

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2015.0012.014

饮用水中微生物与可同化有机碳的动力学模型研究*

周德柱¹, 任春蓉²

(1.重庆大学 城市建设与环境工程学院,重庆 400044;2.重庆吉麟科技发展有限公司,重庆 401147)

摘要:建立了饮用水中微生物、可同化有机碳(AOC)随时间变化的动力学模型;根据饮用水中微生物、AOC、余氯三者随时间变化的实验数据,校核了模型参数,并且验证了该模型的可靠性;实验结果表明:前期由于余氯的氧化作用,AOC随时间快速增加,后期AOC作为微生物生长的有机底物,被缓慢消耗;结合模型,可从理论上证明,存在一个最佳的初始余氯投加量,使得终点时刻微生物的浓度恰好满足水质标准要求,这对于水厂运行成本管理具有一定参考价值。

关键词:饮用水;可同化有机碳;微生物;动力学;模型

中图分类号:TU991.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-058X(2015)12-0065-06

生活饮用水出厂水水质一般符合标准要求,但进入输配水管网之后,经历复杂的生化和物化反应,尤其在管网的末梢,水质时常达不到标准要求。建立水质模型并结合管网中部分水质监测点,对整个供水管网水质进行动态模拟及预测,为配水系统进行科学调度提供技术支持,降低事故风险。氯对细菌等微生物有杀灭抑制作用,目前是反映饮用水水质的重要指标^[1]。而饮用水中微生物、可同化有机碳(AOC)、余氯三者是相互关联的:AOC(Assimilable Organic Carbon)为小分子有机物,能被微生物直接利用进而再生长^[2];余氯氧化性强,又能与有机物、微生物发生氧化还原反应产生AOC。因此选取微生物、AOC、余氯三个水质指标作为模拟对象,可以更加全面准确地反映供水管网的水质分布情况。

国外对饮用水水质模拟研究较早,Munavalli G R 等人^[3]和 Dukan S 等人^[4]均曾以微生物为模拟对象,从机理上建立了生物可降解有机碳(BDOC)、微生物、余氯三者交互式反应动力学方程,但方程形式十分复杂,而且未知参数众多,很难加以实际应用。国内也有学者开始研究并建立饮用水水质模型,如舒诗湖等^[5]利用反应器研究供水管网中可同化有机碳(AOC)的反应动力学方程,但模型仅考虑了AOC和余氯两个指标,未将微生物指标纳入其中。为此,以一个封闭的反应器为研究工具,不考虑内壁生物膜的影响,研究了饮用水中微生物和AOC的变化规律,在现有余氯模型的基础上,建立微生物、AOC、余氯三者浓度的动力学模型方程,通过实验数据对模型参数进行校核并对模型进行了验证与分析。

1 微生物与 AOC 动力学模型

1.1 微生物模型

在饮用水中,微生物的变化是有机底物和余氯两者综合影响下的结果。微生物生长速率(Biomass

收稿日期:2015-03-01;修回日期:2015-04-18.

*基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(2012BAJ25B06).

作者简介:周德柱(1986-),男,江苏盐城人,硕士研究生,从事给水管网水质研究.

Growth)模型采用公认的 Monod 动力学表达式。微生物的死亡包括自然死亡(Natural Mortality)和氯消毒死亡(Chlorine Mortality),前者死亡速率符合一级模型,后者还与氯浓度有关,随氯浓度的增大而增大。

微生物动力学模型的各个速率表达式如下:

$$\text{Biomass Growth Rate} = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \cdot \frac{x}{\beta} \quad (1)$$

$$\text{Natural Mortality Rate} = k_{\text{mort}} \cdot \frac{x}{\beta} \quad (2)$$

$$\text{Chlorine Mortality Rate} = k_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \frac{x}{\beta} \quad (3)$$

其中: μ_{\max} 为微生物最大比增长速率,1/h; S 为 AOC 浓度,mg/L; K_s 为半速常数,mg/L; X 为微生物浓度,cell/L; β 为单位换算系数,即单位数量微生物与其所含有有机碳质量之比,取 1×10^9 cell/mg C^[6]; k_{mort} 为自然死亡速率常数,1/h; k_{Cl_2} 为氯抑制常数,1/h/mg/L; Cl_2 为氯浓度,mg/L。

1.2 AOC 模型

饮用水中的溶解性有机物的种类很多,可同化有机碳(AOC)则是可直接被微生物所利用并合成细胞体的小分子类有机碳。目前,常把 AOC 作为反映饮用水生物稳定性的重要指标^[7]。饮用水中 AOC 与两个因素有关,一是水中微生物的活动,二是水中的消毒剂影响,如氯、臭氧等。

由 AOC 的定义可知,当以 AOC 为有机底物,并且用微生物细胞内有机碳重量代表微生物的量时,那么单位时间内微生物生长所消耗的 AOC (Substrate Utilization) 等于微生物的增量。微生物生长的同时,也伴随着一部分微生物的死亡。研究证明,两种不同机制的死亡均会导致微生物细胞组织溶解(Lysis),向水体释放出有机碳,产生少量 AOC,该部分 AOC 的产生量与微生物的死亡数量成正比。

液氯是目前国内外水厂广泛使用的消毒剂,具有强氧化性,可以使某些有机物的碳链断裂,生成一些小分子有机物^[8]。研究表明,饮用水中余氯的衰减量与消毒副产物生成量存在一定线性关系,而消毒副产物的变化与 AOC 也具有线性关系^[9]。若将氯氧化所形成的 AOC 也视作某种消毒副产物,则该部分 AOC 的生成速率(Reaction)也与余氯的衰减速率成正比。

综上所述,AOC 动力学模型的各个速率表达式如下:

$$\text{Substrate Utilization Rate} = -\mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \cdot \frac{x}{\beta} \quad (4)$$

$$\text{Lysis Rate} = m \cdot k_{\text{mort}} \cdot \frac{x}{\beta} + n \cdot k_{\text{Cl}_2} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \frac{x}{\beta} \quad (5)$$

$$\text{Reaction Rate} = c \cdot \frac{d\text{Cl}_2}{dt} \quad (6)$$

其中: t 为时间(h); c, m, n 均为比例常数。

1.3 建立多组分动力学模型方程组

饮用水中微生物与 AOC 浓度的变化均与水中余氯有关,因此所建模型若要可解,则必须先明确余氯在水中的变化规律。

余氯一直是饮用水水质安全研究的热点,其衰减速率一般与初始浓度、TOC、微生物等因素有关^[10]。目前已提出的关于余氯衰减模型包括一级模型、二级模型、多级模型、双一级模型、限制一级模型等^[11],而一级模型仍是当前广泛使用、模拟效果良好的一种。建立余氯一级衰减模型:

$$\frac{d\text{Cl}_2}{dt} = -k_b \text{Cl}_2 \quad (7)$$

其中: k_b 为余氯衰减速率系数,1/h。

根据质量守恒原理,易得到饮用水中微生物、AOC、余氯三者构成的多组分反应动力学模型方程组:

$$\frac{d\left(\frac{x}{\beta}\right)}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \cdot \frac{x}{\beta} - k_{\text{mort}} \cdot \frac{x}{\beta} - k_{Cl_2} \cdot Cl_2 \cdot \frac{x}{\beta} \quad (8)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_{\max} \frac{S}{S + K_s} \cdot \frac{x}{\beta} + m \cdot k_{\text{mort}} \cdot \frac{x}{\beta} + n \cdot k_{Cl_2} \cdot Cl_2 \cdot \frac{x}{\beta} - c \cdot \frac{dCl_2}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{dCl_2}{dt} = -k_b Cl_2 \quad (10)$$

模型方程组一般不能获得解析解,只能通过计算机编程,从而求得某一时间段上的数值解。

2 模型的实验验证

2.1 材料与方法

实验水样采用重庆市某村镇自来水,水质参数见表 1。反应器内水温恒定在 21 °C;实验前对反应器进行清洗消毒,控制氯浓度 25 mg/L,保持 30 min。消毒后,用还原剂 $Na_2S_2O_3$ 溶液洗涤反应器,去除残留氯。

表 1 水样水质参数

序号	物化指标	值
1	温度/°C	21
2	pH	7.2
3	TN/(mg/L)	1.65±0.015
4	TOC/(mg/L)	6.07±0.38
5	浊度/NTU	1

微生物采用异养菌平板计数(HPC)法测定,R2A 培养基涂布后 7 d 计数^[12];AOC 采用先后培养法测定,P17 和 NOX 测试菌种先后在水样中培养 3 d,R2A 培养基涂布后 7 d 计数,产率系数分别为 1.1×10^7 和 1.9×10^9 cell/ug C^[13];余氯浓度通过在线余氯仪读取。

2.2 实验结果

以 30 h 为一个实验周期,分别测得不同时刻微生物(HPC)、AOC、余氯的浓度,见图 1 中的散点。由图 1 可知,微生物的增殖较平缓,而余氯则衰减的非常快, $T=5$ h 时,余氯浓度已消耗殆尽。AOC 的浓度在 0~5 h 内有明显地增加, $T=5$ h 时刻达到最大值,之后在 5~30 h 内则缓慢地减少。

2.3 模型验证与参数校核

模型共涉及 8 个未知模型参数,对于不同的研究系统,参数的取值一般不同。为了使用计算机进行数值积分,需要事先拟定一组参数的初值。利用 Matlab 软件中的优化程序,结合上面得到的实验数据,计算得到一组最优参数,使得实测值与模拟值的误差平方和最小。最终微生物、AOC、余氯 3 个变量随时间变化的模拟曲线图见图 1,数值计算与参数优化所需参数初值及校核值见表 2。可以发现,3 个变量的模拟值与实测值的变化趋势基本上是一致的。而余氯衰减系数偏离初值的幅度较大,原因可能是反应器材质(PVC 板)以及金属加热管的影响。

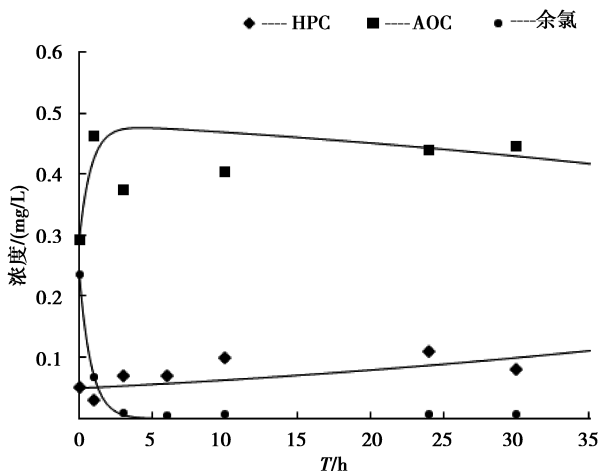


图 1 HPC、AOC、余氯随时间变化

表 2 参数初值及校核值

序号	参数	单位	初值	校核值
1	μ_{\max}	1/h	0.20 ^[6]	0.07
2	K_S	mg/L	0.50 ^[3]	0.508
3	k_{mort}	1/h	0.01 ^[3]	0.01
4	k_{Cl_2}	L/h/mg	0.02 ^[3]	0.02
5	m	—	0.30 ^[3]	0.82
6	n	—	0.30 ^[3]	0.501
7	c	—	0.5	0.804
8	k_b	1/h	0.007 ^[10]	1.229

为了检验校正后模型的可靠性,相同实验条件下,采用不同的初值,得到新的实测数据。图 2 为 HPC、AOC、余氯的实测值与模拟值的对比,均方根误差(RMSE)分别 0.007 88、0.084 0、0.009 78 mg/L。比较可知,经过校核,模型的可靠性能够被接受。

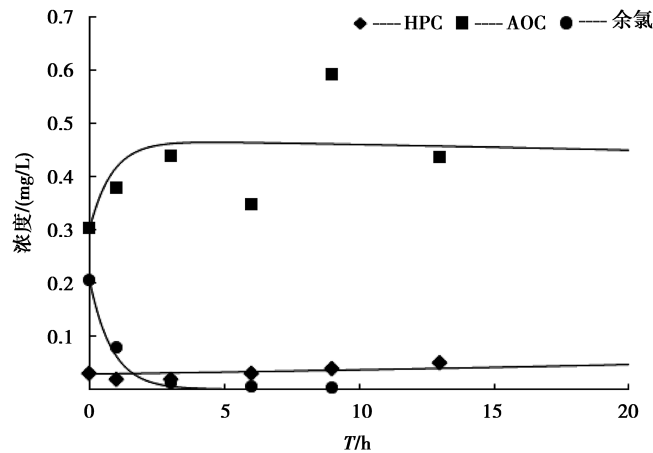


图 2 HPC、AOC、余氯实测值与模拟值对比

3 分析与讨论

根据实测值与模拟曲线,不难发现,余氯和 AOC 两者浓度的变化具有耦合性,当余氯浓度已趋于零时,AOC 值的恰好位于最大值附近。因为余氯与水体中的有机成分发生氧化还原反应,生成小分子的有机物,导致初期 AOC 浓度有所升高。实验前期,在余氯存在的条件下,微生物的生长十分缓慢。实验后期,余氯浓度几乎趋于零,已不能抑制微生物生长,而 AOC 浓度的增加,也为微生物生长提供了更多的有机底物,加快了其增值速率。因此,在饮用水中投加余氯有双重效应。

根据以上分析可知,当进水水质与停留时间不变时,理论上存在一个经济上最优的余氯初始浓度,使得终点时刻微生物的浓度恰好满足标准规定的限值(例如,《生活饮用水卫生标准》GB 2006 要求总菌数 ≤ 100 CFU/mL)。假设有一根长 54 km 的给水管道,管内水流速 0.5 m/s,停留时间为 30 h,前端进水 AOC = 0.3 mg/L, HPC = 2.0×10^{-3} mg C/L。选取 10 个不同初始余氯浓度,利用上述模型方程,分别计算出每个初始

浓度下末端 HPC 值,计算结果见图 3。需要注意的是,余氯衰减系数与初始余氯浓度有关,一般随初始浓度的增大而减小,符合如下经验公式^[14]。表 3 为对模型进行数值计算所采用的参数值。

从图 3 可知,末端 HPC 的浓度先随初始余氯浓度 C_0 的增加而增加,在 $C_0=0.5$ 附近达到峰值 HPC_{max} ,然后又随初始余氯浓度的增加而不断减小。

当标准要求的末端限值 $HPC^* < HPC_{max}$ 时,则存在两个临界初始余氯浓度值 C_{01} 、 C_{02} ($C_{01} < C_{02}$),使得末端 HPC 恰好等于 HPC^* 。从经济角度讲,选择作为初始余氯投加量是合理的,不仅满足标准要求,而且节约了水厂的运行成本及降低了水中消毒副产物的生成量。若选择 C_{02} 作为初始量,则需要过量地投加余氯,虽能有效控制微生物,但也不可避免地增加了运行成本和消毒副产物。这对于如何优化给水系统,实现节能减排,具有一定的参考价值。

当 $HPC^* \geq HPC_{max}$ 时,即无论初始余氯浓度为多少,末端 HPC 都不会超标,说明该饮用水水质非常好,有机物含量极低,不能给微生物的生长提供足够的底物。

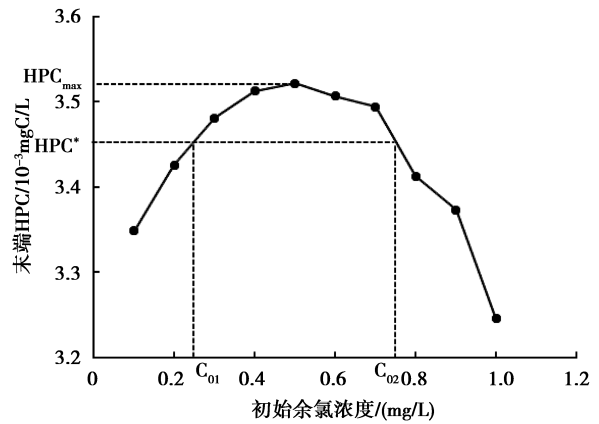


图 3 不同初始余氯浓度下的末端 HPC 值

表 3 模型计算所取参数值

序号	参数	单位	值	序号	参数	单位	值
1	μ_{max}	1/h	0.07	10	$k_b(C_0=0.3)$	1/h	0.38
2	K_S	mg/L	0.5	11	$k_b(C_0=0.4)$	1/h	0.28
3	k_{mort}	1/h	0.01	12	$k_b(C_0=0.5)$	1/h	0.22
4	k_{Cl_2}	L/h/mg	0.02	13	$k_b(C_0=0.6)$	1/h	0.18
5	m	—	0.2	14	$k_b(C_0=0.7)$	1/h	0.16
6	n	—	0.5	15	$k_b(C_0=0.8)$	1/h	0.13
7	c	—	0.2	16	$k_b(C_0=0.9)$	1/h	0.12
8	$k_b(C_0=0.1)$	1/h	1.18	17	$k_b(C_0=1.0)$	1/h	0.10
9	$k_b(C_0=0.2)$	1/h	0.58				

4 结 论

饮用水水质研究领域内,对余氯的模拟研究比较多,而对微生物及与微生物生长密切相关的 AOC 的研究相对较少。在对余氯的研究基础上,有必要对水中微生物及有机碳进行模拟研究,直接反映水质的安全性。建立饮用水中微生物、可同化有机碳(AOC)、余氯的动力学模型,实验证明模型的预测值与实测值有较好的吻合度。实验数据与模型分析表明,AOC 作为微生物生长的有机底物,在余氯的作用下,AOC 随时间迅速增加而后缓慢减小。利用模型计算得知,管道末端 HPC 随初始余氯浓度的增加呈现先增大后减小规律,一般存在一个经济上最优的初始余氯投加量,使得末端 HPC 恰好能满足标准限值要求。

参考文献:

- [1] 董淑江,高蓉. 饮用水消毒副产物研究进展[J]. 职业与健康, 2014, 24: 3628-3631
- [2] 刘晓露,王敬琦,张柏林,等. 可同化有机碳和余氯对饮用水中细菌活性的共同影响[J]. 安全与环境学报, 2014(3): 198-201
- [3] MUNAVALLI G R, KUMAR M. Dynamic Simulation of Multicomponent Reaction Transport in Water Distribution Systems[J]. Water Research, 2004, 38(8): 1971-1988
- [4] DUKAN S, LEVI Y, PIRIOU P, et al. Dynamic Modelling of Bacterial Growth in Drinking Water Networks[J]. Water Research, 1996, 30(9): 1991-2002
- [5] 舒诗湖,何文杰,赵明,等. 供水管网中可同化有机碳的反应动力学[J]. 中国环境科学. 2008(9): 847-850
- [6] ZHANG W D, MILLER C T, DIGIANO F A. Bacterial Regrowth Model for Water Distribution Systems Incorporating Alternating Split-operator Solution Technique[J]. Journal of Environmental Engineering-asce, 2004, 130(9): 932-941
- [7] SRINIVASAN S, HARRINGTON G W. Biostability Analysis for Drinking Water Distribution Systems[J]. Water Research. 2007, 41(10): 2127-2138
- [8] LIU W, WU H, WANG Z, et al. Investigation of Assimilable Organic Carbon (AOC) and Bacterial Regrowth in Drinking Water Distribution System[J]. Water Research, 2002, 36(4): 891-898
- [9] 方华,吕锡武,陆继来,等. 配水管网中生物稳定性和消毒副产物的变化及相关性[J]. 环境科学, 2007(9): 2030-2034
- [10] 钟丹. 给水管网余氯衰减规律及影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010
- [11] HELBLING D E, VANBRIESEN J M. Modeling Residual Chlorine Response to a Microbial Contamination Event in Drinking Water Distribution Systems[J]. Journal of Environmental Engineering-asce, 2009, 135(10): 918-927
- [12] CHOWDHURY S. Heterotrophic Bacteria in Drinking Water Distribution System: a Review[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(10): 6087-6137
- [13] 方华,吕锡武,吴今明. 生物测定饮用水中可同化有机碳(AOC)方法优化[J]. 中国给水排水, 2006, 14: 75-79
- [14] 李红艳,吕谋,王梦琳,等. 供水管网中余氯衰减情况的试验研究及分析[J]. 给水排水, 2010(5): 162-166

Study on Dynamic Model of Microorganism and Assimilable Organic Carbon in Drinking Water

ZHOU De-zhu¹, REN Chun-rong²

(1. Department of Municipal Construction and Environment Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Chongqing Jilin Technology Development Co., Ltd., Chongqing 401147, China.)

Abstract: A dynamic model of microorganism and assimilable organic carbon (AOC) is proposed in the drinking water. According to the real-time experiment data of microorganism, AOC, free chlorine, parameters in the model are checked and the reliability of the model is verified. The experiment results show that the concentration of AOC increases rapidly as time goes by at earlier stage for the oxidation of free chlorine, while in the later stage, AOC is slowly consumed in the progress of microorganism growth as organic food. By using the model, it can be proved that there is optimum initial free chlorine dosage so that the concentration of microorganism meets the requirement of standards at the ending time. It is useful for drinking water plants to save running cost.

Keywords: drinking water; assimilable organic carbon; microorganism; dynamics; model