

白腐真菌降解五氯苯酚过程的模拟

黄俊, 余刚, 张祖麟

(清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084)

摘要: 利用变步长 BP 算法, 对白腐真菌生物降解五氯苯酚废水过程中污染物浓度变化的时间序列建立了人工神经网络预报模型, 并利用该模型对生化降解过程的变化规律及趋势进行了研究。结果表明, 模型的计算值与实测值之间的误差很小, 对未来时刻数据的预测精度也较高, 模型较好地反映了五氯苯酚含量在降解过程的变化规律。

关键词: BP 算法; 五氯苯酚; 白腐真菌

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2005)02-96-98

Simulating the biodegradation process of pentachlorophenol (PCP) by white rot fungus by artificial neural network

HUANG Jun, YU Gang and ZHANG ZuLin

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Artificial neural network (ANN) approach, using varied - pace back - propagation (BP) algorithm, was adopted to simulate the time series of pentachlorophenol (PCP) concentration during the biodegradation process by white rot fungi. The model was then used in the study on the changing rule of PCP concentration and the developing trend. The results showed high accuracy both for the present data and for the predicting data, which showed that the established ANN model had reflected the inherent rule of the biodegradation process of PCP wastewater. The study proved that ANN is a novel approach for the simulation of PCP biodegradation.

Key words: back-propagation algorithm, pentachlorophenol, white rot fungi

Huang J, Yu G and Zhang ZL. Simulating the biodegradation process of pentachlorophenol (PCP) by white rot fungus by artificial neural network. *Computers and Applied Chemistry*, 2005, 22(2):96-98.

1 引言

五氯苯酚(PCP)自 20 世纪 30 年代以来,在全世界范围内被广泛作为木材防腐剂、果树杀虫剂、杀真菌剂;而其钠盐形式——五氯酚钠(PCP-Na)则被作为防治血吸虫病的灭钉螺药而大量使用^[1]。在我国,据统计目前年产五氯酚及其钠盐达 1.0×10^5 t, 占全球总产量的 1/5, 已成为目前世界上最大的生产和消费大国^[2]。而近年来研究发现,PCP 具有很强的“三致”(致癌、致畸、致突变)效应,并且能够在生物体中累积富集,因此 PCP 已被美国国家环保局(USEPA)列为优先污染物^[3]。而受 PCP 污染的水体、土壤的治理也一直受到人们的关注,其中生物降解方法因其成本低、效果好而成为首选的方法。但是许多研究发现,尽管 PCP 可以在好氧或厌氧条

件下发生一定程度的降解,其速度和矿化程度通常都是很不理想,其重要的原因就在于 PCP 本身所具有的毒性以及其高氯取代的分子结构的稳定性^[4]。

自 1984 年美国犹他大学 Aust S. D. 教授领导的研究组在《Science》上发表关于白腐真菌降解持久性环境污染物的研究^[5],白腐真菌技术就成为了研究热点。研究表明,白腐真菌能够有效地降解其它微生物难以处理的许多难降解有机污染物,包括:多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、农药、炸药等^[6]。已有研究者进行了白腐真菌对 PCP 废水的降解试验^[7],但采用的思路是以 30 天作为试验周期来看最终的降解效果,而未涉及对降解动力学的考察,而通过对动力学的研究来确定其最佳水力停留时间对于技术的工程应用是至关重要的。

在以前的研究中,我们考察了白腐真菌的典型

收稿日期: 2004-04-07; 修回日期: 2004-10-28

基金资助: 国家重点基础研究专项经费资助(G1999045711); 清华大学博士创新基金资助项目(092407058)。

作者简介: 黄俊(1976—),男,博士研究生。研究方向:持久性有机污染物控制技术。

种——黄孢原毛平革菌 (*Phanerochaete Chrysosporium*) 降解 25 ppm 的 PCP 废水过程污染物的浓度变化情况^[8];另外,采用人工神经网络方法建立了白腐真菌降解 TNT 装药废水过程中污染物浓度变化的预报模型^[9]。本文将在这些工作的基础上,对白腐真菌降解 PCP 的动力学过程进行人工神经网络模拟。

2 理论部分

2.1 时间序列建模方法^[10]

设有一时间序列 $X(i), i=1, 2, \dots, N$, 其中的 N 为观测点的个数。预报模型可描述为 $X(t) = \Phi(X(t-1), \dots, X(t-p))$

式中, $\Phi(\cdot)$ 代表非线性作用函数; p 代表模型的阶数。时间序列的预报模型建立的过程就是寻找 $\Phi(\cdot)$ 的过程。已经证明:如果网络中间层神经元的特性函数具有任意阶导数,中间层可以根据需要任意设置神经元个数,那么三层 BP 网络模型可以以任意精度逼近任何连续函数。因此,只要选取合理的神经网络结构参数,使用神经网络即可精确地反映出复杂的非线性函数 $\Phi(\cdot)$ 。

由时间序列 $X(i), i=1, 2, \dots, N$, 可以构造 $N-p$ 个样本:

	输入层向量	输出层向量
第 1 个样本	$X(1), \dots, X(p-1), X(p)$	$X(p+1)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
第 $N-p$ 个样本	$X(N-p), \dots, X(N-2), X(N-1)$	$X(N)$

将所构造的 $N-p$ 个样本代入 BP 网络中进行学习训练,学习训练后即可得到稳定的网络结构、连接权值和阈值,这就建立了基于 BP 神经网络的时间序列预报模型。

2.2 BP 网络的变步长改进算法^[11]

在本研究中,为了加快 BP 网络的训练速度,我们采用了变步长技术,即根据训练情况动态地调整学习步长 η 。即在样本学习过程中,当网络输出值与目标值之间的均方差 RMS 值减小时自动增大 η 值(乘以一个大于 1 的常数因子 a);而当 RMS 值增大时自动减小 η 值(乘以一个小于 1 的常数因子 b)。在一般情况下,常数 a 和 b 值的选取应使得 $(1-b)$ 的值比 $(a-1)$ 略大一些^[12]。

3 样本选取及网络参数设定

3.1 样本选取及样本集的组织

取我们利用白腐真菌降解 25 ppm 的五氯苯酚废水的实验数据^[8],如表 1 所示。

表 1 白腐真菌降解 PCP 废水实验数据

Table 1 Observed data from PCP biodegradation by white rot fungi.

降解时间 (h)	0	12	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132
PCP 浓度 (mg/L)	25	13.7	12.0	6.4	6.1	3.6	3.3	1.9	2.1	2.1	1.2	0.7

取时间序列模型的阶数为 $p=3$,组织学习样本及预测样本如表 2 所示。

表 2 学习样本及预测样本的组织

Table 2 Formation of training sample set and predicting sample set.

样本号	输入 1	输入 2	输入 3	目标输出
1	25	13.7	12.0	6.4
2	13.7	12.0	6.4	6.1
3	12.0	6.4	6.1	3.6
4	6.4	6.1	3.6	3.3
5	6.1	3.6	3.3	1.9
6	3.6	3.3	1.9	2.1
7	3.3	1.9	2.1	2.1
8(预测)	1.9	2.1	2.1	1.2
9(预测)	2.1	2.1	1.2	0.7

以样本 1-7 组成学习样本集,样本 8-9 组成预测样本集。

3.2 BP 神经网络结构与参数

选用 3-3-1 体系,即 3 个输入节点、3 个隐层节点及一个输出节点;为了稳定网络,引入了一个偏置节点(即输入恒为 1 的节点)。隐层及输出层的传递函数均选择 Sigmoid 函数,即:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

学习步长 η 初始值取 0.2,步长调整因子取 1.02 和 0.96;动量因子 α 取 0.5。由于 Sigmoid 函数要求输入值范围在 $-3 \sim +3$ 之间、输出值范围在 $0 \sim 1$ 之间,这样才能保证网络对样本具有足够的输入敏感性和良好的拟合性,因此样本训练开始前,先对每一输入节点的输入向量用线性归一化方法标准化至 $-3 \sim +3$ 之间,同时将输出向量归一化至 $0 \sim +1$ 之间,对数标准化的方程为(设向量为 V_0 ,标准化后的向量为 V):

$V = A \times V_0 + B$; (A 和 B 的值由程序根据归一化目标自动求算)

采用随机数矩阵进行权值矩阵的初始化,设置随机数生成器的最大最小输出为 -3 和 $+3$ 。

3.3 网络的训练与预测

在 CPU 为 Celeron4 1.6G、内存为 384M、操作系统为中文 Windows XP 的计算机上,利用神经网络分析软件 WinNN32 for Windows 95/NT 对 3.1 中表 2 中的学习样本进行训练。目标残差(RMS)设置为默认值 0.05,待网络训练完毕,保存各项参数,再对

预测样本集进行预测。

4 结果与讨论

4.1 样本训练结果

经过 15110 次的迭代, RMS 值小于目标误差 0.05, 网络训练完毕程序输出各种结果参数。训练好的网络中, 各节点的连接权值见表 3 和表 4 所示。

表 3 输入层与隐层之间的连接权值

Table 3 Connective weights between input layer nodes and hidden layer nodes.

隐层节点	输入 1	输入 2	输入 3	偏置
1	1.849535	-5.267895	4.230126	1.608646
2	4.654728	-10.670260	4.690967	-1.470824
3	3.071088	1.678975	1.964435	0.227072

表 4 隐层与输出层之间的连接权值

Table 4 Connective weights between hidden layer nodes and output layer nodes.

隐层节点	1	2	3	偏置
连接权值	6.885488	-6.890235	3.228393	-0.267019

确定了 BP 网络的各节点间的连接权值, 便建立了白腐真菌降解 PCP 废水动力学过程的人工神经网络模型。

4.2 模型精度检验及预测

利用训练好的模型, 对表 2 中的 1-7 的学习样本进行学习, 并对 8-9 的预测样本进行预测, 将计算结果与实验值比较, 如表 5 所示。

表 5 模型计算值与实验值比较

Table 5 Comparison between model predicted value and observed value.

样本号	模型计算值 (mg/L)	实验值 (mg/L)	相对误差 (%)
1	6.40	6.40	0
2	6.10	6.10	0
3	3.60	3.60	0
4	3.30	3.30	0
5	1.91	1.90	0.5
6	2.12	2.10	1.0
7	2.11	2.10	0.5
8(预测)	1.21	1.20	0.8
9(预测)	0.76	0.70	8.6

从表中的数据可以看出, 训练误差和预测误差都非常小, 其绝对值基本上小于 1%; 只是对于样本 9, 虽然只有 0.06 的绝对误差却导致了近 10% 的相对误差, 这其中原因有两个: 一是由于此时实验值很小, 计算时实验值处于分母位置; 二是由于此时生物降解已趋完成, PCP 浓度的变化与其前面时段的动力学规律出现了偏离。

5 结论

上面的精度检验和预报结果表明所得到的人工神经网络较好地反演出了白腐真菌降解 PCP 的动

力学过程, 对于实际废水生化降解过程的预测精度较高。这说明人工神经网络用于 PCP 生物降解规律研究是一种行之有效的新途径。

References

- 1 US. Department of Health and Human Services. Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for pentachlorophenol. Atlanta, Georgia August, 1999, 13-82.
- 2 Huang J, Yu G and Qian Y. POPs Problem and research strategy in China. Environmental Protection, 2001, (11): 3-6.
- 3 Research group of priority area of environmental monitoring in China. Environmental Contaminants of Priority. Beijing: Chinese Environmental Sciences Press, 1989.
- 4 Shen DZ. Bioremediation of Contaminated Environment. Beijing: Chemical Engineering Press, 2002, 295-310.
- 5 Bumpus JA, Tien M, Wright D and Aust SD. Oxidation of persistent environmental pollutants by white rot fungus, Science, 1985, 228:1434-1436.
- 6 Barr DP and Aust SD. Mechanism white rot fungi used to degrade pollutants. Environmental Science and Technology, 1994, 28(2): 78A-87A.
- 7 Li HR and Chen JH. Biodegradation of PCP by Phanerochaete chrysosporium. Bulletin of Jiangsu Petrochemical Institute, 1999, 11(2): 24-27.
- 8 Huang J, Yu G and CJ, et al. Biodegradation of Pentachlorophenol by the white rot fungi. Journal of Agro-environment Science, 2003, 23(1): 167-169.
- 9 Huang J, Zhou SF and Tang WY. Predicting the time sequence of TNT biodegradation by artificial neural network. Environmental Science Research, 2000, 13(2): 3-5.
- 10 Zhang SX and Lu SL. Application of neural network in predicting engineering time sequence. Bulletin of Nanjing University of Science and Technology, 1997, 21(6): 522-525.
- 11 Gao HS and Tao YD. Improvement of back-propagation neural network model. System Engineering Theory and Practice, 1996, (1): 67-71.
- 12 Huang J, Yu G and Zhang PY. Predicting $\log K_{ow}$ of PCDFs by Molecular Space-Edge vectors combined with neural networks. Computers and Applied Chemistry, 2002, 19(1): 103-107.

附中文参考文献

- 2 黄俊, 余刚, 钱易. 我国的持久性有机污染物 (POPs) 问题与研究对策. 环境保护, 2001, (11): 3-6.
- 3 中国环境优先监测研究课题组. 环境优先污染物. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- 4 沈德中. 污染环境的生物修复. 北京: 化学工业出版社, 2002, 295-310.
- 7 李慧蓉, 陈建海. 黄孢原毛平革菌对五氯苯酚生物降解研究. 江苏石油化工学院学报, 1999, 11(2): 24-27.
- 8 黄俊, 余刚, 成捷, 等. 白腐真菌生物降解五氯苯酚的研究. 农业环境科学研究, 2003, 23(1): 167-169.
- 9 黄俊, 周申范, 唐婉莹. TNT 生化降解时间序列的人工神经网络预报模型. 环境科学研究, 2000, 13(2): 3-5.
- 10 张士祥, 陆士良. 神经网络在工程时间序列预报问题研究中的应用. 南京理工大学学报, 1997, 21(6): 522-525.
- 11 高洪深, 陶有德. BP 神经网络模型的改进. 系统工程理论与实践, 1996, (1): 67-71.
- 12 黄俊, 余刚, 张彭义. 分子距边向量结合神经网络法预测二口恶英类化合物 PCDFs 的 $\log K_{ow}$ 值. 计算机与应用化学, 2002, 19(1): 103-107.