

Sewage Discharged into Estuaries and Adjacent Sea Water Key Control Technology of Biochemical Oxygen Demand Test

Hongmei Ye¹, Na Wang², Dexian Gu², Ming Bai³, Ping Zhang³

¹Tianjin Fisheries Technology Extension Station, Tianjin

²Tianjin Fisheries Research Institute, Tianjin

³Fisheries Environment and Aquatic Product Quality Supervision, Inspection and Testing Center of Ministry of Agriculture (Tianjin), Tianjin

Email: yehongmei1@163.com

Received: Oct. 1st, 2018; accepted: Oct. 18th, 2018; published: Oct. 25th, 2018

Abstract

In order to accurately measure the biochemical oxygen demand of sewage and sewage estuary near the sea, the classic method of application state inspectors issued dilution and inoculation method and five day incubation method (BOD₅), to detect the sewage and seawater samples, through repeated tests, finally finding out the influence of the accuracy of the testing result of several key control technology for your reference.

Keywords

Sewage and Sea Water, BOD₅, Detection, Key Control Technology

排污入海河口及临近海域水质中的生化需氧量检测关键控制技术

叶红梅¹, 王娜², 谷德贤², 白明³, 张萍³

¹天津市水产技术推广站, 天津

²天津市水产研究所, 天津

³农业部渔业环境及水产品质量监督检验测试中心(天津), 天津

Email: yehongmei1@163.com

收稿日期: 2018年10月1日; 录用日期: 2018年10月18日; 发布日期: 2018年10月25日

摘要

为了准确地测定排污入海河口的污水和临近海域海水中的生化需氧量,检测人员应用国家颁布的经典方法:稀释与接种法及五日培养法(BOD₅),对污水及海水样品进行检测,通过反复试验最终找出影响检测结果准确性的几个关键控制技术,供大家参考。

关键词

污水及海水, BOD₅, 检测, 关键控制技术

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着国家对环境保护工作的重视,作为水体质量的重要参数指标及污染指标的“生化需氧量”被越来越多的领域列为必检项目之一。生化需氧量又称生化耗氧量,是指在一定条件下,微生物分解存在于水中的某些可氧化物质,特别是分解有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。如果检测结果偏高,说明水中有机污染物质较多,易对环境造成较严重的污染。

当前国内外采用的 20℃培养 5 d 的生化需氧量检测方法,是将当天采来的水样和经过五天培养后的水样分别进行溶解氧测定,其溶解氧的差值,定义为五日生化需氧量,简称 BOD₅。

本文作者由于承担的监测任务中的水质分别来源于陆源入海排污口及邻近海域,海水、淡水污染程度不同,检测采用由两个行业主管部门颁布的生化需氧量标准方法—即最为广泛的经典方法:HJ 505-2009 (稀释与接种法)及 GB 17378.4-2007 (五日培养法)。

对于检测机构来说,可根据检测任务的来源及采集的水样的特性选择检测方法。两个标准方法均可分别使用或同时使用,但前提是使用标准的有效版本。对比两个检测标准有以下不同及相同点。

1、标准来源不同:

标准 HJ 505-2009 (稀释与接种法)是国家环境保护部颁布执行的行业标准;海洋监测规范第四部分海水 GB 17378.4-2007 (五日培养法)是国家海洋局颁布执行的国家强制执行的标准方法,在此标准中确定此法为仲裁方法。

根据任务的来源,本单位采用的检测方法是海洋监测规范第四部分海水 GB 17378.4-2007 (五日培养法),已经应用此法连续多年对排污入海河口及临近海域进行监测。

2、适用范围不同:

HJ 505-2009 (稀释与接种法),此方法适用于 2 mg/L~6000 mg/L 的地表水、生活污水、工业废水五日生化需氧量(BOD₅)的测定,方法检出限 0.5 mg/L,方法的测定下限为 2 mg/L,非稀释法和非稀释接种法的测定上限为 6 mg/L,稀释与稀释接种法的测定上限为 6000 mg/L。简言之,淡水常用此法。

海洋监测规范第四部分海水 GB 17378.4-2007 (五日培养法),适用于海水的生化需氧量的测定,方法的检出限为 0.5 mg/L。简言之,海水常用此法。

3、检测方法原理相同:

在 HJ 505-2009 (稀释与接种法)中,方法原理为:生化需氧量是指在规定的条件下,微生物分解水中的某些可氧化的物质,特别是分解有机物的生物化学过程消耗的溶解氧。通常情况下是指水样充满完全密闭的溶解氧瓶中,在 $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 的暗处培养 $5 \text{ d} \pm 4 \text{ h}$,分别测定培养前后水样中溶解氧的质量浓度,由培养前后溶解氧的质量浓度之差,计算每升样品消耗的溶解氧量,以 BOD_5 形式表示[1]。

在海洋监测规范第四部分海水 GB 17378.4-2007 (五日培养法)中,方法原理为:水体中有机物在微生物降解的生物化学过程中,消耗水中溶解氧。用碘量法测定培养前和培养后两者溶解氧含量之差,即为生化需氧量,以氧的含量(mg/L)计。培养五天为五日生化需氧量(BOD_5)。水中有机物越多,生物降解需氧量也越多,一般水中溶解氧有限,因此,需用氧饱和的蒸馏水稀释。为提高测定的准确度,样品培养后减少的溶解氧要求占培养前溶解氧的 40%~70%为宜[2]。

在应用经典方法检测水质中的生化需氧量关键控制技术中,樊丽妃[3]的“影响测定生化需氧量的因素及解决方法”提出水样的温度、稀释倍数、保存、pH、接种水等对生化需氧量的影响。

2. 影响 BOD_5 检测结果的关键检测控制技术

由于承担多年的专项监测任务,笔者总结出如下几个方面的 BOD_5 检测关键技术:

(一) 稀释水的制备:

稀释水的作用是提供微生物生存需要的氮磷营养元素及充足的溶解氧,保障其正常的新陈代谢。在 GB 17378.4-2007 (五日培养法)标准检测方法中,稀释水的制备过程如下:在玻璃瓶中加入一定体积的水,经过 8 h~12 h 曝气后,使溶解氧接近饱和,盖严静置,备用。使用前在经过曝气的每升水中先后加入磷酸盐缓冲溶液 1 ml,硫酸镁溶液 1 ml,氯化钙溶液 1 ml 和三氯化铁溶液 1 ml,混匀。特别提醒:稀释水的制备过程中水温要控制在 $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ [2]。

笔者实验室经过试验证明,稀释水最好采用新购买的或新自制的纯净水,才能保证水内不含有机质和其它杂质。有条件的实验室,稀释水也可用天然海水代替。需要特别注意的是,稀释水在 20°C 培养 5 天后,溶解氧的减少量应控制在 0.5 mg/L 以下。本单位采用新购置的未开封的品牌桶装纯净水或用 Millon Q 制备的纯净水作为稀释水制备的原料。

标准方法中采用曝气 8 h~12 h,溶解氧能达到 7 mg/L ~ 9 mg/L 即可。经过笔者多次试验验证,曝气可采用小型气泵加气石模式,可提高曝气效果,能在 2 h 之内,使溶解氧达到 7 mg/L ~ 9 mg/L 成饱和程度,大大缩短了曝气时间。另外在曝气的过程中为防止带入有机物、金属、氧化物或还原物等易造成污染的物质,在对气泵及气石充分消毒的情况下可在进气口加装一个密的过滤网装置。

(二) 水样稀释倍数的确定及水样培养期间的控制

1、水样的稀释方法

水样的稀释完全按照 GB 17378.4-2007 (五日培养法)标准检测方法执行,水样的稀释方法如下[2]:

1) 量取一定体积的水样于 2000 ml 量筒中,用虹吸管引入稀释水至 2000 ml 刻度,用一插棒式混合棒小心上下搅动,不可露出水面,以免带入空气。

2) 用虹吸管将稀释后的水样装入四个培养瓶中,完全充满后轻敲瓶壁使瓶中混有的小气泡逸出,盖紧瓶塞,用水封口。

3) 另取四个有编号的培养瓶,全部装入稀释水,盖紧后用水封口,作为空白样。

4) 标记好各瓶的编号,每种样品各取一瓶立即测定溶解氧,其余放入 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中;

5) 将培养五昼夜后的样品取出,测定其溶解氧的剩余量。

此处需要注意的点是:在对水样进行稀释的过程中,从吸取一定体积水样放入量筒中、引入稀释水等过程,操作人员要沿量筒壁注入;分装样品时,虹吸管的一头要插入培养瓶的底部,慢慢放水;混合

水搅匀的过程搅棒不要露出水面，以免带入气泡引入氧气造成溶解氧数值偏高，影响检测结果。

样品采集前，所有接触水样的器皿要用去离子水清洗干净，晾干备用。

2、水样稀释的倍数的确定

在 2 种标准检测方法中，计算公式是相同的，即

$$BOD_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (D_3 - D_4) \times f_1}{f_2} \quad (1)$$

式中：

BOD_5 -五日生化需氧量，单位为毫克每升(mg/L)；

D_1 -样品在培养前的溶解氧，单位为毫克每升(mg/L)；

D_2 -样品在培养后的溶解氧，单位为毫克每升(mg/L)；

D_3 -稀释水在培养前的溶解氧，单位为毫克每升(mg/L)；

D_4 -稀释水在培养后的溶解氧，单位为毫克每升(mg/L)；

f_1 -稀释水(V_3)在样品(V_4)中所占的比例；

f_2 -样品(V_4)在稀释水(V_3)中所占的比例；

其中：

$$f_1 = \frac{V_3}{V_3 + V_4} \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{V_4}{V_3 + V_4} \quad (3)$$

准确确定样品的稀释倍数是测定水样 BOD_5 的关键。多年检测经验表明，样品稀释倍数与水样气味、颜色无关，因此检测人员不要根据水样颜色深、气味大而加大稀释倍数。对于某些需要在一定时间间隔连续对某点进行监测的专项监测任务的样品，掌握好样品稀释倍数是非常关键的。初次实验，因未知样品的检测值，可按 50%、30%、20%、10%、5%、1%比例稀释样品。

从公式可以看出影响检测结果的主要因素有如下几个方面：

1) 样品的稀释倍数：样品的稀释倍数影响式中 f_1 和 f_2 的值，一般陆源入海排污口水样为污水， BOD_5 检测结果比较高，需要稀释倍数较大，可采用 5%或 10%比例稀释，最高 10%；邻近海域海水邻近海域海水比较清洁时，样品 BOD_5 值相对较低，需要稀释倍数较小，一般先采用 50%比例稀释样品；冬天海水水样 BOD_5 值更低，可不用稀释直接检测即可；对于已受污染海区的水样，必须用稀释水稀释后再进行培养和测定，一般采用 20%~75%的稀释量。再次监测时可作为参考，以此缩短检测时间，提高工作效率。

2) 空白样培养前后溶解氧的减少量的控制：在稀释水的制备过程中，稀释水在保持 20℃左右培养五天后，溶解氧的减少量(D_3-D_4)应控制在 0.5 mg/L 以下。如果溶解氧的减少量大于 0.5 mg/L，应重新配制稀释水并重新进行培养，直到溶解氧的减少量小于 0.5 mg/L 为止。但重做易造成与样品检测的不同步，造成结果产生误差，而且延长了实验时间。建议同时多做几组平行样，剔除不合格的平行样，保证溶解氧减少量在 0.5 mg/L 以下。

在以上(1)、(2)中，如果检测人员人为扩大样品的稀释倍数及稀释水培养前后溶解氧的减少量高于 0.5 mg/L，则二者相乘后会导致检测结果成倍的增加，增大了更大的误差。因此根据样品特性，配制合适稀释水，选用合适稀释倍数，能更为准确地测定 BOD_5 值，更为真实地反映水中的有机物污染情况。

3、水样在培养期间的控制

1) 培养水瓶的封口处要始终保持有水, 用纸或塑料帽盖在喇叭口上, 可减少培养期间封口处水的蒸发, 检测人员要经常检查水封, 以免水分蒸干缺水。

2) 检测人员要经常检查培养箱是否工作正常, 温度是否保持在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。如不正常及时更正。

3) 样品在培养期间避免见光, 以防水样生出藻类发生光合作用产生氧气, 造成溶解氧的升高。

4) 样品体积要精确量取, 以免将不准确的体积代入公式后会产生一定的误差。

(三) 在检测过程中样品保存时间及温度的控制

从样品的采集开始、中间过程样品的储存、运输、培养, 到样品检测结束, 环境条件(主要是时间和温度)对微生物的生化过程有很大影响。有资料表明 $2^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ 是微生物生长的适宜温度, 在此范围内温度提高 10°C , 微生物活性将提高1~2倍。温度升高加快反应速率, 以致培养温度每相差 1°C 都会引起5%左右的误差。测定前待测试样的温度需达到 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 样品培养时间为 $5\text{d} \pm 4\text{h}$, 培养温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 才能满足 BOD_5 实验环境条件。因此为保证检测结果的准确性, 在2个标准方法中都对时间和温度进行了规定。

在GB 17378.4-2007(五日培养法)标准检测方法中规定, 采样后应在6h内开始分析, 若不能, 则在 4°C 或 4°C 以下保存, 而且不得超过24h, 并将贮存时间与温度与分析结果一起报告[2]。

在HJ/T 505-2009(稀释与接种法)中规定样品应在采集后24h内尽快测定, 如24h内不能分析, 可冷冻保存。样品运输过程中可使用车载冰箱储存, 到达实验室后, 在培养之前, 可通过水浴将样品快速升温至 20°C , 培养过程中使用误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱, 整个操作室内环境温度控制在 20°C 左右, 以保证培养前后测定过程中的环境温度不会影响样品。样品的贮存时间和温度与分析结果一起报告[1]。

(四) 水样本身的特性

1) pH值: 水样的pH值过酸或过碱都会抑制微生物的生长与反应。有研究发现pH值6~8时微生物氧化作用最快。HJ/T 505-2009(稀释与接种法)规定, 若样品或稀释后样品pH值不在6~8范围内, 应用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节。在GB 17378.4-2007(五日培养法)未规定。陆源入海排污口水质pH值受河道周边单位排放水质影响较大, 邻近海域水质pH值变化不大。

2) 游离氯: 由于排污入海河口的污水常常含有游离氯, 游离氯影响微生物的活性, 因此当样品含有少量余氯时, 可在采样后放置1~2h使游离氯散发。如短时间内余氯不能消失, 可加入适量亚硫酸钠溶液去除样品中存在的余氯和结合氯。

3) 样品的均质程度: 有较大悬浮颗粒的水样、需要较大稀释倍数的水样或经冷冻保存的水样, 测定前需对样品进行均质化处理, 否则会产生较大误差, 一般可搅拌使其混合均匀。对于高悬浊样品可使用超声振荡器对其进行超声波振荡处理, 达到均质效果。注意处理过程中不要带入空气, 以免影响检测结果。

4) 样品含盐量: 排污入海河口水质因采样站位及采样时间的不同, 会呈现不同的盐度, 一般规定盐度低于3时采用淡水方法检测, 即采用HJ 505-2009(稀释与接种法)。样品含盐量低, 电导率低, 无机盐含量低, 微生物不能生长繁殖, 造成微生物含量少, 不能足够降解样品中的有机物, 使测定结果偏低。HJ/T505-2009(稀释与接种法)规定, 非稀释样品的电导率小于 $125\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 时, 需加入适量相同体积的四种盐溶液, 使样品的电导率大于 $125\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 。盐度高于3时采用海水方法, 即采用GB 17378.4-2007(五日培养法)检测。

5) 重金属的影响: 超过一定浓度的重金属有毒物质对微生物活性产生影响, 实际检测过程中, 可使用经驯化的微生物接种液稀释水对水样进行稀释, 或提高稀释倍数以减少水样的重金属含量。

6) 工业废水: 在HJ 505-2009(稀释与接种法)规定, 不含或含微生物少的工业废水如酸性废水、碱性废水、高温废水、冷冻保存的废水或经过氯化处理等的废水, 在测定 BOD_5 时应引进能分解废水中有机

物的微生物。当废水中存在难以被一般生活污水中的微生物以正常的速度降解的有机物或含有剧毒物质时,应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

(五) 操作因素

实验过程中,实验人员的操作也是影响检测结果的关键因素之一。首先实验人员在药品配制、样品采集、保存、稀释、培养、样品测定等一系列实验过程中应严格按照标准方法规定进行操作。其次应特别注意标准方法中标注的“注意事项”处,实验人员根据实验室出现的实际情况进行对照操作,达到消除干扰,提高实验的准确程度。再次实验人员可根据实验经验在对某一类型的水样测定的关键控制点处严格操作,从而能够使整个实验过程可以快速、准确地完成。

3. 结论

排污入海河口及临近海域水质中的生化需氧量检测关键控制技术为稀释水的制备、水样稀释倍数的确定及水样培养期间的控制、在检测过程中样品保存时间及温度的控制、水样本身的特性、操作因素等五个方面。

参考文献

- [1] 环境保护部. HJ/T505-2009 水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定—稀释与接种法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [2] 《海洋监测规范第四部分海水》(GB17378.4-2007 五日培养法) [S].
- [3] 樊丽红. 影响测定生化需氧量的因素及解决方法[J]. 低碳世界, 2017(8): 37-38.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org