

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.004

生物粉末活性炭工艺生物质量浓度测定方法比较

贾瑞琦¹, 陈梦雪¹, 李丹阳¹, 李志远¹, 罗培康¹, 焦冠通¹, 王雨纯¹,
吴 军^{1,2}

(1. 南京大学 环境学院, 江苏 南京 210023; 2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室,
江苏 南京 210023)

摘 要: 分别采用差温加热法和脂磷法测定活性污泥和粉末活性炭(PAC)混合样品、实际生物粉末活性炭(BPAC)样品的生物质量浓度,比较两种方法的准确度和精度,建立生物粉末活性炭生物质量浓度的有效检测方法。结果表明,差温加热法的测定结果较脂磷法具有更高的准确度和精度,其平均相对误差(绝对值)约为10%,标准差约为2.5%,均优于脂磷法[测定高生物量样品时平均相对误差(绝对值)约为26%,标准差约为9%;测定低生物量样品时平均相对误差(绝对值)约为15%,标准差约为4%]。测定实际BPAC样品的生物质量浓度时,差温加热法的相对标准差为7.60%,而脂磷法为8.88%,进一步验证了差温加热法测定准确度和精度更高的优势。

关键词: 生物粉末活性炭; 生物质量浓度测定; 差温加热法; 脂磷法

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0017-05

Comparison of Biomass Concentration Determination Methods in Biological Powdered Activated Carbon Process

JIA Rui-qi¹, CHEN Meng-xue¹, LI Dan-yang¹, LI Zhi-yuan¹, LUO Pei-kang¹,
JIAO Guan-tong¹, WANG Yu-chun¹, WU Jun^{1,2}

(1. School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing 210023, China)

Abstract: Differential heating method and lipid-phosphorus method were used to determine the biomass concentrations of activated sludge - powdered activated carbon (PAC) mixed sample and actual biological powdered activated carbon (BPAC) sample, and the accuracies of the two methods were compared to find a more efficient method for measuring the biomass concentration of BPAC. The biomass concentration measured by differential heating method had higher accuracy and precision than that of lipid-phosphorus method. The average relative error (absolute value) and standard deviation of the differential heating method were about 10% and 2.5%, while those of the lipid-phosphorus method for the high biomass samples were about 26% and 9%, and for the low biomass samples were about 15% and 4%. When the biomass concentration of the actual BPAC sample was determined, the relative standard deviation of the differential heating method was 7.60%, while that of the lipid-phosphorus

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07602-004); 国家自然科学基金资助面上项目(51878337)

通信作者: 吴军 E-mail: njuwujun@nju.edu.cn

method was 8.88%, which further verified the advantages of higher accuracy and precision of the differential heating method.

Key words: biological powdered activated carbon; determination of biomass concentration; differential heating method; lipid-phosphorus method

以粉末活性炭活性污泥法(PACT)、生物粉末活性炭(BPAC)法等工艺为代表的微生物+粉末活性炭(PAC)处理技术,因PAC吸附与微生物降解的协同作用可以达到强化去除难降解有机物的目的,在工业废水处理领域具有广泛的应用^[1]。得到准确的生物质量浓度而非细胞成分等间接代表性指标,对于该类技术在工程应用中的工艺调控和反应动力学研究均具有重要的意义^[2-3]。

目前测定生物量常用的方法有培养法和原位测定法。其中,以异养菌平板计数法(HPC)为代表的培养法测定结果偏低,误差可达到数量级的水平,而且细菌总数折算成生物质量浓度时会产生巨大的误差。生物量原位测定法主要有重量法和脂磷法,重量法因PAC与微生物难以分离而不适用于测定BPAC的生物量;脂磷法在样品生物量较大、菌胶团较密集时容易因为萃取不彻底而造成测定结果偏低,测定低生物量样品时虽然具有较高的精度和准确度,但将其结果转换为生物质量浓度时会因换算系数的不确定而出现误差^[4-5]。而近年来快速发展的分子生物学技术,如实时荧光定量核酸扩增检测系统(qPCR),其测定结果也无法直接表征生物质量浓度。以上方法均不能满足在工程应用中准确测定BPAC生物质量浓度的要求。

差温加热法是由Arbuckle和Griggs最早提出的用于测定PACT工艺中污泥和PAC浓度的方法,臧炳祺等人对其加以改进使计算过程更清晰简便^[6]。差温加热法测定结果的准确性高、直观性强,其结果以干质量或污泥浓度为单位,便于进行反应动力学计算。Ouyang和Lee等人曾采用此方法测定生物颗粒活性炭(BAC)上的生物量^[7-8]。但国内目前鲜有研究应用此方法进行BPAC的生物量测定。为了探索BPAC生物质量浓度快速有效的测定方法,笔者对比研究了差温加热法和脂磷法的测定结果,并对其准确度和精度进行了评价。

1 材料与方法

1.1 试验材料

采用以生活污水培养的好氧活性污泥和购买的

木质PAC作为本研究的基础试验材料,两者在氮气气氛下以20℃/min的速率从室温升至800℃的热重曲线如图1所示。模拟PACT和BPAC技术分别制备高生物量和低生物量特征的好氧活性污泥和PAC的混合物进行对比试验;采用以上述PAC为填料的生物滤池中的BPAC进行验证试验,BPAC以生活污水为进水挂膜20d后得到,根据生物滤池的处理效果和BPAC样品的扫描电子显微镜图像验证BPAC的形成。

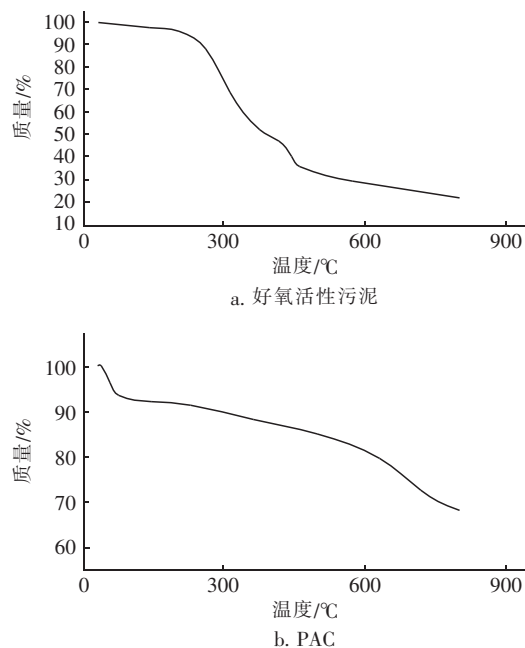


图1 好氧活性污泥和PAC的热重曲线

Fig.1 TGA curves of aerobic activated sludge and PAC

好氧活性污泥的基本性质:MLSS约为3400 mg/L,SVI为90 mL/g,MLVSS/MLSS值为0.85,pH值为7.2。PAC的基本性质:SS约为4200 mg/L,粒径为75~100 μm,孔隙体积为0.413 cm³/g,比表面积为742 m²/g。

好氧活性污泥和PAC混合物的配制方法:①高生物量样品,通过好氧活性污泥与PAC以1:1的体积比混合制得,浓度约为3800 mg/L;②低生物量样品,将好氧活性污泥稀释10倍后(浓度约为340 mg/L)再与PAC以1:1的体积比混合制得,浓度约

为 2 270 mg/L。

1.2 试验方法

通过好氧活性污泥和 PAC 样品的热重分析 (TGA) 发现, N_2 气氛下 400 °C 时好氧活性污泥超过 60% 的干物质热分解, 而 PAC 的失重较小 (约 10%); 550 °C 时活性污泥和 PAC 的失重分别达到 70% 和 15% 左右。尝试选取 400 °C 与 550 °C 作为差温加热的试验温度, 努力提高生物量测定的准确度和精度。

将具盖陶瓷坩埚和玻璃纤维滤膜在 550 °C 下经反复灼烧直至恒质量, 坩埚和滤膜总质量记为 B_0 ; 再取一定体积的活性污泥经玻璃纤维滤膜过滤, 将滤后的滤膜放入坩埚内在 105 °C 恒温干燥箱中烘干 2 h, 冷却称质量记为 B_1 ; 将有滤膜的坩埚放入马福炉中在 400 °C 下灼烧 90 min, 冷却称质量记为 B_2 ; 再将坩埚放入马福炉中在 550 °C 下灼烧 90 min, 冷却称质量记为 B_3 。则生物量 $B = B_1 - B_0$; 400 °C 时生物量的挥发量 $B_{400} = B_2 - B_1$, 此时生物量挥发系数 $X_{400} = B_{400}/B$; 550 °C 时生物量的挥发量 $B_{550} = B_3 - B_1$, 此时生物量挥发系数 $X_{550} = B_{550}/B$ 。

同试验步骤可得到 400 °C 和 550 °C 下 PAC 的挥发系数 Y_{400} 、 Y_{550} , 最后测得样品的总质量 M 以及两温度下的实际挥发量 M_{400} 、 M_{550} , 将以上参数代入物料平衡公式, 从而得到好氧活性污泥样品的生物量浓度 B 以及 PAC 质量浓度 P , 具体方法可以参考文献[6]。

$$B = \frac{(M_{400} + M_{550}) - (Y_{400} + Y_{550}) \cdot M}{(X_{400} + X_{550}) - (Y_{400} + Y_{550})} \quad (1)$$

$$P = \frac{(X_{400} + X_{550}) \cdot M - (M_{400} + M_{550})}{(X_{400} + X_{550}) - (Y_{400} + Y_{550})} \quad (2)$$

采用脂磷法对同一批次样品进行生物量测定,

具体步骤可参考于鑫等人^[9]的方法, 结果以 mgP/L 表示。因为磷脂在微生物细胞中的质量占比约为 5%, 本研究选取 5% 为换算系数, 将以磷表示的生物量换算为生物质量浓度。通过比较两种方法测定结果的准确度和精度, 优化 BPAC 生物质量浓度的测定方法。另外, 在对比试验研究的基础上, 再用两种方法分别对 BPAC 样品进行测定以进一步验证。下文所述生物量均指微生物的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 活性污泥和 PAC 差温加热法的计算公式

在 400 °C 和 550 °C 下测定了 12 个好氧活性污泥平行样品, 400 °C 下挥发系数 X_{400} 的测定结果平均值为 0.907 6, 相对标准偏差为 1.48%; 550 °C 下挥发系数 X_{550} 的测定结果平均值为 0.990 2, 相对标准偏差为 0.50%, 相对标准偏差均低于 5%, 在可接受的误差范围内。同样也测定了 12 个 PAC 平行样品, PAC 在 400 °C 下挥发系数 Y_{400} 的测定结果平均值为 0.700 6, 相对标准偏差为 2.55%; 550 °C 下挥发系数 Y_{550} 的测定结果平均值为 0.954 8, 相对标准偏差为 0.91%, 相对标准偏差均低于 5%, 在可接受的误差范围内。

根据计算所得参数 X_{400} 、 X_{550} 、 Y_{400} 、 Y_{550} , 得到本试验中差温加热法计算公式:

$$B = \frac{(M_{400} + M_{550}) - 1.655 5M}{0.242 4} \quad (3)$$

$$P = \frac{1.897 8M - (M_{400} + M_{550})}{0.242 4} \quad (4)$$

2.2 试验结果与讨论

采用差温加热法和脂磷法, 分别对高、低生物量的两种活性污泥和 PAC 混合样品进行生物量测定, 结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 两种方法测定高生物量样品的生物质量浓度

Tab. 1 Determination of biomass concentration in high biomass samples by two methods

项 目	差温加热法			脂磷法			
	实际生物量/ (mg · L ⁻¹)	计算生物量/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%	实际生物量/ (mg · L ⁻¹)	磷脂量/ (mg · L ⁻¹)	换算生物量/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%
1 [#]	3 360.00	2 990.08	-11.01	3 180	101.19	2 023.81	-36.36
2 [#]	3 168.05	3 505.35	-10.65	3 320	105.63	2 112.65	-36.37
3 [#]	3 551.87	3 174.25	-10.63	3 440	125.62	2 512.44	-26.96
4 [#]	3 534.31	3 234.89	-8.47	3 124	118.96	2 379.18	-23.84
5 [#]	3 182.54	3 629.27	14.04	3 580	141.17	2 823.38	-21.14
6 [#]	3 535.02	3 103.81	-12.20	3 455	154.50	3 089.91	-10.57
平均值(abs)			11.17				25.88
标准差(abs)			1.85				8.96

表2 两种方法测定低生物量样品的生物质量浓度

Tab.2 Determination of biomass concentration in low biomass samples by two methods

项 目	差温加热法			脂磷法			
	实际生物量/ (mg · L ⁻¹)	计算生物量/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%	实际生物量/ (mg · L ⁻¹)	磷脂量/ (mg · L ⁻¹)	换算生物量/ (mg · L ⁻¹)	相对误差/%
1 [#]	344.92	317.90	8.50	312	13.43	268.66	-13.90
2 [#]	200.40	191.40	4.71	307	12.72	254.44	-17.12
3 [#]	322.47	296.04	8.93	287	12.37	247.34	-13.82
4 [#]	305.71	342.71	-10.80	298	12.72	254.44	-14.62
5 [#]	343.98	380.37	-9.57	355	14.14	282.87	-20.32
6 [#]	311.71	361.02	-13.66	354	16.28	325.52	-8.05
平均值(abs)			9.36				14.64
标准差(abs)			2.94				3.72

差温加热法对高生物量样品(样品1)的测定结果平均相对误差(绝对值)为11.17%,相对误差的标准差为1.85%;而脂磷法的相对误差(绝对值)在10%~40%之间有较大波动,平均为25.88%,标准差为8.96%,说明对于高生物量样品,脂磷法的准确度和精度均明显劣于差温加热法。差温加热法对低生物量样品(样品2)的测定结果平均相对误差(绝对值)为9.36%,标准差为2.94%;脂磷法的测定结果平均相对误差(绝对值)为14.64%,标准差为3.72%,低生物量下脂磷法的测定结果相对误差相比高生物量明显减小,精度也大幅提高,但仍劣于差温加热法的精度。由于样品1与样品2的生物量相差巨大,为考察样品生物量的高低对测定结果的准确度是否有影响,采用SPSS对两组间生物量测定结果的相对误差(绝对值)进行独立样本 t 检验。其中差温加热法显著性检验结果 $P=0.237>0.05$,两组之间没有显著性差异;而脂磷法显著性检验结果 $P=0.027<0.05$,两组之间具有显著性差异。

综上,以准确度评价,差温加热法的测定结果在可接受误差范围内,其对两种样品的测定结果平均相对误差约为10%;脂磷法在测定高生物量样品时平均相对误差(绝对值)约为25.9%,准确度明显低于差温加热法,在测定低生物量样品时准确度有所提升,平均相对误差约为15%,但仍逊色于差温加热法。导致这一问题的原因有:①脂磷法萃取过程的不可控性。样品生物量大、菌胶团密集易导致萃取液与细胞接触不充分,部分磷脂无法顺利转移至氯仿中,导致测量结果偏低。②换算系数的不确定性。不同种类生物细胞中磷脂占比不同,将以磷表示的生物量换算为生物质量浓度所采取的系数也不

同,以5%作为统一换算系数会产生误差。

以精度评价,差温加热法的两组测定结果重现性较好,平均相对误差的标准差约为2.5%,显著性检验结果表明组间无显著差异,即样品生物量差异对差温加热法结果没有显著影响;脂磷法在样品生物量大时重现性差,样品生物量小时精度有所提高,显著性检验结果表明组间有显著差异。导致此结果的原因仍是脂磷法在测定大生物量样品时的局限性所产生的系统误差。

为进一步比较两种方法的优劣,采用两种方法分别测定了6个实际BPAC平行样品的生物质量浓度,差温加热法的测定结果分别为193.37、220.53、235.23、206.75、218.66、243.53 mg/L,平均值为219.70 mg/L;脂磷法的测定结果分别为168.43、164.43、180.57、205.54、199.55、208.43 mg/L,平均值为187.82 mg/L。脂磷法的结果低于差温加热法,这与前文所得结论一致。差温加热法测定结果的相对标准差为7.60%,脂磷法为8.88%。进一步验证了测定BPAC生物质量浓度时,无论是准确度还是精度,差温加热法均明显优于脂磷法。

3 结论和建议

① 差温加热法对BPAC生物质量浓度测定的准确度和精度相比脂磷法更高,在对比试验中其测定结果的平均相对误差约为10%,标准差约为2.5%,且样品生物量差异对差温加热法的测定结果没有显著影响,该方法适用性强。而脂磷法在测定大生物量样品时,结果的准确度差(平均相对误差约为26%)、精度低(标准差约为9%);在测定低生物量样品时,其结果的准确度和精度均有明显提高,平均相对误差约为15%,标准差约为4%。

② 生物量的增加导致脂磷法测定结果的准确度和精度下降,主要原因是脂磷法萃取过程的不可控性和换算系数的不确定性;样品生物量大、菌胶团密集易导致萃取液与细胞接触不充分,部分磷脂无法顺利转移至萃取液氯仿中,导致测量结果偏低;不同种类生物细胞中磷脂占比有所不同,将以磷表示的生物量换算为生物质量浓度所采取的系数也不相同,采用同一换算系数会产生误差。

③ 在测定实际 BPAC 的生物质量浓度时,差温加热法测定结果的相对标准差为 7.60%,脂磷法为 8.88%,进一步证明了差温加热法优于脂磷法。差温加热法具有适用性强、准确度和精度更高的优势,值得推荐优先使用。

④ 建议采用差温加热法测定 BPAC 生物质量浓度时还需继续研究以下问题:微生物种类对于挥发系数是否有显著影响;BPAC 中各成分挥发系数是否与其单独测定时的挥发系数相同。

参考文献:

- [1] Lim P E, Er C C. Treatment of dye-containing wastewater by sequencing batch reactor with powdered activated carbon addition[J]. *Toxicol Environ Chem*, 2000, 75(1/2): 75-87.
- [2] 孙国芬, 乔铁军, 刘晓飞, 等. 生物活性炭技术中生物量的变化和影响[J]. *水处理技术*, 2007, 33(7): 44-47.
Sun Guofen, Qiao Tiejun, Liu Xiaofei, *et al.* Variation and effect of biomass in biologically activated carbon process [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(7): 44-47 (in Chinese).
- [3] 孙巍. BAC 增强工艺中优势菌群特性及最优固定化条件的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
Sun Wei. Study on the Characteristics of Dominant Bacteria and Optimal Immobilization Conditions in BAC Enhanced Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008 (in Chinese).
- [4] 刘建广, 张春阳, 张晓健, 等. 生物活性炭滤池中微生物生态特性研究[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(19): 51-54.
Liu Jianguang, Zhang Chunyang, Zhang Xiaojian, *et al.* Study on ecological characteristics of microorganisms in biological activated carbon filter [J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(19): 51-54 (in Chinese).
- [5] 魏谷, 于鑫, 叶林, 等. 脂磷生物量作为活性生物量指标的研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(9): 1-4.
Wei Gu, Yu Xin, Ye Lin, *et al.* Study on lipid-P as viable biomass indicator [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(9): 1-4 (in Chinese).
- [6] 臧炳祺, 张林弟, 肖志成. PACT 活性污泥中生物质量与粉末活性炭质量的计算和测定[J]. *环境科学*, 1991, 12(6): 52-54, 76.
Zang Bingqi, Zhang Lindi, Xiao Zhicheng. Calculation and determination of biomass and PAC in PACT sludge [J]. *Environmental Science*, 1991, 12(6): 52-54, 76 (in Chinese).
- [7] Ouyang C F, Liaw C M. The optimum medium of the suspended bio-medium aeration contactor process [J]. *Water Sci Technol*, 1994, 29(10): 183-188.
- [8] Lee K M, Lim P E. Bioregeneration of powdered activated carbon in the treatment of alkyl-substituted phenolic compounds in simultaneous adsorption and biodegradation processes [J]. *Chemosphere*, 2005, 58(4): 407-416.
- [9] 于鑫, 张晓健, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定[J]. *给水排水*, 2002, 28(5): 1-5.
Yu Xin, Zhang Xiaojian, Wang Zhansheng. Biomass examination by lipid-P method for drinking water biotreatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2002, 28(5): 1-5 (in Chinese).



作者简介: 贾瑞琦(1994-), 女, 河北秦皇岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染治理技术。

E-mail: rickyjia77@163.com

收稿日期: 2019-10-18