

# 生化需氧量在线测定技术及其应用

陈 威<sup>1</sup>, 刘元哲<sup>2</sup>, 王敏锋<sup>3</sup>

(1. 华中科技大学生命科学与技术学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉外国语学校,  
湖北 武汉 430022; 3. 杭州凯日环保科技有限公司, 浙江 杭州 310022)

**摘 要:**生化需氧量(BOD)是反映环保领域可生化性有机物污染程度的重要指标,也是生化污水处理厂衡量污水状态的重要指标.生化需氧量的实验室测量耗时长、操作复杂,无法及时反映水体的污染状况.化学需氧量(COD)和总有机碳(TOC)被用来作为 BOD 的替代指标,但二者无法反映污水的可生化性,同时 COD 也会造成二次污染.近年来,一些新的测量方法也被用来缩短 BOD 测量时间,但由于其作用机理而不适合在线监测.呼吸计量法可通过测量和计算氧气消耗速率从而将氧气消耗与生物质生长和底物消耗直接相关联,从而实现 BOD 的在线监测.呼吸计量法的在线 BOD 监测设备已成功用于国外污水处理厂的流程控制,实现了节能减排的功效.在现有在线 BOD 监测设备的基础上,提出并初步探讨了利用微生物载体取代活性污泥作为测量介质以提高设备监测性能的发展方向.

**关键词:**生化需氧量;在线监测;呼吸计量法

**中图分类号:**X853

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.007

## 0 引 言

生化需氧量(Biochemical Oxygen Demand, 以下简称: BOD)是环保领域中唯一能有效反映水体被可生化降解有机物污染程度的指标.具体来说, BOD 测量的是水中微生物的有机底物氧化过程所消耗的氧气量,并且根据定义测量时间的长短可分为 3 日生化需氧量、5 日生化需氧量、20 日生化需氧量等. BOD 最早于 1908 年由英国皇家污水处理委员会作为评估河流有机物污染的指标引入,美国也于 1936 年将 BOD 列入《水和废水标准检验法》中作为衡量水污染程度的标准测定方法之一<sup>[1]</sup>.我国环境保护部在 2009 年 10 月 20 日颁布了最新的中华人民共和国国家环境保护标准 HJ505-2009 即《水质五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)的测定稀释与接种法》以替代 GB/T 7488-1987.

对于生化污水处理厂而言, BOD 是衡量污水负荷的最重要指标,但标准实验室测试的不足制约了 BOD 在污水处理过程中的应用:①从采样到得到结果需要 5 天时间,不能及时反映水质情况并及时对污水处理过程进行有效控制;②五日方法操作复杂,需要耗费实验室人员的大量时间;③由于测量周期长,需要占用大量的实验室资源;④

标准方法的测试条件与污水处理中的实际生化过程差别较大;⑤无法实现对污水 BOD 值的连续监测.

而近年来日益提高的环境保护标准也对污水处理过程提出了更高的要求,及时而迅速的监控进水口污水的 BOD 变化,特别是在污水进水口有机负荷的突然升高的情况下(冲击性负荷)能够及时正确的应对,例如将这些冲击性负荷先存入污水存储池或均化池,以防止高负荷污水对二次处理过程的破坏或者导致超标排放.由于传统的 BOD 测试方法需要较长时间(20 ℃下培养 5 天),因此无法用作污水处理设施的在线监测方法,而仅仅作为一个长期性能的评估指标.为了及时反映污水中有机物水平,目前常用一些基于物理化学检测手段的替代方法如化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, 以下简称: COD)和总有机碳(Total Organic Carbon, 以下简称: TOC)来检测有机废水.但是,通过这两种替代方法所能获取的数据是有局限性的,因为这两个指标并不具有任何反映水中有机物可生化性的能力,并且测量过程常会引入对环境的二次污染,例如 COD 测试中所用的重铬酸钾<sup>[2]</sup>.因此,可在线测量 BOD 的设备对于指导污水处理过程具有不可替代的意义.

收稿日期:2013-06-08

基金项目:留学回国人员科研启动基金第 44 批

作者简介:陈 威(1980-),男,湖北武汉人,副教授,博士.研究方向:生物传感.

## 1 BOD 在线监测技术及相关设备概况

生产实践的需要对 BOD 测定技术提出了更高的要求,各种可以提高 BOD 测定效率的新技术不断涌现,典型的如 Karube 等在 1977 年发明的生物膜 BOD 快速检测法<sup>[3]</sup>,该方法所用微生物探头包含细胞(微生物)、固定细胞的膜、溶氧电极.探头所测量信号为细胞活性,而该活性可对应于废水中的底物浓度.根据这种方法,微生物固定在溶氧电极表面的多孔膜上.在不含有有机物的样品中,溶解氧电极的读数保持稳定;而当样品中包含有有机物时,固定于膜中的微生物会消耗溶解氧以分解有机物,因此透过生物膜到达溶氧电极表面的溶解氧浓度会随有机物的浓度的增大而减小,有机物的浓度是正比于溶解氧的减少值.在此原理基础上,Strand 等<sup>[4]</sup>、An 等<sup>[5]</sup>、Liu 等<sup>[6]</sup>和 Lei 等<sup>[7]</sup>利用活性污泥制备了微生物 BOD 传感器,但是相比于使用单种微生物构建的 BOD 传感器,这些使用活性污泥的传感器的响应稳定性和重现性都比较差<sup>[8-9]</sup>.而 Qian 等发展了一种基于死细胞的 BOD 传感器,他们通过加热杀死细胞用于制备放置于溶氧电极上的生物膜<sup>[10]</sup>.由于死细胞可以较长时间保存于干燥的室温条件下,因而该特性对于产品化是十分有利的<sup>[11]</sup>.微生物膜 BOD 传感器尽管结构简单,但存在一些缺陷使其很难应用于 BOD 的在线监测.由于其利用固定于生物膜上的细胞,因而生物膜需要谨慎的保存和储藏以保持其活性.大多数生物膜只有较短的寿命,而且需要保存于 4~10 ℃<sup>[4,8-9]</sup>的环境中.由于在 BOD 检测中涉及到生化反应,而固定于膜上的微生物种类有限,因而该方法会受到 pH、温度、底物类型、毒性物质等限制.近年来,也出现了其他的 BOD 电极检测方法.例如利用铁氰化钾或十六烷高铁酸钾作为电子受体取代氧气与微生物代谢过程中细胞膜表面的电子传递链反应,再通过电化学表征铁氰化钾或十六烷高铁酸钾浓度变化来快速测定 BOD<sup>[12-14]</sup>.Kim 等构建了基于微生物燃料电池的 BOD 检测系统,利用微生物有氧代谢有机物所获取的电子直接传递给电极,通过测量电池上产生电流大小来检测水样中 BOD 含量的高低<sup>[15-17]</sup>.但这些方法目前还停留于实验室阶段,离实际应用还有较大的距离.

而另一方面,呼吸计量法作为一种检测微生物耗氧速率的方法可以提供微生物生化反应过程的多种动态参数和计量系数<sup>[18-20]</sup>.早在 20 世纪之初发现活性污泥过程时,活性污泥消耗氧气的

速率就被看做是过程状态的一个重要参数.因为氧气的消耗与生物质生长和有机底物的消耗是直接相关的,因此呼吸计量法在活性污泥过程监测、建模和控制中成为一种强有力的工具.而 BOD 作为耗氧生化降解过程也可用呼吸计量法进行检测,在用呼吸计量法考察 BOD 时,活性污泥的状态可采用国际水质协会(International Association on Water Quality,以下简称:IAWQ)的活性污泥一号模型(Activated Sludge Model No. 1,以下简称:ASM No. 1)<sup>[21]</sup>,如图 1 所示.在该模型中,呼吸只代表异养和硝化生物质的耗氧生长过程.

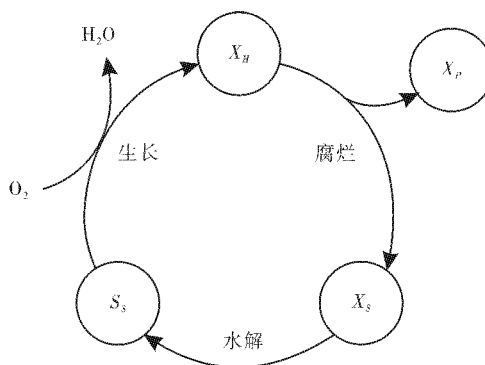


图 1 活性污泥过程的一号模型示意图

Fig. 1 Modeling approach for activated sludge model No. 1

注:  $X_B$  代表生物质,  $X_P$  代表生物质氧化过程中产生的惰性物质,  $X_S$  代表缓慢生物降解物质,  $S_S$  代表易于生物降解物质.

如图 1 所示,根据死亡-再生方法,生物质的生长过程是一个耗氧的底物降解过程,生物质腐烂后产生两部分物质:惰性物质  $X_P$  和缓慢降解物质  $X_S$ ,  $X_S$  再水解成生物质可以利用的易降解物质  $S_S$ ,而这一过程不消耗任何氧分子或其他的电子受体.通过这一模型可以推断出,即使所有污水中的底物都被氧化,依然会存在以生物质本身腐烂而产生的底物供给的生物质耗氧生长过程.因此,当缺乏外界易降解物质  $S_S$  时,生物质的耗氧过程就只和生物质的腐烂过程相关.同时,由这一模型也可以推断出,生物质在无外界底物输入而只依赖于自身腐烂降解的物质时,呼吸速率会逐渐下降直到所有的生物质被分解掉.这一过程中的呼吸速率就被称作内生呼吸速率.活性污泥的内生呼吸速率可以定义为在缺乏外源底物的情况下的氧气消耗速率.根据这一定义,内生呼吸过程同时包括细菌和原生动物的氧气消耗.在底物的供给远小于生物质需求的情况下,底物氧化后仅用于生物质的能量供给,即生物质的状态保持,而不会用于生物质的生长与繁殖.因此内生呼吸实际上不受底物浓度影响,可以作为活性生物质的浓度的指数.在污水处理厂的污水处理过程中,通

常会有生物可降解物质的输入,此时的呼吸速率会高于内生呼吸速率,被称为实际呼吸速率.该速率与生物可降解物质存在着函数关系,主要受污水的流入、污水的流出、生物降解 3 个过程的影响.如果可生物降解物质浓度非常高,生物物质将以最大速率生长,氧气消耗速率也接近最大值,此时的呼吸速率称作最大呼吸速率.实际上,由于呼吸是多种底物被多种微生物氧化的过程,真正的最大呼吸速率仅仅在所有种类底物都过量的情况下才会出现,而这种情况在污水处理厂是不太可能发生的.但是,在实验室通过精心设计的实验依然有可能测量最大呼吸速率并可用作建立模型.如同内生呼吸一样,最大呼吸速率也不受底物浓度的影响,因此也可以用作表征活性生物物质浓度的一个指标.在细胞水平,呼吸来自于底物的耗氧降解和生物物质的生长的代谢过程,但是直接测量细胞的呼吸速率是不太现实的,因此可通过测量生物物质整体的氧摄取速率(Oxygen Uptake Rate,以下简称:OUR)来表征这个代谢过程<sup>[22]</sup>.而速率的测量需要用时间表征,因此需要知道溶解氧在水体中随时间变化的过程以及氧气输入和输出的过程.如果氧气还可以从气态扩散到水体中,那么在考察氧摄取速率时还需要考察气-液界面的物质传递过程.呼吸、底物利用和生长三者的关系如图 2 所示.

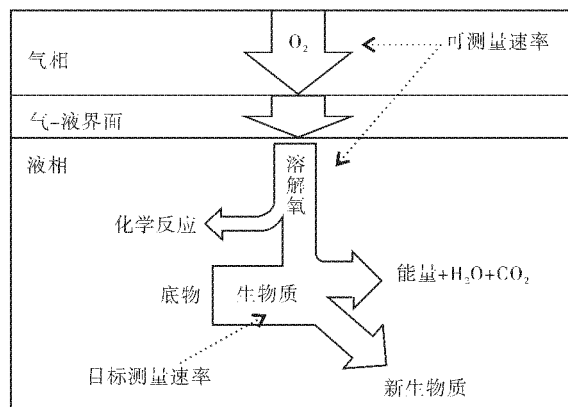


图 2 呼吸、底物利用和生长三者关系的示意图

Fig. 2 Relationship of respiration, substrate utilization and growth

呼吸计量法所用的容器通常也是小型的活性污泥反应器,它的操作过程对于用户是开放的,因此用户在根据自己测量需求的基础上可能会添加一些对操作特征的描述到仪器的名称中,例如嵌入式的、在线的、原位的、连续的、半连续的等等.呼吸计是一种可以测量呼吸速率即单位时间和单位体积内的耗氧量的设备.专门设计用作测量 BOD 的设备有时也称为呼吸计,但是如果其不具

有测定呼吸速率的功能,那就只能叫做 BOD 计.例如污水处理厂常用的 HACH 的 BOD 测量设备 BODTRAKTM 即为一种 BOD 计,因为它根据生化反应前后气态氧气的减少造成压力的变化而测量 BOD 值,但不能测量呼吸速率.而不管呼吸计设备结构如何,它们共有的特点是所有的呼吸计都具有一个反应器.目前基于呼吸计量法已经发展出数种测试原理,但根据测试对象所处状态,主要可以分为两种:①所测量氧气的状态——氧气或溶解氧;②气体或液体的状态——静止或流动<sup>[23]</sup>.而在线 BOD 监测设备大部分是基于呼吸计量法. Vanrolleghem 等<sup>[24]</sup>和 Kong 等<sup>[25]</sup>发展了一种可在线的基于呼吸计量法的 BOD 测量装置 RODTOX(流动气体-静止液体呼吸计),该设备并可用于监测污水的潜在的生物毒性. RODTOX 包含了一个连续曝气的完全混合的包含 10 L 活性污泥的间歇反应器.在注射标定底物和污水后, RODTOX 可以从测量的呼吸曲线中计算 BOD 值.并且该设备具有大的动态 BOD 测量范围(10~500 000 mg/L)和 30 min 测定时间,可以实现对污水处理厂的连续监测.其他基于呼吸计量法的设备还包括德国 STIP Iso GmbH 的 BIOX-1010、德国 LAR process Analysers AG 的 BioMonitor 等<sup>[26]</sup>.

## 2 BOD 在线监测技术的实际应用

由于呼吸计量法中的反应器最大程度的接近于污水处理厂的生化反应环境,并且可以连续测量,因此可以应用于污水处理厂的生产流程控制.美国已利用 BOD 在线监测设备对污水处理厂的处理过程进行调控,并取得了一些初步的成果,例如 2000 年 8 月底至 2001 年 1 月底, BIOX-1010 被用于洛杉矶 Glendale 污水处理厂进行 24 h 污水负荷连续监控,成功捕获冲击性负荷的发生,用于冲击性负荷发生的报警以及触发进水的流路的调整 and 污水进水的存贮,从而保证污水处理厂的处理后出水的正常<sup>[27]</sup>.而加州 Oakland 东湾多功能区污水处理厂根据 BIOX-1010 的测试数据并结合其他参数,来调整曝气压缩机运行时间,在保证污水处理质量的前提下控制氧气消耗量与污水负荷相对应,从而消耗较少的能量来达到同样的处理效率,在 2001 年 6 月平均节省功率 195 kW,节省成本 125 600 美元<sup>[28]</sup>.这些应用实例说明在线 BOD 设备对于提升污水处理工业的自动化控制过程以及降低处理能耗具有极大的应用潜力.

此外,基于呼吸计量法的 BOD 在线监测系统

也可用来进行生化池的在线生物毒性预警和保持活性污泥的最大活性。例如硫、氨、酚、重金属等在一定浓度下都会对微生物活性产生强烈的抑制,若此类物质直接流入污水处理厂,会破坏活性污泥分解有机营养的能力,导致污泥失活。因此在线监测生物毒性物质,防止其对生化污水处理过程产生不利影响也尤为重要。例如 RODTOX2000 和 LAR 的生物毒性在线监测系统也是基于各自的 BOD 在线监测平台,可以在含生物毒性物质的污水进入处理厂之前进行预警<sup>[29]</sup>。同样,在污水 BOD 相对不足的情况下,为了防止过度曝气导致微生物活性下降,可以根据在线 BOD 测量结果往污水中投放适量的有机碳源,从而有效的维持活性污泥的活性在一个相对稳定的水平。

### 3 结语和展望

目前国外的基于呼吸计量法的 BOD 在线监测设备均采用活性污泥作为反应器中的微生物存在方式,但以活性污泥作为测量介质会造成一些问题:①活性污泥状态受到环境影响较大,稳定性不易保持;②活性污泥中微生物所分泌的粘性物质容易附着于溶氧传感器或管道内表面,引起故障,因此管路、传感器需要频繁清理;③对于使用活性污泥的在线反应器而言,活性污泥产生的污泥膨胀问题无法避免。但若采用微生物载体的固定床生物反应器能够将微生物固定在高比表面积的载体表面并形成一层生物膜,可以避免在设备中直接使用活性污泥而产生的问题,并具有以下优点:①可以大大增加反应器中微生物浓度并延长固体停留时间(SRT)<sup>[30]</sup>;②减少了活性污泥的产生量<sup>[31]</sup>;③反应器中的微生物浓度容易调节和保持稳定;④设备易于微型化。因而基于呼吸计量法的 BOD 在线监测仪可采用微生物载体,通过范德华力、静电引力、共价键等作用方式将微生物固定于载体表面。与悬浮在水体中的微生物体系相比,微生物载体可有效避免使用活性污泥作为测量介质造成的各种问题,同时大大增加微生物浓度和活性的稳定性,最终提高 BOD 在线监测的精确性和稳定性。

在线 BOD 监测技术不仅与当前环保监测网络化、实时化的要求相一致,也可以用于指导污水处理厂的加工工艺,特别是在当前政府提出的节能减排的政策指导下,由于该类技术可以使污水处理厂根据污水负荷调整处理设备的功率,从而提高处理效率,降低处理能耗,因而具有特别重要的实际意义。应用在线 BOD 监测技术对于提高环

境监测的水平和污水处理节能减排都具有非常巨大的潜力。

### 致谢

武汉工程大学化工与制药学院的蔡宁副教授为本文提供修改意见,在此致谢!

### 参考文献:

- [1] LIU J, MATTIASSON B. Microbial BOD sensors for wastewater analysis[J]. *Water Research*, 2002, 36(15): 3786-3802.
- [2] BOURGEOIS W, BURGESS J E, STUETZ R M. On-line monitoring of wastewater quality: a review [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2001, 76(4): 337-348.
- [3] KARUBE I, MATSUNAGA T, MITSUDA S, et al. Microbial Electrode BOD Sensors[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1977, 19(10): 1535-1547.
- [4] STRAND S E, CARLSON D A. Rapid BOD measurement for municipal wastewater samples using a biofilm electrode[J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 1984, 56(5): 464-467.
- [5] AN L C, NIU H, ZENG H. A new biosensor for rapid oxygen demand measurement [J]. *Water Environment Research*, 1998, 70(5): 1070-1074.
- [6] LIU J, BJÖRNSSON L, MATTIASSON B. Immobilised activated sludge based biosensor for biochemical oxygen demand measurement[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2000, 14(12): 883-893.
- [7] LEI H, YI L. A novel BOD sensor immobilized active sludge bacteria for rapid determination of biochemical oxygen demand in industrial wastewater [C]//*Proceedings International Conference on Energy and Environment Technology*, 2009, 2: 382-384.
- [8] RIEDEL K, RENNEBERG R, KÜHN M, et al. A faster estimation of biochemical oxygen demand using microbial sensors[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1988, 28(3): 316-318.
- [9] PREININGER C, KLIMANT I, WOLFBELS O S. Optical fiber sensor for biological oxygen demand [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66 (11): 1841-1846.
- [10] QIAN Z, TAN T C. Response characteristics for a dead-cell BOD sensor[J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 801-807.
- [11] RAWSON D M, WILLMER A J, TURNER A P. Whole-cell biosensors for environmental monitoring [J]. *Biosensors*, 1989, 4(5): 299-311.
- [12] PASCO N, HAY J, WEBBER J. Biosensors:

- MICREDOX-a new biosensor technique for rapid measurement of BOD and toxicity[J]. *Biomarkers*, 2001, 6(1): 83-89.
- [13] YOSHIDA N, YANO K, MORITA T, et al. A mediator-type biosensor as a new approach to biochemical oxygen demand estimation [J]. *Analyst*, 2000, 125(12): 2280-2284.
- [14] TROSOK S P, DRISCOLL B T, LUONG J H T. Mediated microbial biosensor using a novel yeast strain for wastewater BOD measurement [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(3/4): 550-554.
- [15] KIM B H, CHANG I S, GIL G C, et al. Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25(7): 541-545.
- [16] KANG K H, JANG J K, PHAM T H, et al. A microbial fuel cell with improved cathode reaction as a low biochemical oxygen demand sensor [J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25(16): 1357-1361.
- [17] CHANG I S, JANG J K, GIL G C, et al. Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2004, 19 (16): 607-613.
- [18] SPANJERS H, VANROLLEGHEM P. Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge[J]. *Water Science and Technology*, 1995, 31(2): 105-114.
- [19] SOLLFRANK U, GUJER W. Simultaneous determination of oxygen uptake rate and oxygen transfer coefficient in activated sludge systems by an on-line method [J]. *Water Research*, 1990, 24 (6): 725-732.
- [20] SPANJERS H, OLSSON G, KLAPWIJK A. Determining short-term biochemical oxygen demand and respiration rate in an aeration tank by using respirometry and estimation[J]. *Water Research*, 1994, 28(7): 1571-1583.
- [21] BENES O, SPANJERS H, HOLBA M. Respirometry techniques and activated sludge models[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46 (4/5): 1-6.
- [22] HAGMAN M, JANSEN J L C. Oxygen uptake rate measurements for application at wastewater treatment plants[J]. *Vatten*, 2007, 63: 131-138.
- [23] SPANJERS H, VANROLLEGHEM P A, OLSSON G, et al. *Respirometry in Control of the activated sludge process: Principles* [M]. IAWQ Scientific and Technical Report No. 7. London UK, 1998.
- [24] VANROLLEGHEM P A, KONG Z, ROMBOUTS G, et al. An on-line respirographic biosensors for the characterization of load and toxicity of wastewaters[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1994, 59(4): 321-333.
- [25] KONG Z, VAEREWIJCK M, VERSTRAETE W. On-line stBOD measurement and toxicity control of wastewaters with a respirographic biosensor [J]. *Environmental Technology*, 1996, 17(4): 399-406.
- [26] ZERMEÑO M, BIANCHI D, MILLER L J, et al. Rapid BOD measurement technology to prevent industrial waste impact on municipal wastewater plants[C]//*Proceedings of the water environment federation, WEFTEC 2002*. Washington DC, UAS; Water Environment Federation, session 61-70: 198-226.
- [27] IRANPOUR R, ZERMENO M. Online biochemical oxygen demand monitoring for wastewater process control-full-scale studies at Los Angeles Glendale Wastewater Plant, California [J]. *Water Environment Research*, 2008, 80(4): 298-307.
- [28] BORYS A, HAKE J M, GABB D. Evaluation of an online biochemical oxygen demand analyzer for oxygen production control[C]//*Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2002*. Washington DC, UAS; Water Environment Federation, session 11-20: 378-396.
- [29] KONG Z, VANROLLEGHEM P A, VERSTRAETE W. An activated sludge-based biosensor for rapid IC50 estimation and on-line toxicity monitoring[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1993, 8(1): 49-58.
- [30] CHOO K H, STENSEL H D. Sequencing batch membrane reactor treatment: nitrogen removal and membrane fouling evaluation[J]. *Water Environment Research*, 2000, 72(4): 490-498.
- [31] CANALES A, PAREILLEUX A, ROLS J L, et al. Decreased sludge production strategy for domestic wastewater treatment [J]. *Water Science and Technology*, 1994, 30(8): 97-106.

(下转第 42 页)