

生化需氧量(BOD)测定方法进展

李华玲^{1,2}, 杜秀月¹, 冉敬文^{1,2}, 关琦³

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;
3. 大庆石油学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 生化需氧量(BOD)是水质监测中最重要的指标之一。分析论述了 BOD 的传统测定方法、快速测定方法及在线分析检测仪器的进展, 论述了各类方法的工作原理及各自的适用范围和局限性。

关键词: BOD; 稀释与接种法; 快速测定; 在线监测仪

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2005)03-0062-05

0 前言

现代社会中, 每时每刻都不可避免地产生大量工业及生活污水, 污染着人类生存环境。水体极易被易于氧化的有机物污染, 水中所含溶解氧减少, 当氧化作用进行的很快, 而水源又不能从空气中吸收充足的氧时, 水中的溶解氧不断减少, 甚至接近于零, 此时厌氧菌繁殖活跃, 有机物发生腐败使水体变臭, 威胁着人们的生存, 危害人类社会^[1]。因此有效地控制水资源污染已成为当务之急。

国内外的科学工作者历经一个多世纪的辛勤探索, 找到了目前通用的衡量水污染程度的水质指标——生化需氧量(BOD)、化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)等。BOD 是指在有溶解氧的条件下, 好氧微生物在分解水中有机物的生物化学氧化过程中所消耗的溶解氧的量。同时也包括硫化物、亚铁等还原性物质氧化所消耗的氧量。BOD 之不同于 COD、TOC 的是, 它能相对地表示出微生物可以分解的有机污染物的含量, 比较符合水体自净化的实际情况, 因而在水质监测和评价方面更具有实际操作意

义。作为水质有机污染物综合指标, BOD 是水质常规监测中最重要的指标之一。

1 BOD 传统测定方法

有机物的生物氧化一般分为两个阶段, 第一阶段为碳化阶段, 碳氢化合物在 20℃下被氧化需 20 d; 第二阶段为硝化阶段, 含氮有机物在 20℃下被氧化需 100 d 左右, 时间较长, 没有实际意义。因此国内外采用常规的测定方法为五日生化需氧量(BOD₅)。

传统的 BOD₅ 测量方法是稀释与接种法, 这种方法是 1913 年英国皇家污水处理委员会首次提议, 把有机物在 5 d 65 F (18.3℃) 下进行氧化所需溶解氧的量作为水质有机污染程度的指标。1936 年起为美国公共卫生协会标准方法委员会所采用, 并已于 ISO/TC147 推荐。我国的水质标准 GB7488-87 也是采用 5 日标准稀释法。

稀释与接种法是用已溶解足够氧气的稀释水, 按一定比例将污水水样稀释后, 分装于两个培养瓶中, 一瓶测当天的溶解氧(DO₁), 另一瓶水样密封后, 于 20℃条件下培养 5d, 测定其溶

解氧 (DO_5), 二者之差即为 BOD_5 。

1.1 测定原理

某些好气性微生物在有氧条件下, 能破坏化学性能较稳定的碳氢化合物, 经过醇、有机酸等中间产物, 最后将有机物氧化为 CO_2 和 H_2O 。通常该过程分为 3 个阶段:

(1) 微生物的脱氢酶使基质活化, 基质的氢传递给中间传递体。

(2) 微生物的氧化酶使水中溶解氧活化。

(3) 活化的氧与脱氢酶活化基质时所脱下的氢结合成水, 活化的氧与基质中余下的碳结合生成 CO_2 。

1.2 采取稀释与接种法需注意的几个问题

由测定原理可知, BOD_5 的测定过程是个生物化学过程, 十分复杂。影响该过程及测定的因素很多, 大体可归纳为物理因素(如时间、温度等)、化学因素(如金属元素、化合物等)及生物因素(如接种液的质量、水样的稀释倍数、抑制硝化作用)等^[3]。

BOD_5 测定过程中关键是溶解氧的测定。水体中的溶解氧来源主要有两种, 一是水体中原有的氧, 二是空气中的氧溶解于水中, 即一般所说的复氧, 溶解氧的多少取决于水体与大气中氧的平衡或水体中化学与生物化学反应的平衡, 其饱和度与空气中氧的分压、大气压力及水温有密切关系。稀释时, 应先用虹吸法沿筒壁把一定量的污水引入量筒, 再引入所需量的稀释水, 并用特制的搅拌棒在水下面缓慢搅动, 以保证整个过程不产生气泡。对某些溶解氧含量高、无需稀释或稀释倍数小的水样, 采取培养后迅速降温的方法减少气泡; 对于某些溶解氧含量低、需要稀释的低温水样, 应将稀释液在 $20^\circ C$ 下保存, 以提高水样温度, 减少气泡产生; 富营养化水样中可能含有过饱和溶解氧, 对这种水样, 应在不使满瓶的情况下, 充分摇动, 并不时开塞放气, 以释放多余溶解氧^[3]。

1.3 局限性

(1) 测定精度差。用标准稀释法测定污水 BOD, 必须测定水样中的溶解氧, 其常用方法为

碘量法, 在此化学过程中不仅精度难以保证, 而且计算过程中也要产生较大偏差, 使 BOD 的测定精度更差。

(2) 重现性差, 测定值的波动范围大。由于污水中有机物的结构不同, 其生化降解过程所需时间也就不同, 因此, 用标准稀释法测定污水 BOD, 其重现性必然要差, 测定值的波动范围大, 分析误差高达 $\pm 20\%$ 。

(3) 分析周期长。每次检测必须经过 5 日才能得到结果, 而且无法得到中间变量, 重复高, 信息量小。

(4) 对于某些成分复杂的工业废水, 很难甚至无法按标准检测方法进行分析。

(5) 前后必须两次经过化学分析测定溶解氧, 容易受外界因素干扰, 要求分析人员具有熟练的分析技巧。

2 BOD 快速测定方法

2.1 微生物传感器法

1976 年, Verismmen 首先提出了用氧电极接种污泥法测定 BOD 的伟大想法, 开创了生物传感技术的新纪元, 为 BOD 微生物传感器的研制奠定了坚实的基础。1977 年, Karube^[4] 等报道了用微生物固定化技术制成 BOD 微生物传感器的研究成果, 第一台 BOD 微生物传感器问世。但是由于固定化骨胶原膜被菌酶破坏, 仅 10 d 传感器便失活。1979 年, Hikuma^[5] 等用多孔醋酸纤维素膜固定酵母菌, 改进了这种传感器, 可连续使用达 17 d。1984 年, Strand^[6] 等研制了活性污泥富集菌 BOD 微生物传感器, 用于城市污水的测定, 传感器可成功工作 20 d。日本的大谷芳亨研制了 BOD 的连续测定装置, 用于营养型废水的 BOD 测定。上世纪 90 年代起, 一种快速 BOD 的生物电极被开发利用, 日本于 1990 年将生物电极法测定 BOD 定为标准方法, 各企业纷纷推出相应的测定仪器设备。2000 年, Chee^[7] 等以及 Koenig^[8] 等曾介绍过用一种商用的溶解氧光纤制成的 BOD 传感器来测量氧的荧光淬灭, 光纤传感器原理为制造小型的 BOD 传感器提供了一种选择。我国的

许多科学工作者也做了大量的研究工作,相继有多种 BOD 微生物传感器问世。1986 年,中国科学院武汉病毒研究所的张先恩^[9]等成功地研制出了微生物传感器,填补了我国在该项目的空白,这种传感器可在 15min 内测定一个样品,达到了当时的国际先进水平。1987 年,河北轻化工学院的孙裕生^[10]教授等用从淀粉厂活性污泥接种培养的微生物,研制了四种不同微生物膜的 BOD 传感器。1989 年,上海华东化工学院的李友荣^[11]教授制成了流通式 BOD 电极系统,整个系统与日本东京工业大学铃木周一等研制的 BOD 测定系统极为相似。1991 年,上海复旦大学邓家祺^[12]等研制了伏安式 BOD 的微生物传感器,测定实际污水 BOD 值与 BOD₅ 值完全一致。1997 年,阮复昌、李向明^[13]等报道了利用荧光氧传感器测定 BOD₅ 的新方法。2002 年底,国家环境保护总局颁布了 BOD 微生物传感器快速测定的标准方法,从而使 BOD 生物传感器走上了标准化和商业化的轨道。

传感器虽然各式各样,但其原理是相同的,都是以一定的流量使水样及空气进入流通测量池中与微生物传感器接触,水样中溶解性可生化降解的有机物受菌膜中微生物的作用,使扩散到氧电极表面上氧的质量减少,当水样中可生化降解的有机物向菌膜的扩散速度达到恒定时,扩散到氧电极表面上的氧的质量也达到恒定并产生一恒定电流,由于该电流与水样中可生化降解的有机物的差值与氧的减少量存在定量关系,据此可换算出水样的生化需氧量。通常采用 BOD₅ 标准样品比对,以换算出水样的 BOD₅ 值。

微生物传感器测定 BOD 具有测定周期短,重现性好,测定精度高的优点。它的响应时间通常在 10 min 内,测定周期为 20~30 min。当水样中对 BOD 有贡献的悬浮颗粒物含量较高时,测定结果与标准稀释法相比会有偏差,它不适用于含高浓度杀菌剂、农药类、游离氯及高浓度含氯废水的测定。

2.2 活性污泥曝气降解法

控制温度在 30℃~35℃,利用活性污泥强制曝气降解样品 2h,经重铬酸钾消解生物降解

前后的样品,测定生物降解前后的化学需氧量,其差值即为 BOD。根据与标准方法的对比实验结果,可换算为 BOD₅ 值。

活性污泥曝气法测定地表水和工业废水中的 BOD^[14],具有方法准确度、精密度好,方法容易掌握,分析过程简便快捷等特点,可及时提供准确的监测结果,满足环境监测的需要。由于曝气使培养瓶中的空气流量不易准确控制,会给体积定量造成困难。因此这种方法还没有普遍适用于日常监测。

2.3 测压法^{15,16,17}

在密闭的培养瓶中,水样中溶解氧被微生物消耗,微生物因呼吸作用产生与耗氧量相当的 CO₂,当 CO₂ 被吸收剂吸收后使密闭系统的压力降低,根据压力计测得的压降可求出水样的 BOD 值。

测压法的特点是:(1)采样量比较大,样品代表性好,特别是悬浮物含量高的样品。(2)在测压法测量范围选择不当时,也不会对污水处理厂的指导运行造成大的影响,选大了量程只会使测量误差增大,选小了量程,可以打开瓶口加氧,继续测量。(3)可以根据耗氧曲线判断水样的生化速度和测定 BOD₅ 值的正确性。(4)操作简单,节省人力和化学试剂。

2.4 紫外(UV)曝气法^[18]

UV 曝气法是针对 BOD₅ 的局限性而构思的,它具有生化处理曝气池、生物膜处理废水和污水进入河流以后的实际模拟性。因此它的真实性比 BOD₅ 强,对进入水体的有机污染强度的监测,对于各工厂污染源的监测,对于污水处理厂处理效果的监测和运行参数的调整,都具有实际的指导意义。

它的测定原理为用紫外光对废水进行扫描,水体中的有机物受到紫外光照射时,都会产生吸收,不同结构有机物的 λ_{\max} 与 ϵ 不同,而且废水中结构复杂,难降解,毒性大的有机物,产生的吸收值越大, ϵ 越大。因此它可直接的真实的反映出水体中污染物对环境、对人体的危害程度。

2.5 检压式库仑计法^[19]

其原理为装在培养瓶中的水样用电磁搅拌器进行搅拌, 当水样中的溶解氧因生物降解有机物被消耗时, 培养瓶内空间中的氧溶解进入水样, 生成的 CO_2 从水中溢出被置于瓶内的吸附剂吸收, 使瓶内的氧分压和总气压下降。用电极式压力计检出下降量, 并转换成电信号, 经放大送入继电器电路, 接通恒流电源及同步电机, 电解瓶内(装有中性硫酸铜溶液和电解电极)便自动电解产生氧气供给培养瓶, 待瓶内气压回升至原压力时, 继电器断开, 电解电极和同步电机停止工作。此过程反复进行使培养瓶内空间始终保持恒压状态。根据法拉第定律, 由恒电流电解所消耗的电量便可计算出耗氧量。

2.6 其他方法

多年来, 国内外的科学家对 BOD 的测量进行了大量的研究, 提出了许多新的 BOD 快速测量的新方法, 如瓦勃呼吸计法^[20]、短时日法等, 但均有一定局限性限制了它们的推广使用。

3 BOD 在线监测仪

随着污水处理及环保工业的不断发展, BOD 的在线监测及控制已经迫在眉睫, 势在必行。目前我国及世界其他国家均未制订 BOD 在线监测的标准分析方法, 市场上较成熟的产品一般有几类。

3.1 生物反应器法

生物反应器内的特殊中空材料可吸附大量微生物, 当待测水样进入反应器后, 经搅拌使微生物迅速降解水样中的有机物, 通过检测水样反应前后的溶解氧, 并与内置的标准曲线对比得到 BOD 值。也可以采用多个反应器连续工作, 使其达到在线监测的要求。北京北美仪器公司生产的 BIOX-1010 系列快速 BOD 在线监测仪已经投入市场, 该系列可以在线连续测定工业或城市污水的 BOD 值。其反应时间为 3~15 min。测量范围分别为 5~1 500 mg/L、20~1 500 mg/L、20~100 000 mg/L BOD。测定时, 污

水经样品旁路连续进入测定仪。在进入生物反应器前, 污水由饱和氧稀释水稀释。BIOX 内安装的蠕动泵连续地将污水从旁路引入生物反应器。

3.2 微生物电极法

它的工作原理与前面介绍的微生物反应器法原理相同, 微生物传感器因需定期用标准溶液校准, 而标准溶液极易降解, 所以须采用低温及杀菌装置使其能较长时间保存。这种类型的在线仪器, 结构相对比较复杂, 维护工作量较大, 需定期添加标准溶液并更换进液管路及微生物膜。此种类型的在线分析仪器相对较多。北京杜威远大科技有限公司生产的 BOD 快速测定仪测量范围可达 2~4 000 mg/L。近日, 由中科院长春应化所和江苏江分电分析仪器有限公司合作研制的在线生物化学需氧量(BOD)监测仪已经成功, 它是一种将微生物性能与电化学转换器相结合、可以实时在线对水质进行准确监测的采用微生物电极法的监测器, 已达到国际先进水平。

3.3 UV 法

UV 法采用紫外或紫外—可见光光源, 按光源波长分为定波长、多波长及连续扫描等几种。利用有机物在特定波长的吸收光谱, 通过光谱吸收强度与待测溶液浓度的关系测定有机物浓度。由于许多有机物在指定波长区间内没有吸收光谱, 所以 UV 法很难精确测定 BOD。对于水质相对稳定的水样, 重现性较好, 测定数据与 BOD_5 有一定相关性。

4 小 结

BOD 作为水中有机污染的一项重要指标, 其反映的可生化降解性是其其他参数无法替代的。因为 BOD 的测量受物理、化学、生物等多因素的影响, 所以不论是传统的稀释与接种法还是先后发展起来的各种快速测定法, 都有一定的局限性。但是 BOD 作为反映水质状况的指标具有重要的实际意义。随着环保工业的不断发展, 各种新型的在线分析仪器必将蓬勃发

展起来。

参考文献:

- [1] 李子明, 王分, 张立成, 史秀亭. 生化需氧量(BOD)测定的新发展[J]. 天津轻工业学院学报, 1995, (2): 71—74.
- [2] 李国刚, 王德龙. 生化需氧量(BOD)测定方法综述[J]. 中国环境监测, 2004, (2): 54—57.
- [3] 陈雪红. 浅析生化需氧量测定过程中气泡产生的原因[J]. 西山科技, 2000, (4): 33—34.
- [4] Karube, I, Matsunaga T, Mitsuda S, and Suzuki S. Microbial electrode BOD sensors[J]. Biotechnol. Bioeng, 1977, 19: 1535—1547.
- [5] Hikuma M, Suzuki H, Yasuda T, Karube I. Amperometric estimation of BOD by using living immobilized yeasts[J]. Microbiol Biotechnol, 1979, 8: 189.
- [6] Strand, S. E. et al. Rapid BOD measurement for municipal wastewater samples using a biofilm electrode[J]. JWPCF, 1984, 56(5): 464.
- [7] Chee G. J, Nomura Y, Ikebukuro K, et al. Optical biosensor for the determination of low biochemical oxygen demand[J]. Biosens bioelectron, 2000, 15: 371—376.
- [8] Koenig A, Bachmann T, Metzger, et al. Disposable sensor for measuring the biochemical oxygen demand for nitrification and inhibition of nitrification in wastewater[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1999, 51: 112—117.
- [9] 张先恩, 王志通, 简浩然. BOD 问生物传感器的研究[J]. 环境科学学报, 1986, 6(2): 184—192.
- [10] 孙裕生, 刘宪梅. 微生物膜 BOD 电极的研究[J]. 环境科学, 1989, 10(6): 53—56.
- [11] 李友荣, 储炬. 流通式 BOD 电极系统的研究[J]. 生物工程学报, 1989, 5(3): 235—240.
- [12] 邓家祺, 蔡武城. 伏安式快速测定 BOD 的微生物传感器研制[J]. 上海环境科学, 1991, 10(3): 25—27.
- [13] 阮复昌, 李向明, 莫丙禄, 等. 一种新的五日生物需氧量分析方法[J]. 分析测试学报, 1997, 16(5): 14—17.
- [14] 黄平路, 夏小虹. 活性污泥曝气降解法快速测定 BOD[J]. 安徽农学通报, 2004, 10(3): 76.
- [15] 庄玉贵, 叶瑞洪, 邓家聪, 邱雪芬, 卢秉国, 郑茂华. 测压法 BOD₅ 测定的探讨[J]. 福建师范大学福清分校学报, 2004, 64(2): 63—66.
- [16] 田志梅. 测压法测试污水处理厂污水中的 BOD₅[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(5): 29—30.
- [17] 刘文俊, 王茹菊, 赵祖鹏. 压力法测定废水 BOD 的原理及其优点[J]. 中国甜菜糖业, 1996(6): 48—19.
- [18] 周文敏, 郭敬慈. 紫外曝气法快速测定 BOD[J]. Environmental Monitoring in China, 1995, 11(1): 16—18.
- [19] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高教出版社, 1995.
- [20] Myrick N, Busch J. A. W, et al. The selective stimulation of respiration in mixed cultures of bacteria and protozoa[J]. Pollution Control Federation, 1960, 32: 741—754.

Development of the Tests of Biochemical Oxygen Demand (BOD)

LI Hua-ling^{1, 2}, DU Xiu-yue¹, RAN Jing-wen^{1, 2}, GUAN Qi³

(1. Qinghai Institute of Salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Daqing Petroleum College, Daqing 163318, China)

Abstract: Biochemical oxygen demand (BOD) is one of the most important indexes in water monitoring. This article analyses and discusses the conventional BOD test, the rapid BOD test and the development of on-line monitoring apparatus. Their work principles, application scopes and limitations are also discussed.

Key words: BOD; Dilution and inoculation test; Rapid test; On-line monitoring apparatus