Acta Scientiae Circum stantiae

Vol 28, No. 4 Apr., 2008

丁文川,曾晓岚,龙腾锐,等. 2008. 低强度超声波辐射对污泥生物活性的影响机制[J]. 环境科学学报,28(4):726-730

Ding W C, Zeng X L, Long T R, et al 2008. The mechanical and cavitation effects of low intensity ultrasonic irradiation on the biological activity of sludge [J]. Acta Scientiae Circum stantiae, 28 (4): 726 - 730

# 低强度超声波辐射对污泥生物活性的影响机制

丁文川\*,曾晓岚,龙腾锐,杨霏,江岸

重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045

收稿日期: 2007-03-12 修回日期: 2007-06-29 录用日期: 2008-01-09

摘要:通过测定超声辐射前后污泥性质的变化,不同处理方式对污泥活性影响以及自由基清除剂 NaHCO。加入对超声作用效果影响,初步探讨了低强度超声波辐射对污泥生物活性的影响机制.研究结果表明,低强度超声辐射的机械作用和空化作用,使污泥絮体破碎,强化了固-液对氧的传质,提高了酶活性以及增加了溶液中可利用基质,从而强化了污泥的生物活性;不过,超声辐射同时也产生大量自由基,会对污泥生物活性产生抑制或破坏.因此,低强度超声辐射对污泥活性影响是促进效应和抑制效应共同作用的综合表现.

关键词:低强度超声波;污泥;生物活性;机制

文章编号: 0253-2468(2008)04-726-05

中图分类号: X703

文献标识码:A

## The mechanical and cavitation effects of low intensity ultrasonic irradiation on the biological activity of sludge

DIGWenchuan, ZENG Xiaolan, LONG Tengrui, YANG Fei, JANG An

Three Gorges Reservoir Area's Ecology and Environment Key Laboratory of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045

Received 12 March 2007; received in revised form 9 June 2007; accepted 9 January 2008

Abstract: The mechanism of biological activity enhancement of sludge by low intensity ultrasound was investigated based on the sludge characteristics before and after ultrasonic treatment, the impact of different ultrasonic treatment patterns, as well as the effect of addition of the radical scavenger NaHCO<sub>3</sub>. Test results indicate that due to the mechanical and cavitation effects of the low intensity ultrasound irradiation, the sludge flocs disintegrated; the liquid - solid mass transfer of the system improved; the activity of microbial enzymes was enhanced; and the concentration of biologradable substances in the mixture increased. On the other hand, a large number of free radicals were generated during ultrasonic cavitation, which could inhibit or even damage the biological activity of the cells. Therefore, the effect of low intensity ultrasound irradiation on the sludge activity is a complex combination of enhancement and inhibition.

Keywords: low intensity ultrasound; sludge; biological activity; mechanism

#### 1 引言 (Introduction)

采用适当参数的低强度超声波辐射污泥,可以显著改善污泥的生物活性(刘红,2005;闫怡新,2006a;曾晓岚,2006),因此,该方法用于提高废水生物处理反应器效率具有一定的应用前景. Schläfer等(2002)在活性污泥法处理果汁废水过程中,首次采用低强度超声波对泥水混合液进行辐射,反应器COD的最大去除速率提高了 100%. 闫怡新等(2006b)研究表明,对 SBR反应器中部分活性污泥进行低强度超声波辐射后,可提高反应器对 COD的

总去除率,同时增强了反应器对高有机负荷冲击和有毒物质冲击的耐受能力.本文作者尝试应用低强度超声波强化剩余污泥好氧消化过程,使污泥的消化稳定时间提前了 3~7d(Ding et al, 2006).虽然将单一生物细胞或酶作为对象探讨低强度超声波辐射产生的生物效应已有广泛报道 (Mason et al, 1996; Miller et al, 2000; 朱国辉等, 2003; Bougrier et al, 2005),但其作用机理仍未被完全揭示,而对于污泥这种由多种群微生物及其产物组成的混合体,低强度超声波辐射对其生物活性的影响机制研究更少见报道.本文直接以活性污泥为对象,对在

基金项目: 重庆市建委科技计划项目 (Na 2006-29)

Supported by the Science and Technology Project of Chongqing Municipal Construction Committee (No. 2006-29)

作者简介: 丁文川 (1969—),男,副教授 (博士); \*通讯作者 (责任作者), E-mail: watsonding2003@163. com

Biography: DNGW enchuan (1969—), male, associate professor (Ph.D.); \* Corresponding author, E-mail: watsonding 2003 @ 163. com

较低频率 (21~40kHz)范围段的低强度超声波辐射 污泥的生物活性强化机制进行了初步探讨,以期为 低强度超声波在废水处理中的应用提供理论依据.

#### 2 材料与方法 (Materials and methods)

#### 2.1 实验材料

取重庆市渝北区城南污水厂曝气池活性污泥,放入有效容积为 40L的反应器,按照序批式反应连续曝气方式人工培养.污泥负荷为  $0.5~kg\cdot(kg\cdot d)^{-1}$ ,污泥龄控制在 10d,pH值控制在 6.5~8.0之间.人工合成污水以  $C_6H_{12}O_6$ 为碳源, $CO(NH_2)_2$ 为氮源, $K_2HPO_4$ 为磷源,另加约  $0.2‰Na_2CO_3$ 起缓冲稳定pH作用,将上述营养物按照质量比 COD~N~P=100.51的比例溶解在自来水中配制而成,其中每次进水 COD~x度约  $1500mg\cdot L^{-1}$ .培养 3周后,污泥性质基本稳定,MLSS稳定在  $3.0~g\cdot L^{-1}$ 左右,MLVSS/MLSS在 0.9左右,运行一周期(12h)上清液的出水  $COD~100mg\cdot L^{-1}$ .

#### 2 2 实验装置

污泥的超声波辐射处理装置如图 1 所示. 超声波发生器采用宁波新芝科器有限公司 CY-5D型超声波生物促进生长仪,换能器输入电功率 0~50W 无级可调. 超声波作用时将换能器变辐杆前端钛合金探头 (直径 12mm)插入反应器液面下约 10 mm. 由于超声输出功率不大,在超声反应器外加水浴可使超声作用前后混合液的温度变化小于 2 ,因此,可忽略温度对各指标的影响.

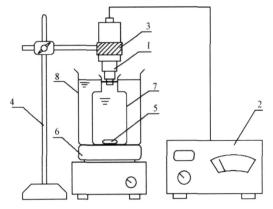


图 1 超声波辐射处理装置示意图 (1. 超声波换能器,2 超声波发生器,3 固定夹,4 铁架台,5 搅拌子,6 电磁搅拌器,7.反应器 (1L),8 烧杯 (2L))

Fig 1 Sketch of the sonication treatment equipment (1. ultrasonic transducer, 2. ultrasonic generator, 3. clamp; 4. iron support, 5. rotor, 6. mixer, 7. reactor(1L); 8. beaker (2L))

#### 2 3 实验条件和操作

取人工培养污泥重力沉淀排出上清液,蒸馏水调整 MLSS浓度约 6 0g L  $^{-1}$ ,装入  $^{-1}$ L反应器中,采用图 1装置进行超声波辐射.

2 3.1 超声波辐射对污泥性质的影响实验 超声辐射参数如下: 21 kHz, 40W, 5~20m in; 28 kHz, 40W, 5m in; 40 kHz, 40W, 5m in 辐射完成后每个样品进行如下操作:分别取 10mL混合液放入 2支 10mL离心管,其中 1支静置 30m in后取其上清液测定体系中粒子 电位,另 1支于离心机(6000 r·m in 1)中离心20 m in,测定其上清液 COD、TN和 TP值;再取 10mL混合液用于测定污泥絮体粒径;测定每个污泥样品在超声作用前后 SOUR值.

2 3 2 经超声辐射的混合液按不同方式处理对污泥活性影响实验 采用参数为 21kHz, 40W, 10m in 超声辐射污泥后,将样品分为 2份,1份(简称为超声样 1)直接测定 SOUR(记为 SOUR<sub>m</sub>),另一份(简称为超声样 2)与未经超声辐射污泥(对照),分别在 2000 r·m in 「下离心 20m in,然后将各自离心后上清液与沉淀物交叉混合,曝气后测定 SOUR<sub>m</sub>,分别与各自未进行任何处理前的 SOUR(记为 SOUR<sub>0</sub>)比较.计算差值 SOUR.

2 3 3 自由基清除剂对超声辐射效果影响实验 超声辐射 (参数固定为 21kHz, 40W, 10m in)前,在污泥中分别加入不同浓度的自由基清除剂 NaHCO<sub>3</sub>混合均匀,同时以未加 NaHCO<sub>3</sub>污泥作对照.测定和比较每个污泥样品在超声波辐射前后 SOUR 的差值 (SOUR),考察加入自由基清除剂后超声辐射污泥活性的变化.

#### 2.4 分析方法

上清液 电位用 Nano ZS90粒度与 Zeta电位分析仪 (英国)测定,污泥 SOUR用 YSI5100溶解氧仪 (美国)测定,上清液 COD采用 HACH (DR/2010,美国)方法测定,TN和 TP测定采用文献 (国家环保局,2002)方法.

絮体粒径采用粗略测定方法:取 10mL污泥混合液于 100mL试管中,蒸馏水稀释至刻度,轻摇均匀以避免再次絮凝,用滴管吸取稀释后混合液于载玻片上,盖上盖玻片,放置于 DMB5 光学显微镜(Motic 公司)下进行观察,用 MOTIC MAGES ADVANCE 3. 2软件对视野中污泥絮体进行统计计算,输出絮体等面积圆半径,随机选取视野数大于20个

#### 3 实验结果 (Experimental Results)

#### 3.1 超声波辐射后污泥性质的变化

3.1.1 絮体性质变化 超声辐射后絮体相关性质变化列于表 1.对比表中数据可知,初期短时间的超声辐射即可造成污泥絮体直径减小.如采用 21kHz 超声辐射 5min后,絮体平均直径较辐射前(对照)减小了 37.3%;辐射 10min后絮体平均直径减小了

51. 2%,但辐射 20min后的絮体平均直径较辐射 10min的变化很小.从絮体直径标准差则可以反映出,长时间辐射使污泥絮体尺寸更加均匀一致.有研究指出,絮体粒径越大,其结构强度越差(Lee et al, 2001),由此可见,在辐射初期粒径大的絮体在超声场下易破碎,从而使小絮体数量迅速增加,但小絮体进一步破碎则需要更多的能量输入.

表 1 低强度超声辐射对絮体性质的影响

Table 1 Effect of low intensity ultrasound treatment on floc features

Table 1 Effect of the intensity distalled deather on the features								
辐射频率 /kHz	辐射时间 /m in	絮体性质指标						
		平均絮体直径 <i>D</i> /µm	絮体直径标准差 /μm	平均 Zeta电位 / mV	标准偏差 /mV	污泥 SOUR差值 / (mg·(g·h) <sup>-1</sup> )		
对照	_	16. 6	23. 2	- 25. 32	9. 13	_		
21	5	10. 4	15. 4	- 30. 19	6. 83	1. 48		
	10	8. 1	8. 5	- 30. 46	7. 15	_		
	20	8. 2	7. 9	- 30. 47	7. 14	<u> </u>		
28	5	11. 6	16. 9	- 29. 48	8. 00	1. 06		
40	5	13. 1	19. 2	- 29. 54	6. 22	1. 04		

实验结果可以发现,输入功率和辐射时间相同,超声辐射前后污泥 SOUR差值从高到低依次按21kHz~28kHz~40kHz排列,而在此参数下辐射后絮体粒径则随频率升高而增大,表明污泥 SOUR增长与絮体粒径变化有一定的关联性.另外,辐射后的污泥样品上清液中颗粒 电位明显降低,且与辐射频率变化趋势一致.

3.1.2 上清液污染物浓度变化 虽然由于试验先后顺序造成不同频率超声辐射污泥样品略有差异,但从表 2可以看出,采用低强度超声波辐射后上清液 TN和 TP浓度总体变化不大,COD浓度则随辐射时间明显升高,其中 21kHz超声辐射 20min后上清

#### 表 2 超声辐射后上清液污染物浓度变化

Table 2 Variation of pollutants concentration in supernatant after ultrasound treatment

辐射频率 / kHz	辐射时间 /m in	TN / (mg·L - 1)	TP/ (mg·L <sup>-1</sup> )	COD / (mg·L - 1)
21	0	16. 7	6. 9	96
	5	17. 0	7. 2	131
	10	16. 5	7. 3	144
	20	15. 6	7. 4	210
28	0	16. 8	6. 1	102
	5	16. 1	6. 2	121
40	0	15. 2	5. 5	101
	5	14. 9	5. 5	113

液 COD已达初始值的 2倍以上. 有研究认为,这是由于超声波辐射使絮体分解后,胞外聚合物释放进入溶液引起的 (Biggs et al, 2000). 而在相同辐射时间内,采用超声频率越高, COD浓度增长越小,这与不同频率对絮体破碎效果正好对应.

### 3. 2 经超声辐射的混合液按不同方式处理对污泥 活性的强化效果

图 2结果显示,不同方式处理对污泥 SOUR 均有提高.但无论是 SOUR 值还是 SOUR 差值,直接测定受到超声辐射的混合体系(超声样 1)均最高.由此,可计算出经不同方式处理后超声样 1,超声样 2

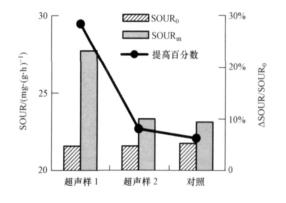


图 2 不同处理方式下污泥 SOUR增长

Fig 2 Specific Oxygen Uptake Rate (SOUR) of sludge increase after different treatments

和对照样的 SOUR较各自处理前提高百分比分别为 28 43%、8 08%和 6 28%,而后两者提高百分比之 和仅为超声样 1的 1/2

#### 3.3 自由基清除剂对超声辐射效果的影响

图 3为自由基清除剂浓度对污泥活性的影响. 从图 3可以看出,虽然随着自由基清除剂 NaHCO<sub>3</sub> 投加量增加,未经超声辐射的污泥 SOUR 也逐步上 升,即在低浓度范围内,Na<sup>+</sup>可能对污泥生物活性有 一定的促进作用,但比较超声辐射前后污泥 SOUR 差值(SOUR)可以发现,提高 NaHCO<sub>3</sub>投加浓度对 超声辐射强化污泥活性的效果影响更大. 当 NaHCO<sub>3</sub>投加浓度达到 15mmol·L <sup>-1</sup>时,其 SOUR为 未投加 NaHCO<sub>3</sub>污泥 SOUR的 2 64倍.

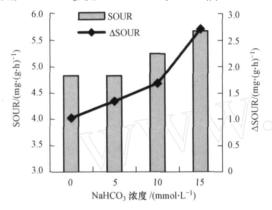


图 3 自由基清除剂浓度对污泥活性影响

Fig 3 Effect of radical scavenger concentration on sludge activity

#### 4 讨论 (Discussion)

超声波在传播过程中,可使介质质点发生线性交变振动,引起介质中应力或声压周期性的变化(应崇福,1990),其中与超声频率的平方成正比的质点加速度可以超过重力加速度的数万倍,如此大的加速度对介质产生强大的机械效应.根据牛顿第二定律可推出,超声频率越高,相同质量的絮体在超声场中受到力越大,从而更易破碎.但表 1数据却显示,在相同声强和辐射时间条件下,频率升高,对絮体破碎作用反而减弱,即无法用单纯的振动产生的水力剪切作用进行解释.因此,我们推测,在较低的强度下,超声辐射对絮体的破碎可能是超声机械效应和空化效应共同作用引起的,而采用高的频率不利于空化作用发生(冯若,1996).

有报道指出, 电位可以反映污泥絮体表面性质,且负值越大,絮体越稳定而不易聚集沉淀(Yin et al, 2004).因此,结合表 1结果推测,超声辐射提

高污泥活性主要原因可能是辐射导致污泥絮体的破碎,增大了固 液接触面积,从而强化了固 液对氧的传质.

超声波辐射污泥一般会导致溶液中蛋白质和核酸 (DNA)浓度的增加,很多研究者将其归结为超声波使细菌细胞破解. 然而, Jorand等 (1995)在50mL,20kHz条件下对纯细菌细胞进行超声作用表明,使细胞破解的超声功率需达到 37W 以上. 有学者研究了葡萄糖 -6.磷酸脱氢酶 (一种胞内酶)在超声辐射下的释放过程发现,即使在功率密度 500 W·L¹(50W,100mL)下超声辐射 5min,溶液中该酶的数量仍然很低,可见细胞破解并不容易发生,因此,认为溶液中上述物质主要是来自于絮体破碎后胞外聚合物释放 (Biggs et al,2000). 由于本试验超声功率远远小于上述文献中采用的功率值,因此认为,低强度超声辐射造成絮体破碎同时,将絮体中一部分胞外多糖类物质释放进入溶液,引起上清液中 COD的上升.

在图 2结果中,未经超声辐射污泥与超声样 2的上清液混合后,污泥(对照) SOUR值升高,结合前面表 2数据,可以推测其原因在于低强度超声辐射增加了溶液中可利用基质(如胞外多糖溶解释放),引起对照污泥活性提高.对于超声样 2,由于经过离心浓缩,分散的絮体大多重新聚集,因此,推测污泥 SOUR提高主要是超声提高了微生物酶的活性所致.对于超声样 1,则可以认为是絮体分散,酶活性提高及可利用基质增加等因素的共同作用.超声样 1的 SOUR较处理前提高百分比远大于后两种处理方式的样品,因此,可以推断,低强度超声波辐射对污泥活性强化的主要影响机制是辐射对絮体的破碎,另外的原因则是提高污泥微生物的酶活性以及增加溶液中可利用基质浓度.

由于超声空化作用可产生大量·OH和·H自由基,而·OH自由基可以攻击蛋白质表面和酶活性中心的氨基酸微区(Rachinskaya et al, 2004),破坏细胞的 DNA(Miller et al , 1991),从而使酶变性失活或细胞死亡. 自由基清除剂 NaHCO3在溶液中可发生如下反应: HCO3 + ·OH CO3 + H2O,该反应速率常数高于污泥与·OH反应速度,故超声作用时产生的·OH会优先与 HCO3 反应. 鉴于此,结合图 3可以推测,低强度超声辐射污泥过程中,由于空化作用同时产生大量自由基,会对污泥生物活性产生抑制或破坏,从而"抵消"了一部分超声辐射引

起的污泥活性增长;当加入自由基清除剂 NaHCO<sub>3</sub> 后,这部分抑制作用被消除,表现出污泥活性的大幅提高.加大 NaHCO<sub>3</sub>投加浓度可使辐射过程中产生的自由基被有效捕获,甚至完全消除自由基对污泥活性的抑制.而在一定范围内,声功率和辐射时间与空化自由基产率正相关(冯若,1996),因此,存在最佳辐射参数组合,以获得辐射对污泥活性强化效应的最大化.

#### 5 结论 (Conclusions)

- 1) 低强度超声辐射对污泥活性影响是促进效应和抑制效应共同作用的综合表现.
- 2) 超声辐射对污泥活性强化的主要机制是超声机械剪切作用和空化作用使污泥絮体破碎,强化了固 液传质,其次是超声辐射提高了污泥微生物的酶活性以及增加溶液中可利用基质浓度;但空化作用同时产生自由基也会对污泥生物活性产生抑制或破坏.因此,利用低强度超声波改善污泥活性,以提高废水生物处理反应器效率,应选取合适的超声辐射参数.

责任作者简介:丁文川(1969—),男,重庆大学副教授,主要 从事环境微生物、固体废物污染控制及资源化技术研究和教 学,已发表论文 20余篇.

#### References:

- $Biggs\ C\ A$  , Lant P A . 2000. Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear[J]. Wat Res, 34:  $2542\mbox{--}2550$
- Bougrier C, Carrère H, Delgen ès J P. 2005. Solubilisation of wasteactivated sludge by ultrasonic treatment [ J ]. J Chemical Engineering, 106: 163—169
- Ding W C, Li D X, Zeng X L, et al 2006. Enhancing excess sludge aerobic digestion with low intensity ultrasound [J]. J Cent South Univ Technol, 13(4):408—411
- Editorial Board of Environment Protection Bureau of China 2002.

  Monitoring and determination methods for water and wastewater
  [M]. (fourth Edition). Beijing: China Environmental Science
  Press, 246; 255 (in Chinese)
- Feng R. 1996. The Acoustic problems in fundamental study on sonochemistry [J]. Progress in Physics, 16 (3, 4): 403—407 (in Chinese)
- Jorand F, Zartarian F, Thomas F, et al 1995. Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs [J]. Water Res, 29: 1639—1647
- Lee C H, Liu J C 2001. Sludge dewaterability and floc structure in dual polymer conditioning [J]. Advances in Environmental Research, 5: 129—136

- Liu H, Yan Y X, Wang W Y, et al. 2005. Improvement of the activity of activated sludge by low intensity ultrasound [J]. Environmental Science, 26(4): 124—128 (in Chinese)
- Mason T J, Paniwnyk L, Lorinen J P. 1996. The uses of ultrasound in food technology[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 3(3): S253—S260
- Miller D L, Thomas R M, Frazier M E 1991. Ultrasonic cavitation in directly induces single strand breaks in DNA of viable cells in vitro by the action of residual hydrogen peroxide [J]. Ultrasound Med Biol, 17:729—735
- Miller D L, Quddus J, 2000. Sonoporation of monolayer cells by diagnostic ultrasound activation of contrast-agent gas bodies [J]. Ultrasound in Med & Biol, 26: 661—667
- Rachinskaya Zh V, Karasyova E I, Metelitza D I 2004. Inactivation of Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase in Solution by Low- and High-Frequency Ultrasound [J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 40 (2):120—128
- Schl fer O, Onyeche T, Bormann H, et al. 2002. Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation [J]. Ultrasonics, 40 (1-8):25—29
- Xuan Y, Han P F, Lu X P, et al 2004. Review: A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 11: 337—348
- Yan Y X, Liu H. 2006a Optimization of the proportion of irradiated sludge for enhancement of sludge activity in biological treatment of wastewater by low intensity ultrasound [J]. Environmental Science, 27 (5): 903—908 (in Chinese)
- Yan Y X, Liu H, Zhang S L, Xie B Z 2006b. Treatment of domestic wastewater using sequence batch reactor enhanced by low intensity ultrasound [J]. Environmental Science, 27 (8): 1596—1602 (in Chinese)
- Ying Z F. 1990. Ultrasonics [M]. Beijing: Science and Technology Press, 457 (in Chinese)
- Zeng X L, Long T R, Ding W C, et al. 2006. Improvement of Biological Activity of Aerobic Sludge by Low Energy Ultrasonic Irradiation [J]. China Water & Wastewater, 22 (5): 88—91 (in Chinese)
- Zhu G H, Huang Z L, Xu F C, et al 2003. Effect of ultrasound on the activity and spectrum of fruit bromelain [J]. Applied Acoustics, 22 (6):10—14, 38 (in Chinese)

#### 中文参考文献:

- 冯若. 1996. 声化学基础研究中的声学问题 [J]. 物理学进展, 16(3, 4): 403—407
- 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. 水和废水监测分析方法 (第 4版) [M]. 北京:中国环境科学出版社,246;255 刘红,闫怡新,王文燕,等. 2005. 低强度超声波改善污泥活性 [J]. 环境科学,26(4):124—128
- 闫怡新,刘红. 2006. 低强度超声波强化污水生物处理中超声辐照污泥比例的优化选择 [J]. 环境科学, 27(5):903—908
- 闫怡新,刘红,张山立,等. 2006. 低强度超声波强化 SBR处理生活 污水[J]. 环境科学, 27(8): 1596—1602
- 应崇福. 1990. 超声学 [M]. 北京:科技出版社, 457
- 曾晓岚,龙腾锐,丁文川,等. 2006 低能量超声波辐射提高好氧污泥活性研究[J].中国给水排水,22(5):88—91
- 朱国辉,黄卓烈,徐凤彩,等. 2003.超声波对菠萝果蛋白酶活性和光谱的影响[J].应用声学,22(6):10—14,38