栾惠琳,王正江,梁 康,等.柠檬酸钠协同高锰酸钾促进剩余污泥产短链脂肪酸及机制 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1426-1433.
Luan H L, Wang Z J, Liang K, et al. Sodium citrate and potassium permanganate promote the production of short-chain fatty acids in waste activated sludge and its mechanism [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1426-1433.

柠檬酸钠协同高锰酸钾促进剩余污泥产短链脂肪酸及机制

栾惠琳,王正江,梁 康,刘拓宏,罗有林,文思婧,李振轮* (西南大学资源环境学院,重庆市界面过程与土壤健康重点实验室,重庆 400715)

摘要：探究柠檬酸钠(CA)联合高锰酸钾(PM)预处理策略对剩余污泥(WAS)厌氧发酵产酸效能的影响,并探讨 CA 协同 PM 显著提升短链脂肪酸(SCFAs)积累的促进机制.结果表明, CA 协同 PM 预处理后的 SCFAs 产量在第 6d 达到峰值 15777.54mg COD/L,相较于对照组和 PM 组,分别提高了 6.41 倍和 3.18 倍.同时,乙酸在 SCFAs 中的比例也显著提升;其原因是 CA 协同 PM 预处理强化了污泥胞外聚合物(EPS)结构的破坏,释放大量可溶性有机物,为微生物代谢提供了更丰富的底物;微生物群落分析进一步揭示,预处理降低了微生物群落的总体多样性,显著富集了与水解和产酸相关的功能菌群,抑制了 SCFAs 消耗菌群.

关键字：剩余污泥；挥发性脂肪酸；柠檬酸钠；高锰酸钾；微生物群落
中图分类号：X705 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)03-1426-08

Sodium citrate and potassium permanganate promote the production of short-chain fatty acids in waste activated sludge and its mechanism. LUAN Hui-lin, WANG Zheng-jiang, LIANG Kang, LIU Tuo-hong, LUO You-lin, WEN Si-jing, LI Zhen-lun* (Chongqing Key Laboratory of Interface Process and Soil Health, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1426~1433

Abstract：In this study, the effect of sodium citrate (CA) combined with potassium permanganate (PM) pretreatment strategy on the acid production efficiency of waste activated sludge (WAS) anaerobic fermentation was investigated, and the promotion mechanism of CA synergistic PM significantly increased the accumulation of short-chain fatty acids (SCFAs). The results showed that, the production of SCFAs after CA and PM pretreatment reached a peak of 15777.54mg COD/L on the 6th day, which was increased by 6.41 times and 3.18 times compared with the control group and the PM group, respectively. At the same time, the proportion of acetic acid in SCFAs was also significantly increased. The reason is that CA and PM pretreatment enhance the structural destruction of extracellular polymer (EPS) in the sludge, release a large amount of soluble organic matter, and provide a richer substrate for microbial metabolism. Microbial community analysis further revealed that pretreatment reduced the overall diversity of microbial communities, significantly enriched functional flora related to hydrolysis and acid production, and inhibited SCFAs-depleting flora.

Key words：waste activated sludge；volatile fatty acids；sodium citrate；potassium permanganate；microbial community

随着经济快速发展和城市化进程不断推进,城市污泥产生量不断增加.预计到 2025 年,全球污泥年产量将达 1.03 亿 t[1].剩余污泥(WAS)中含有寄生虫及病原体和难降解的污染物等[2],若处理不当会造成严重的环境污染.同时 WAS 中丰富的有机物[3],可通过厌氧发酵将其转化为短链脂肪酸(SCFAs),能应用在污水反硝化生物脱氮[4]、生物柴油的生产[5],或者作为可生物降解塑料-聚羟基脂肪酸酯的前体物质[6],实现废物的资源化利用[7].此外,SCFAs 还可以应用于农田以提高土壤肥力和保水能力[8],是实现碳回收和碳减排目标的潜在有效途径.

然而污泥中的微生物细胞外壳及其聚集体和细胞外聚合物(EPS)通过各种作用力将有机质束缚其中[9],对厌氧发酵形成了直接的物理和化学屏障,极大的限制了污泥厌氧消化.目前研究表明添加氧化剂等能一定程度的破除这些屏障.高锰酸钾($KMnO_4$,PM)是一种绿色氧化剂,具有高效、无毒、成本低等优点[10],其已在污泥资源化处置方面被广泛运用.研究表明添加 PM 能改善污泥的脱水性[11],降低污泥发酵过程中的H_2S产生[12].但 PM 更易与特定富电子物质,如酚类、烯烃、硫醇等的有机物质反应[13],限制其应用效果.因此,使用碳基催化剂、氧化还原介体等物质对 PM 进行活化是一种重要的策

收稿日期：2025-08-13
基金项目：四川省区域创新合作项目(YFHZ0102)
* 责任作者, 教授, lizhlun4740@sina.com

略.如生物炭活化 PM 有利于有机污染物的去除[14].通过 254nm 的紫外光解激活 PM 可以有效降解微污染物[15].亚硫酸钠活化 PM 能改善污泥产酸性能[16].本文前期研究也证实了碱活化 PM 促进污泥产 SCFAs[17].

螯合剂可以有效螯合污泥中的一些金属桥接离子,如 Ca^{2+}和 Mg^{2+}[18],使 WAS 失去结构功能,进一步诱导 EPS 裂解,促进污泥的增溶.研究表明,柠檬酸钠(CA)通过促进污泥水解和增加底物 C/N 的协同作用以提高 SCFAs 的产量[19].Qian 等[20]研究表明,相较于乙二胺四乙酸(EDTA)和酒石酸,CA 促进污泥产酸能力最高.因此,CA 在 WAS 厌氧发酵领域具有良好的应用前景.然而 CA 和 PM 是协同加和效应还是拮抗关系并不清楚,基于此,本研究探究 CA 联合 PM 预处理污泥对污泥厌氧发酵产 SCFAs 影响,为污泥高效资源化处理提供了参考.

1　材料与方法

1.1　实验材料

剩余污泥取自中国重庆一家污水处理厂的脱水车间,然后用去离子水稀释形成污泥悬浮液.污泥悬浮液的性质如表 1 所示.使用的所有其他化学品均为分析纯.

表 1　剩余污泥性质

Table 1　Properties of waste activated sludge

污泥指标	数值
总悬浮物(TSS,g/L)	40.95 ± 0.63
挥发性悬浮物(VSS,g/L)	26.21 ± 0.78
可溶性化学需氧量(COD,mg/L)	1077.70 ± 13.82
可溶性蛋白(PN,mg COD/L)	55.11 ± 0.65
可溶性碳水化合物(PS,mg COD/L)	30.62 ± 3.53
总磷(TP,mg/L)	1.08 ± 0.65
可溶性磷(PO_4^{3-}−P,mg/L)	0.11 ± 0.02
总氮(TN,mg/L)	583.04 ± 13.61
氨氮(NH_4^+−N,mg/L)	165.69 ± 3.37
pH 值	7.2 ± 0.1

1.2　实验设计

1.2.1　厌氧发酵实验　用 1000mL 血清瓶进行批量实验,每个血清瓶含有 500mL 污泥悬浮液.设置对照(CK)、加 0.1g/g TSS PM(PM)、0.1g/g TSS CA +0.1g/g TSS PM(PM+0.1CA)、0.1g/g TSS CA(0.1CA)、0.2g/g TSS CA +0.1g/g TSS PM(PM+0.2CA)、0.2g/g TSS CA(0.2CA)、0.1g/g TSS PM+0.4g/g TSS CA(PM+0.4CA)、0.4g/g TSS CA (0.4CA) 8 组处理.本实验中的 PM 剂量参考了预实验.将血清瓶用 99.99%纯氮吹扫 15min 以去除氧气,然后加盖密封.最后将所有反应器放入摇床中,在(35±1)°C 下以 150r/min 的速度振荡.在反应第 1,2,3,4,6,8,10d 分别取样测定 SCFAs.在第 10d 时,取样同时测定酶活、产气量及微生物.

1.2.2　增溶实验　在 1000mL 血清瓶中加入相同体积的污泥悬浮液及相同剂量药品,加盖密封.将所有血清瓶放入摇床中,在(35 ± 1)°C150r/min 振荡.在反应 1,3,6,12,24 及 48h 时取样测定有机物,48h 时进行 EPS 的提取和乳酸脱氢酶(LDH)的测定.

1.3　分析方法

1.3.1　常规指标测定　TSS、VSS、COD、TN、NH_4^+−N、TP、PO_4^{3-}−P,根据标准方法测定[21].采用蒽酮−硫酸法测定可溶性多糖[22], COD 转化系数为 1.06.采用 Lowry−Folin 法测定可溶性蛋白[23],COD 转换系数为 1.5.pH 值由 pH 计测定.采用气相色谱法(GC)(Agilent 7890B,USA)测定 SCFAs,试剂盒定量 LDH.采用改进的加热方法提取 EPS,获得松散结合的 EPS(LB−EPS)和紧密结合的 EPS(TB−EPS)[24].采用三维荧光光谱(3D−EEM)测定上清液中有机组成的变化(Horiba16A08349,日本).蛋白酶、α−葡萄糖苷酶活性的测定基于 Luo 等[25]采用的方法.

1.3.2　微生物分析　在厌氧发酵结束时,分别取各组污泥悬浮液 10mL.离心除去上清液,沉淀送广东美格生物科技有限公司进行高通量测序(Illumina MiSeq,美国),用通用引物 341F 和 806R 扩增 16S rRNA 基因的 V3−V4 区[26].

1.4　统计分析

用 Origin 2024 软件对实验结果及误差进行分析.采用方差分析(ANOVA)评估结果差异的显著性.

2　结果与讨论

2.1　CA 协同 PM 预处理对 WAS 厌氧发酵产酸的影响

如图 1 所示,CA 协同 PM 预处理显著促进了 SCFAs 的产生.所有处理组的产酸量均在第 6d 达到峰值,对照组 SCFAs 的产量为 2461.40mg COD/L.PM 组 SCFAs 的产量为 4961.13mg COD/L.相比之下,

0.1g/g TSS PM +0.4g/g TSS CA 协同预处理的 SCFAs 的产量显著提升为 15777.54mg COD/L,较对照组提高 6.41 倍,较 PM 组提高 3.18 倍.

由图 1(b)可知,CA 协同 PM 预处理还可以显著提高 SCFAs 中乙酸的比例.在产酸峰值第 6d,乙酸在总 SCFAs 中的占比在对照组、PM 组、CA 协同 PM 组分别为 43.78%、58.70%、78.20%.乙酸已被证实是污水处理中反硝化细菌最理想的碳源[27],其占比的增加提升了污泥发酵液的应用价值. 但 CA 协同 PM 预处理显著促进了 PO_4^{3-}-P 的释放,可通过微藻培养[28]、膜分离[29]、鸟粪石结晶[30]、吸附、解吸[31]等方法实现厌氧发酵液中磷回收,低磷含量的余下混合液可作为外部添加碳源强化污水的氮磷去除,从而实现污水处理厂内部生产的资源循环与可持续发展. CA 协同 PM 预处理对 SCFAs 的产量提升效果最佳,同时也显著提升了 SCFAs 的质量.

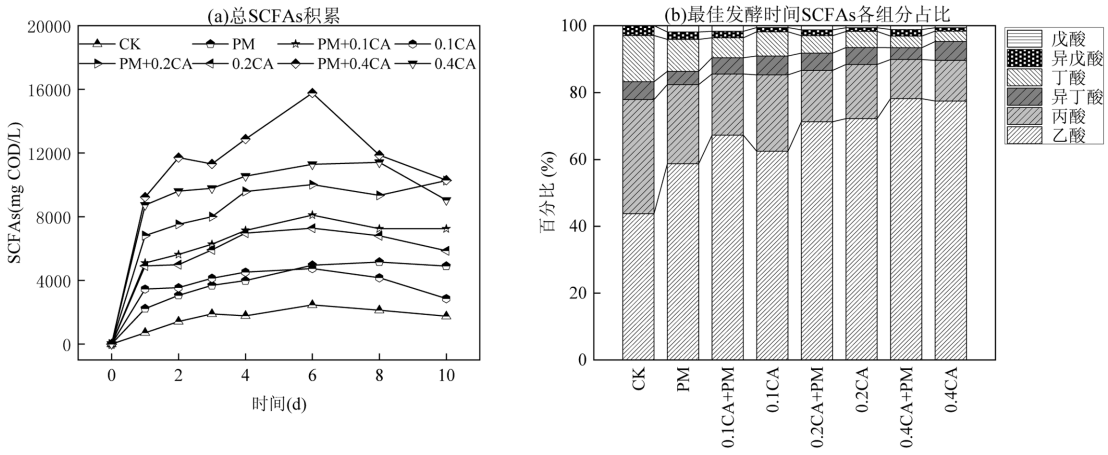


图 1 不同处理污泥厌氧发酵总 SCFAs 积累及最佳发酵时间 SCFAs 各组分占比

Fig.1 Total SCFAs accumulation in anaerobic fermentation of differently treated sludge and the proportion of each SCFA component at the optimal fermentation time

2.2 CA 协同 PM 预处理对 WAS 增溶的影响

剩余污泥中大部分有机物通常以颗粒态存在,需通过增溶反应将其转化为可溶性化合物以供后续生物利用[28].WAS 的增溶已被证实是污泥厌氧发酵过程的限速步骤.COD 可有效反应溶解性有机物的释放程度,如图 2(a)所示,0.10g/g TSS PM + 0.40g/g TSS CA 协同预处理的 COD 浓度最高,达到 2133.18mg/L,较对照组的 709.79mg/L 提升 3.01 倍.已有研究表明,尽管 CA 的添加可能有助于增加 COD 含量,但 CA 引起的二价阳离子的螯合实际上是 COD 释放的主要原因.蛋白质和多糖是污泥有机物质的主要组分,约占污泥挥发性固体总量的 50%~80%,同时也是污泥增溶产物的主要成分.如图 2(b)、(c)所示,增溶阶段前 48h 内,各处理可溶性蛋白和多糖浓度持续上升,其中 PM + 0.40g/g TSS CA 协同预处理的可溶性蛋白质和多糖含量最高,达到 195.89 和 302.40mg COD/L,分别较对照组提高了 1.83 倍和 2.14 倍.上述结果表明,CA 协同 PM 预处理有效破坏了污泥絮体结构,显著促进颗粒态有机物向溶解态转化,从而为后续厌氧发酵提供了更丰富的可溶性有机底物.

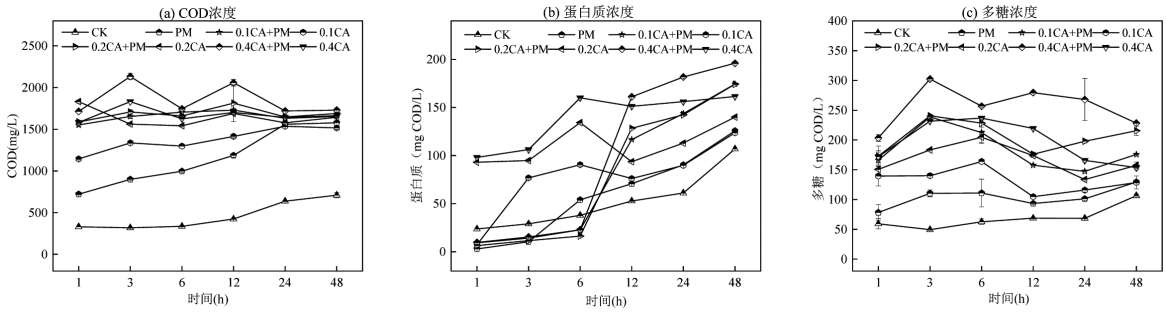


图 2 不同处理前 48h COD、蛋白质及多糖浓度变化

Fig. 2 Changes in COD, protein and polysaccharide concentrations with 48hours under different treatments

2.3　CA 协同 PM 预处理对 EPS 结构的影响

2.3.1　EPS 结构和污泥细胞的影响　EPS 分布在细胞外部,可细分为结合态 EPS 和可溶性 EPS(S−EPS),结合态 EPS 与细胞紧密结合,S−EPS 与细胞结合能力较弱或溶解在溶液中.结合态 EPS 具有双层结构,内层为 TB−EPS,与细胞表面紧密结合.外层为 LB−EPS,其结构疏松易分散[33].由图 3(a)、(b)可知,经过 PM +0.4g/g TSS CA 预处理后,S−EPS 组分中蛋白质和多糖含量与对照组相比显著增加,且在 LB−EPS 组分中也观察到相似的增长趋势,而在 TB−EPS 组分中含量则呈现下降趋势.S−EPS 组分中蛋白质含量从 91.35mg COD/L 显著增加到 164.59mg COD/L,多糖含量从 54.73mg COD/L 增加到 221.92mg COD/L.LB−EPS 组分中蛋白质含量从 67.67mg COD/L 增加到 86.24mg COD/L,多糖含量从 18.88mg COD/L 增加到 51.88mg COD/L.相反,在 TB−EPS 组分中,蛋白质含量从 56.36mg COD/L 降低至 55.88mg COD/L,多糖从 50.02mg COD/L 降低至 46.30mg COD/L.预处理导致污泥细胞破裂及 TB−EPS 结构崩解,释放出大量溶解性有机物到 S−EPS 中.同时由于 LB−EPS 自身结构松散且具有流动性,部分释放的有机物滞留其中,导致其蛋白质和多糖浓度升高.以上结果表明,CA 协同 PM 预处理破坏了 EPS 结构,使原本难以提取的 EPS,主要是 TB−EPS 发生转化,部分物质转化为 LB−EPS,并进一步释放为 S−EPS.EPS 结构的破坏有效促进了溶解性有机物的释放,从而有利于后续 SCFAs 产量的提升.

LDH 活性是反应细胞膜完整性的重要指标,上清液中 LDH 活性越高,表明细胞膜破损程度越严重,细胞内有机物就容易释放出来.由图 3(c)可知,CA 协同 PM 预处理后,污泥上清液中的 LDH 活性显著升高.与对照组相比,CA 协同 PM 预处理使 LDH 活性增加到 122.17%.这一结果表明,CA 协同 PM 预处理有效破坏了细胞壁结构并引发了细胞内含物的渗漏,释放的细胞内有机物为后续 SCFAs 的生产提供了更丰富的底物.

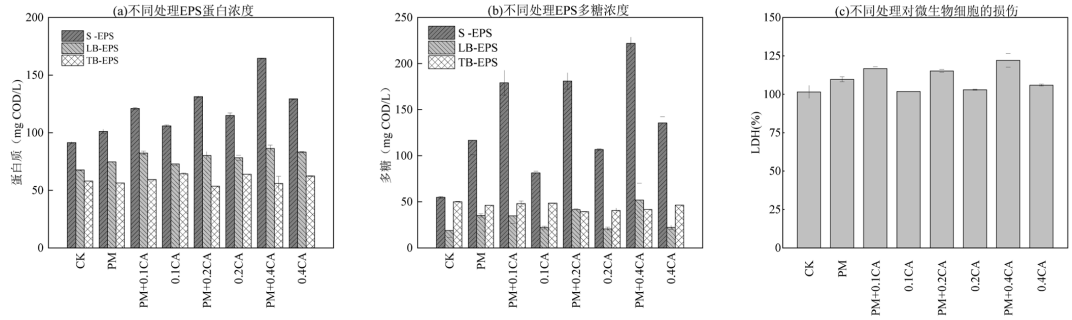


图 3　不同处理 EPS 蛋白质、多糖浓度及对微生物细胞的损伤

Fig.3　Effects of different treatments on EPS proteins, polysaccharide concentrations and damage to microbial cells

2.3.2　溶解有机化合物生物降解性分析　本文研究表明,污泥上清液的 EEM 光谱可以划分为 5 个区域,分别代表 5 种不同类型的有机物.其中,酪氨酸类蛋白质(I 区)和可溶性微生物代谢副产物(IV 区)被认为是可生物降解的底物.而色氨酸类蛋白(Ⅱ区)、富里酸类物质(III 区)和腐殖酸类物质(V 区)则通常被认为是不可生物降解的底物[34].由图 4 可知,与对照组和 PM 组相比,CA 协同 PM 预处理组显著增强 S−EPS 和 LB−EPS 中 IV 区的荧光强度和荧光面积,这表明 PM 和 CA 的加入进一步促进了 WAS 中易生化有机物的溶出.此外,S−EPS 和 LB−EPS 中 V 区的荧光强度也有所增加.腐殖酸作为 WAS 的重要组分,对体系中 SCOD 的增加也有显著贡献,其含量变化是影响 SCOD 的因素之一.尽管腐殖酸通常被认为是难以被生物降解的,但有研究表明腐殖酸的氧化还原特性可促进污泥产酸发酵过程中 SCFAs 的产生[35].另有研究指出,腐殖质可以抑制甲烷的产生、促进 SCFAs 的积累[36].值得注意的是,TB−EPS 的荧光强度变化规律与 S−EPS 和 LB−EPS 截然相反,CA 协同 PM 预处理导致其荧光强度降低,这是由于大量有机物从 TB−EPS 向 LB−EPS 和 S−EPS 进行了转移,转变成了更易被微生物利用的可溶性有机物的形态.综上所述,CA 协同 PM 预处理能有效促进 WAS 的溶解,具体表现为破坏 EPS 结构及细胞膜完

整性,从而释放出大量易生物降解有机物,为后续产酸过程提供了丰富的底物.

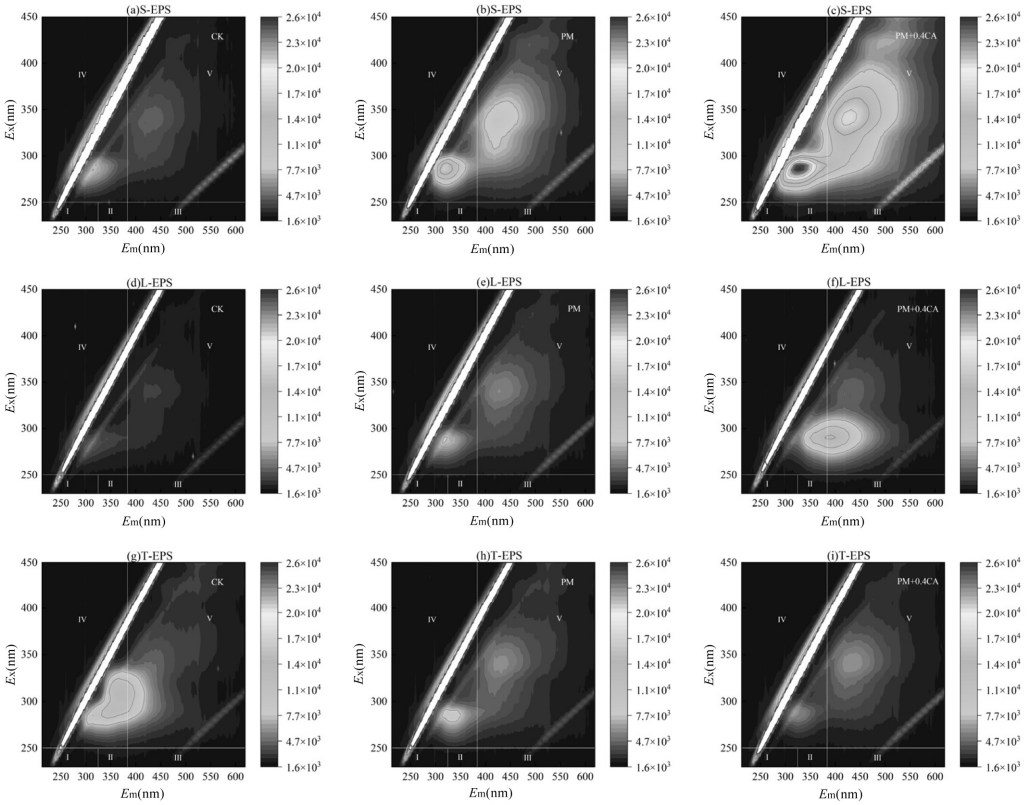


图 4 不同处理 48h 的 WAS 荧光 EEM 光谱(稀释 60 倍)

Fig.4 Fluorescent EEM spectra of WAS treated for different 48h periods (diluted 60times)

2.4 CA 协同 PM 预处理对关键酶活及甲烷产量的影响

蛋白酶和 α-葡萄糖苷酶是参与污泥水解的关键酶类,其功能是将复杂的大分子有机物(如蛋白质和多糖)分解为更简单的小分子物质并释放至液相,从而为产酸菌提供可利用底物[37].这些水解酶主要存在于 EPS 中,且受 EPS 结构的束缚.PM-CA 协同预处理通过破坏 EPS 结构,释放出被束缚的水解酶,同时也可能导致水解酶活性增强.如图 5 所示,CA 协同 PM 预处理后 α-葡萄糖苷酶的相对活性显著提高至 274.56 %,而蛋白酶的活性仅略有上升,提高至 104.51%.上述结果表明 CA 协同 PM 预处理有效强化了厌氧发酵过程中的水解阶段,并且多糖的水解强化效果更为显著.

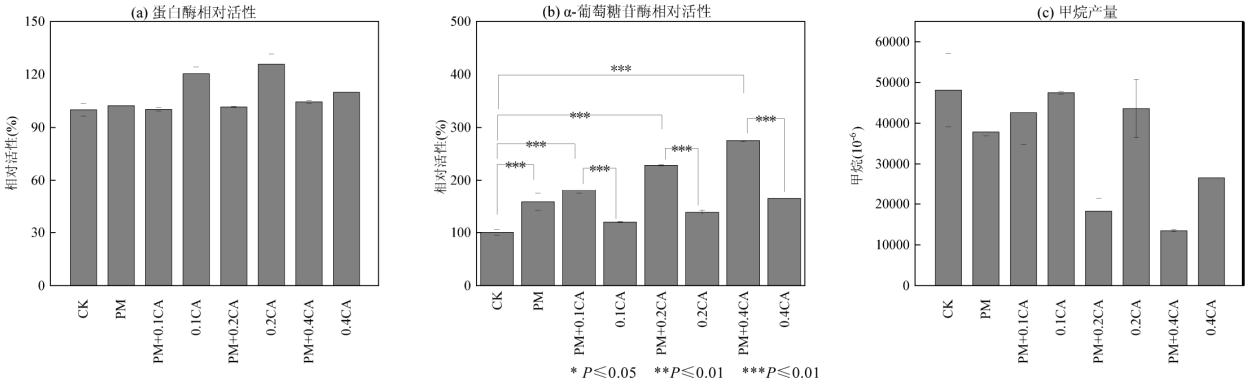


图 5 厌氧发酵 10d 时不同处理的蛋白酶、α-葡萄糖苷酶相对活性及甲烷产量

Fig.5 Relative activity of protease and α-glucosidase and methane yield under different treatments after 10days of anaerobic fermentation

由图 5(c)可知,第 10d 对照组 CH_4 产量为 49844.47×10^{-6},随着 CA 浓度的增加,CH_4 产量显著降低.在添加 PM 和 0.4g/g TSS CA 进行预处理时,CH_4 的产量为 13342.37×10^{-6},与对照组相比降低 73.23%,这表明高浓度的 CA 对厌氧发酵产甲烷阶段有明显抑制作用.在污泥厌氧发酵的中后期,产甲烷菌通常会消耗酸化阶段产生的 SCFAs 将其转化为 CH_4,从而导致 SCFAs 浓度下降.因此,随着 CA 投加量的增加,CH_4 产量降低,SCFAs 得到了积累.

综上所述,CA 协同 PM 预处理能更为有效地促进污泥厌氧发酵的水解产酸过程,抑制产 CH_4 过程而更为有利的促进 SCFAs 的积累.

2.5　CA 协同 PM 预处理对微生物群落影响

2.5.1　污泥微生物结构的丰度与多样性　表 2 表明,对照组中 Chao1 和 Ace 指数分别为 2296.9 和 2895.702.经 PM + 0.4g/g TSS CA 协同预处理后,这两个指数分别下降至 2224.1 和 2867.068.Shannon 指数越大或 Simpson 指数越小,表明微生物群落多样性越高.对照组中 Shannon 指数和 Simpson 指数分别为 5.01 和 0.0339,经 PM + 0.4g/g TSS CA 协同预处理后,分别变为 4.67 和 0.0362.上述结果表明,CA 协同 PM 预处理显著降低了微生物群落的整体丰富度与多样性.

表 2　Alpha 多样性指数

Table 2　Alpha diversity index

处理方式	Shannon	Simpson	Chao1	Ace
CK	5.01	0.0339	2296.9	2895.702
PM	4.5	0.0496	2505	3120.417
PM−0.1CA	4.23	0.0585	2591	3206.143
0.1CA	5.15	0.023	2857.9	3451.733
PM−0.2CA	4.15	0.0721	2422.8	3017.957
0.2CA	4.7	0.0353	2553	3174.446
PM−0.4CA	4.05	0.0904	2224.1	2867.068
0.4CA	4.67	0.0362	2615	3253.767

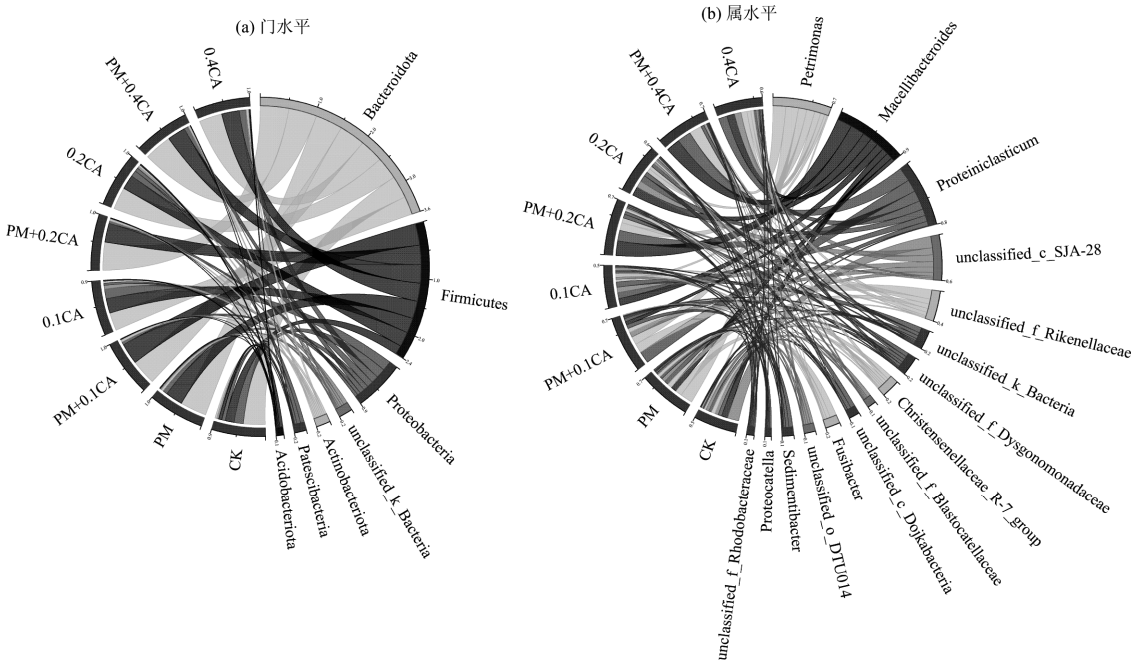


图 6　不同处理条件下微生物群落分布及丰度水平

Fig.6　Microbial community distribution and abundance levels under different treatment conditions

2.5.2　微生物群落结构组成及变化　如图 6 所示,不同处理条件下优势菌门组成相似,主要由 Bacteroidota、Firmicutes 和 Proteobacteria 组成,这些菌门在水解和酸化过程中发挥关键作用.在 PM +0.4g/g TSS CA 协同预处理中,Bacteroidota、Firmicutes 和 Proteobacteria 的相对丰度分别为 52.35%、34.30%和 8.84%.与对照组以及 PM 组相比,Bacteroidota 和 Firmicutes 的丰度显著提升,分别增加 121.25%、193.91%以及 104.15%、105.05%. Firmicutes 可以降解复杂的碳水化合物并将其转化为乙酸和丁酸[38].Bacteroidota 中部分微生物可以降解难降解有机物[39],并且拟杆菌能够通过 EMP 途径

代谢葡萄糖产生乙酸和琥珀酸[40],从而促进 SCFAs 中乙酸的积累.与对照组(18.37%)和 PM 组(9.15%)相比,PM-CA 协同预处理的 Proteobacteria 的丰度下降至 8.84%,Proteobacteria 通常与 SCFAs 的消耗有关[41].其丰度的降低有助于减少 SCFAs 的消耗,进而促进其积累.综上,CA 协同 PM 预处理促使 Firmicutes 和 Bacteroidota 在厌氧发酵体系中富集,并抑制了消耗型菌门 Proteobacteria,共同增强了系统的水解酸化能力,最终有利于 SCFAs 的生成.

不同处理间关键功能菌属的丰度存在显著差异.相较于对照组,CA 协同 PM 预处理显著提高了 *Macellibacteroides*、*Proteiniclasticum* 和 *Petrimonas* 的相对丰度,分别从 2.99%、15.24%和 1.92%增加到 25.62%、27.87%和 27.72%.*Macellibacteroides* 属于拟杆菌属,是合成 SCFAs 的必备属,专门通过转化葡萄糖及碳水化合物水解产物产生乙酸盐、丙酸盐和丁酸盐[42].*Proteiniclasticum* 可将有机底物转化成 SCFAs,其主要发酵产物为乙酸盐[43].*Petrimonas* 则能有效降解多种难以降解的有机物生成乙酸盐和正丁酸盐[44].这些功能菌属丰度的显著增加解释了 CA 协同 PM 预处理组中乙酸在 SCFAs 中大量积累的现象.尽管 *Clostridium*、*Enterobacter* 在一定条件下可将 CA 转化为 SCFAs,但本研究发现 CA 协同 PM 预处理污泥后,*Macellibacteroides*、*Proteiniclasticum* 和 *Petrimonas* 为主要功能菌属,表明由污泥生成 SCFAs 占据主导地位.CA 协同 PM 预处理有效富集了水解菌和产酸菌,从而强化了水解与酸化过程.

3 结论

3.1 本实验提出了一种 CA 协同 PM 预处理新策略,可以显著提升 WAS 厌氧发酵产 SCFAs.在添加 0.1g/g TSS PM 和 0.4g/g TSS CA 的条件下产 SCFAs 最高,SCFAs 产量在第 6d 达到峰值 15777.54mg COD/L,相较对照组和 PM 处理组提高 6.41 倍和 3.18 倍,且该处理的总 SCFAs 中乙酸占比达 78.20%.

3.2 机制分析揭示了 PM-CA 协同预处理促进污泥破胞增溶,破坏 EPS 结构,促使 TB-EPS 转变为 LB-EPS 和 S-EPS,从而释放出更多溶解性有机物.

3.3 协同预处理增强了水解酶活性,α-葡萄糖苷酶的相对活性提高了 2.75 倍,蛋白酶提高了 1.05 倍,强化了厌氧发酵的水解阶段.

3.4 CA 协同 PM 预处理降低了微生物群落多样性,与水解和产酸相关的微生物菌群丰度提高.

参考文献:

[1] Xin X D, Xie J Q, Cheng J, et al. Enhancing concurrent production of volatile fatty acids and phosphorus minerals from waste activated sludge via magnesium ferrate pre-oxidation [J]. Bioresource Technology, 2025,421:132156.

[2] Xie J Q, Xin X D, Ai X H, et al. Synergic role of ferrate and nitrite for triggering waste activated sludge solubilisation and acidogenic fermentation: Effectiveness evaluation and mechanism elucidation [J]. Water Research, 2022,226:119287-119287.

[3] 赵铮铮,吴 瑒,郑 雄,等.卤代有机污染物对剩余污泥厌氧消化产能的影响及机制 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):892-901.
Zhao Z Z, Wu Y, Zheng X, et al. Effect and mechanism of halogenated organic pollutants on energy production of anaerobic digestion of excess sludge [J]. Chinese Environmental Science, 2025,45(2):892-901.

[4] Grana M, Riboli G, Tatangelo V, et al. Anaerobic valorization of sewage sludge pretreated through hydrothermal carbonization: Volatile fatty acids and biomethane production [J]. Bioresource Technology, 2024,412:131279.

[5] Jin L, Xin W Z, Liang J H, et al. Alkaline fermentation of refinery waste activated sludge mediated by refinery spent caustic for volatile fatty acids production [J]. Journal of Environmental Management, 2022,324:116317-116317.

[6] He J L, Jiang X Y, Qiu Q, et al. Ionic liquid coupled plasma promotes acetic acid production during anaerobic fermentation of waste activated sludge: Breaking the restrictions of low bioavailable substrates and altering the metabolic activities of anaerobes [J]. Water Research, 2024,261:122048-122048.

[7] Zheng D, Wu Y, Zhao S, et al. Peroxymonosulfate-steel slag combination enhances short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation: Microbial community and metabolism analyses [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(5):117547-117547.

[8] Zou H, Ning X A, Wang Y, et al. The agricultural use potential of the detoxified textile dyeing sludge by integrated Ultrasound/Fenton-like process: A comparative study [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019:17226-32.

[9] Xu Y, Lu Y, Dai X H, et al. The influence of organic-binding metals on the biogas conversion of sewage sludge [J]. Water Research, 2017,126:329-341.

[10] Zheng K X, Wang Y F, Guo H X, et al. Potassium permanganate pretreatment effectively improves methane production from anaerobic digestion of waste activated sludge: Reaction kinetics and mechanisms [J]. Science of The Total Environment, 2022,847:157402-157402.

[11] Wei H, Tang Y, Shoeib T, et al. Evaluating the effects of the preoxidation of H_2O_2, NaClO, and $KMnO_4$ and reflocculation on the dewaterability of sewage sludge [J]. Chemosphere, 2019,234:942–952.

[12] Fu Q Z, Xu Q X, Liu Z Y, et al. Insights into potassium permanganate reducing H2S generation from anaerobic fermentation of sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,430(P4):133150.

[13] Liu L Y, Ran B, Hua C. Improved dewaterability of drilling waste sludge by ultrasonic and potassium permanganate co-treatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106356.

[14] Tian S Q, Wang L, Liu W L, et al. Enhanced permanganate oxidation of sulfamethoxazole and removal of dissolved organics with biochar:

formation of highly oxidative manganese intermediate species and in situ activation of biochar [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(9):5282−5291.

[15] Guo K H, Zhang J S, Li A L, et al. Ultraviolet irradiation of permanganate enhanced the oxidation of micropollutants by producing HO• and reactive manganese species [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018,5(12):750−756.

[16] Li W, Lou Y, Fang A, et al. Potassium permanganate ($KMnO_4$)/sodium sulfite (Na_2SO_3) rapidly disintegrates waste activated sludge by reactive Mn(III) species and shapes microbial community structure [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,394:124920.

[17] Wang Z J, Gui X W, Luan H L, et al. Permanganate pretreatment improves the production of short chain fatty acids from waste activated sludge at pH10: Performance and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2025,362(P2):131692−131692.

[18] Xiao Z L, Fang Q, Ding W X, et al. Effect of pH on sodium citrate pretreatment to promote volatile fatty acids production during anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,55:104078.

[19] Pang H L, Zhang Y Y, Qiao W, et al. Enhancing volatile fatty acids accumulation through anaerobic co−fermentation of excess sludge and sodium citrate: Divalent cation chelation and carbon source supplement [J]. Separation and Purification Technology, 2023,311:123356.

[20] Qian P, Lu X, Li Y, et al. Effect of complexing agents on phosphorus release from chemical−enhanced phosphorus removal sludge during anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2020,301:122745.

[21] Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd edition, 2012 [J]. Jouran of The Korean Society of Civil Engineers, 2012,60(9):127−127.

[22] Xin X D, She Y C, Junming H . Insights into microbial interaction profiles contributing to volatile fatty acids production via acidogenic fermentation of waste activated sludge assisted by calcium oxide pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2021,320(pa):124287.

[23] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. Journal of Biological Chemistry, 1951,193:165−175.

[24] Wang D, Duan Y, Yang Q, et al. Free ammonia enhances dark fermentative hydrogen production from waste activated sludge [J]. Water Research, 2018,133:272−281.

[25] Luo J Y, Wang F, Cheng X S, et al. Metatranscriptomic insights of the metabolic process enhancement during food wastes fermentation driven by linear alkylbenzene sulphonates [J]. Journal of Cleaner Production, 2021,315:128145.

[26] Li M J, Chen H B. Enhanced short−chain fatty acid production from sludge anaerobic fermentation by combined pretreatment with sodium pyrophosphate and thermal hydrolysis [J]. Bioresource Technology, 2024,406:131067.

[27] Zhan W, Li L P, Tian Y, et al. Insight into the roles of ferric chloride on short−chain fatty acids production in anaerobic fermentation of waste activated sludge: Performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,420(P1):129809.

[28] Zhou L L, Niu X J, Zhang D Q, et al. Insight into an efficient microalgae co−culture system for biogas slurry treatment: Nutrients recovery and valuable biomass production [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,60105111.

[29] Li X, Shen S T, Xu Y Y, et al. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: a review [J]. Science of The Total Environment, 2020,767prepublish:144346.

[30] Kumari S, Jose S, Tyagi M, et al. A holistic and sustainable approach for recovery of phosphorus via struvite crystallization from synthetic distillery wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 254120037−120037.

[31] Ma Y R, Meng H B, Shen Y J, et al. Optimisation of phosphorus recovery process from biogas slurry using straw−derived biochar coupled with Mg/La oxide as an adsorbent [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023,191249−260.

[32] Huang X D, Zhao J W, Xu Q X, et al. Enhanced volatile fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation by adding tofu residue [J]. Bioresource Technology, 2019,274:430−438.

[33] Wu C, Zhang G M, Zhang P Y, et al. Disintegration of excess activated sludge with potassium permanganate: Feasibility, mechanisms and parameter optimization [J]. Chemical Engineering Journal, 2014,240:420−425.

[34] Zhou X Y, Du Y C, Liu D Y, et al. Enhanced bioproduction of volatile fatty acids from excess sludge by sodium alcohol ether sulphate [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,450(P3):138228.

[35] Zou J L, Li G X, Zheng D Y, et al. Humic Acid Promotes Volatile Fatty Acids Production from Excess Sludge in Anaerobic Fermentation [J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2021,9(37):12540−12547.

[36] 郝晓地,唐　兴,曹亚莉.腐殖质对污泥厌氧消化的影响及其屏蔽方法 [J]. 环境科学学报, 2017,37(2):407−418.
Hao X D, Tang X, Cao Y L. Effect of humus on anaerobic digestion of sludge and its shielding method [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017,37(2):407−418.

[37] Ding W X, Fang Q, Zhou W Y, et al. Performance and mechanism of sodium citrate pretreatment to promote waste activated sludge disintegration and short−chain fatty acid production during anaerobic fermentation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11(1):109161.

[38] Lin Q S, Dong X L, Luo J M, et al. Electrochemical pretreatment enhancing co−fermentation of waste activated sludge and food waste into volatile fatty acids: Performance, microbial community dynamics and metabolism [J]. Bioresource Technology, 2022,361:127736−127736.

[39] Tian L X, Guo H X, Wang Y F, et al. Insights into Fe(Ⅱ)− sulfite−based pretreatment strategy for enhancing short−chain fatty acids (SCFAs) production from waste activated sludge: Performance and Mechanism [J]. Bioresource Technology, 2022,353:127143−127143.

[40] Liu L J, Li M J, Chen H B. Enhanced short−chain fatty acid production from waste−activated sludge by coupling thermal hydrolysis and polyoxometalates pretreatment [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(6):114517−114517.

[41] She Y C, Hong J M, Zhang Q, et al. Revealing microbial mechanism associated with volatile fatty acids production in anaerobic acidogenesis of waste activated sludge enhanced by freezing/thawing pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2020,302:122869.

[42] Zhi X H, Chen L, Liu J, et al. Enabling separate recovery of short−chain fatty acids and phosphate from sludge anaerobic fermentation by Fe_3O_4−PDS/CaO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,511: 161880−161880.

[43] 田梦佳,刘　锋,李　祥,等.K_2FeO_4−$FeCl_3$ 联合强化剩余污泥厌氧消化产酸 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4089−4098.
Tian M J, Liu F, Li X, et al. Enhanced acid production in anaerobic digestion of residual sludge by combined K_2FeO_4−$FeCl_3$ [J]. Chinese Environmental Science, 2023,43(8):4089−4098.

[44] Zhang J Y, Lu T D, Zhong H, et al. Zero valent iron improved methane production and specifically reduced aminoglycoside and tetracycline resistance genes in anaerobic digestion [J]. Waste Management, 2021, 136:122−131.

作者简介：栾惠琳(2001−),女,山东烟台人,西南大学硕士研究生,主要从事农业固体废弃物资源化利用研究.1916719307@qq.com.