



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（一）

DOI 10.12030/j.cjee.202005128 中图分类号 X703 文献标识码 A

王旭, 刘玉, 罗雨莉, 等. 基于高附加值产品的废水资源化技术发展趋势与应用展望[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2011-2019.

WANG Xu, LIU Yu, LUO Yuli, et al. Trends, perspective and prospects on valorization of pollutants from wastewater into marketable products[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2011-2019.

基于高附加值产品的废水资源化技术发展趋势与应用展望

王旭^{1,2,*}, 刘玉^{1,3}, 罗雨莉^{1,3}, 刘俊新¹

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院生态环境研究中心(义乌)长三角中心, 义乌 322000

3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 王旭(1985—), 男, 博士, 副研究员。研究方向: 污水处理与资源化。E-mail: xuwang@rcees.ac.cn

*通信作者

摘要 废水中含有有机碳、氮和磷元素等宝贵资源。如何实现废水处理从高消耗、高成本转变为可再生资源的深度回收与增值利用, 不仅是水污染控制领域亟待解决的关键核心问题, 也是缓解人口快速增长及生活水平提高对传统自然资源带来巨大需求的主要思路。在文献调研和前期研究的基础上, 以单细胞蛋白、聚羟基脂肪酸、细菌纤维素、鸟粪石和蓝铁矿等高附加值产品为例, 分析总结既有与新兴废水资源化技术的国际发展趋势, 探讨这些技术面临的瓶颈和挑战, 以期水污染控制领域重构经济社会发展新需要的下一代废水处理与资源产品技术体系提供参考。

关键词 废水; 增值回收; 单细胞蛋白; 聚羟基脂肪酸; 细菌纤维素; 鸟粪石; 蓝铁矿

数个世纪以来, 人类对自然资源进行了大规模的利用和改造, 随之也带来了严峻的资源和生态环境问题^[1]。我国环境容量有限, 生态系统脆弱, 人类生产生活产生的大量废水排放已成为水体污染和水生态退化的关键成因^[2]。另一方面, 在气候变化背景下, 以污染物降解为单一目标的废水处理模式面临极大挑战, 主要体现在废水过度处理产生的高能耗、大量外加药剂及温室气体排放与可持续发展之间的突出矛盾^[3-4]。实际上, 废水中蕴含了有机碳、氮和磷等宝贵资源, 对其加以有效转化, 可创造具有广泛市场用途和新价值的资源产品。因此, 如何实现废水处理从高消耗、高成本转变为可再生资源的深度回收与增值利用, 是水污染控制领域亟待解决的核心课题, 也是联合国面向 2030 年可持续发展目标的重要内容^[5]。近年来, 生物电化学、新型膜材料及合成生物学等科学技术的快速进步, 为实现废水资源增值产品化提供了新的思路^[6]。

本文聚焦废弃资源回收利用的科技前沿, 以废水中可利用物质的增值再生与产品转化为目标, 以单细胞蛋白、聚羟基脂肪酸、细菌纤维素、鸟粪石和蓝铁矿等在商业市场中具有广阔前景的

收稿日期: 2020-05-21; 录用日期: 2020-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51922013); 北京市高层次创新创业人才支持计划资助项目(2017000021223ZK07)

高附加值产品作为切入点,分析和总结废水资源化技术的国际发展趋势,以及这些技术面临的瓶颈和挑战,从而为水污染控制领域重构能满足我国乃至全球经济社会发展新需要的下一代废水处理与资源循环技术体系指明方向。

1 单细胞蛋白

利用微生物将废水中有机质及营养盐同化成为单细胞蛋白是废弃物增值回收的研究前沿和重要方向。单细胞蛋白(single cell protein),也称微生物蛋白,是细菌、真菌和藻类在其生长代谢过程中利用碳源和氮源合成细胞或丝状微生物个体而获得的菌体蛋白^[7];因蛋白含量高、营养丰富、生产速率快、易于产业化等优点,被广泛应用于肥料、饲料和食品加工过程,是一种市场前景广阔的新型蛋白产品^[8-9]。早在19世纪70年代,单细胞蛋白已实现工业化生产并在市场中崭露头角,但因生产成本高昂,与价格相对低廉的动植物蛋白相比不具优势。近年来,随着工业生物技术的快速发展和蛋白质绿色产品需求的不断提高,废水等富含蛋白质合成所需碳源和氮源的廉价原料大量涌现,为单细胞蛋白规模化生产创造了新机遇^[10]。

因细菌具有繁殖快、蛋白含量高等优势,故利用细菌将废水及其处理过程中产生的营养物质作为碳源和氮源合成单细胞蛋白是当前的主要研究方向。例如,紫色非硫菌(purple non-sulfur bacteria)可以通过无氧光合作用将废水厌氧发酵产物挥发性有机酸(volatile fatty acids, VFAs)同化成为单细胞蛋白^[11];氢氧化菌(hydrogen-oxidizing bacteria)则以 H_2 为电子供体、 O_2 为电子受体,固定 CO_2 生成单细胞蛋白^[12],且因其合成的蛋白质含量高、氨基酸种类丰富,可媲美优质动物蛋白,具有较高的蛋白产品竞争力而成为时下的研究热点^[13]。微生物电合成(microbial electrosynthesis)和电发酵(electro-fermentation)等生物电化学技术的迅速进步,为氢氧化菌利用 H_2 、 O_2 和 CO_2 等合成单细胞蛋白提供了可能。生物电化学是利用电活性微生物将异养代谢时产物电子传递给电极或从电极获得电子以进行自养代谢的重要过程^[14],可以定向转化废水中的有机碳,从而为氢氧化菌合成单细胞蛋白提供理想的营养物质。然而,如何筛选富集电活性功能菌群、优化设计和放大工艺过程是未来亟需突破的核心问题。目前,很多城市在废水厌氧处理过程中仅回收沼气资源,但沼气价格低、投资回报期长,在天然气普遍供过于求的城市能源市场中并不具竞争力^[15]。而利用甲烷氧化菌(methane-oxidizing bacteria)将沼气中 CH_4 合成为单细胞蛋白^[16],为沼气的增值利用提供了新思路,但这一概念的有效实现仍需仰赖沼气回收、净化和提纯技术的未来发展和进步^[17]。

浓缩回收废水中氨氮,从而为微生物合成蛋白质提供充足氮源,也是发展基于单细胞蛋白产品的废水资源化技术亟待解决的另一核心问题。电容去离子(capacitive deionization, CDI)技术在回收水中溶解盐类时不需外加化学药剂^[18-19]。这一优势使CDI技术逐渐成为研究热点,为废水中氨氮的富集回收提供了可能性。CDI是利用带电电极表面吸附水中离子及带电粒子的现象,使水中溶解性盐类及其他带电物质在电极表面富集浓缩,从而实现水质净化或淡化的一种水处理新技术。随着新型膜材料和改性膜材料的不断发展,传统CDI技术有了许多的改进和创新。例如,在多孔电极前增加离子交换膜形成的离子交换膜电容去离子技术(membrane capacitive deionization, MCDI),可有效避免废水中钙镁离子干扰,提高氨氮富集率^[20]。此外,膜分离技术与CDI技术结合,也为防止废水中病原微生物污染蛋白产品、减少新兴污染物在蛋白产品中积累和转移提供了有效保障。

2 聚羟基烷酸

随着社会经济的快速发展及居民生活水平的提高,塑料制品已成为生活不可或缺的基础材料。由于石油基塑料稳定性高,在自然条件下需要经历数十年甚至上百年才得以降解,因此,处理处置不当将给陆地和海洋生态系统带来严重的污染^[21]。聚羟基烷酸(polyhydroxyalkanoate, PHA)是一种可利用微生物直接合成的胞内可降解生物聚酯^[22],因具有热塑加工性、生物相容性和

生物可降解性而受到国际社会的持续关注，被认为是传统石油化工塑料替代品中最具有市场潜力的新材料之一。目前，PHA 材料主要用于塑料制品、水溶胶、纤维及包装等加工制造领域^[23]。另外，因其生物相容性的特点，也逐渐被应用于手术缝线、体内支架材料以及可控药物缓释载体等医学应用领域^[24]。当前，PHA 工业生产主要依靠纯菌发酵体系，与石油化工塑料相比，其过高的生产成本和苛刻的培养条件限制了 PHA 的大规模生产与应用。近 20 年，利用有机废水作为廉价原料合成 PHA 的研究成为废水处理与资源化领域的热点之一。

PHA 是废水生物处理过程，尤其是生物除磷过程的代谢产物。通过控制适宜的条件，可利用活性污泥进行 PHA 合成。当废水的生物处理过程采用间歇进料方式或者当电子受体发生变化时，微生物处于不稳定条件，会积累 PHA 作为碳源和能源的贮存物质^[25]。通过一定的驯化手段，活性污泥可积累占细胞干重 20%~80% 不等的 PHA 含量^[26-27]。相比利用纯种微生物生产 PHA，利用活性污泥合成 PHA 无需灭菌，且控制简单，可有效降低工艺成本。然而，有机废水中有相当一部分大分子有机物难以转化和吸收，如何进行预处理水解大分子有机碳源^[28]、构建高效菌群^[29]及优化发酵过程参数^[30]，是强化底物利用率、提高有机废水合成 PHA 产量的核心关键，也是过去十余年国内外研究的主要内容。近来，综合考虑 PHA 合成的各个影响因素，从系统水平研究废水合成 PHA 工艺的全生命周期优化也成为研究的焦点^[31]。与此同时，随着基因克隆等现代分子生物学技术的迅速发展，将微生物合成 PHA 的关键基因进行克隆和扩增，使得微生物可突破自身的代谢调节瓶颈，利用不同小分子碳(如 VFAs)合成 PHA，从而为简化有机废水高效生产 PHA 的工艺过程创造了可能^[32-33]。由于 PHA 存在热稳定性差、加工窗口较窄等不足，近年来国内外学者也开展了 PHA 生物化学改性方面的研究。研究主要通过不同碳源、发酵条件下的微生物发酵过程，在 PHA 分子链段引入其他功能的羟基脂肪酸链节单元，以达到改善 PHA 性能的目的^[34-35]。利用新兴生物技术调控 PHA 分子结构，使 PHA 性能呈现多样化，以满足不同领域的应用要求，也为基于 PHA 合成的有机废水增值资源化技术创新提供了机会。

由于 PHA 以不溶性颗粒态贮存于微生物细胞内，因此，从微生物胞内提取 PHA 是实现 PHA 规模化应用的关键一步。因为驯化的活性污泥的杂质含量较高，PHA 在细胞干重中的比例不等，提取时易受干扰，所以需要消耗大量提取溶剂才能实现 PHA 的纯化提取。通常情况下，从微生物中提取 PHA 需经过细胞破碎、内含物释放和溶剂吸收等过程^[36]，部分提取方法还伴随着加热、降温、加压和减压等特殊条件。通过有机溶剂溶解 PHA 时，有的方法还会同时用到表面活性剂、非溶剂的溶液等，从而造成有机溶剂成分复杂，回收方式较为繁琐，甚至是无法回收^[37]。因此，如何通过简单的方式在常温常压条件下进行同步回收 PHA 及过程中产生的溶剂，达到简化工艺、节能环保等多重要求，是最近几年利用有机废水合成 PHA 方面的研究新热点。

3 细菌纤维素

细菌纤维素 (bacterial cellulose) 是由微生物发酵合成的多孔网状纳米级生物高分子聚合物^[38]。因其具有高纯度、高结晶度、高聚合度、高拉伸强度和较好的生物相容性等优点，在微生物合成的过程中根据特定需要而加入其他金属、无机盐或有机物，即可制备出具有特殊功能的复合材料。因此，细菌纤维素在食品、造纸、纺织、生物医用材料和生物吸附材料等方面有广泛用途^[39]。但高成本和低产量制约了细菌纤维素在很多方面的规模化应用。工业废水量大且集中，其中蕴含大量可被微生物转化合成的碳源。近些年来，利用废水这一低廉废弃原料合成细菌纤维素的研究已成为水污染控制领域的另一热点。

细菌纤维素的合成是一个受到多种微生物酶协同调控的复杂代谢过程。碳源组成对不同菌株生长繁殖、纤维素合成以及副产物积累和抑制等方面均有较大的影响^[40-41]。从既有的研究来看，饮

料和食品加工废水尤其含糖量较高的糖类发酵废水依然是当前工业废水合成细菌纤维素研究的主要原料^[42-43]。另一方面,虽具备纤维素合成功能的微生物种属和菌株较多,但因醋杆菌属(*Acetobacter*)合成纤维素的能力较强而成为时下菌种分离和改良的主要对象^[44]。此外,有不少研究还从优化发酵条件(如初始pH值、温度、氧浓度和菌种状态)^[45]、设计高效反应器(如优化培养方式、传质模式等)^[46]等方面来增加底物转化率、提高细菌纤维素产率、强化纤维素性能。然而,利用有机废水生产细菌纤维素的效率依旧不高,并且生产周期长,现有的文献报道仅见于科学研究方面。因此,进一步突破微生物利用废水中有机碳合成纤维素产量低的瓶颈是实现纤维素规模化生产亟待攻关的主要方向。

目前,制成功能性复合材料是细菌纤维素商业化应用的主要产品路径。工业废水中除了含有大量有机碳源以外,通常还赋存其他金属和无机盐。因此,驯化微生物同步回收废水中碳源和其他可用物质,并制成适用于不同领域需求的功能性新材料,这对科学研究和商业市场两方面都具有非常重要的意义。然而,目前仍鲜有系统性研究阐述利用工业废水制备细菌纤维素复合材料的形成机理和工艺过程。因此,结合废水特征和产品应用场景开展细菌纤维素复合材料高值化利用的基础理论研究和市场价值分析,对促进该领域方向技术的发展和进步至关重要。

4 以鸟粪石和蓝铁矿为代表的含磷产品

由于全球磷资源的日趋枯竭,将废水除磷转变为从废水中回收磷已经成为水污染控制领域的共识。通过结晶沉淀法从废水中回收农业缓释肥——鸟粪石(struvite,也称磷酸铵镁, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$),是当前具有代表性的废水磷回收技术^[47]。废水生物处理过程中,聚磷菌(phosphate accumulating organisms, PAOs)过量吸磷并在胞内形成聚磷酸盐,而后厌氧释磷,并借由磷酸铵镁结晶实现废水中磷元素的回收。过去十几年,国内外学者已从鸟粪石形成机理、影响因素到基于鸟粪石生成的污水磷回收原理及工艺研发等方面开展了诸多的探索,并取得了一批研究成果^[48-50]。近年来,从养殖场、人尿液等高磷废水中以鸟粪石的产品形式进行磷回收已成为国内外的研究热点^[51-52]。总的来看,以鸟粪石同步回收废水中磷元素和氨氮,具有较高的经济和社会价值。然而,由于废水中所含镁源普遍不足以合成鸟粪石,而镁源价格高,整体工艺耗能大,生成的鸟粪石纯度也普遍偏低,加上鸟粪石颗粒小而不易与废水分离,所以该技术在实际应用过程中受到诸多限制^[53]。因此,未来还应强化鸟粪石制取效率、降低废水中其他杂质对鸟粪石纯度的影响,以及结合鸟粪石农用目标而开展对废水中其他植物营养素的同步回收等方面的相关研究,突破鸟粪石在商业化应用过程中的技术经济瓶颈。

近来有研究发现,废水厌氧消化环境与蓝铁矿(vivianite, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)自然条件下的生成环境极为相似^[54-55],并有相应试验证实了厌氧消化系统能生成蓝铁矿^[56]。蓝铁矿一般存在于深水湖泊底部和海洋沉积物当中,是一种非常稳定的磷铁化合物;除了能作为磷肥生产原料以外,亦可作为锂电池合成原料^[57]。此外,大颗粒、高纯度蓝铁矿本身还具有较高的收藏价值。废水中普遍含有较多的磷,也常因特殊废水水质或水处理技术原因(如使用铁基混凝剂)而含有较多的铁盐。因此,从废水中回收磷同时制取蓝铁矿日益受到关注。与制取鸟粪石的严苛条件相比,通常废水中的磷酸盐、pH和微生物等现成条件即可为制取蓝铁矿提供良好基础。有研究报道指出,利用电活性菌(如金属还原地杆菌, *Geobacter metallireducens*)作为催化剂,可在实现废水中磷酸盐浓缩的同时,将三价铁还原成二价铁^[58]。这是利用废水高效制取蓝铁矿,并提升磷回收率的关键技术原理之一。尽管生物电化学技术在高效制取蓝铁矿方面展现了良好的前景,然而蓝铁矿的分离和纯化将是影响未来规模化应用的主要因素。这是由于制成的蓝铁矿常以小颗粒沉淀于废水污泥当中,且废水及污泥中其他杂质极易氧化蓝铁矿,而降低其品质^[59]。目前,结晶分离、磁选分离、离心

分离等既有技术可实现蓝铁矿的分离回收^[60]，但仍需结合对蓝铁矿形成机制的深入认知，改进和创新有利于简化分离提纯等后续环节的废水蓝铁矿回收新技术，以实现磷回收同步蓝铁矿制取的规模化应用。

全球性磷资源危机使得从废水中回收磷成为了一种必然。在相关政策的驱动下，基础理论研究和技术开发应用会日趋完善。探索高磷含量、高品质并易于因地制宜获取的高附加值磷产品是全球普遍追求的目标，从鸟粪石到蓝铁矿的磷产品增值迭代印证了这一趋势。未来实现磷资源回收的商业应用推广，还需要结合市场需求开展磷回收产品的全生命周期链条分析和优化，从而形成从技术到产品和市场的完整解决方案。

5 结语

为人类生存发展提供所需的资源产品，维系地球生态系统健康是本世纪的全球性挑战。据联合国预测，到 2050 年全球人口将接近 100 亿，人口快速增长及对生活水平要求的稳步提高，给自然资源开发利用带来了严峻的挑战。从废水中回收可用物质并实现增值转化与产品应用是国际上解决这一重大问题的主要思路。单细胞蛋白、聚羟基烷酸、细菌纤维素及鸟粪石和蓝铁矿等废水资源回收的高附加值产品是当前乃至未来很长一段时间的主要技术路径。

然而，该领域的研究还存在废水中有机碳源、氨氮和磷元素转化利用率不高、产品产量和质量有限等瓶颈。突破环境工程领域传统的学科界限和研究模式，打造开放式的环境科技创新生态，突出多学科、新兴学科交叉，是未来解决这一核心瓶颈问题的关键。

进一步地，应以资源产品的市场匹配和价值分析为导向，建立真正的产学研创新协同机制，开展废水资源回收产品的物理、化学与生物过程研究，尤其是融合生物、材料、制造和信息科学的最新进展，以研发废水中可用物质的转化、分离、浓缩和提纯的技术、材料和装备，最终为我国乃至全球重构能满足社会经济发展需要的废水资源增值化、产品化全链条解决方案提供有力的科技支撑。

参 考 文 献

- [1] LIU J G, MOONEY H, HULL V, et al. Systems integration for global sustainability[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 1258832.
- [2] LIU J G, DIAMOND J. Science and government - Revolutionizing China's environmental protection[J]. *Science*, 2008, 319(5859): 37-38.
- [3] WANG X, LIU J X, REN N Q, et al. Assessment of multiple sustainability demands for wastewater treatment alternatives: A refined evaluation scheme and case study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5542-5549.
- [4] WANG X H, WANG X, HUPPES G, et al. Environmental implications of increasingly stringent sewage discharge standards in municipal wastewater treatment plants: Case study of a cool area of China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 94: 278-283.
- [5] WANG X, DAIGGER G, LEE D J, et al. Evolving wastewater infrastructure paradigm to enhance harmony with nature[J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaaq0210.
- [6] ZODROW K R, LI Q, BUONO R M, et al. Advanced materials, technologies, and complex systems analyses: Emerging opportunities to enhance urban water security[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18): 10274-10281.

- [7] ANUPAMA, RAVINDRA P. Value-added food: Single cell protein[J]. *Biotechnology Advances*, 2000, 18(6): 459-479.
- [8] 王宇灵, 覃瑞, 刘虹, 等. 单细胞蛋白应用于食品工业的现状和展望[J]. *中国食物与营养*, 2019, 25(10): 29-32.
- [9] RITALA A, HAKKINEN S T, TOIVARI M, et al. Single cell protein-state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001-2016[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 2009.
- [10] MATASSA S, BOON N, PIKAAR I, et al. Microbial protein: future sustainable food supply route with low environmental footprint[J]. *Microbial Biotechnology*, 2016, 9(5): 568-575.
- [11] PIKAAR I, MATASSA S, RABAEY K, et al. Microbes and the next nitrogen revolution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(13): 7297-7303.
- [12] MATASSA S, VERSTRAETE W, PIKAAR I, et al. Autotrophic nitrogen assimilation and carbon capture for microbial protein production by a novel enrichment of hydrogen-oxidizing bacteria[J]. *Water Research*, 2016, 101: 137-146.
- [13] VOLOVA T G, BARASHKOV V A. Characteristics of proteins synthesized by hydrogen-oxidizing microorganisms[J]. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2010, 46(6): 574-579.
- [14] JIANG Y, MAY H D, LU L, et al. Carbon dioxide and organic waste valorization by microbial electrosynthesis and electro-fermentation[J]. *Water Research*, 2019, 149: 42-55.
- [15] REN Z J. Microbial fuel cells: Running on gas[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(6): 17093.
- [16] STRONG P J, XIE S, CLARKE W P. Methane as a Resource: Can the methanotrophs add Value?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4001-4018.
- [17] ALLOUL A, GANIGUÉ R, SPILLER M, et al. Capture-ferment-upgrade: A three-step approach for the valorization of sewage organics as commodities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 6729-6742.
- [18] WANG L, LIN S. Mechanism of selective ion removal in membrane capacitive deionization for water softening[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5797-5804.
- [19] WANG L, DYKSTRA J E, LIN S. Energy efficiency of capacitive deionization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3366-3378.
- [20] WANG L, LIN S. Membrane capacitive deionization with constant current vs constant voltage charging: Which is better?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4051-4060.
- [21] SCHMIDT C, KRAUTH T, WAGNER S. Export of plastic debris by rivers into the sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12246-12253.
- [22] ALBUQUERQUE M G E, TORRES C A V, REIS M A M. Polyhydroxyalkanoate (PHA) production by a mixed microbial culture using sugar molasses: Effect of the influent substrate concentration on culture selection[J]. *Water Research*, 2010, 44(11): 3419-3433.
- [23] AMARO T, ROSA D, COM G, et al. Prospects for the use of whey for polyhydroxyalkanoate (PHA) production[J]. *Frontiers*

- in *Microbiology*, 2019, 10: 992.
- [24] TARRAHI R, FATHI Z, SEYDIBEYOGLU M O, et al. Polyhydroxyalkanoates (PHA): From production to nanoarchitecture[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146: 596-619.
- [25] CHUA A S M, TAKABATAKE H, SATOH H, et al. Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by activated sludge treating municipal wastewater: Effect of pH, sludge retention time (SRT), and acetate concentration in influent[J]. *Water Research*, 2003, 37(15): 3602-3611.
- [26] 陈玮, 陈志强, 温沁雪, 等. 利用剩余污泥驯化提取聚羟基烷酸脂的研究[J]. *给水排水*, 2010, 46(S1): 131-134.
- [27] 王琴, 陈银广. 活性污泥合成聚羟基烷酸(PHAs)的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2007, 30(5): 111-114.
- [28] BENGTTSSON S, HALLQUIST J, WERKER A, et al. Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 40(3): 492-499.
- [29] MORGAN-SAGASTUME F, KARLSSON A, JOHANSSON P, et al. Production of polyhydroxyalkanoates in open, mixed cultures from a waste sludge stream containing high levels of soluble organics, nitrogen and phosphorus[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5196-5211.
- [30] RAMOS ENO, DELPINO L, VILLAR M, et al. Design and optimization of poly(hydroxyalkanoate)s production plants using alternative substrates[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121699.
- [31] MORGAN-SAGASTUME F, HEIMERSSON S, LAERA G, et al. Techno-environmental assessment of integrating polyhydroxyalkanoate (PHA) production with services of municipal wastewater treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 137: 1368-1381.
- [32] LIN J H, LEE M C, SUE YS, et al. Cloning of *phaCAB* genes from thermophilic *Caldimonas manganoxidans* in *Escherichia coli* for poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) production[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2017, 101(16): 6419-6430.
- [33] HAN X R, SATOH Y, KURIKI Y, et al. Polyhydroxyalkanoate production by a novel bacterium *Massilia* sp UMI-21 isolated from seaweed, and molecular cloning of its polyhydroxyalkanoate synthase gene[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2014, 118(5): 514-519.
- [34] YU L P, YAN X, ZHANG, X, et al. Biosynthesis of functional polyhydroxyalkanoates by engineered *Halomonas bluephageensis*[J]. *Metabolic Engineering*, 2020, 59: 119-130.
- [35] NKRUMAH-AGYEESI S, SCHOLZ C. Chemical modification of functionalized polyhydroxyalkanoates via “Click” chemistry: A proof of concept[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 95: 796-808.
- [36] MADKOUR M H, HEINRICH D, ALGHAMDI M A, et al. PHA recovery from biomass[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(9): 2963-2972.
- [37] RODRIGUEZ-PEREZ S, SERRANO A, PANTION A A, et al. Challenges of scaling-up PHA production from waste streams: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 205: 215-230.

- [38] MA L N, BI Z J, XUE Y, et al. Bacterial cellulose: an encouraging eco-friendly nano-candidate for energy storage and energy conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5812-5842.
- [39] CHOI S M, SHIN E J. The nanofication and functionalization of bacterial cellulose and its applications[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(3): 406.
- [40] SHODA M, SUGANO Y. Recent advances in bacterial cellulose production[J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2005, 10(1): 1-8.
- [41] WU Z Y, LIANG H W, CHEN L F, et al. Bacterial Cellulose: A robust platform for design of three dimensional carbon-based functional nanomaterials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 96-105.
- [42] HUANG C, GUO H J, XIONG L, et al. Using wastewater after lipid fermentation as substrate for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136: 198-202.
- [43] QIAO N, FAN X, ZHANG X Z, et al. Soybean oil refinery effluent treatment and its utilization for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105185.
- [44] PARTE F G B, SANTOSO S P, CHOU C C, et al. Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2020, 40(3): 397-414.
- [45] CHEN L, HONG F, YANG X X, et al. Biotransformation of wheat straw to bacterial cellulose and its mechanism[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 464-468.
- [46] LIN S P, CALVAR I L, CATCHMARK J M, et al. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose[J]. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2191-2219.
- [47] DOYLE J D, PARSONS S A. Struvite formation, control and recovery[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 3925-3940.
- [48] MUNCH E V, BARR K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 151-159.
- [49] MARTI N, PASTOR L, BOUZAS A, et al. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation[J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2371-2379.
- [50] ELDUAYEN-ECHAVE B, LIZARRALDE I, LARRAONA G S, et al. A new mass-based discretized population balance model for precipitation processes: Application to struvite precipitation[J]. *Water Research*, 2019, 155: 26-41.
- [51] LAHR R H, GOETSCH H E, HAIG S J, et al. Urine bacterial community convergence through fertilizer production: Storage, pasteurization, and struvite precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11619-11626.
- [52] VANOTTI M B, DUBE P J, SZOGI A A, et al. Recovery of ammonia and phosphate minerals from swine wastewater using gas-permeable membranes[J]. *Water Research*, 2017, 112: 137-146.
- [53] LI B, BOIARKINA I, YU W, et al. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 1244-1256.

- [54] ROTHE M, KLEEBERG A, HUPFER M. The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 158: 51-64.
- [55] ROTHE M, FREDERICHS T, EDER M, et al. Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: A novel analytical approach[J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(18): 5169-5180.
- [56] 郝晓地, 周健, 王崇臣. 蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(13): 7-13.
- [57] 郝晓地, 周健, 王崇臣, 等. 污水磷回收新产物: 蓝铁矿[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11): 4223-4234.
- [58] AZAM H M, FINNERAN K T. Fe(III) reduction-mediated phosphate removal as vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in septic system wastewater[J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 1-9.
- [59] 郝晓地, 周健, 王崇臣. 探究污泥厌氧消化系统中蓝铁矿生成的干扰因子[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(23): 1-7.
- [60] WU Y, LUO J Y, ZHANG Q, et al. Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 246-258.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Trends, perspective and prospects on valorization of pollutants from wastewater into marketable products

WANG Xu^{1,2,*}, LIU Yu^{1,3}, LUO Yuli^{1,3}, LIU Junxin¹

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. Yangtze River Delta Branch, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Yiwu 322000, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: xuwang@rcees.ac.cn

Abstract Wastewater now has been recognized as a valuable resource from which organic matters, nitrogen, phosphorus, and other constituents can be harvested to produce valuable and marketable products. In this study, wastewater treatment in most world countries and regions is experiencing a paradigm shift from a resource-and capital-intensive pollutant removal scenario to a circular economy, and thereby reducing significant pressures on natural resources attributed from increasing populations and human activities. Based on literature review and preliminary explorations, this review article therefore aims to analyze and summarize the trends, perspectives and prospects on valorization of pollutants from wastewater into marketable products, primarily single cell protein, polyhydroxyalkanoate, bacterial cellulose, struvite and vivianite, with the goal of providing implications beneficial for future efforts on development and innovation of concepts, theories and approaches to enable resource recovery and valorization from wastewater and thereby mitigating ever-growing demands on traditional natural resources. The bottle necks and challenges faced by these technologies were discussed. This will provide reference for the next generation technology system of wastewater treatment and resource products which can meet the new requirements of the rebuilt social economy development in water pollution control field.

Keywords wastewater; valorization; single cell protein; polyhydroxyalkanoate; bacterial cellulose; struvite; vivianite