•环境工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202300912

本刊网刊

纳米零价铁协同过碳酸盐强化剩余污泥厌氧发酵性能研究

金宝丹[1],贾宇升[1],邓伟玲[1],古家宇[1],王家城[1],刘　叶[1],王保贵[2],吉建涛[3]

(1.郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;2.中原环保股份有限公司,河南 郑州 450001;
3.郑州大学 生态与环境学院,河南 郑州 450001)

摘　要:剩余污泥是城市污水处理厂副产物,严重影响污水处理厂运行及环境安全。污泥厌氧发酵是最常见的剩余污泥处理处置技术,能够实现剩余污泥减量及资源化目的。本研究以城市污水处理厂剩余污泥为对象,考察纳米零价铁(nZVI)协同过碳酸盐(SPC)强化污泥厌氧发酵性能的可行性,并揭示其发酵机理,探究其最佳发酵条件。nZVI 水解产物 Fe^{2+}和 Fe^{3+}可与 SPC 水解产物 H_2O_2协同形成 Fenton 体系或类 Fenton 体系。此外,Fe^{2+}和 Fe^{3+}作为催化剂,能够有效促进 H_2O_2的分解,产生大量羟基自由基($HO^{\cdot}$),氧化降解有机物,进而提高污泥发酵性能。研究结果表明:1)nZVI 协同 SPC 对污泥厌氧发酵系统水解酸化性能有显著影响,蛋白质随着 nZVI 投加量先增加后降低,多糖随着 nZVI 投加量增加而增大;2)挥发性短链脂肪酸(SCFAs)随着 nZVI 投加量先增加后降低,其中 F3 发酵系统(0.2 g SPC/g SS+30 mg nZVI/g SS(SS 为混合液悬浮固体))中 SCFAs 最大为 1 214.24 mg COD/L(COD 为化学需氧量),且乙酸含量占比最高达到 61.49%;3)与其他 3 个发酵系统相比,F3 发酵系统中较低的 PO_4^{3-}–P 浓度表现出除磷的优越性;4)nZVI 对协同发酵系统中生物酶具有较大的影响。蛋白酶活性随着 nZVI 的增加而降低,F1 发酵系统(0.2 g SPC/g SS+10 mg nZVI/g SS)中蛋白酶活性最大,而 α–葡萄糖苷酶、乙酸激酶、丁酸激酶、脱氢酶和超氧化物酶活性均随着 nZVI 的增加而增大;5)nZVI 协同 SPC 系统促进 *Proteiniclasticum*、*Christensenellaceae_R-7*、*Petrimonas*、*Macellibacteroides* 等功能微生物富集,保证发酵系统较高的水解酸化性能,实现 SCFAs 的高效积累,为污泥处理处置提供了新思路和理论基础。

关键词:剩余污泥;厌氧发酵;纳米零价铁(nZVI);过碳酸钠(SPC);生物酶;功能菌群

中图分类号:X52　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**2096-3246(2025)04-0218-11

活性污泥法是污水处理厂处理污水的主要方法,有处理效果好、能耗低的优点。然而,其副产物剩余污泥的处理处置却困扰大多数污水处理厂。据统计,2019 年中国剩余污泥产量超过 6×10^7 t(含水率 80%),预计 2025 年,将增加至 9×10^7 t[1]。剩余污泥中含有丰富的蛋白质、多糖、脂类等有机物,还含有大量的重金属、病毒和真菌等,若不进行有效处理,将对环境产生严重的二次污染,同时造成资源浪费。因此,如何对剩余污泥进行高效处理,实现减量化、稳定化、无害化与资源化,已成为当前环境领域急需解决的关键问题[2]。

目前,中国常用的污泥处理技术主要包括厌氧发酵、浓缩脱水、高温好氧发酵和热干化等。与传统处理方式相比,污泥厌氧发酵处理可以将污泥中有机物转化成可挥发性短链脂肪酸(SCFAs)、H_2等产物,从而实现污泥减量化、资源化[3]。因此,厌氧发酵技术在处理剩余污泥领域得到广泛的应用。污泥水解是污泥厌氧发酵的限制因素,而产甲烷菌是影响 SCFAs 积累的重要因素。因此,提高污泥水解性能和抑制产甲烷菌活性成为污泥厌氧发酵系统高效运行的关键。

高级氧化技术可利用强氧化剂在污泥介质中发生反应生成具有强活性的自由基,破坏胶体颗粒和改变细胞表面的有机成分,降解污泥胞外聚合物,进而提高污泥水解酸化性能。过碳酸钠($Na_2CO_3\cdot1.5H_2O_2$,SPC)是一种价格低、安全且多功能的无机氧化剂,与液态 H_2O_2相比,SPC 的降解产物对环境无害,并且在运输与储存方面更有优势,因此,在环保领域得到广

收稿日期:2023 – 11 – 15　　**修回日期:**2024 – 01 – 28　　**网络出版日期:**2024 – 06 – 05

基金项目:国家自然科学基金项目(42007340);河南省科学技术厅科技攻关项目(232102321058;232102321051)

作者简介:金宝丹(1985—),女,副教授,博士. 研究方向:污泥处理与处置. E-mali:2016024@zzuli.edu.cn

泛应用。Zhang 等[4]研究发现，SPC 能促进污泥胞外聚合物（EPS）的破坏和细胞裂解，抑制产甲烷菌生长，显著提高污泥厌氧发酵过程中 SCFAs 积累，SPC 处理后 SCFAs 产量提高 4.9 倍。Wang 等[5]发现，0.2 g SPC/g TSS（TSS 为总悬浮固体）条件下产甲烷菌活性受到显著抑制，SCFAs 积累量达到 1 605.7 mg COD/L（COD 为化学需氧量），是对照组（191.3 mg COD/L）的 8.4 倍。可见，SPC 能够提高剩余污泥的水解性能，抑制产甲烷菌活性，实现 SCFAs 的高效积累。然而，发酵污泥中仍有丰富的有机物未被有效提取。为了提高 SPC 污泥厌氧发酵中污泥厌氧发酵性能及污泥中有机物转化率，Li 等[6]利用 Fe^{2+} 激活 SPC，强化污泥水解，提高有机物的释放。但是 Fe^{2+} 存在易被氧化成 Fe^{3+}、作用时间短等问题，因此，进一步提高 SPC 氧化性是提高污泥厌氧发酵性能的有效手段。

纳米零价铁（nZVI，Fe^0）通过水解反应生成 OH^-、Fe^{2+} 和 Fe^{3+}，为微生物提供额外电子，同时具有高活化效率、无毒、环境友好等特点。与 Fe^{2+} 不同，nZVI 具有更大的表面积、更高的反应位点密度以及更多的活性位点。同时，nZVI 具有典型的核壳结构，且 Fe^0 处于材料的中心，表面覆盖 FeO、Fe_2O_3、Fe_3O_4 等铁氧化物及其羟基氧化物，其水解后能够释放大量的 Fe^{2+}，Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+}，Fe^{3+} 被 nZVI 还原反应生成 Fe^{2+}，形成循环反应体系。且研究表明，nZVI 水解可形成类 Fenton 体系，即 Fe^{3+} 能够与 H_2O_2 反应生成 Fe^{2+}，实现 Fe^{2+} 的循环使用，使其作用时间更久[7]。nZVI 水解生成的 Fe^{2+} 与碳颗粒形成微电解系统，驱动剩余污泥更快地溶解和水解成生物可利用的物质[8]。Luo 等[9]证实，nZVI 可加速厌氧发酵系统的污泥水解性能，促进 SCFAs 积累。可见，nZVI 水解生成的 Fe^{2+}、Fe^{3+} 能够协同 SPC 水解生成的 H_2O_2 形成 Fenton 体系、类 Fenton 体系以及大量的羟基自由基（$HO^{\cdot}$），提升发酵系统的氧化水平。此外，Fe^{2+} 可与 PO_4^{3-}–P 发生反应生成 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$，回收发酵系统的 PO_4^{3-}–P。可见，nZVI 及其副产物 Fe^{2+} 协同 SPC 进一步提升污泥发酵系统水解酸化性能，并且与发酵副产物 PO_4^{3-}–P 形成沉淀，提高发酵液后续利用性。利用 nZVI 化学特性协同 SPC 强化污泥厌氧发酵系统水解酸化，提高剩余污泥资源化和减量化处理值得深入研究。然而，目前关于 nZVI 协同 SPC 强化污泥厌氧发酵可行性的研究仍较少。

本文将不同浓度的 nZVI 加入 SPC 污泥厌氧发酵系统，通过分析蛋白质、多糖、SCFAs 等指标，考察 nZVI 的投加量对 SPC 发酵系统剩余污泥的水解与酸化的影响；通过分析发酵系统中蛋白酶、α–葡萄糖苷酶、碱性磷酸酶、酸性磷酸酶、脱氢酶、过氧化物酶、超氧化物歧化酶、乙酸激酶、丁酸激酶等关键酶活性，考察 nZVI 协同 SPC 对发酵系统生物酶的影响，并结合功能微生物探索 nZVI 协同 SPC 强化污泥厌氧发酵机理。

1　材料与方法

1.1　剩余污泥来源

实验使用的污泥取自郑州市某污水处理厂二沉池剩余污泥。使用前用自来水清洗 3 次去除水中残留的有机物和无机物。控制混合液悬浮固体污泥（MLSS，SS）质量浓度为 15 000±200 mg/L，混合液挥发性悬浮固体（MLVSS,VSS）质量浓度为 7 000±400 mg/L。

1.2　污泥发酵实验方法

nZVI 为粒径小于 50 nm 的纳米铁粉，采购于上海麦克林生化科技有限公司。SPC 溶于水后主要产物为 H_2O_2，其氧化还原电位为 1.76 V，具有强氧化性。nZVI 的氧化还原电位仅为 –0.44 V，具有一定的还原性，可见 SPC 的氧化性要强于 nZVI。若在厌氧发酵系统中单独投加 nZVI，仅能较小程度提升污泥水解性能，对于污泥中胞外聚合物溶出作用有限，造成污泥水解性能较低。因此，本实验未设置 nZVI 单独污泥发酵系统。

实验使用有效容积为 2.5 L 的有机玻璃材质反应器，用磁力搅拌器进行匀速搅拌，反应温度为室温（20～25 ℃），pH 不进行调节。分别取 2.0 L 浓缩污泥加至 F0～F3 反应器。根据已有研究，确定 SPC 的最佳投加量为 0.2 g SPC/g SS[5]。因此，本实验各系统控制药剂投加量分别为：F0（0.2 g SPC/g SS）、F1（0.2 g SPC/g SS+10 mg nZVI/g SS）、F2（0.2 g SPC/g SS+20 mg nZVI/g SS）、F3（0.2 g SPC/g SS+30 mg nZVI/g SS）。

为探究 nZVI 协同 SPC 对整个厌氧发酵系统的水解酸化过程的影响，选择一次性投加 nZVI 和 SPC 至发酵系统，而非持续投加。

1.3　主要分析方法

1.3.1　常规指标检测

为了降低水中悬浮物对理化指标分析的影响，污泥样品首先在 6 000 r/min 转速下离心 15 min，再利用 0.45 μm 纤维素膜抽滤上清液，收集滤液进行理化指标分析。为了确保检测指标的准确性，每次检测理化指标时同时取 3 个样品，测量结果取平均值。

SS、VSS、可溶性化学需氧量（SCOD）、NH_4^+–N 和 PO_4^{3-}–P 均用国标法测定[10]。SCFAs 采用 Agilent 6890 DB–M AXETR 气相色谱仪测定[11]。多糖采用硫酸-蒽酮分光光度法测定[11]。蛋白质采用 Lowry–folin 试剂分光光度法测定[11]。经测定，滤液中 SCOD 质量浓度为 47.85±2.50 mg/L、可溶性蛋白质质量浓度为 3.50±0.20 mg COD/L、可溶性多糖质量浓度为 2.90±0.47 mg

COD/L、NH_4^+–N质量浓度为3.30±0.50 mg/L、PO_4^{3-}–P质量浓度为1.50±0.10 mg/L。

1.3.2 生物酶活性检测

污泥发酵系统污泥龄一般7～8 d为最佳，为分析整个发酵过程中生物酶活性变化，根据蛋白质和多糖等有机物在整个发酵系统中的浓度趋势，分别取发酵性能最高的第9天及发酵性能快速降低的第16天进行生物酶活性检测。

蛋白酶采用偶氮酪蛋白分光光度计方法测定，α–葡萄糖苷酶采用对硝基–a–d–吡喃葡萄糖苷分光光度计法测定，碱性磷酸酶和酸性磷酸酶采用对硝基苯磷酸二钠分光光度计法测定，脱氢酶采用INT分光光度计法测定[12]。乙酸激酶(AK)和丁酸激酶(BK)采用酶联免疫检测试剂盒(上海通蔚实业)进行测定。超氧化物歧化酶采用黄嘌呤氧化酶法(羟胺法)试剂盒(南京建成生物工程研究所)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 nZVI协同SPC对污泥水解性能的影响

图1展示了nZVI协同SPC对发酵系统水解性能的影响。由图1(a)、(b)可知，蛋白质浓度随nZVI浓度先增加后降低，而多糖随nZVI浓度增加而增大。发酵至第8天，F0~F3系统中蛋白质浓度分别是241.07、350.23、273.38和314.43 mg COD/L，多糖浓度分别为120.30、134.65、133.81和140.14 mg COD/L。发酵系统中涉及的化学反应如式(1)~(5)所示：

$$Na_2CO_3\cdot 1.5H_2O_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 1.5H_2O_2 \quad (1)$$

$$Fe^0 + O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- \quad (2)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \quad (3)$$

$$Fe^0 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \quad (4)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+ \quad (5)$$

一方面，发酵系统中SPC水解生成H_2O_2(式(1))，H_2O_2具有一定的强氧化性，能够破坏微生物细胞壁，使细胞内有机质释放。另一方面nZVI水解生成Fe^{2+}与SPC生成的H_2O_2形成具有强氧化性的Fenton体系(式(2)~(3))[6,13]。同时，nZVI水解生成Fe^{2+}易被氧化成Fe^{3+}，但是Fe^{3+}被过量的nZVI还原生成Fe^{2+}，形成循环反应体系，持续形成Fenton体系式(式(2)~(4))。此外，Fe^{3+}与H_2O_2形成类Fenton体系，生成高活性过氧化羟基自由基($HO_2^{\cdot}$)(式(5))，以上反应过程均能加速污泥水解。然而，过量的H_2O_2和$HO^{\cdot}$能够氧化蛋白质[14]，导致F2和F3发酵系统中蛋白质含量显著低于F1发酵系统。由图1(c)可知，发酵系统pH均在7.2～7.5之间，故nZVI不存在钝化风险，可充分释放Fe^{2+}、Fe^{3+}，且Fe^{2+}、Fe^{3+}可协同SPC提高污泥水解性能。

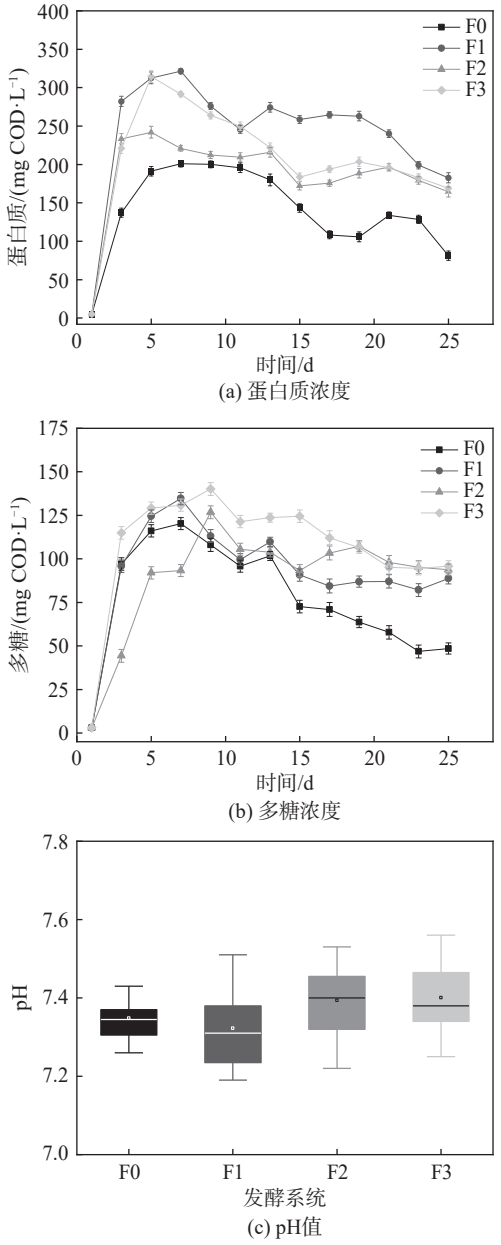


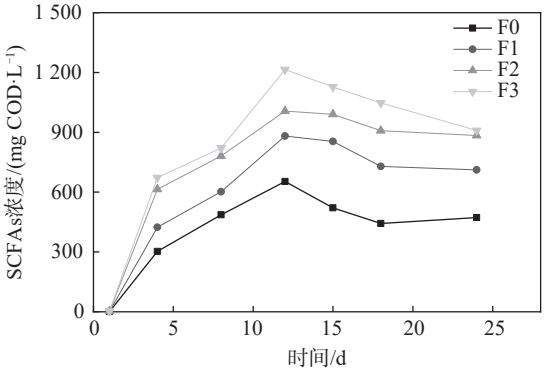
图1 nZVI协同SPC对污泥水解性能的影响

Fig. 1 Effect of nZVI synergized SPC on sludge hydrolysis performance

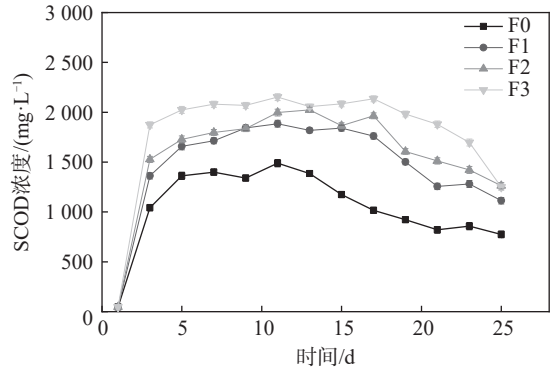
2.2 nZVI协同SPC对发酵系统产酸性能的影响

图2为发酵系统酸化性能的实验结果。由图2可知，不同发酵系统污泥酸化性能有显著差别。整体而言，SCFAs和SCOD浓度均随着nZVI浓度的增加而增大(图2(a)、(b))。发酵周期内F0~F3发酵系统中SCFAs产量最大为653.21、881.55、1 006.25和1 214.24 mg COD/L(图2(a))，而发酵末期F0~F3发酵系统中SCFAs产量分别为442.53、729.37、908.34和1 047.89 mg COD/L(图2(c))。可见，nZVI协同SPC能够提升污泥发酵系统酸化作用。SCOD浓度随着nZVI的增加而增大，发酵周期内F0~F3发酵系统中SCOD浓度最大值分别为1 489.65、

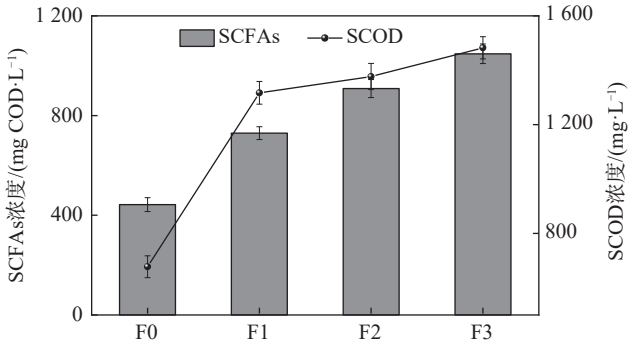
1 885.15、2 024.25 和 2 152.15 mg COD/L（图 2(b)），而发酵末期 F0~F3 系统 SCOD 浓度分别为 677.45、1 316.95、1 376.95 和 1 482.45 mg/L（图 2(b)），可见，nZVI 协同 SPC 提高了污泥溶解率。这是因为 nZVI 协同 SPC 提升污泥水解性能，为酸化菌提供丰富的反应基质，同时系统内的氧化性能够显著抑制产甲烷菌活性，降低其对 SCFAs 消耗[5]，造成 SCFAs 积累。发酵污泥为一次性投加，发酵后期发酵基质降低及微生物的消耗造成发酵系统中 SCOD 和 SCFAs 减少，而 nZVI 协同 SPC 能显著促进发酵污泥的进一步提取和转化。



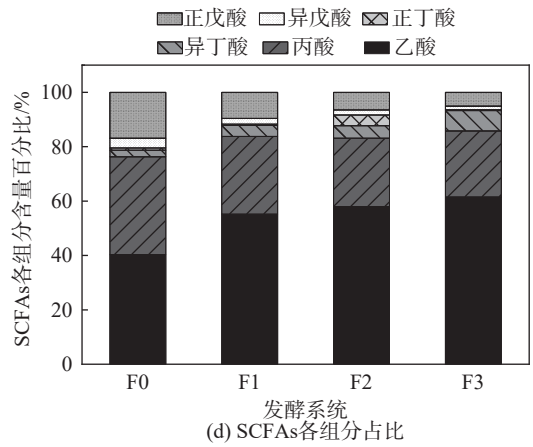
(a) 发酵周期内SCFAs浓度变化



(b) 发酵周期内SCOD浓度变化



(c) 发酵末期SCOD和SCFAs



(d) SCFAs各组分占比

图2　nZVI协同SPC对污泥厌氧发酵系统酸化性能的影响

Fig. 2　Effect of nZVI synergized SPC on acidification performance of sludge anaerobic fermentation system

由图 2(d)可知，不同发酵系统中的 SCFAs 成分具有显著的区别。乙酸含量随着 nZVI 浓度增加而增大，丙酸含量随着 nZVI 增加而降低，F3 发酵系统中乙酸含量高达 61.49%，而丙酸含量最低为 24.35%。同时正戊酸和异戊酸含量也从 16.85% 和 5.04% 下降到 3.60% 和 1.36%。在较高氧化水平的厌氧发酵系统中，可通过氧化或生物降解大分子有机物向较小分子量的乙酸和丙酸转化[15]。研究表明，nZVI 活化过硫酸盐系统中的 Fe^{2+}、OH^- 和 H_2O_2，能够促进厌氧条件下丙酸向乙酸的转化[16]。因此，nZVI 能够优化 SPC 污泥厌氧发酵类型，提高乙酸积累。

2.3　nZVI协同SPC对发酵系统中 NH_4^+–N 和 PO_4^{3-}–P 释放的影响

NH_4^+–N 和 PO_4^{3-}–P 是厌氧发酵系统的污泥水解酸化的副产物。因此，NH_4^+–N 和 PO_4^{3-}–P 也是衡量污泥厌氧发酵系统的重要指标。图 3 为 nZVI 协同 SPC 对污泥发酵系统中 NH_4^+–N 和 PO_4^{3-}–P 浓度的影响。如图 3(a)所示，nZVI 协同 SPC 对污泥发酵系统中 NH_4^+–N 浓度有显著影响，NH_4^+–N 随着 nZVI 浓度的增加而增大。发酵至第 8 天时，F0~F3 系统 NH_4^+–N 浓度分别为 205.23、206.42、218.15 和 225.76 mg/L，可见，nZVI 有利于发酵系统 NH_4^+–N 的释放，进而证明 nZVI 能够协同 SPC 提高污泥水解酸化性能。NH_4^+–N 主要来自于蛋白质和氨基酸等有机物的水解酸化副产物，nZVI 协同 SPC 提升发酵系统的水解性能，使 NH_4^+–N 浓度随着 nZVI 的增加而增大。此外，Fe^{2+} 氧化生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀（式(6)），可吸附 NH_4^+–N[17]，造成发酵后期 NH_4^+–N 增长缓慢。与 NH_4^+–N 不同，发酵系统中 PO_4^{3-}–P 随着 nZVI 浓度的增加而降低（图 3(b)）。发酵至第 8 天时，F0~F3 系统中 PO_4^{3-}–P 浓度分别为 65.18、39.21、16.33 和 11.17 mg/L。研究表明，nZVI 的水解产物 Fe^{2+} 与 PO_4^{3-}–P 反应生成磷酸亚铁（$Fe_3(PO_4)_2$）沉淀（式(7)）[18]。因此，随着 nZVI 的浓度不断上升，PO_4^{3-}–P 的浓度随之减小。

$$Fe^{2+} + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + H^+ \quad (6)$$

$$Fe^{2+} + PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \quad (7)$$

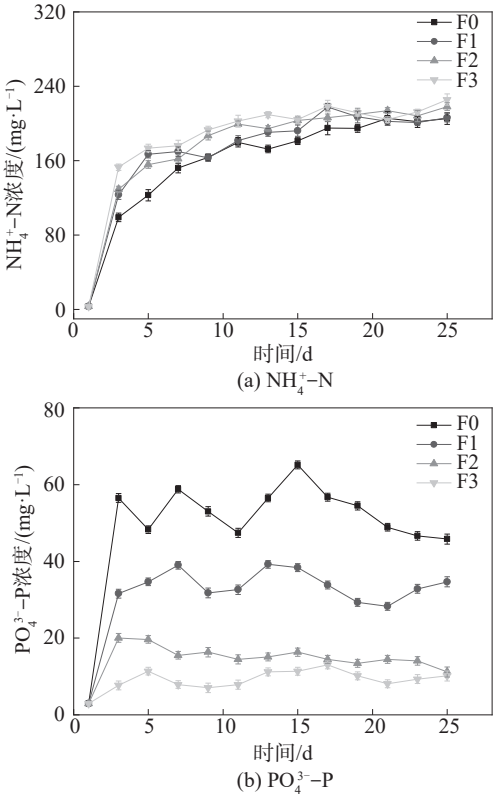


图3 nZVI协同SPC对污泥发酵系统中NH_4^+–N和PO_4^{3-}–P浓度的影响

Fig. 3 Effects of nZVI synergized SPC on NH_4^+–N and PO_4^{3-}–P concentrations of sludge anaerobic fermentation system

2.4 污泥厌氧发酵系统关键酶活性分析

2.4.1 蛋白酶和α–葡萄糖苷酶

蛋白酶作用于蛋白质分子之间的化学键和分解蛋白质中的氨基酸，而α–葡萄糖苷酶作用于麦芽糖中的葡萄糖苷键，并将多糖水解成为单糖。酸化菌将氨基酸和单糖等物质转化为SCFAs，因此，蛋白酶和α–葡萄糖苷酶在污泥厌氧发酵过程中发挥重要作用。

图4展示了nZVI协同SPC对生物水解酶活性的影响。分别在发酵系统第9天与第16天分别对蛋白酶与α–葡萄糖苷酶活性进行测定，如图4(a)～(b)所示。

由图4(a)可知：nZVI协同SPC污泥厌氧发酵系统中蛋白酶活性有显著差别，第16天时蛋白酶活性显著高于第9天；蛋白酶活性随着nZVI浓度的增加先升高后降低，F1发酵系统中蛋白酶活性最高分别为9.17 EU/mg VSS（第9天）和24.73 EU/mg VSS（第16天），而F3发酵系统中蛋白酶活性最低，分别为1.85 EU/mg VSS（第9天）和9.79 EU/mg VSS（第16天）。

由图4(b)可知：α–葡萄糖苷酶随着nZVI浓度的增加而增大，而且第9天时α–葡萄糖苷酶活性高于第16天；F3发酵系统中α–葡萄糖苷酶活性最高，发酵前期和发酵末期分别为0.024 EU/mg VSS（第9天）、0.021 EU/mg VSS（第16天）。发酵系统中nZVI水解生成的Fe^{2+}（式(2)）与SPC水解生成的H_2O_2反应生成$HO^{\cdot}$（式

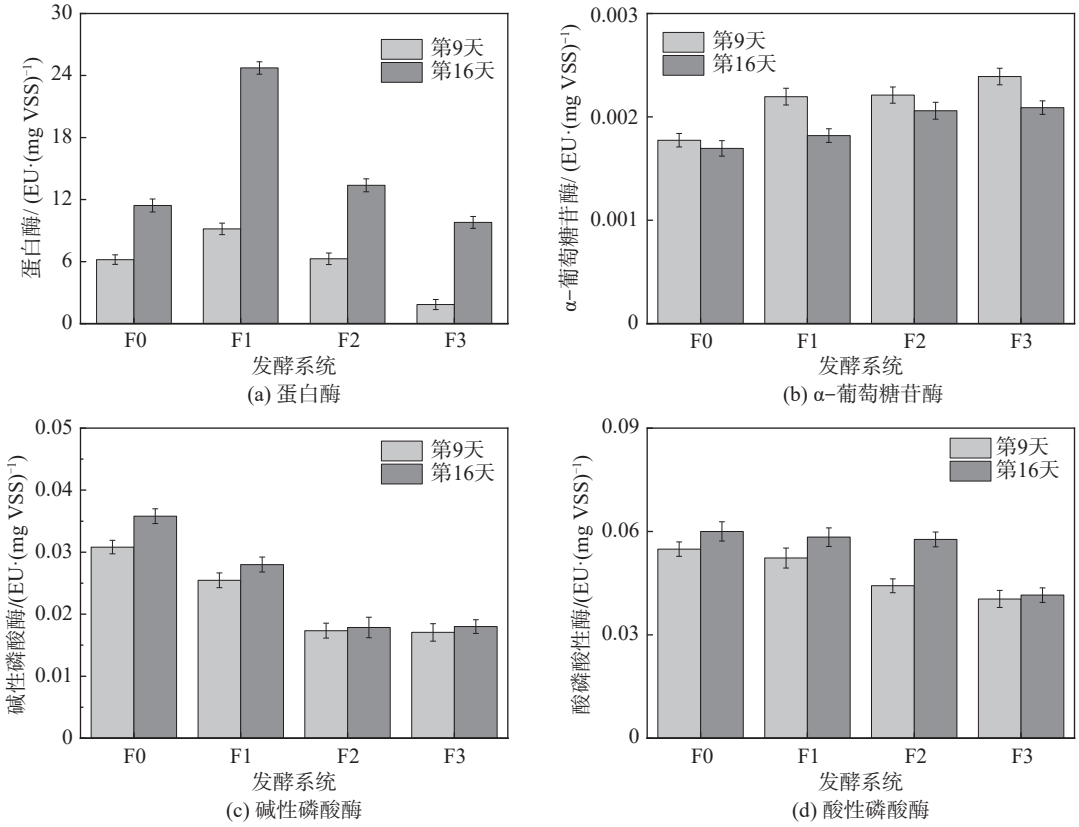


图4 nZVI协同SPC对生物水解酶活性的影响

Fig. 4 Effects of nZVI synergized with SPC on the activity of biohydrolytic enzymes

(1))，不仅提高了电子的传递效率，而且提升了发酵系统的氧化性能，进而提升污泥的水解性能，对提高蛋白酶和α–葡萄糖苷酶活性具有一定的促进作用，但是随着nZVI浓度的增加，过快的电子传导效率[19]可能抑制蛋白酶活性，因此F2和F3发酵系统中蛋白酶活性降低。同时，发酵后期（第16天）蛋白酶活性显著高于前期（第9天），但是发酵后期α–葡萄糖苷酶活性显著小于发酵前期，说明在nZVI协同SPC污泥厌氧发酵系统前期以多糖的水解为主，后期以蛋白质的水解为主。

2.4.2　碱性磷酸酶和酸性磷酸酶

在发酵系统中，碱性磷酸酶（ALP）和酸性磷酸酶（ACP）对有机磷水解酸化及磷酸盐（PO_4^{3-}–P）的释放发挥着重要作用。如图4（c）～（d）所示，ALP与ACP活性都随nZVI浓度的增加而下降，且发酵后期（第16天）ALP和ACP活性显著高于发酵前期（第9天）。F0发酵系统中ALP与ACP的酶活性最高，第9、16天分别为0.031、0.036EU/mg VSS和0.055、0.060 EU/mg VSS；F3发酵系统中ALP与ACP酶的活性最低，第9天和第16天分别为0.017、0.018 EU/mg VSS和0.040、0.042 EU/mg VSS，与磷酸盐的浓度变化趋势大致相向。推测nZVI在发酵系统中水解生成Fe^{2+}，Fe^{2+}与PO_4^{3-}–P生成$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$沉淀（式（7）），在微生物表面形成保护层，对ALP与ACP的转移有一定的抑制作用[20]。

2.4.3　脱氢酶

图5展示了发酵系统中与酸化性能和氧化还原作用相关酶的活性。图5（b）中，$U\cdot(mg\ prot)^{-1}$表示每毫克蛋白质中的超氧化物歧化酶活性单位数。

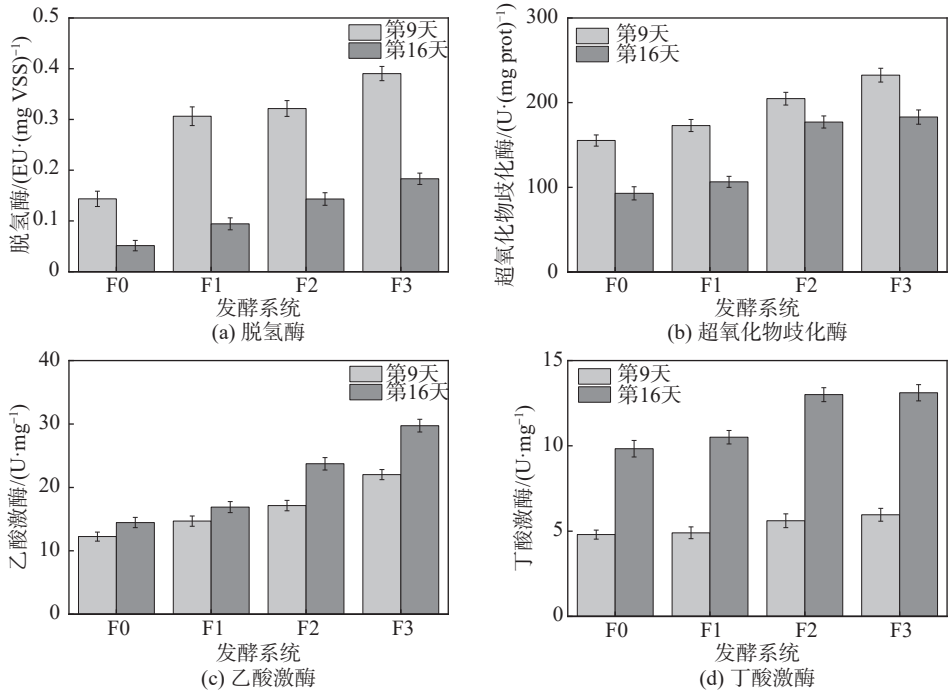


图5　nZVI协同SPC对生物水解酶活性的影响

Fig. 5　Effects of nZVI synergized with SPC on the activity of biohydrolytic enzymes

脱氢酶是一种氧化还原酶，它通过还原电子受体来氧化底物。因此，脱氢酶在污泥发酵系统中发挥着重要的作用。由图5（a）可知，脱氢酶活性随着nZVI浓度的增加而增大，但是随着发酵时间的延长而降低。F3发酵体系中脱氢酶的活性最大为0.39 EU/mg VSS（第9天）和0.18 EU/mg VSS（第16天），相较于F0发酵系统分别提升了2.7倍和3.6倍。并且F0~F3发酵系统中脱氢酶的活性在第16天与第9天相比都有所下降，分别下降78.91%、76.78%、61.46%和32.21%。主要原因是发酵前期SPC系统中引入的nZVI水解生成大量的Fe^{2+}和Fe^{3+}可与SPC副产物H_2O_2形成Fenton体系和类Fenton体系，使发酵系统的氧化性提高，刺激脱氢酶活性增大。发酵后期过量的Fe^{2+}与$HO^{\cdot}$发生反应，降低了$HO^{\cdot}$浓度（式（8）），所以发酵系统环境氧化性下降，脱氢酶活性降低[21]。

$$Fe^{2+}+HO^{\cdot}\rightarrow Fe^{3+}+OH^{-} \quad (8)$$

2.4.4　超氧化物歧化酶

超氧化物歧化酶（SOD）是生物体内抗氧化酶体系的核心酶，能催化细胞中有害活性氧和自由基发生歧化反应，减少其对细胞膜结构和功能的损害，减轻自由基对DNA结构的损伤[22]。因此，SOD是发酵系统中对抗氧化性能的重要指标。

图5（b）表明，nZVI协同SPC污泥发酵系统的SOD具有显著差别。SOD随着nZVI浓度的增加而增

大，且发酵后期（第16天）SOD活性显著低于发酵前期（第9天）。F0~F3发酵系统中第9天SOD活性分别为155.26、172.98、204.69和232.45 U/mg prot，第16天SOD活性分别为92.91、106.46、177.14和182.97 U/mg prot。nZVI协同SPC形成Fenton体系和类Fenton体系，使发酵系统氧化性较强，因此，SOD活性随着nZVI浓度的增加而增大。但在发酵后期，SPC和nZVI被大量消耗，造成氧化物的抗氧化性能下降[23]，因此，SOD的活性呈现下降趋势。

2.4.5 乙酸激酶和丁酸激酶

乙酸激酶（AK）和丁酸激酶（BK）活性是发酵系统中酸化性能的重要指标。由图5（c）～（d）可知，nZVI能够显著提高SPC污泥发酵系统中AK和BK活性，且发酵后期（第16天）AK和BK活性高于发酵前期（第9天）。F3发酵系统中AK和BK活性最大，发酵前期、发酵后期分别为22.01、29.74 U/mg和5.96、13.12 U/mg。分析其原因，发酵系统中水解生成大量小分子有机物（如氨基酸、葡萄糖）并通过微生物作用将其转化为乙酰辅酶a，然后由AK将乙酰辅酶a转化为乙酸。同时，丁酸的产生依赖BK的参与[24]。发酵前期发酵系统中含有大量的水解产物，为AK与BK提供反应底物，且随着nZVI浓度的增加而增大，刺激合成大量的AK和BK，因此AK和BK随着nZVI的增加而增大。

2.5 污泥厌氧发酵系统微生物群落分析

2.5.1 微生物群落的变化

采用16srRNA基因高通量测序对发酵末期污泥样品进行了微生物菌群结构分析。不同污泥样品微生物菌群多样性指标见表1。由表1可知，样品的Coverage指数均在0.97以上，这表明高通量测序技术所建立的细菌文库可覆盖样品中绝大多数菌群，它表征了本次测序的真实性。4组样品中Seq_num、Chao1、ACE随着nZVI浓度提高而降低，而Simpson随着nZVI浓度增加而增大，说明nZVI浓度对于SPC处理的污泥厌氧发酵体系中的微生物种类影响明显。

表1 不同系统污泥样品微生物菌群多样性指标

Tab. 1 Indicators of microflora diversity in different sludge samples

系统	Seq_num	ACE	Chao1	Coverage	Simpson
F0	102 399	2 283	2 096.6	0.979	0.018
F1	90 190	2 222	2 059.5	0.980	0.019
F2	87 979	1 884	1 722.9	0.983	0.023
F3	86 102	1 865	1 707.9	0.984	0.024

2.5.2 功能性微生物的变化

图6展示了协同发酵系统中微生物多样性变化。如图6所示，在不同nZVI协同SPC污泥发酵系统中，微生物群落组成存在显著差异。4个发酵系统中均包含5种主要优势菌门：*Firmicutes*、*Bacteroidota*、*Proteobacteria*、*Actinobacteriota*和*Chloroflexi*。

研究表明，*Firmicutes*影响厌氧发酵系统胞外水解酶活性，具有将各种长链脂肪酸代谢为SCFAs或乙酸等小分子的能力[25]。由图6（a）可知，*Firmicutes*丰度随着nZVI浓度的增加先降低后升高，在F3发酵系统中丰度最高，为36.67%，而在F1发酵系统中丰度最低，为24.60%。可见，高浓度nZVI有利于*Firmicutes*富集。*Bacteroidota*可分泌多种细胞外水解酶，将葡萄糖等物质转化为乙酸等小分子有机物，在污泥水解和酸化过程中起着至关重要的作用[26–27]。*Bacteroidota*丰度随着nZVI浓度的增加先升高后降低，在F1发酵系统中丰度最高，为25.03%，在F3发酵系统中丰度最低为17.70%。可见，较低浓度nZVI能够促进*Bacteroidota*富集，此外，$CO_3^{\cdot-}$与H_2O_2反应生成$H_2O^{\cdot}$（式（9）），H_2O_2被消耗，所以Fenton反应受到抑制，进而发酵系统的水解性能降低，*Bacteroidota*丰度下降。研究表明，*Chloroflexi*可参与有机物的水解，提高发酵系统的产酸水平[28]，其结果与*Bacteroidota*相似。

$$CO_3^{\cdot-}+H_2O_2\rightarrow HCO_3^-+H_2O^{\cdot} \quad (9)$$

*Chloroflexi*随着nZVI浓度的增加先升高后降低，F1发酵系统中*Chloroflexi*丰度为6.05%，是F0发酵系统的1.16倍（5.21%），但F2、F3发酵系统中*Chloroflexi*丰度分别为5.06%和4.75%，可见，过高浓度的nZVI不利于*Chloroflexi*富集。*Proteobacteria*是主要的产乙酸菌属且参与发酵系统中种间电子转移[29]。*Proteobacteria*丰度随nZVI浓度增加先升高后降低，F2发酵系统中*Proteobacteria*丰度最高，为20.25%（图6（a））。这是因为nZVI水解加快系统中电子转移速率，能够显著提高*Proteobacteria*丰度。但过高的nZVI浓度使发酵系统的氧化性能增强，造成*Proteobacteria*丰度下降。

由图6（b）可知，4个发酵系统主要菌属如下：*Proteiniclasticum*、*norank_f__Bacteroidetes_vadinHA17*、*Christensenellaceae_R-7_group*、*unclassified_f__Comamonadaceae*、*norank_f__Rikenellaceae*、*Petrimonas*和*Macellibacteroides*。*Proteiniclasticum*和*Christensenellaceae_R-7*均属于厚壁菌门，是两种主要水解发酵系统中大分子有机物的水解菌属，能够提高发酵系统当中的水解性能，并且能够将长链脂肪酸代谢为SCFAs[30–31]。由图6（b）可知，*Proteiniclasticum*和*Christensenellaceae_R-7*丰度均随着nZVI浓度的增加先降低后升高，F3发酵系统

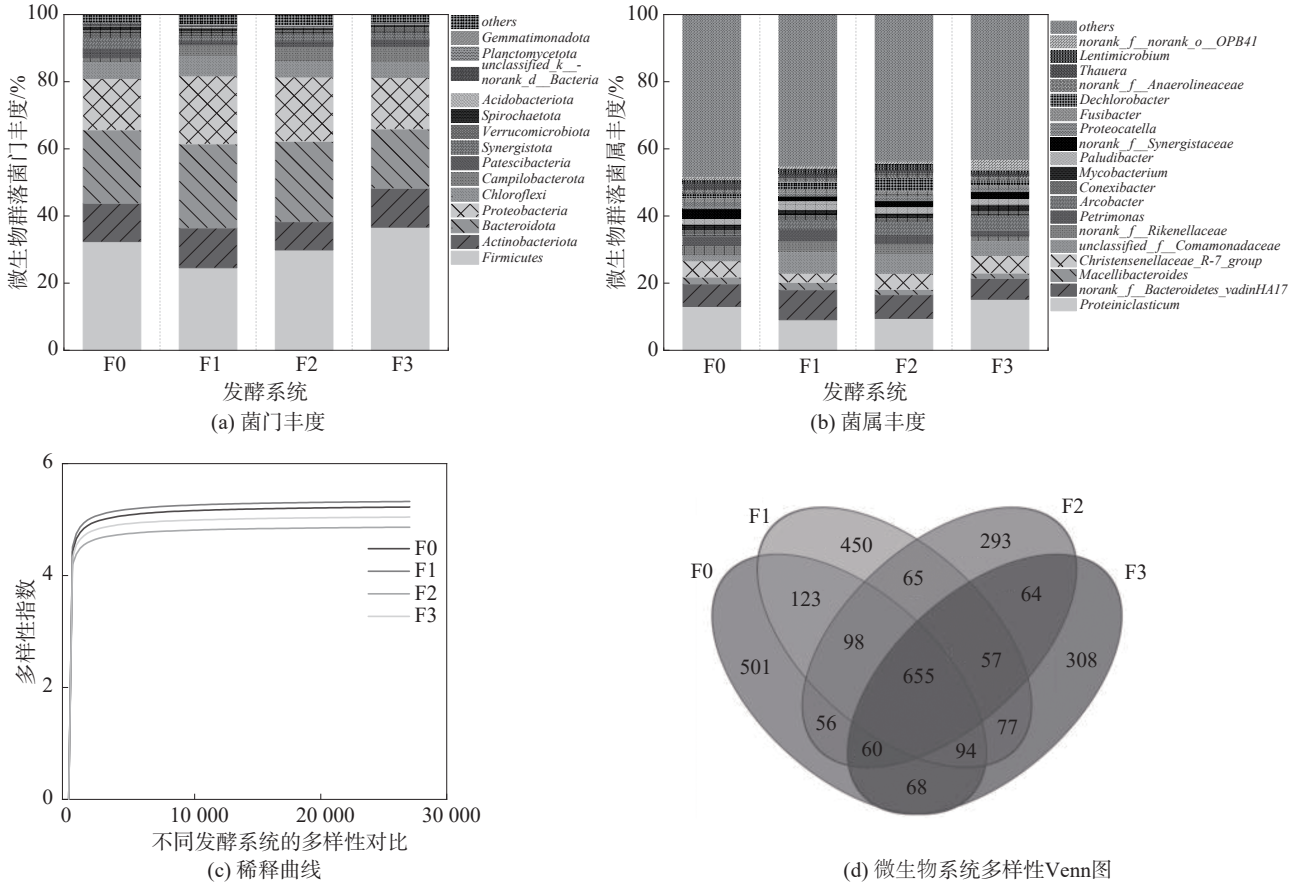


图6　发酵过程功能微生物多样性的变化

Fig. 6　Variations of the functional microbial diversity during the fermentation process

中 *Proteiniclasticum* 和 *Christensenellaceae_R-7* 丰度最高，分别为15.21%和5.25%，说明nZVI有利于 *Proteiniclasticum* 和 *Christensenellaceae_R-7* 的富集。*norank_f__Bacteroidetes_vadinHA17*、*Macellibacteroides*、*norank_f__Rikenellaceae*、*Petrimonas* 菌属都属于拟杆菌门，是重要的水解酸化细菌，随nZVI浓度的先增加后降低。其中，*norank_f__Bacteroidetes_vadinHA17* 可以将葡萄糖降解为乙酸、丙酸等物质，为发酵系统运行后期生成SCFAs提供丰富底物[32]，在F1系统中该菌属丰度最高(8.94%)，F3系统中丰度最低(6.18%)，与α–葡萄糖苷酶活性趋势相似(图4(b))，说明较低浓度的nZVI对 *norank_f__Bacteroidetes_vadinHA17* 有富集作用。

Macellibacteroides 和 *Petrimonas* 菌属是公认的SCFAs生产者[33]，*Macellibacteroides* 和 *Petrimonas* 在F1系统中占比最高，分别为2.17%和3.53%，在F3系统中占比最低，分别为1.58%和1.85%，说明在nZVI较高浓度下，发酵系统的氧化水平过高，菌群对发酵环境的承受力不足，造成 *Macellibacteroides* 和 *Petrimonas* 丰度降低。*norank_f__Rikenellacea* 主要通过影响水解酶的活性进而影响发酵系统的水解性能[34]，但是 *norank_f__Rikenellacea* 对氧化性能较高的氧化环境适应能力有限，因此，*norank_f__Rikenellacea* 菌属在F1系统中占比最大，为3.18%，F3系统占比最低，为1.35%。*unclassified_f__Comamonadaceae* 菌属与蛋白质和多糖通过分泌水解酶转化为氨基酸和单糖有关，通过影响蛋白酶与α–葡萄糖苷酶的活性来提高发酵系统的水解能力[35]，该菌属的丰度随nZVI浓度增加先升高后降低，F2系统的 *unclassified_f__Comamonadaceae* 丰度最高，为6.39%；F1系统中该菌属丰度最低，为1.93%。说明过高的nZVI不利于 *unclassified_f__Comamonadaceae* 的富集。可见，nZVI协同SPC污泥厌氧发酵系统中 *Proteiniclasticum*、*Christensenellaceae_R-7*、*Macellibacteroides*、*Petrimonas*、*norank_f__Rikenellacea* 和 *unclassified_f__Comamonadaceae* 的富集保证不同发酵系统SCFAs的有效积累。

图6(c)、(d)展示了不同发酵发酵系统物种多样性及独有与共有的物种数量。图6(d)中，重叠部分的数字代表多个发酵系统共有的物种数目，非重叠部分的数字代表该系统特有的物种数目。结果表明，nZVI协同SPC能够显著改变剩余污泥厌氧发酵系统中物种多样性及种群分布，进而影响系统厌氧发酵性能。

3 结 论

1）nZVI协同SPC能够显著提升剩余污泥厌氧发酵水解性能，多糖和SCOD浓度随着nZVI浓度的增加而升高，但是蛋白质浓度随着nZVI浓度增加先升高后降低。

2）nZVI协同SPC能够提高剩余污泥厌氧发酵的产酸能力，SCFAs含量随着nZVI的增加而增大，且nZVI能够优化污泥厌氧发酵类型，显著提高乙酸含量，F3发酵系统中乙酸的比例最高可达61.49%。

3）nZVI协同SPC发酵系统中生物酶活性具有显著差异，蛋白酶的活性随着nZVI浓度的增加先升高后降低；α–葡萄糖苷酶，脱氢酶、超氧化物歧化酶和乙酸激酶活性随着nZVI投加量的增大而增大；碱性磷酸酶、酸性磷酸酶和丁酸激酶活性随着nZVI浓度的增加而降低。

4）nZVI协同SPC发酵系统富集水解菌门*Firmicutes*、*Bacteroidota*、*Proteobacteria*和*Chloroflexi*水解酸化菌门，同时富集大量的*Proteiniclasticum*、*Christensenellaceae_R-7*、*Petrimonas*、*Macellibacteroides*功能微生物，保证nZVI协同SPC发酵系统中SCFAs积累。

参考文献：

[1] Dai Xiaohu. Thoughts on the necessity and urgency of sludge stabilization treatment in urban sewage treatment plants[J]. Water & Wastewater Engineering,2017,53(12):1–5. [戴晓虎. 城镇污水处理厂污泥稳定化处理的必要性和迫切性的思考[J]. 给水排水,2017,53(12):1–5.]

[2] Liu Haoyu, Xu Ying, Li Lei, et al. A novel green composite conductive material enhancing anaerobic digestion of waste activated sludge *via* improving electron transfer and metabolic activity[J]. Water Research,2022,220:118687.

[3] Jiang Tan, Wang Bo, Li Xiaodi, et al. Effect of phosphomolybdic acid pretreatment at different initial pH on acid production from waste activated sludge in anaerobic fermentation[J]. China Environmental Science, 2023, 43(4): 1628–1635. [江潭,王博,李笑迪,等. 不同初始pH值下磷钼酸对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响[J]. 中国环境科学,2023,43(4):1628–1635.]

[4] Zhang Qin, Cheng Xiaoshi, Wang Feng, et al. Unveiling the behaviors and mechanisms of percarbonate on the sludge anaerobic fermentation for volatile fatty acids production [J]. Science of the Total Environment,2022,838:156054.

[5] Wang Yufen, Sun Peizhe, Guo Haixiao, et al. Performance and mechanism of sodium percarbonate (SPC) enhancing short-chain fatty acids production from anaerobic waste activated sludge fermentation[J]. Journal of Environmental Management,2022,313:115025.

[6] Li Yifu, Zhu Yeqing, Wang Dongbo, et al. Fe(II) catalyzing sodium percarbonate facilitates the dewaterability of waste activated sludge:Performance,mechanism,and implication[J]. Water Research,2020,174:115626.

[7] Pimentel J A I, Dong Chengdi, Garcia-Segura S, et al. Degradation of tetracycline antibiotics by Fe^{2+}-catalyzed percarbonate oxidation[J]. Science of the Total Environment, 2021,781:146411.

[8] Ma Luming, Zhang Weixian. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology,2008,42(15):5384–5389.

[9] Luo Jingyang, Feng Leiyu, Chen Yinguang, et al. Stimulating short-chain fatty acids production from waste activated sludge by nano zero-valent iron[J]. Journal of Biotechnology,2014,187:98–105.

[10] Gilcreas F W. Standard methods for the examination of water and waste water[J]. American Journal of Public Health and the Nation's Health,1966,56(3):387–388.

[11] Yuan Hongying, Chen Yinguang, Zhang Huaxing, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids(SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. Environmental Science & Technology,2006,40(6):2025–2029.

[12] Goel R, Mino T, Satoh H, et al. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing batch reactor[J]. Water Research,1998,32(7):2081–2088.

[13] Dewil R, Appels L, Baeyens J, et al. Peroxidation enhances the biogas production in the anaerobic digestion of biosolids[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,146(3):577–581.

[14] 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.

[15] Liu Changgeng, Chen Dandan, Chen Xiao'e, et al. Application of zero-valent iron/sulfite system for aerobically digested sludge conditioning[J]. Chemical Engineering Journal,2021,420:127650.

[16] Wu Yanxin, Liu Xuran, Wang Dongbo, et al. Iron electrodes activating persulfate enhances acetic acid production from waste activated sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,390:124580.

[17] Li Xiaoqin, Brown D G, Zhang Weixian. Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron(nZVI) [J]. Journal of Nanoparticle Research,2007,9(2):233–243.

[18] Wen Qinxue, Liu Baozhen, Chen Zhiqiang. Simultaneous recovery of vivianite and produce short-chain fatty acids from waste activated sludge using potassium ferrate as pre-oxidation treatment[J]. Environmental Research,2022,208:112661.

[19] Mostafa A, Tolba A, Gar Alalm M, et al. Application of magnetic multi-wall carbon nanotube composite into fermenta-

tive treatment process of ultrasonicated waste activated sludge[J].Bioresource Technology,2020,306:123186.

[20] Van Kloeke F,Geesey G G.Localization and identification of populations of phosphatase-active bacterial cells associated with activated sludge flocs[J]. Microbial Ecology, 1999,38(3):201–214.

[21] Sheng Xianxian,Xu Zhiqiang,Liu Yulong,et al.Fluoranthene removal in aqueous phase by Fe(Ⅱ) activated sodium percarbonate: Mechanisms and degradation pathways[J]. Research on Chemical Intermediates,2022,48(4):1645–1663.

[22] Sekmen A H,Turkan I,Tanyolac Z O,et al. Different antioxidant defense responses to salt stress during germination and vegetative stages of endemic halophyte *Gypsophila oblanceolata* Bark[J]. Environmental and Experimental Botany,2012,77:63–76.

[23] Barra P J,Inostroza N G,Acuña J J,et al. Formulation of bacterial consortia from avocado(*Persea americana* Mill.) and their effect on growth, biomass and superoxide dismutase activity of wheat seedlings under salt stress[J].Applied Soil Ecology,2016,102:80–91.

[24] Gonzalez–Gil L,Carballa M,Lema J M.Cometabolic enzymatic transformation of organic micropollutants under methanogenic conditions[J]. Environmental Science & Technology,2017,51(5):2963–2971.

[25] Zhong Yijie,He Junguo,Zhang Pengfei,et al. Effects of different particle size of zero-valent iron (ZVI) during anaerobic digestion: Performance and mechanism from genetic level[J].Chemical Engineering Journal,2022,435:134977.

[26] Chu Zhaorui,Wang Ke,Li Xiangkun,et al. Microbial characterization of aggregates within a one-stage nitritation–anammox system using high-throughput amplicon sequencing[J].Chemical Engineering Journal,2015,262:41–48.

[27] Alalawy A I,Guo Zhaodi,Almutairi F M,et al. Explication of structural variations in the bacterial and archaeal community of anaerobic digestion sludges: An insight through metagenomics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2021,9(5):105910.

[28] Xie Zhenfang,Wang Zhiwei,Wang Qiaoying,et al.An anaerobic dynamic membrane bioreactor(AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification[J].Bioresource Technology,2014,161:29–39.

[29] Xiao Leilei,Liu Fanghua,Lichtfouse E,et al. Methane production by acetate dismutation stimulated by Shewanella oneidensis and carbon materials: An alternative to classical CO_2 reduction[J]. Chemical Engineering Journal,2020, 389:124469.

[30] Zhang Kegui,Song Lei,Dong Xiuzhu.*Proteiniclasticum ruminis* gen.nov.,sp.nov.,a strictly anaerobic proteolytic bacterium isolated from yak rumen[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology,2010,60(9):2221–2225.

[31] Namirimu T,Yang J A,Yang S H,et al.*Proteiniclasticum aestuarii* sp.nov.,isolated from tidal flat sediment,and emended descriptions of the genus *Proteiniclasticum* and *Proteiniclasticum ruminis*[J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology,2022,72(4): 35394905.

[32] Tan R,Miyanaga K,Toyama K,et al. Changes in composition and microbial communities in excess sludge after heat-alkaline treatment and acclimation[J]. Biochemical Engineering Journal,2010,52(2/3):151–159.

[33] Tang Congcong, Yao Xingye, Jin Hongyu, et al. Stepwise freezing-thawing treatment promotes short-chain fatty acids production from waste activated sludge[J]. Science of the Total Environment,2022,818:151694.

[34] Wu Qiong, Wang Sizhen, Zhang Shi, et al. Analysis of rumen microbial diversity and functional prediction of Chinese Simmental cattle based on 16S rRNA high-throughput sequencing technology[J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine,2019,46(5):1370–1378. [吴琼,王思珍,张适,等. 基于16S rRNA高通量测序技术分析中国西门塔尔牛瘤胃微生物多样性和功能预测的研究[J]. 中国畜牧兽医,2019,46(5):1370–1378.]

[35] Li Tingting,Liu Cheng,Lu Jie,et al. Determination of how tetracycline influences nitrogen removal performance, community structure,and functional genes of biofilm systems[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2020,106:99–109.

Study of Enhancing Sludge Anaerobic Fermentation Performance by Nano Zero-valent Iron Synergized with Sodium Percarbonate

JIN Baodan[1], *JIA Yusheng*[1], *DENG Weiling*[1], *GU Jiayu*[1], *WANG Jiacheng*[1], *LIU Ye*[1], *WANG Baogui*[2], *JI Jiantao*[3]

(1.School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2.Zhongyuan Environmental Protection Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;
3.College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract:

Objective Waste-activated sludge (WAS) is a by-product of wastewater treatment plants (WWPTs), which seriously affects the operation of WWPTs and environmental safety. WAS is rich in protein, polysaccharides, and other macromolecular organic matter, but it also contains a significant

amount of heavy metals and viruses. If not effectively treated, it causes severe secondary pollution in the environment and results in the waste of resources. The reduction, stabilization, harmlessness, and recycling of residual sludge represent the most critical challenges in sludge management. Anaerobic fermentation of sludge is the most common technology for treating and disposing of WAS, achieving the goals of sludge reduction and recycling. This study investigates the feasibility of nano zero-valent iron (nZVI) synergized with sodium percarbonate (SPC) to enhance the anaerobic fermentation performance of sludge using WAS from a municipal WWTP, and it also reveals the underlying fermentation mechanism. In addition, the optimal fermentation condition is identified.

Methods The Fe^{2+} and Fe^{3+} derived from the hydrolysis of nZVI cooperated with the H_2O_2 produced by SPC to establish Fenton or Fenton-like systems. In addition, Fe^{3+} was reduced to Fe^{2+} by nZVI, establishing a cyclic reaction system that extended its action time within the fermentation system, enhancing the fermentation performance. In addition, Fe^{2+} and Fe^{3+} acted as catalysts to raise the decomposition of H_2O_2, resulting in the generation of many hydroxyl radicals ($HO^{\cdot}$, which oxidized and degraded organic matter and increased the sludge fermentation performance. In addition, Fe^{2+} reacted with PO_4^{3-}–P to produce $Fe_3(PO_4)_2{\bullet}8H_2O$ precipitation, recovered PO_4^{3-}–P from the fermentation system, and evaluated the phosphorus removal performance of the SPC-enhanced nZVI fermentation system. Therefore, the fermentation mechanism was studied through batch experiments. A 2.5 L plexiglass reactor was used, and a magnetic stirrer was employed to maintain uniform stirring speed. The reaction temperature was room temperature (20~25 ℃), and the pH was not adjusted. A volume of 2.0 L of concentrated sludge was added to the F0~F3 reactors. The optimal dosage of SPC was determined to be 0.2 g SPC/g SS. Thus, the dosage of additives was set as follows: F0 (0.2 g SPC/g SS), F1 (0.2 g SPC/g SS + 10 mg nZVI/g SS), F2 (0.2 g SPC/g SS + 20 mg nZVI/g SS), and F3 (0.2 g SPC/g SS + 30 mg nZVI/g SS). In order to explore the influence of nZVI and SPC on the hydrolysis and acidification processes of the entire anaerobic fermentation system, the experiment involved a one-time addition of nZVI and SPC to the fermentation system without subsequent supplementation.

Results and Discussions The results showed that nZVI synergized with SPC has a significant effect on the hydrolytic acidification performance of the WAS anaerobic fermentation system. The protein concentration first increased and then decreased with nZVI addition, while polysaccharides increased with nZVI addition. The maximum concentrations reached 314.43 mg COD/L for protein and 140.14 mg COD/L for polysaccharides, respectively. This demonstrated that the Fenton system or Fenton-like system can facilitate the degradation of macromolecular organic matter. The short-chain fatty acids (SCFAs) concentrations first increased and then decreased with nZVI, with the maximum SCFAs observed in the F3 fermentation system at 1214.24 mg COD/L. The percentage of acetic acid content in the F3 fermentation system was also the highest, at 61.49%. These findings indicated that nZVI combined with SPC enhances the acidification performance of the fermentation system. Compared to the other three fermentation systems, the hydrolysis products of nZVI, Fe^{2+}can react with PO_4^{3-}–P to form ferrous phosphate $Fe_3(PO_4)_2$ precipitate, resulting in a marked decrease in PO_4^{3-}–P concentration. The lower PO_4^{3-}–P concentration also indicated an improvement in the fermentation conditions. nZVI has a remarkable influence on biological enzymes in the synergized fermentation system, where the protease activity first increased and then declined, with the highest protease activity found in the F1 fermentation system (0.2 g SPC/g SS + 10 mg nZVI/g SS). However, the activities of α-glucosidase, acetic acid kinase, butyric acid kinase, dehydrogenase, and superoxide dismutase increased with nZVI addition. In contrast, the activities of ALP and ACP decreased with the increase in nZVI concentration. This indicated that nZVI combined with SPC enhances the oxidation performance of the fermentation system, and the higher oxidation level reduces enzyme activity. At the same time, the nZVI synergized SPC sludge fermentation system raises the enrichment of microbial functions, including *Firmicutes*, *Bacteroidota*, *Proteobacteria*, *Actinobacteriota*, *Chloroflexi*, and other bacteria such as *Proteiniclasticum*, *Christensenellaceae_R-7*, *Petrimonas*, and *Macellibacteroides*, which ensure effective hydrolysis and acidification performance and efficiently achieve SCFAs accumulation.

Conclusions The results showed that the cooperation of nZVI with SPC significantly improved the anaerobic fermentation performance of WAS. This collaboration effectively accelerated the degradation of macromolecular organic matter in the fermentation system, providing a readily available substrate to produce SCFAs, particularly acetic acid. In addition, nZVI, in conjunction with SPC, contributed to the removal of phosphorus from the fermentation system, facilitating the recovery of phosphorus as a ferrous phosphate precipitate. The enrichment of functional bacteria further ensured the efficient hydrolysis and acidification performance of the nZVI–SPC collaborative sludge fermentation system. The F3 fermentation system, with 0.2 g SPC/g SS + 30 mg nZVI/g SS, represented the optimal fermentation condition. This finding provides a new perspective and theoretical foundation for expanding sludge treatment and disposal methods.

Key words: waste activated sludge; anaerobic fermentation; nano zero-valent iron (nZVI); sodium percarbonate (SPC); biological enzymes; function microbial

（编辑　陈　雪）

引用格式: Jin Baodan,Jia Yusheng,Deng Weiling,et al.Study of enhancing sludge anaerobic fermentation performance by nano zero-valent iron synergized with sodium percarbonate[J].Advanced Engineering Sciences,2025,57(4):218–228.[金宝丹,贾宇升,邓伟玲,等.纳米零价铁协同过碳酸盐强化剩余污泥厌氧发酵性能研究[J].工程科学与技术,2025,57(4):218–228.]