

# 废水生物膜动力学参数的研究方法

邱玉琴,周小红,施汉昌\* (清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084)

**摘要:** 当主体水溶液为生物膜提供的溶解氧浓度充分大时,生物膜中的溶解氧浓度成为限制微生物生长的唯一因素.在此条件下,以分离式氧微电极测试工具,对生物膜中的氧分布进行检测,结合稳态条件下生物膜内扩散-反应方程,采用搜索法求解生物膜动力学参数.生物膜动力学参数估值结果为  $q_{\max}=10\text{mg}(\text{O}_2)/[\text{g}(\text{VSS})\cdot\text{h}]$ ,  $K_{\text{O}}=1.2\text{mg/L}$ . 与活性污泥相比,用该方法获得的  $q_{\max}$  值较小,  $k_{\text{O}}$  值较大.

**关键词:** 生物膜; 动力学参数; 微电极; 扩散-反应

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2008)08-0679-04

**An approach to study bio-kinetic parameters in wastewater biofilms.** QIU Yu-qin, ZHOU Xiao-hong, SHI Han-chang\* (State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2008,28(8): 679~682

**Abstract:** When adequate substrate was provided to biofilm, the oxygen concentration in the biofilm became the only limited factor to the biofilm growth. under this condition, a separated oxygen microelectrode was used as detecting tool to detect the oxygen distribution in the biofilm. Based on the diffusion-reaction equation under the stabilizing condition, biofilm kinetic parameters were calculated by the method of hunting step by step. The results of the biofilm kinetic parameters calculated were  $q_{\max}=10\text{mg O}_2/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$ ,  $K_{\text{O}}=1.2\text{mg/L}$ . Compared with the activated sludge system, the  $q_{\max}$  was smaller and the  $k_{\text{O}}$  was higher.

**Key words:** biofilm; kinetic parameter; microelectrod; diffusion-reaction

生物膜由于具有复杂的内部结构和传质反应过程,要准确可靠地获得生物膜动力学参数比较困难.获得生物膜动力学参数的方法主要有 2 种:一是直接用活性污泥的动力学参数代替生物膜动力学参数<sup>[1-2]</sup>,简单方便,但是悬浮生长微生物和附着生长微生物的种群结构和生物活性存在差异,动力学参数相互替代存在疑问.二是将生物膜破碎后用悬浮生长微生物动力学参数来获得生物膜动力学参数<sup>[3-4]</sup>,这种方法会由于生物膜结构的破坏对生物膜动力学参数带来影响.

近年来微电极技术发展迅速,其中氧微电极的应用非常广泛.Yurt<sup>[5]</sup>以氧微电极为工具研究了 *Leptothrix discophora* SP-6 菌落的生物反应动力学过程,但不是针对废水处理中更关注的多菌群结构的生物膜.本试验以废水处理生物膜为研究对象,用原位估算生物膜动力学参数,在没有破坏生物膜结构的基础上,基于氧微电极对生物膜动力学参数进

行检测,从而更加真实地反应生物膜动力学特性.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

采用间歇式反应器培养生物膜.反应器为 500mL 的玻璃烧杯,采用磨砂曝气头连接小型曝气机曝气.接种污泥来自小试规模的氧化沟反应器.生长生物膜的载体采用表面打磨的有机玻璃平板(3cm×3cm).进水为清华大学校内生活污水,COD 为 400mg/L 左右,每 12h 换水.温度维持在(18±2)℃.在该条件下培养 30d 生物膜的厚度达到 1.5mm 左右,用其进行动力学参数的研究.

收稿日期: 2007-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50478009);国家“973”项目(2005CB724901);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040003040)

\* 责任作者, 教授, hanchang@mail.tsinghua.edu.cn

## 1.2 微电极原位测试系统的建立

原位测试系统的详细介绍见文献[6].微电极采用分离式结构<sup>[7]</sup>.系统主要由三维电动微动平台(WN103TA100M,北京微纳光科仪器有限公司)、氧微电极、双通道皮安计(PA2000,Unisense,丹麦)、微型测量槽(60mm×60mm×10mm)、数据采集卡(UA303,北京优采)和PC机组成.当接种平板上的生物膜生长到一定厚度后,将其取出固定在微型测量槽中待测.氧微电极固定在三维电动平台的夹具上,在电动平台的精确控制下以50μm步长沿着垂直生物膜方向深入到膜内部进行检测,检测得到的电流信号通过皮安计显示出读数,同时通过数据采集卡传输到计算机上进行实时显示.

## 1.3 生物膜动力学参数的估值方法

根据稳态条件下生物膜内扩散-反应方程,可建立生物膜动力学参数与膜内氧分布的关系:

$$D_{\text{eff}} \frac{d^2 C}{dx^2} = q_{\text{max}} \frac{C}{(K_0 + C)} X_f \quad (1)$$

其中,  $q_{\text{max}} = \mu_{\text{max}}/Y$ , 同时方程满足以下2个边界条件:

$$\begin{aligned} x=0, C=C_b; \\ x=x_L, dC/dx=0 \end{aligned}$$

式中:  $D_{\text{eff}}$  为溶解氧在生物膜内的有效扩散系数,  $\text{mm}^2/\text{h}$ ;  $C$  为溶解氧浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $x$  为生物膜深度,  $\text{mm}$ ;  $K_0$  为氧半饱和系数,  $\text{mg/L}$ ;  $X_f$  为生物膜密度,  $\text{mg/L}$ ;  $\mu_{\text{max}}$  为微生物最大比增长速率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $Y$  为微生物产率系数;  $C_b$  为主体溶液的溶解氧浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $x_L$  为生物膜总厚度,  $\text{mm}$ .

生物膜厚度采用微电极测量,将生物膜固定在实验台上,制做一根尖端细长的玻璃管(尖端直径约25μm),将玻璃管固定在微动平台上,在微动平台的控制下,玻璃管尖端逐渐接近生物膜表面.通过显微镜观察,当玻璃管尖端接触到生物膜表面时,记录此时的微动平台刻度值为  $x_1$ .玻璃管继续深入到生物膜中,当观察到玻璃管发生弯曲时,记录此时的微动平台刻度值为  $x_2$ ,  $x_2$  和  $x_1$  的差值记录为生物膜的厚度.在生物膜表面不同位置检测,取不同位置点的平均值作为生物膜的厚度.

已知  $C-x$  分布曲线,通过国标推荐方法<sup>[8]</sup>求得  $X_f$ .式(1)中有2个待求参数,  $q_{\text{max}}$  和  $K_0$ ,采用搜索法求解, Matlab 软件编程.步骤如下:

读取  $C-x$ ;参考文献[9-10],设定参数  $q_{\text{max}}$  和  $K_0$  的赋值范围分别为  $0 \sim 100 \text{mg}(\text{O}_2)/[\text{g}(\text{VSS})\cdot\text{h}]$ ,  $0 \sim 2 \text{mg/L}$ .搜索步长分别为:  $\Delta q_{\text{max}} = 10 \text{mgO}_2/[\text{g}(\text{VSS})\cdot\text{h}]$ ;  $\Delta K_0 = 0.1 \text{mg/L}$ .

采用 bvp4c 函数求解带边值条件的常微分方法,按照式(2)计算模拟结果与测量结果的差别(SSD):

$$\text{SSD} = \sum_{i=1}^n (C_{i, \text{模拟}} - C_{i, \text{测量}})^2 \quad (2)$$

式中:  $C_{i, \text{模拟}}$  为模拟的溶解氧浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_{i, \text{测量}}$  为测量的溶解氧浓度,  $\text{mg/L}$ .

比较不同  $q_{\text{max}}$ ,  $K_0$  下 SSD 的大小,取 SSD 最小时的  $q_{\text{max}}$ ,  $K_0$  作为最终结果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物膜内氧分布曲线

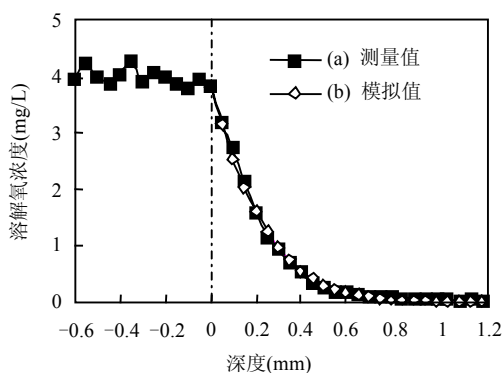


图1 生物膜内外溶解氧分布的测量及模拟

Fig.1 Measured and simulated oxygen distributions in biofilms

当生物膜厚度达到1.5mm左右时,将其固定在微型测量槽中.测量槽中充满2000mg/L的葡萄糖溶液,主体溶液溶解氧浓度为4.93mg/L,温度为18℃.氧微电极在三维电动微动平台的控制下以50μm为步长沿着垂直生物膜方向深入到膜内部进行检测.图1(a)为检测到的生物膜内外氧浓度分布曲线.基质浓度为2000mg/L时,氧浓度沿生物膜深度方向迅

速下降.在深度为 0.25mm 时,膜内氧浓度已经小于 1mg/L.当深度大于 0.70mm 时,膜内氧浓度基本接近 0.检测生物膜的厚度为 1.3mm,VSS 为 0.032g,生物膜的测量密度为 27.1g/L.根据文献[11],氧在生物膜内的有效扩散系数取  $5.148\text{mm}^2/\text{h}$ .

## 2.2 生物膜动力学参数的估值计算与分析

用 Matlab 程序计算,得到  $q_{\max}=10\text{mg}(\text{O}_2)/[\text{g}(\text{VSS})\cdot\text{h}]$ ,  $K_{\text{O}}=1.2\text{mg/L}$ .用计算得到的动力学参数模拟生物膜中溶解氧浓度分布,如图 1(b)所示,计算得 SSD 为 0.2889,理论计算值和实验检测值很接近.

$q_{\max}$  是微生物最大比增长速率和微生物产率系数的比值.为了便于与其他相关文献比较,  $q_{\max}$  的单位换算为  $\text{d}^{-1}$ [其中  $10\text{mg O}_2/(\text{gVSS}\cdot\text{h})$  为  $0.17\text{d}^{-1}$ ].在活性污泥 1 号模型(ASM1)中, IWA<sup>[12]</sup> 推荐的异养菌最大比增长速率为  $6.00\text{d}^{-1}$ ,微生物产率系数为 0.67,其比值为  $8.96\text{d}^{-1}$ .与该推荐值相比,本试验的计算值小很多. IWA 推荐的 ASM1 参数反映的是悬浮生长体系的动力学参数.在生物膜中,由于存在传质阻力,生物深层的溶解氧浓度与主体溶液相比小很多,在溶解氧浓度不够充足条件下生长的微生物最大比增长速率较小,从而使生物膜整体的最大比增长速率比活性污泥系统小. Plattes<sup>[13]</sup> 将生物膜破碎后用呼吸速率测量法对移动床中生物膜的参数进行研究,获得的微生物最大比增长速率与比增长速率的比值为  $1.57\text{d}^{-1}$ ,在该研究中,将生物膜破碎后微生物处于悬浮状态,忽略了生物膜结构对其动力学参数的影响,从而使研究结果偏大<sup>[14]</sup>.本文的研究值与其相比要稍小,能更加客观地反映生物膜的生长特性.

$K_{\text{O}}$  是溶解氧半饱和系数,是以溶解氧浓度作为限制因素得到的生物膜半饱和系数.大部分的研究者都是以基质作为限制性因素研究生物膜的  $K_{\text{O}}$ .而  $K_{\text{S}}$  值不仅与微生物的种类和活性有关,还与基质种类有关.基质种类不同,微生物的半饱和系数也不一样. ASM1 模型中推荐的微生物半饱和系数为  $20\text{mg/L}$ ,该值反映了微生物对多种基质的半饱和系数的平均值.在该研究中是以溶解氧浓度作为限制性因素研究微生物半饱和系数,反映的是溶解氧浓度对微生物生长的影响,与基

质种类没有关系,能更客观地反映微生物的特性.以溶解氧浓度作为限制性因素研究微生物半饱和系数的报道较少,2007 年, Brockmann<sup>[15]</sup> 以活性污泥作为研究对象,以溶解氧浓度作为限制性因素,研究了活性污泥系统中自养菌的半饱和系数,获得的值是  $2.0\text{mg/L}$ .与该值相比较,本研究获得的生物膜半饱和系数要小,表明溶解氧对异养菌的限制性作用小. IWA<sup>[12]</sup> 推荐的悬浮生长的异养菌氧半饱和系数为  $0.2\text{mg/L}$ .与该值相比较,本研究获得的生物膜半饱和系数明显偏大,体现了生物膜传质阻力的效应.

## 3 结论

3.1 采用氧微电极作为检测工具,提出了在线获得生物膜动力学参数的研究方法.在不破坏生物膜结构的基础上对生物膜内氧分布进行测试,通过扩散-反应动力学分析,拟合获得生物膜内动力学参数为  $q_{\max}=10\text{mg}(\text{O}_2)/[\text{g}(\text{VSS})\cdot\text{h}]$ ,  $K_{\text{O}}=1.2\text{mg/L}$ .

3.2 与 IWA 对活性污泥系统推荐的参数值相比较,生物膜的最大氧呼吸速率较小,表明本试验中的生物膜系统的活性较低.然而,生物膜系统的氧半饱和常数较大,体现了生物膜的传质阻力的作用.

3.3 在不破坏生物膜结构的基础上对生物膜动力学参数进行研究能够更加客观地反应生物膜的特性.

## 参考文献:

- [1] Eker S, Kargi F. Kinetic modeling and parameter estimation in biological treatment of 2,4-dichlorophenol containing wastewater using rotating perforated tubes biofilm reactor [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006,38:860-866.
- [2] Kreft J U, Wimpenny J W T. Effect of EPS on biofilm structure and function as revealed by an individual-based model of biofilm growth [J]. *Water Science and Technology*, 2001,43(6):135-141.
- [3] Zeng H, Zhang T C. Evaluation of kinetic parameters of a sulfur-limestone autotrophic denitrification biofilm process[J]. *Water Research*, 2005,39(20):4941-4952.
- [4] Riefler R G, Smets B F. Comparison of a type curve and a least-squared errors method to estimate biofilm kinetic parameters [J]. *Water Research*, 2003,37(13):3279-3285.
- [5] Yurt N, Beyenal H, Sears J, et al. Quantifying selected growth

- parameters of *Leptothrix discophora* SP-6 in biofilms from oxygen concentration profiles [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003,58:4557-4566.
- [6] 周小红,施汉昌,何 苗.采用微电极测定溶解氧有效扩散系数的研究 [J]. *环境科学*, 2007,28(3):598-602.
- [7] Jensen K, Revsbech N P, Mielsen L P. Microscale distribution of nitrification activity in sediment determined with a shielded microsensor for nitrate [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993,59(10):3287-3296.
- [8] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编辑委员会.水和废水监测分析 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989.
- [9] Jørgensen P E, Eriksen T, Jensen B K. Estimation of viable biomass in wastewater and activated sludge by determination of ATP, oxygen utilization rate and FOD hydrolysis [J]. *Water Research*, 1992,26(11):1495-1501.
- [10] Chu K H, van Veldhuizen H M, van Loosdrecht M C M. Respirometric measurement of kinetic parameters: effect of activated sludge floc size [J]. *Water Science and Technology*, 2003,48(8):61-68.
- [11] Beyenal H, Tanyolac A. The calculation of simultaneous effective diffusion coefficients of the substrates in a fluidized bed biofilm reactor [J]. *Water Science and Technology*, 1994,29(10/11):463-470.
- [12] Henze M, Grady C P L, Gujer W. Activated sludge model No. 1 IAWPRC task group on mathematical modelling for design and operation of biological wastewater treatment [M]. Scientific and Technical Report, London: IAWPRC, 1987.
- [13] Plattes M, Fiorelli D. Modelling and dynamic simulation of a moving bed bioreactor using respirometry for the estimation of kinetic parameters [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006,33: 253-259.
- [14] Riefler R G, Ahlfeld D P. Respirometric assay for biofilm kinetics estimation: Parameter identifiability and retrievability [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1998,57(1):1232-1239.
- [15] Brockmann D, Morgenroth E. Estimation of kinetic parameters of a model for deammonification in biofilms and evaluation of the model [J]. *Water Science and Technology*, 2007,55(8/9):291-299.
- 作者简介:** 邱玉琴(1984-),女,福建宁德人,清华大学硕士研究生,主要从事环境电化学方面的研究.

## 美国《水环境研究》发表社论谈气候变化影响下的水资源整体管理

社论认为全球气候变化意味着对水资源管理所有方面均构成挑战.市政和工业用水、农业和环境都将受到重大影响.这些影响表现在全球气温升高对季节性降水格局的改变以及它在水循环和区域水文的影响.一般来说,气候变化会使高纬度地区降水增加、靠近热带地区(如美国西南部)降水减少、降水强度增加而频率减少、干旱期延长、雨水多而降雪少以及极端气象事件增加.

我们当前必须面对现有水资源供应基础设施效率提高的问题以保证可持续水资源供应;要提供相应的洪水管理措施并准备好应对海平面上升的多种影响.为应对这些挑战,水管理部门要求在规划、建设和管理方面有新的途径.全球气候变化影响整个地球水循环,必须认识到水循环的各个组分之间有相互联系,把重点放在整体解决方案上.

所谓整个水资源管理是指对所有已建成的和自然界水循环组成部分包括水域动力学、地下水、地面水、储存和输送、土地利用和需求、水利、水处理、海水淡化和水回用、径流、洪水管理等实施整体管理,以对付气候变化影响.所用的方法要能对付各种不确定性并考虑到将来的可能情景.实施水资源整体管理要采取一系列步骤:基于预测结果的情景规划;开发应对各种情景的适合战略;用合适的模式评价战略的有效性;制订相应的计划,纳入最新的结果.

在整体水资源管理的有效途径中,要求各方面人士前所未有的合作,包括工程师、科学家、规划人员和运行人员,要求他们对气候变化科学有更多的了解.

江 年 摘自《Water Environment Research》April, 291(2008)