) 和  $167.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (淀粉酶组). 当 SC 投加量为  $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 氨氮浓度分别增加至  $245.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (蛋白酶组) 和  $243.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (淀粉酶组). 蛋白质和碳水化合物是剩余污泥的主要组成成分, 脂肪含量很少, 基本可以忽略. 蛋白质的可生化降解性较差, 其水解在污泥消化过程中是限速步骤, 决定了此过程中有机物的降解程度 (刘常青等, 2008). SC 的投加提高了蛋白质的降解速率, 一方面是由于 SC 的投加促使更多的蛋白质溶解到液相, 其降解速率高于固相中的蛋白质. 另一方面, SC 的

投加破坏了 EPS 的网络结构, 水解酶得到释放, 从而增加了其与底物的接触机会, 蛋白质的转化效率得到提高 (Wawrzynczyk *et al.*, 2008).

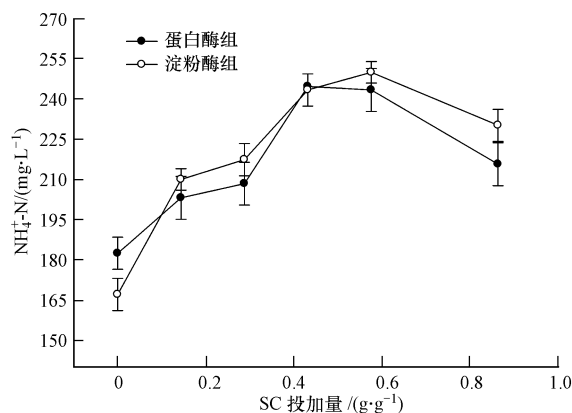


图3 污泥中氨氮浓度随 SC 投加量的变化

Fig.3 Effect of SC dosage on  $\text{NH}_4^+$ -N in sludge

### 3.4 SC 对污泥产酸的影响

污泥酸化过程中产生的 SCFAs 与溶解性蛋白质和碳水化合物含量是紧密相关的 (Yu *et al.*, 2003), 因此, 溶解性有机物越多, 产生的 SCFAs 也越多. 图 4 为空白 (不加酶也不加 SC)、蛋白酶 ( $0.06 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 以 TS 计, 下同) 和 SC+蛋白酶组 (SC  $0.144$ 、 $0.432$  和  $0.864 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 蛋白酶  $0.06 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 产生的总 SCFAs. 由图可知, 蛋白酶和 SC+蛋白酶组产生的总 SCFAs 高于空白对照组, 最大 SCFAs 积累量分别达到  $1499$  和  $1788 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以 COD 计) (SC  $0.432 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 分别是空白对照组的 2.33 和 2.78 倍. SC 的投加促使大量固相有机物溶解到液相, 同时也增加了污泥中水解酶含量. 大分子溶解性有机物, 如蛋白质和碳水化合物等在水解酶的作用下得到高效水解, 为酸化过程提供了更多的酸化底物, 从而导致

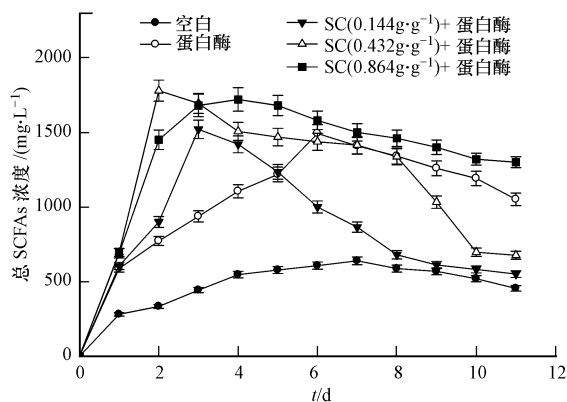


图4 污泥厌氧消化过程中 SCFAs 的积累量

Fig.4 SCFAs accumulation during WAS anaerobic digestion

SCFAs 的大量积累.

SC 的投加可以减少达到最大 SCFAs 积累的时间,缩短厌氧消化时间.空白对照组和蛋白酶组的总 SCFAs 积累量分别在反应第 7 d 和第 6 d 达到最大值,而 SC+蛋白酶组分别在反应第 3 d (SC  $0.144 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ )、第 2 d (SC  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和第 4 d (SC  $0.864 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 就达到了最大值.随后,在 SCFAs 消耗菌如甲烷菌等的作用下,生成的 SCFAs 不断被降解.由图 4 可知,SC 的投加量越大,SCFAs 转化降解速率越慢. SC 低投加量时 (SC  $0.144 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), SCFAs 的浓度随时间下降很快;而 SC 投加量为  $0.864 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, SCFAs 的浓度下降速率趋于平缓.这可能是由于高浓度的 SC 对产甲烷菌的活性有抑制作用,使 SCFAs 产生甲烷的途径受到限制,从而降低了 SCFAs 的转化速率.

### 3.5 SEM 图

图 5 为污泥经不同处理反应 4 h 后的 SEM 图,  $50 \mu\text{m}$  扫描电镜下观察各种处理后污泥的微观结构.原污泥主要是以完整的絮体结构为骨架,污泥表面覆盖着一层网状的聚合物,污泥之间被丝状的粘性物质连接着,表面疏松、光滑(图 5a).经水解酶处理后的污泥颗粒变得更细,聚合物组成的网络结构被破坏,出现了细小的絮体(图 5b).经过 SC 和酶共同处理后的污泥聚合物的网状结构被进一步破坏,连接在污泥絮体间的丝状粘性物质不见了,出现了更为细小的絮状碎片(图 5c).这说明在 SC 和酶的共同作用下,污泥中占主要成分的絮体物质——EPS 的结构被破坏,EPS 中的蛋白质和碳水化合物不断溶出,转变为可溶性物质,从而改变了污泥的结构.

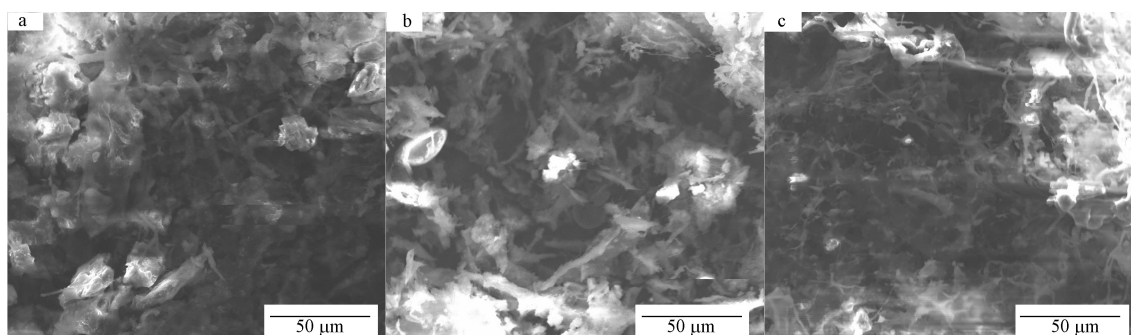


图 5 污泥经不同处理后的 SEM 图(a.原污泥;b.蛋白酶;c. SC+蛋白酶)

Fig.5 SEM image of sludge after different treatments (a. Raw sludge; b. Protease; c. SC+ Protease)

## 4 结论(Conclusions)

1) 络合剂 SC 提高了污泥酶水解和酸化的效率,溶解性蛋白质和碳水化合物浓度大幅度提高,本研究中 SC 的最佳投加剂量为  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

2) 络合剂 SC 可以提高污泥中 SCFAs 的积累量,同时减少达到最大 SCFAs 积累的时间,缩短厌氧消化时间.空白对照组和蛋白酶组的总 SCFAs 积累量分别在反应第 7 d 和第 6 d 达到最大值,而 SC+蛋白酶组 (SC  $0.432 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 在反应第 2 d 就达到了最大值.

3) SC 能够破坏 EPS 的网络结构,原来被束缚、隐藏于污泥基体中的水解酶得到释放,从而提高了污泥水解速率.

## 参考文献(References):

- Boušková A, Dohányos M, Schmidt J E, *et al.* 2005. Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge [J]. *Water Research*, 39(8): 1481-1488
- Cadoret A, Conrad A, Block J -C. 2002. Availability of low and high molecular weight substrates to extracellular enzymes in whole and dispersed activated sludges [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 31(1/2): 179-186
- Dey E S, Szewczyk E, Wawrzynczyk J, *et al.* 2006. A novel approach for characterization of exopolymeric material in sewage sludge [J]. *Journal of Residuals Science and Technology*, 3(2): 97-103
- Gavala H N, Yenal U, Skiadas I V, *et al.* 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature [J]. *Water Research*, 37(19): 4561-4572
- Goel R, Mino T, Satoh H, *et al.* 1998. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor

- [J]. *Water Research*, 32(7): 2081-2088
- Guo X S, Liu J X, Wei Y S, *et al.* 2007. Sludge reduction with Tubificidae and the impact on the performance of the wastewater treatment process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 19(3): 257-263
- 胡琼英, 狄溯. 2007. 生物化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社. 24-26
- Lemos P C, Serafim L S, Reis M A M. 2006. Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding [J]. *Journal of Biotechnology*, 122(2): 226-238
- 刘常青, 赵由才, 张江山, 等. 2008. 酸性预处理污泥厌氧发酵产氢 [J]. *环境科学学报*, 28(10): 2006-2011
- Luo K, Yang Q, Yu J, *et al.* 2011. Combined effect of sodium dodecyl sulfate and enzyme on waste activated sludge hydrolysis and acidification [J]. *Bioresource Technology*, 102(14): 7103-7110
- 罗琨, 杨麒, 李小明, 等. 2010. 外加酶强化剩余污泥水解的研究 [J]. *环境科学*, 31(3): 763-767
- Maurer M, Gujer W, Hany R, *et al.* 1997. Intracellular carbon flow in phosphorus accumulating organisms from activated sludge systems [J]. *Water Research*, 31(4): 907-917
- Morgan-Sagastume F, Allen D G. 2005. Physicochemical properties and stability of activated sludge flocs under temperature upshifts from 30 to 45 °C [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1): 136-145
- Pin C, Marín M L, Selgas D, *et al.* 1995. Differences in production of several extracellular virulence factors in clinical and food *Aeromonas* spp. strains [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 78(2): 175-179
- Pinnekamp J. 1989. Effects of thermal pretreatment of sewage sludge on anaerobic digestion [J]. *Water Science & Technology*, 21(4/5): 97-108
- Sesay M L, Özcengiz G, Sanin F D. 2006. Enzymatic extraction of activated sludge extracellular polymers and implications on biofloculation [J]. *Water Research*, 40(7): 1359-1366
- Shanableh A, Jomaa S. 2001. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. *Water Science & Technology*, 44(10): 129-135
- Watson S D, Akhurst T, Whiteley C G, *et al.* 2004. Primary sludge floc degradation is accelerated under biosulphidogenic conditions: Enzymological aspects [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 34(6): 595-602
- Wawrzynczyk J, Recktenwald M, Norrlöw O, *et al.* 2008. The function of cation-binding agents in the enzymatic treatment of municipal sludge [J]. *Water Research*, 42(6/7): 1555-1562
- 韦平和. 2003. 生物化学实验与指导[M]. 南京: 中国药科大学出版社. 14-15
- Yu H Q, Zheng X J, Hu Z H, *et al.* 2003. High-rate anaerobic hydrolysis and acidogenesis of sewage sludge in a modified upflow reactor [J]. *Water Science & Technology*, 48(4): 69-75