

厌氧抑制动力学的表函数统一模型和实验方法

阎中, 王凯军

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要:为解决传统抑制动力学模型存在的形式不统一及参数获取困难等问题,采用表函数的方法对抑制动力学进行表述.通过引进表函数方法,对动力学测定实验方法提出了改进,采用 DYNAMO 软件进行数据处理.对 2,4-二硝基酚抑制现象进行模拟研究.结果表明,用表函数的方法对抑制现象进行模拟是可行的.相比较传统抑制动力学,表函数的模拟曲线更加贴近实验数据,形式简单而统一,同时解决了参数获取的问题.在对复杂抑制现象进行模拟时,表函数方法具有较大优势,并可以在一定程度上简化模型的结构.

关键词:表函数;厌氧消化;抑制动力学;系统动力学

中图分类号: X17 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1325-05

Uniform Model and Experimental Method of Anaerobic Inhibition Dynamics Using Table Function

YAN Zhong, WANG Kai-jun

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: To figure out the problem, such as disunity of existent form in the model of traditional inhibition dynamic, and difficulty to obtain the parameters, we adopt the way of table function to formulate inhibition kinetics. Through indraught the way of table function to improve on the way of experiment in dynamic mensuration, DYNAMO software was used to process the data and simulate the inhibition phenomena of 2,4-dinitrophenol. The result shows that the table function is possible to simulate the inhibition phenomena. Compared with the traditional inhibition dynamic, the simulation curve of table function is much more close to the data of experiment, the modality is simple and unify, and simultaneously it solves the problem of parameter obtaining. When the complex inhibition phenomena is simulated, the table function shows obvious advantage, and may predigest the structure of model at a certain extent.

Key words: table function; anaerobic digestion; inhibition dynamics; system dynamics

废水厌氧生物处理技术经过 100 多年的发展,已经成为比较成熟的工艺技术之一,在厌氧工艺的应用过程中,由于厌氧微生物对环境条件要求比较严格,许多物质乃至环境条件都会影响厌氧反应器的正常反应,广义上称之为抑制现象^[1].人们通过动力学方程来描述抑制现象,对不同的抑制机理,形成了不同的动力学模型.厌氧消化抑制动力学一般形式较为复杂,抑制物浓度和降解速率之间存在着复杂的非线性关系.作为系统动力学的一种描述方法,表函数被广泛地应用于社会系统和经济系统中,但将其应用于自然科学领域的却并不多见,本研究利用该方法描述厌氧过程的抑制现象.

1 厌氧消化过程的抑制现象和抑制动力学

厌氧生物反应是多种微生物共同参加的复杂过程,其中起主导作用的是微生物分泌的各种酶.正常的酶促反应中,反应酶 S 与其对应的基质 E 结合,生成产物 P 后与产物脱离,继续作用于剩余的基质,形成良性循环.在酶促反应过程中,一些抑制物质(I)

通过各种途径干扰了这个过程的正常进行,这些物质称为抑制剂.在某些情况下,环境条件,某些产物甚至基质本身也会对酶促反应形成抑制.

2002 年 IWA 推出的 ADM1 模型将抑制过程分为生物静力学抑制(biostatic inhibition)和杀生性抑制(biocidal inhibition)^[2].生物静力学抑制指抑制剂影响了产物的生成速率,包括竞争性抑制、非竞争性抑制、基质抑制及产物抑制等.除此之外,某些抑制剂可以影响细胞的功能,比如某种物质的存在影响了细胞的呼吸作用,然后产生一些间接效应,如降低菌体的量等,这种抑制称为杀生性抑制.以上的几种抑制效应可能单独出现,也有可能同时出现.

对于基质降解和微生物生长过程,一般使用 Monod 方程进行描述.但由于厌氧反应过程存在着明显的抑制现象,所以在描述厌氧过程时,用抑制动力学来代替 Monod 方程.抑制剂作用不同决定了其

收稿日期: 2007-05-18; 修订日期: 2007-10-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601990)

作者简介: 阎中(1981~),男,硕士研究生,主要研究方向为污水处理数学模拟, E-mail: yanzhong16@126.com

抑制动力学形式的不同,常用的抑制过程形式及曲线如图 1 所示^[3].

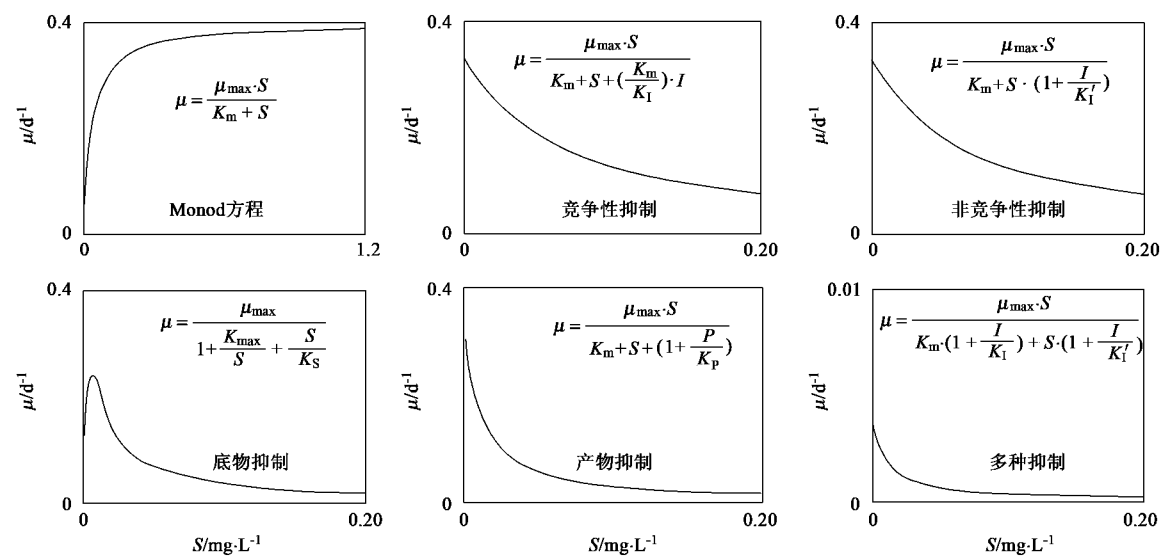


图 1 各种抑制动力学形式
Fig.1 All kinds of inhibition functions

从图 1 中可以看出,对于不同的抑制机理,抑制动力学形式各不相同.在实际应用中描述抑制现象前需要首先对抑制动力学的形式进行选择,如果选择不当很有可能得不到很好的模拟效果,而选择抑制形式需要了解微生物的作用机理,这无疑增加了模拟的难度.另外,每一种抑制动力学方程中均存在着许多待取的动力学参数.许多报道提供了部分参数的参考值,但是有的参数如 Monod 方程中的 K_S ,在不同生境中的值甚至相差 3 个数量级.所以,若要利用抑制动力学对系统进行模拟,必须首先求出相应方程中的参数值.研究中一般采用静态实验,用 Lineweaver-Burk 线性化方法来获取动力学参数,这种方法虽然简单,但是对于一些复杂的动力学模型,线性化是非常困难的,有时甚至无法完成^[4,5].

ADM1 模型提出的抑制模型形式如式(1)所示.方程将各种抑制公式都归结为一种形式,对于多种抑制同时出现的情况,只需在原有的基础上累计乘上新引入的抑制方程即可.虽然这种方法形式较为简单,但其中所包含的抑制方程 $I_1, I_2, I_3 \cdots I_n$ 等却仍然可能是复杂的大型方程,ADM1 报告中的 pH 抑制方程就相对复杂.

$$\mu = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_S + S} \cdot X \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot I_3 \cdots I_n \quad (1)$$

式中, μ 为比降解速率, $\mu_{\max}$ 为最大比降解速率, S 为基质浓度, K_S 为半饱和系数, X 为微生物浓度, I_i

为抑制方程.

可以看出,抑制方程的加入不仅提高了方程的复杂程度,同时又引入了新的未知参数,用传统的方法已经很难求出正确的参数值,使得模拟难度大大增加.针对以上问题,借鉴 ADM1 提出的抑制动力学的形式,本研究提出了一种定性与定量相结合的方法,引入一种称为表函数的方法来代替传统抑制动力学.

2 厌氧抑制动力学的表函数方程

2.1 表函数的定义

表函数是一种离散函数,自变量 X 与应变量 Y 之间没有确切的函数表达式,其定义域和值域均为离散的点,是将 X 与 Y 一一对应列表,在已知自变量 X 的情况下,可以通过表格获取相应 Y 的值^[6,7].

无论是生物静力学抑制还是杀生性抑制,抑制物的浓度都直接决定了微生物受到抑制的程度.定义微生物受抑制的程度为 φ , $\varphi = \mu_i/\mu$.其中 μ_i 为实验中测得的比降解速率, μ 是 Monod 公式中的比降解速率,人们对 Monod 方程进行了大量的实验研究,取得很多结果,在这里假设其为已知(对于未知的情况将另文讨论).根据反应器不同抑制物浓度 S_i ,通过实验可得出对应的抑制程度 φ_i 值,由于实验点是有限的,所以这一对应关系是离散的数对.将 S_i 和 φ_i 列表,则构成表函数 ψ , $\psi = \text{Table}(S_1, S \cdots$

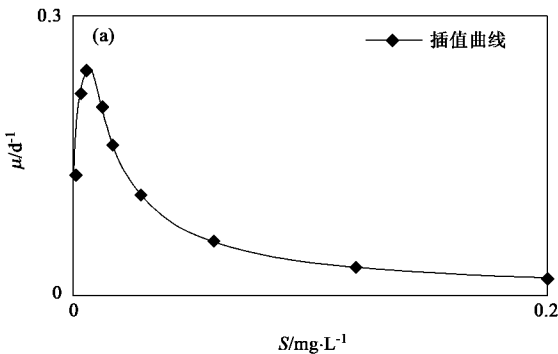
$S_n, \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_n$)或如表 1 的形式.

此外,一些抑制现象可能会由某些环境条件引起,实验中只能观察到监测的某些具体数据,如温度和 pH 等,在这种情况下,仍然可以通过控制不同的环境条件 E_i ,并监测在不同条件下微生物的受抑制程度 φ ,用如上的方法列表(表 1).

表 1 微生物抑制动力学表函数 φ

Table 1 Table function φ of microorganism inhibition dynamics		
抑制物浓度 $S/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	非具体物质条件 E	受抑制程度 φ
S_1	E_1	φ_1
S_2	E_2	φ_2
S_3	E_3	φ_3
...	...	...
S_n	E_n	φ_n

从而抑制动力学的比降解速率 μ_i 可以表示为式(2)的形式.已知某一时刻内抑制物的浓度 S_i 或环境条件 E_i ,则可在表函数中查到该浓度点下对应的受抑制程度 φ_i ,将其代入式(2)即可算出此刻的比降解速率(I_i 代表抑制物的浓度 S_i 或环境条件 E_i).引入表函数方法后,所有微生物抑制动力学均可以变为式(2)的统一形式,避免了对抑制动力学方程的形式和参数的选择过程.即使对一些机理尚未完全明了的抑制现象,也可以通过同样的公式进行模拟.同时,应用表函数的方法减少了获取动力学参数的工作量,方便了对各种抑制系统的模拟.



$$\mu_i = \mu \cdot \psi(I_1, I_2 \cdots I_i \cdots I_n) \tag{2}$$

2.2 表函数的方法和优点

抑制动力学表函数表示方法具有以下优点.
(1) 保存了全部的信息 因为无论是间歇实验测定动力学参数,还是连续实验测定方法,都需要对实验数据进行数据处理和公式模拟.在这一过程中不可避免的要损失原有的信息.

(2) 统一了抑制动力学形式,简化了抑制动力学方程 对于方程形式的简化和统一前面章节以有论述,事实上,更重要的是对于多种物质的抑制表函数方法提供了一种简单的数学工具.

(3) 定量与半定量相结合的方法 从方法学的角度是将定量的动力学方程(Monod)与半定量或定性的实验数据点对相结合构建数学模型,扩大了数学模拟的范围.

表函数抑制方程的表示方法与实际的动力学参数实验过程是一致的,动力学参数测定首先要确定实验点数量(n).点的数量过多会增加实验的工作量,数量过少则难以对系统进行有效的模拟.一般描述厌氧过程的表函数 n 应取 8~10 之间.另外,所选择的点必须具有代表性,对于抑制程度变化幅度较大的浓度区间,抑制剂浓度 S_i 或环境条件 E_i 的选取点应取得密集一些,对变化幅度较小的浓度区间点可以略微稀疏,如图 2(a)所示.

2.3 表函数的连续化

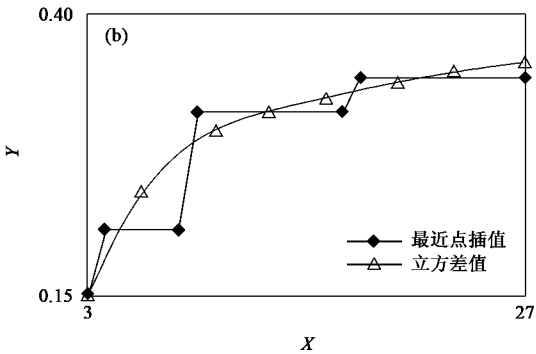


图 2 数据点对的选取及插值方法对比

Fig.2 Compare of the pick of data couple and the way of interpolation

用表函数方程描述抑制过程形式简单,同时并不改变人们长期接受动力学方程的形式.但是公式实质上为非线性的离散函数,在实际模拟过程中,要求对反应器或实验装置进行连续的模拟,即需要对表函数 φ 进行连续化,从而连续描述任意抑制物浓度 S 和抑制程度 φ 之间的关系.可以采取不同插值

的方法对表函数进行连续化处理,结果如图 2(b)所示.可以看出,立方插值可以模拟出比较平滑的曲线,较为符合真实情况.一般拟合后的曲线与数据存在着一定的差异,并不能完全的重现实验结果.所以插值计算后,需要选取合适的数学工具对非线性函数进行表征和模拟.

系统动力学在研究非线性函数方面具有相当的优势^[8].其最大的特点便在于模拟过程采用定性与定量的结合^[9].STELLA 便是一种基于系统动力学的Dynamo 软件,它可以方便迅速地收集系统组分间的关系,准确地描述数据之间的非线性关系^[10].本研究利用其 Graphical Function 功能对插值后的曲线进行描述和利用.

3 对 2,4-二硝基酚抑制方程的模拟

3.1 传统动力学方法

汤改凤等^[11,12]研究了间歇实验条件下,2,4-二硝基酚(2,4-DNP)与葡萄糖共基质时的厌氧降解动力学,发现 2,4-二硝基酚的降解速率与其自身的浓度成一定关系.用 Monod 方程计算未考虑抑制的比降解速率 μ ,与实测值 μ_i 相对照,可以看出随着 2,4-DNP 浓度的升高,微生物受抑制的程度不断增大.利用基质抑制方程进行拟合,从图 3 可以看出,计算值 μ_c 与实验值非常相近,相关系数为 0.96,用线性化的方法求出 $K_s = 196.2 \text{ mg/L}$, $K_i = 165.9 \text{ mg/L}$, K_s 和 K_i 置信度均为 0.99(图 3).

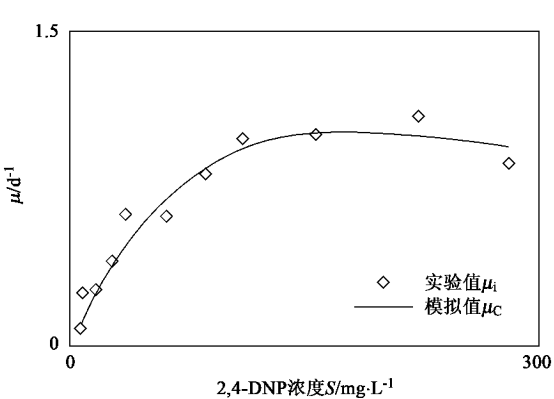


图 3 传统基质抑制动力学对 2,4-二硝基酚降解速率的模拟

Fig.3 Modeling of the rate of the degradation of 2,4-DNP using tradition substrate inhibition function

3.2 表函数方法对 2,4-DNP 抑制现象的模拟

对照汤改凤等的结果,利用表函数方法对该系统进行模拟,根据实验结果,选出 8 个点列出表函数 $\psi_{2,4\text{-DNP}}$,如表 2 所示,并将描述抑制动力学的方程列成式(3)的形式.

表 2 2,4-DNP 抑制表函数								
Table 2 Inhibition table function of 2,4-DNP								
2,4-DNP 浓度 $S/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	5.3	9.1	15.9	26.9	86.7	109.9	223.2	280.2
$\psi_{2,4\text{-DNP}}$	1.058	1.736	1.112	1.049	0.826	0.851	0.632	0.457

$$\mu_{2,4\text{-DNP}} = \frac{\mu_{\max} \cdot S}{S + K_s} \cdot \psi_{2,4\text{-DNP}}(S_1, S_2 \cdots S_8) \quad (3)$$

使用 Matlab 工具对表 2 列出的数对进行立方插值,选择插值步长为 0.2.插值结果如图 4 所示.可以看出,在 2,4-二硝基酚浓度较低的情况下(5~9.1 mg/L),比降解速率会随其浓度的上升而上升.但当浓度进一步上升时,就会表现出明显的抑制现象.当

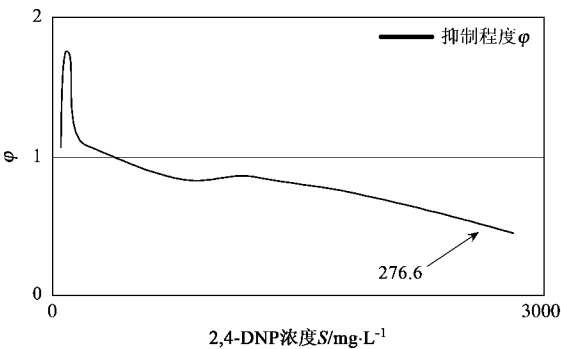


图 4 表函数插值计算结果

Fig.4 Result of table function's interpolation

浓度为 276.6 mg/L 时,系统的受抑制程度为 50%.将插值结果按照对应的 2,4-DNP 浓度,受抑制程度输入 Stella 中,作为一个辅助变量,代入到式(3)中,以步长 0.01 进行模拟计算,模拟结果如图 5 所示.

图 5 即利用表函数对比降解速率的模拟结果.

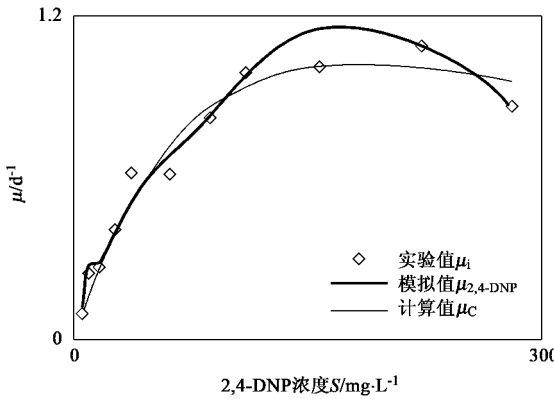


图 5 表函数与基质抑制动力学模拟结果对比

Fig.5 Compare of the results of table function and substrate inhibition function

可以看出,利用该方法得出的模拟值 $\mu_{2,4-DNP}$ 与实验值 μ_i 相近,模拟曲线可以很好地表示抑制的趋势,说明用表函数的方法对厌氧过程中抑制进行模拟是可行的.而且相比较传统动力学的计算值而言,模拟出的曲线更加趋近于真实的实验数据.

4 结论

(1) 本研究对厌氧过程中所存在的抑制现象进行了分析,提出采用表函数对厌氧过程抑制动力学进行描述,建议实验(模拟)过程中点对数量的选择方法,以及数据处理方式.系统动力学计算方法能够保持方法的简便性,避免对诸多参数的选取,特别在多种抑制现象同时出现的情况下具有较大优势.

(2) 采用表函数抑制动力学方程可将抑制方程统一表示,不需要区分抑制类型和所采用的方程.此外,对于一些尚未完全明了的抑制现象,传统的抑制动力学往往显得无能为力,利用表函数的方法可以对这些系统进行很好的模拟.通过对实验数据进行模拟,说明利用系统动力学中的表函数来模拟厌氧消化过程中的抑制现象是可行的.

参考文献:

[1] Bruce E Rittmann, Perry L McCarty. Environmental Biotechnology:

Principles and Applications [M]. USA: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2001. 167-168.

[2] IWA Task Group for mathematical modeling of anaerobic digestion processes. Anaerobic digestion model No. 1(ADM1), IWA Scientific and Technical Report No. 13[R]. London: IWA, 2002.

[3] 施汉昌. 废水生物处理的数学模型与新技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005. 3-5.

[4] 于静洁, 马超, 李莉, 等. ASM1 中化学计量系数与动力学参数的测定[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(5): 334-336.

[5] 孙伟, 曾光明, 魏万之, 等. 微生物降解动力学参数估计新算法的比较[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2006, 33(5): 114-119.

[6] 王其藩. 系统动力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1994. 3-5.

[7] 胡玉奎. 系统动力学-战略与策略实验室[M]. 杭州: 浙江人民出版社, 1988. 12-18.

[8] 王其藩. 高级系统动力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995. 4-8.

[9] 胡超. 基于系统动力学方法的厌氧消化系统的动态模拟研究[D]. 北京: 北京市环境保护科学研究院, 2005. 18-20.

[10] 王婷, 吴元宁, 张大伟, 等. 常用生态模拟软件探讨[J]. 农业网络信息. 2005, 11: 98-104.

[11] 汤改凤, 余宗莲, 吴美玲, 等. 2, 4-二硝基酚厌氧生物降解动力学研究[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1570-1573.

[12] 吴美玲, 余宗莲, 汤改凤. 废水中 2, 6-二硝基酚厌氧毒性和降解动力学研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(9): 31-34.