

生化需氧量测定中若干因素探讨

沈叔平

(杭州市环境监测中心站, 浙江 杭州 310003)

摘要: 介绍了生化需氧量的方法建立过程, 指出测定生化需氧量时, 除了温度对测定有影响外, pH 值、无机盐类、微生物种类和数量、稀释度、硝化作用、缓冲剂, 以及充分的营养和毒性物质的存在与否都会对测定结果有影响。

关键词: 生化需氧量; 水质; 测定

中图分类号: X 830 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2007)04-0046-02

Discussion on Some Factors about Biochemical Oxygen Demand Determination

SHEN Shu-ping

(Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou, Zhejiang 310003 China)

Abstract The process of analytical method development for the biochemical oxygen demand determination was introduced. When determination of biochemical oxygen demand was performed, the temperature, pH value, the inorganic salts species and the number of the microorganism, dilution, the nitrification, the buffer, as well as the full nutrition and the toxic material existence will influence the determination.

Key words Biochemical oxygen demand; Water quality; Determination

在日常的水质监测中, 生化需氧量 (BOD_5) 是唯一的生物化学 (化学、电化学) 分析项目, BOD_5 主要表征的是可被生化作用的有机物含量, 有文献^[1]曾对此作过评述。建立 BOD_5 测定方法时, 首先需定下测定温度和时间, 然后再深入研究其他反应条件。1913 年英国根据河流长度和夏季水温特征, 规定 BOD_5 的测定温度为 65 ± 0.3 (18.3 ± 0.3 °C), 测定时间为 5 d, 1936 年美国参照该规定, 并将测定温度定为 20 °C, 从此各国一直沿用至今。

研究表明, 在微生物 (主要是细菌及其酶) 作用下, 水中有机物的耗氧分解大体分两个阶段进行。在第一阶段, 被氧化的主要是含碳元素的易于氧化有机物, 称含碳物质氧化阶段 (或碳化阶段), 氧化后生成二氧化碳和水, 也可能生成氨; 第二阶段被氧化的主要是含氮有机物, 氧化后生成亚硝酸盐和硝酸盐, 称为硝化阶段。两个阶段经历的时间既与有机物种类、浓度有关, 也与水温有关。当水温为 20 °C 时, 第一阶段约需 16 d 时间, 从第 16 d ~ 20 d 以及以后更长的时间 (达 100 d) 为第二阶段。通常所说的 BOD_5 , 实际是指第一阶段。一般

来说, 测定 BOD_5 , 是测定碳的耗氧量, 但是, 如果测定时不加抑制硝化的试剂 (如 ATU), 则测定结果就会包括氮的耗氧量。

1 问题与讨论

BOD_5 测定结果的准确性和重复性较难控制。在用《生化需氧量 稀释与接种法》(GB 7488-87) 测定 BOD_5 时, 除了温度对测定有影响外, pH 值、无机盐类、微生物种类和数量、稀释度、硝化作用、缓冲剂, 以及充分的营养和毒性物质的存在与否都会对测定结果有影响。

(1) pH 值与水体微生物特性。水体微生物大多适于在中性或弱碱性环境生存, 实验室制备的培养基的 pH 值通常为 7.2~7.4 稀释水中虽加入了 pH 值为 7.2 的磷酸盐缓冲液, 但缓冲容量小, 对于强酸或强碱的样品来说, 起不到充分的缓冲作用。因此, 对于一些工业废水样品, 首先应测定 pH 值,

收稿日期: 2007-06-04

作者简介: 沈叔平 (1935-), 男, 浙江杭州人, 教授级高级工程师, 大学。

将样品 pH 值调节至中性后, 再作稀释。

(2) 温度对微生物的生长和生化耗氧速度有影响。不同水质在不同温度时的影响有差别, 温度应控制在 $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, 使测定结果可比性满意。

(3) 无机营养盐是微生物生长的必需物质, 在进行样品稀释水配制时, 要考虑此因素。

(4) 稀释度合适是保证测定结果准确的重要因素。国标方法参照美国《水和废水标准检验方法》要求样品培养 5 d 后, 耗氧量 $> 2 \text{ mg/L}$, 或余氧 $> 1 \text{ mg/L}$, 并控制在 25% ~ 87%。

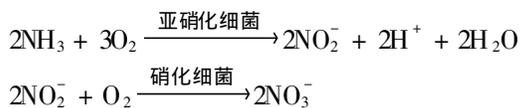
关于稀释比的算法, 有关文献已有报道^[2-3], 通常是工业废水样品用化学需氧量推算, 地表水样品用高锰酸盐指数或溶解氧推算。但是, 样品中各种有机物的高锰酸盐指数氧化率与生化需氧量氧化率之间存在差异, BOD₅ 与高锰酸盐指数的比值, 会随着水中不同的易氧化物质含量的变化而变化。匡云霞^[4]表明, 当高锰酸盐指数的系数为 0.2 和 0.3 时, 不适合测定污水处理厂出水中的 BOD₅, 高锰酸盐指数的系数应选择在 0.4~0.8 之间。

(5) 抑制因子影响。当污水中含余氯等氧化剂时, 会因微生物被杀灭而影响测定, 需在取样前, 用碘化钾-淀粉试纸测试, 并作必要的消除处理。此外, 含重金属离子的样品和农药、医药化工类废水, 通常也会抑制测定。因此, 除现场调查明确了线索外, 稀释度越大, 则 BOD₅ 的测定值越高, 这也是判断抑制因子存在的特征方法。

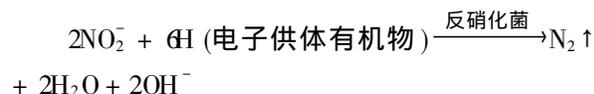
(6) 微生物种类和数量。水中存在的微生物十分复杂, 有好氧的, 厌氧的, 还有兼氧的, 不同水系存在不同差异, 采用不同菌种测得的 BOD₅ 值也会相差很大。作为受纳有机污染物的水体, 为了能够较真实地模拟现场状况, 对含有难降解物质的废水, 可以采集排污口下游适当距离处的水作为接种液源, 使测得的 BOD₅ 值更准确。但是, 该方法存在水样制备困难, 驯化过程工作量大等问题, 故目前采用较多的方法, 是以城市污水、受污染的城市河水或污水处理厂出水, 经培养液增菌后供作接种液源^[1], 但此类接种液中硝化细菌会占相当比例。

关于接种菌量, 有人提出起始菌量应不少于 10^3 mL^{-1} , 目前采用的标准方法, 要求接种稀释液空白的五日耗氧量需在 $0.3 \text{ mg/L} \sim 1.0 \text{ mg/L}$ 。实验指出, 在每升水样中接种 10^6 个 ~ 10^7 个活细胞水平, BOD₅ 试验不会出现明显的“滞后期”和“超前”现象, 且平行样间的精密度也符合要求。

(7) 硝化作用的影响。生物氧化过程的第二阶段(即硝化阶段), 主要进行含氮物质的氧化, 该作用是在亚硝化细菌和硝化细菌参与下进行的:



对于河水和经过生物处理的出水, 由于其中含有较多的硝化细菌, 样品几乎不经迟滞阶段就可以硝化, 故因硝化引起的第一阶段 BOD₅ 值的误差会很大。李秀虹^[5]实验也证实, 在含硝化细菌 $40 \text{ mL}^{-1} \sim 150 \text{ mL}^{-1}$ 的东江干流水样中, BOD₅ 的测定结果表明, 不加硝化抑制剂的测定结果高于加硝化抑制剂的测定结果(在 1.41:1 ~ 1.99:1 之间)。当样品中存在反硝化(菌)时, 会出现反硝化作用的干扰^[6]:



以上反应说明了生化反应的复杂性。

2 结语

硝化作用常常是与含碳物质的氧化同时进行的, 在 BOD₅ 测定中, 很难分出 NOD(氮的需氧量)的比例, 尤其是采用稀释与接种法测定 BOD₅ 时, 致使 BOD₅ 误差难以估计的潜在性错误会更大, 因为在配制稀释水时, 随着营养物和缓冲剂的加入, 也加入了氮。因此, 控制硝化影响, 准确得到第一阶段的 BOD₅ 值, 在实际工作中很重要。

硝化和反硝化作用的影响不容忽视, 当稀释倍数增加, 测定值增大时, 不能单一地认为, 是溶解氧增加, 使微生物繁殖空间增大。

[参考文献]

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南: 上册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
- [2] 姜虹, 王丽艳, 王玉娥, 等. BOD₅ 测定中稀释倍数选择的探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11(3): 39-40
- [3] 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- [4] 匡云霞. 高锰酸盐指数在 BOD₅ 分析中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 36
- [5] 李秀虹. 生物接触氧化预处理为污染源水中 BOD₅ 的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(3): 39-40
- [6] 田志梅. BOD₅ 测定中硝化和反硝化干扰的判断和消除 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 35.