微污染水源水处理中超声波强化生物降解有机污染物研究

刘红[1] , 何韵华[2] , 张山立[1] , 欧阳威[1]

(1. 北京师范大学环境科学研究所环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 ,北京 100875 , LH64 @sina. com ;2. 中国农业大学环境工程系 ,北京 100094)

摘要 :通过设置超声波的膜生物反应器与对照反应器净化微污染水源水的对比试验 ,研究了超声波对水源水生物净化的强化作用 .结果表明 ,通过一定强度的超声波处理 ,膜生物反应器的生物活性得到增强 ,反应器有机负荷增加 ,有机物净化效率提高 .通过设置超声波的反应器及其对照的 TTC 脱氢酶生物活性 .进出水的有机物分子量分布的对比试验进一步证明了超声波处理促进了生物活性 .通过不同功率的超声波处理表明 ,功率为 10 W 的超声波促进生物作用的效果最为明显 .经超声波处理后效果能保持 24h ,可设置超声波处理的时间间隔为 24h .本文还分析了超声波促进生物活性的机理 .

关键词 :超声波 ;生物活性 ;膜生物反应器 ;微污染水源水

中图分类号 : X520. 5 ; TU991. 2 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2004) 03-0057-04

Organic Pollutants Biodegradation in Micro-polluted Water Enhanced by Ultrasonic

LIU Hong[1] , HE Yun-hua[2] , ZHANG Shan-li[1] , OUYANG Wei[1]

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control , Institute of Environmental Sciences , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China ; 2. Environmental Engineering Department , China Agricultural University , Beijing 100094 , China)

Abstract : The effect of ultrasonic on the biotreatment of micro-polluted source water in a membrane bioreactor was studied through contrast experiments between the membrane bioreactor with and without ultrasonic . The results showed that ultrasonic at proper intensity could improve biological activity , increase organic load of the bioreactor , and enhance the removal of organic matters . The study of TTC-DHA of the bacteria and apparent molecular size distribution (AMSD) of organic compounds in the influent and effluent in the contrast experiments further proved that ultrasonic enhanced the bioactivity of the membrane bioreactor . The experiments with ultrasonic at different powers showed that ultrasonic at 10 W enhanced bioactivity most effectively . The effect of ultrasonic changed with running time . It was found that ultrasonic effect could be maintained for 24 hours , so the interval of ultrasonic treatment could be set at 24 hours . The mechanism of biological activity enhancement by ultrasonic was also investigated .

Key words : ultrasonic ; biological activity ; membrane-bioreactor ; micro-polluted water

Wood 等[1]和 Matsuura 等[2]研究表明 ,使用低功率的超声波可以提高生物活性 ,其中采用低强度的超声波辐射能够使生物反应器内办公混合废纸的发酵过程中酵母菌的乙醇产量最大化 .对于实验室的 2 L 的反应器 ,研究发现频率为 43 kHz ,功率为 2.9 W/ L 的能量输出的超声波作用能够通过刺激细胞密度最大化从而降低溶解的 CO_2 浓度 . O.Schlafer 等[3,4]采用超声强化生化处理食品废水 ,通过频率 25 kHz 的 1.5 W/ L 最佳功率密度的超声波辐射 ,最高可以提高生物降解速率达 100 % ,同时发现只有在非常窄的超声强度范围内生物活性可以得到显著提高 ,太低的超声功率对生物降解速率的提高起不到作用 ,而施用强度太高的超声波会导致生物活性显著降低 ,甚至远低于没有超声波作用 .对于每个具体的生物工艺 ,这一窄的超声波功率范围需要谨慎地进行优化选择 .冯瑞山等研究发现[5] ,超声波辐射会对染色体的形成产生一定的不利影响 ,但是随超声波处理结束又会自行恢复 ,因此超声波在生物反应器中引入要采用间歇辐射 .

本文对低强度的超声辐射在饮用水膜-生物活性炭(Biological Powdered Activated Carbon-Microfiltration , BPAC-MF) 处理工艺中对生物相的作用进行了研究 ,并通过试验选择了本工艺中超声波的最佳功率 、作用时间间隔 ,探讨了超声波的作用机制 .

1 材料和方法

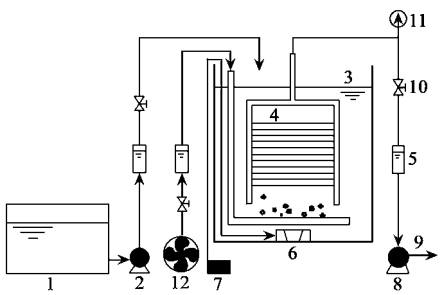
1.1 试验装置及参数

BPAC-MF 系统是生物粉末活性炭与中空纤维

收稿日期 :2003-08-28 ;修订日期 :2003-10-23
基金项目 :国家“十五”科技攻关项目(2002DFBA0009)
作者简介 :刘红(1964 ~) ,女 ,江苏邳州人 ,博士 ,教授 , 研究方向为水污染控制与资源化 ,微污染饮用水净化 .

微滤膜组件结合的工艺,系统的流程见图1.生物活性炭反应器材料为有机玻璃,有效容积为30L,其中活性炭的浓度为24g/L.膜面积1.0m^2,膜孔径0.22μm的中空纤维膜组件置于反应器内.隔板把反应器分成了①和②2个区,膜组件下设多孔曝气管,气泵通过其向反应器提供空气,目的是在膜丝的周围产生扰动,同时为反应器内的微生物供氧和避免PAC沉降.空气的引入可在②区产生向上的气流,形成错流微滤,同时在①区形成下降流.在设置超声波的反应器底部设有超声波换能器,换能器通过电源线与超声波发生电源相联,超声波频率为45kHz,功率可调.对照反应器不设置超声波发生器和超声波换能器.

系统内水的水力停留时间保持在1.5h,生物反应器内的溶解氧维持在4~6mg/L,越膜压常规操作条件下控制在15~30kPa.采取间歇操作(运行8min停2min)来控制膜污染.反应器采用PLC自动控制.超声波采取每24h处理20min的时间间隔.



1.水箱 2.进水泵 3.一体式膜生物反应器 4.膜组件 5.流量计 6.超声波换能器 7.超声波发生器 8.抽吸泵 9.出水 10.阀门 11.负压表 12.鼓风机

图1 膜-生物活性炭反应器处理流程

Fig.1 The schematic diagram of membrane-biological activated carbon reactor

1.2 试验过程

首先分别向设置超声波的反应器和对照反应器中各加入30L地表水,并分别一次性投加粉末活性炭使反应器中活性炭的浓度为24g/L.反应器在20℃左右间歇进水,培养15d,微生物培养完成后,以20L/h的流量连续运行130d.在功率5W条件下运行40d,10W、15W的条件下分别运行60d和30d.平均每2天取原水水样和2反应器出水水样测试有机物浓度.

1.3 试验用水及粉末炭

试验原水取自官厅水库,试验期间的平均水质为:COD_{Mn} = 4.75mg/L, pH = 7.8, 浊度 = 1.6NTU, TOC = 5.28mg/L, AOC = 186 μg/L.研究采用的商业用粉末活性炭参数为:湿度≤5%,碘值900 mg/g,亚甲基蓝吸附值150 mg/g.

1.4 分析和计算方法

(1)分析方法 COD_{Mn}按照国家标准方法(GB3838-88)进行分析.溶解氧采用YSI-MODE95型溶解氧仪测定.UV_{254}分析方法:水样过0.45μm的滤膜后,采用上海精密仪器厂生产的752型紫外可见分光光度计测定.TOC采用日本岛津TOC-5000型分析仪测定.浊度采用LP-2000式浊度分析仪测定.

(2)分子量分布(AMSD)的测定 由UV_{254}表征的有机物分子量分布采用Amy提供的超滤分离法测定[6].

(3)生物活性炭脱氢酶活性的测定 试验选用氧化还原性有机染料2,3,5-氯化三苯基四氮唑(2,3,5-Triphenyl Tetrazoliumchloride, TTC)作为细胞呼吸中的最终受氢体.TTC试剂被还原后由无色转变为红色.

首先取生物活性炭混合液50mL于100mL的离心管中,以4000r/min的速度离心10min,弃去上清液,加10mL灭菌后的蒸馏水充分洗涤后离心弃去上清液.然后加蒸馏水5mL制成,生物活性炭悬浮液备用。在2组带塞的离心管内分别加入以下材料与试剂:对照和样品组分别加入生物活性炭悬浮液2mL,Tris-HCl缓冲液1.5 mL,Na_2SO_3液0.5 mL,样品组再加入基质、TTC溶液0.5 mL,对照组加入蒸馏水1.0 mL.样品试管摇匀后置于黑布袋内,立即放入37℃恒温水浴锅内,轻轻摇动,记录时间,反应4h.对照组试管在加完试剂后立即加一滴浓硫酸,样品管在反应结束后加一滴浓硫酸终止反应.在对照管与样品管中各加入乙酸乙酯5 mL,充分摇匀,抽提6~10min.取上清液在485nm波长下比色,记录光密度值.然后根据样品与对照萃取液的吸光值之差查标准曲线,计算出样品的TTC-脱氢酶活性.测定结果以每mL生物活性炭溶液每h还原TTC所生成的TF μg数表示.

(4)反应器有机负荷的计算 反应器每天的有机负荷(q)定义:

$$q = (c_i - c_e) \times Q \times 24/G$$

其中,c_i为进水COD_{Mn}浓度(mg/L);c_e为出水COD_{Mn}浓度(mg/L);Q为进水流量(L/h);G为反应器生物活性炭量(g).

(5)有机物去除率提高的百分比(R_e)的计算 有机物去除率提高的百分比(R_e)的定义:

$$R_e = (R_s - R_c) \times 100 / R_c$$

其中，R_s 为设置超声波的反应器的有机物净化效率；R_c 为对照反应器的有机物净化效率.

2　试验结果与讨论

2.1　超声波作用时间间隔的选择

图 2 显示了经 10 W 的超声波处理 20 min 后 R_e 随时间的变化.可以看出，在前 4h 处理效率增高，但提高的效果逐渐减弱，到 5h 降至最低，随后效率又逐渐提高，到 16h 提高得效果最为明显，接着效果又开始下降.超声波对生物的作用体现在 2 个方面，一是提高传质速度，二是促进细胞酶的分泌及变异.反应器内溶液经超声波辐射后，首先超声波稳态空化可以增强液体介质的质点运动，加速生物反应器中的物质传递，并且导致空化气泡周围的细胞壁和细胞膜的击穿和可逆的细胞膜通透性的改变，从而加快细胞内外物质交换、传输和可逆渗透，因此超声波辐射可以提高生物反应的速度.这一效果在超声波辐射后立即表现出来，反映出有机物的净化效率有较大提高，随着超声波停止辐射的时间增长，超声波的这一作用逐渐下降，因而 R_e 随之下降.当细胞繁殖基本完成，开始产生大量酶时，超声波对细胞酶的分泌影响效果最为明显地显示出来，酶产量可增加一半以上[7]，超声波通过增加胞外酶的产量使难降解有机物的生物降解效率提高.超声波对胞外酶分泌以及酶变异的影响需要一段时间，因此在该工艺中反映出来 5h 以后有机物的净化效果又有较大程度的提高，达到顶值后随着时间的延长又逐渐下降.因此，在超声波处理后的 24h 内反应器对有机物净化效率提高的效果基本能够维持，选择 24h 超声波处理一次是可行的.

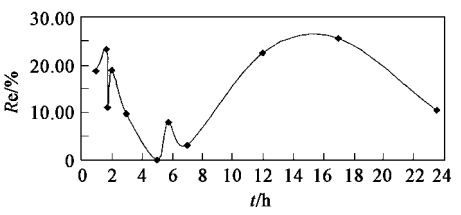


图 2　超声波处理效果随时间的变化规律曲线

Fig.2　The change rule curve of ultrasonic effect with time

2.2　超声波功率的选择

经频率为 45kHz，不同功率的超声波处理后 R_e 的比较见图 3.对比可以看出，5 W 的超声波处理后有机物的净化效率有一定程度的提高，10 W 的超声波作用效果较 5 W 更为明显，而经 15 W 的超声波处理后有机物的净化效率反而降低.说明在膜生物反应器工艺净化微污染水的条件下，超声波的功率存在最优值，以 10 W 的超声波功率为最佳.超声波促进生物活性一般是在低功率情况下，但是功率太低，超声波的作用不是很明显；功率过高，超声波对生物的作用会从促进生物活性转变为抑制甚至损害微生物细胞，因此对于具体的工艺需选择适宜的超声波功率.

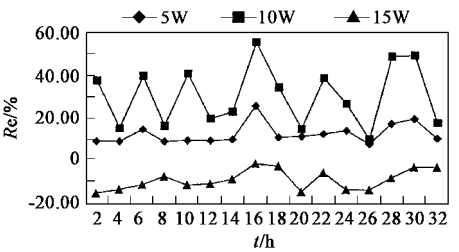


图 3　不同功率超声波处理的反应器有机物去除率较对照提高的百分比比较

Fig.3　The improving rate contrast of organic removal rate treated by ultrasonic with different powers

2.3　超声波处理对反应器有机负荷的影响

对照和设有超声波的 q 比较见图 4.可以发现超声波处理后的生物反应器有机负荷率较高.在 5 W 的超声波作用下，q 较对照有所增加，当超声波功率提高到 10 W 时，q 较对照增加得更为明显，再一次说明在本工艺中，10 W 的超声波作用较 5 W 更能达到促进生物作用的效果，使生物活性增强，因此有机负荷率显著增加.

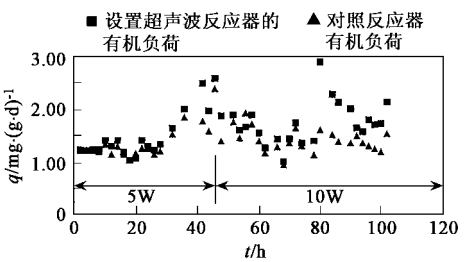


图 4　设置超声波的反应器与对照反应器生物有机负荷比较

Fig.4　The contrast between the organic load of reactor with ultrasonic and control

2.4　超声波对生物活性炭 TTC-脱氢酶活性的影响

实验测定了 10 W 超声波处理的反应器和对照中的生物活性炭溶液的 TTC-脱氢酶活性.因为在有机物的分解过程中，脱氢是生物氧化的重要环节，在脱氢酶的作用下，这一反应一经发生，TTC 便会

立刻还原,发生显色反应生成 TF.单位体积样品在单位时间内产生的 TF 愈多,说明 TTC-脱氢酶活性愈高.因此,可以通过检测生物活性炭 TTC-脱氢酶活性来推断超声波处理对生物活性的提高效果.试验结果表明,设置超声波的反应器内生物活性炭的 TTC-脱氢酶活性为 3.66μg/(cm^3·h),较对照反应器提高 48.78 %,说明低强度的超声辐射可以提高膜生物反应器中的生物活性炭活性.

2.5 超声波对反应器出水中有机物分子量的影响

表 1 给出了进水和设有超声波反应器及其对照的出水中有机物的分子量分布(AMSD)的试验结果.设置超声波的反应器出水小分子物质(相对分子质量 < 4000)比例为 0,对照为 29.41 %,由于生物降解作用是小分子物质去除的主要因素,说明设置超声波的反应器中生物活性炭的净化效果更好.

表 1 进水和设有超声波反应器及其对照的出水中有机物的分子量分布

Table 1 The apparent molecular size distribution (AMSD) of organic compounds in influent and sample and control effluent water

分子质量 /u	UV_{254}进水 / %	UV_{254}出水/ %	
		设有超声波的反应器	对照反应器
0.45μm ~ 50000	4.12	25	11.76
10000 ~ 50000	6.19	0	0
4000 ~ 10000	8.24	75	58.82
4000 ~ 1000	35.05	0	29.41
< 1 000	46.39	0	0

2.6 超声波在膜生物反应器中促进生物作用的可能机理

根据微生物的特性和超声波的特点分析超声波促进生物作用的可能机理包括:

(1)超声波稳态空化可以增强液体介质的质点运动,可以加速生物反应器中的物质传递,这一过程发生在细胞壁附近,在超声波作用下振动的气泡,在其界面层周围会产生液体相对于微气流的圆周运动,这对反应底物进入酶催化的活性部位及产物进入介质中的传质有利[8];并且导致空化气泡周围的细胞壁和细胞膜的击穿和可逆的细胞膜通透性的改变,可加快细胞内外物质交换、传输和可逆渗透.从而超声波处理可以提高生物反应的速度,改变细胞生长速率,提高生物重量.

(2)低强度、短周期的超声波处理可促进胞外酶的产率.根据酶的存在部位及在细胞内外的不同,可以分为胞外酶和胞内酶.其中胞外酶能透过细胞,作用于细胞外面的物质,起催化水解的作用.超声波通过增加胞外酶产生的数量提高难降解物降解效率.

(3)超声波促进微生物酶产生变异.由于细菌繁殖迅速,体积小,与外界环境联系密切,所以环境条件在短时期内能对菌体产生多次影响,细菌受到物理、化学因素影响后,就会较容易地在机体内产生适应新环境的酶(诱导酶),从而改变原有的特性,即产生了变异.诱导酶的产生在废水生物处理中有重要意义.

超声波通过以上 3 个方面的综合作用起到促进生物反应器内生物活性的结果.

3 结论

(1)超声波处理效果随时间的变化规律表明,超声波作用基本能够保持 24h,超声波的作用时间间隔可以选择 24h.

(2)功率为 10 W 的超声波在膜生物反应器内提高生物活性的效果最为明显.

(3)低强度的超声波作用可以在一定程度上提高膜生物反应器的有机物处理负荷,提高处理效率.

(4)通过 TTC 脱氢酶生物活性的研究表明,超声波处理的膜生物反应器内生物活性较对照有所提高.

(5)通过进出水的有机物分子量分布研究表明,设置超声波的反应器的生物活性炭的净化效果更加明显.

参考文献:

[1] Wood B E, Aldrich H C, Ingram L O. Ultrasound stimulates ethanol production during the simultaneous scarification and fermentation of mixed waste office paper[J]. Biotechnol. Prog., 1997, **13**:232 ~ 237.

[2] Matsuura K, M Hirotsune, Y Nunokawa. Acceleration of cell growth and ester formation by ultrasonic wave irradiation[J]. J. Fermentation Bioeng., 1994, **71**(1): 36 ~ 40.

[3] Schlafer O, M Sievers, H Klotzbucher, *et al*. Improvement of biological activity by low energy ultrasound assisted bioreactors [J]. Ultrasonics, 2000, **38**:711 ~ 716.

[4] Schlafer O, T Onyeche, H Bormann, *et al*. Ultrasound stimulation of microorganisms for enhanced biodegradation[J]. Ultrasonics, 2002, **40**:25 ~ 29.

[5] 冯瑞山,徐秀兰,李江宁,等. 超声波对恶臭甲单孢菌生物转化和枯草芽孢杆菌原生质体形成的影响[J].药物生物技术, 1998, **5**(4):229 ~ 232.

[6] Amy G L, Collins M R, Kuo C J, *et al*. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for molecular weight characterization of aquatic organic matter[J]. Journal of American Water Works Association, 1987, **79**(1): 43 ~ 49.

[7] 林影,高大维,梁宏,等.微超声波对脆壁克鲁氏酵母菊糖酶生产的作用[J].华南理工大学学报(自然科学版), 1997, **25**(10): 110 ~ 113.

[8] 邱树毅,姚汝华,宗敏华.超声波在生物工程中的应用[J].生物工程进展, 1999, **19**(3):45 ~ 48.