

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

朱智慧, 徐锡梅, 章文华, 等. 稀释接种法测定五日生化需氧量的影响因素[J]. 净水技术, 2022, 41(6): 170-174, 186.

ZHU Z H, XU X M, ZHANG W H, et al. Influencing factors of dilution inoculation method for determination of BOD₅ [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6): 170-174, 186.



扫我试试?

稀释接种法测定五日生化需氧量的影响因素

朱智慧, 徐锡梅, 章文华, 汪雨茜, 许小燕

(苏州工业园区清源华衍水务有限公司, 江苏苏州 215021)

摘要 以污水处理厂的进水和出水为研究对象, 探究稀释接种法测定五日生化需氧量(BOD₅)的影响因素(稀释水、接种液、溶解氧电极、样品稀释倍数、样品中氯含量和质控样)。结果表明, 接种液和稀释水经过过滤预处理, 室内温度控制在(20±1)℃, 湿度控制在55%~70%, 选取合适的稀释倍数, 严格校准溶解氧电极, 去除余氯和结合氯, 5 d空白消耗值控制1.5 mg/L内, 质控样测定值在180~230 mg/L, 可以更大程度上提高BOD₅测定的准确度。

关键词 生化需氧量 稀释接种水 空白试样测定条件 结合氯 溶解氧仪电极

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)06-0170-06

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.06.023

Influencing Factors of Dilution Inoculation Method for Determination of BOD₅

ZHU Zhihui, XU Ximei, ZHANG Wenhua, WANG Yuxi, XU Xiaoyan

(Suzhou Industrial Park Qingyuan Huayan Water Services Co., Ltd., Suzhou 215021, China)

Abstract Taking the influent and effluent of wastewater treatment plant (WWTP) as the research object, the influencing factors (dilution water, inoculum water, calibration of dissolved oxygen meter, sample dilution multiple, chlorine content in sample and quality control sample) for the determination of biochemical oxygen demand after 5 days (BOD₅) by dilution inoculation method were explored. The results showed that the inoculum solution and dilution water were filtered and pretreated, the indoor temperature was controlled at (20±1) °C, the humidity was controlled at 55%~70%, the appropriate dilution multiple was selected, the dissolved oxygen electrode was strictly calibrated to remove residual chlorine and bound chlorine, the 5 days blank consumption value was controlled within 1.5 mg/L and the measured value of automatic control sample was 180~230 mg/L, The accuracy of BOD₅ determination could be improved to a greater extent.

Keywords biochemical oxygen demand(BOD) diluted inoculum water blank sample determination condition combined chlorine dissolved oxygen meter electrode

污水处理厂主要处理对象是生活污水、工业废水等, 水体中有机物质种类较多, 其成分复杂, 无法逐一测定, 故需通过测定污水中有机物所消耗的氧含量, 间接表示水体中可降解有机物的含量^[1], 以表

征污水厂进水污染等级。五日生化需氧量(biochemical oxygen demand after 5 days, BOD₅)数值越大反映水样受有机物污染程度越大^[2]。目前, 《水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法》(HJ 505—2009)^[2]是测定BOD₅的常用方法, 该方法操作简单且成本较低, 便于推广普及, 适合大批量水样的分析^[3]。然而, 该方法在实际运用中, 溶解

[收稿日期] 2021-08-05

[作者简介] 朱智慧(1988—), 女, 工程师, 主要从事污水检测分析工作, E-mail: zhuzh@heisino.com。

氧仪器测定时,样品经过稀释接种等操作会使平行偏差增大,质控样落于合格范围的难度增大,导致结果满意度一般。本文针对该方法测定 BOD₅ 时关键控制点进行反复试验,分析影响测定结果准确度的主要因素,供实验室操作者参考借鉴,同时为污水处理厂运行监测提供更准确的数据。

1 试验材料和方法

1.1 仪器与试剂

仪器:溶解氧测定仪(YSI52,美国);恒温培养箱(LRH-250,上海一恒科学仪器有限公司);250 mL 溶解氧瓶;双圈定性中速滤纸等。

试剂:葡萄糖-谷氨酸溶液(质控样,BOD₅ 含量为 180~230 mg/L);磷酸盐缓冲溶液(pH 值为 7.20);硫酸镁溶液(11.0 g/L);氯化钙溶液(27.6 g/L);氯化铁溶液(0.15 g/L);丙烯基硫脲溶液(1.0 g/L)。

1.2 试验方法

(1) 试验用水

试验水样为苏州市工业园区清源华衍水务工业园区第一污水处理厂进水和出厂水,进出水 pH 值为 6.70~7.40。

稀释水为实验室三级水,若稀释水溶解氧质量浓度 < 8.00 mg/L,采用曝气装置曝气 1.0 h 即可^[2],使稀释水中的溶解氧质量浓度达到 8.00 mg/L 以上。稀释水中氧的质量浓度不能过饱和,使用前需开口放置 1.0 h,且应在 24.0 h 内使用,剩余的稀释水应弃去。

接种液为污水处理厂曝气池当日水样。

(2) 溶解氧电极的校准及测定

环境温度在(20±1)℃,测定前保持电极膜为干燥状态,不可有水滴,否则会影响校正值。打开溶解氧测定仪,预热 0.5 h,待显示屏幕上温度为(20±1)℃,且仪器稳定后,打开搅拌,在饱和溶解氧瓶子中进行校准。校准时溶解氧瓶内装入 1 mm 高度的纯水,使得电极在 100%饱和湿空气中校准。打开搅拌按钮,将电极插入溶解氧瓶中测定(图 1)。样品测定完毕后,盖紧溶解氧瓶内塞,确保玻璃塞上方有水封,最后盖好溶解氧瓶玻璃外罩,3 次密封充分保证了微生物在密闭环境中消耗溶解氧^[4]。

(3) 试验方法

按照《水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀



图 1 溶解氧电极校准

Fig. 1 Dissolved Oxygen Electrode Calibration

释与接种法》(HJ 505—2009)^[2]的方法检测。污水处理厂进水有悬浮物,先将其搅拌均匀,取均匀样品进行试验。夏季出厂水溶解氧质量浓度 < 8.00 mg/L 时采用曝气装置进行曝气,曝气 10 min 后静置 0.5 h,等气泡排尽后进行试验。张钧等^[5]对不同样品的初始溶解氧调控给出了具体的试验步骤。待上述操作完成后,取一定量原水样或稀释水样,使其完全充满密闭培养容器(溶解氧瓶),于(20±1)℃恒温培养箱避光培养 5 d,分别测定培养前后水样溶解氧浓度,当水样没有稀释和接种的时候,二者之差即为 BOD₅,以 mg/L 表示。

2 结果与讨论

2.1 稀释倍数的影响

试验水样来自污水处理厂不同日期的进水,分别测定污水处理厂进水 1#、2#、质控样(BOD₅ 质量浓度为 180.00~230.00 mg/L)稀释倍数下的 BOD₅,每个稀释倍数都需做平行样,记录每个稀释倍数的平均值结果。试验结果如表 1 所示。

BOD₅ 计算如式(1)。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_2) - (\rho_3 - \rho_4)f_1}{f_2} \quad (1)$$

其中: ρ ——样品 BOD₅ 质量浓度,mg/L;

ρ_1 ——接种稀释水样在培养前样品溶解氧质量浓度,mg/L;

ρ_2 ——接种稀释水样在培养后样品溶解氧质量浓度,mg/L;

ρ_3 ——空白样在培养前的溶解氧质量浓

度,mg/L;
 ρ_4 ——空白样在培养后的溶解氧质量浓度,mg/L;

f_1 ——接种稀释水或稀释水在培养液中所占的比例;
 f_2 ——原样品在培养液中所占的比例。

表 1 不同稀释倍数的测定结果
 Tab. 1 Determination Results of Different Dilution Multiples

水样	样品 COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	稀释倍数	ρ_1 /(mg·L ⁻¹)	ρ_2 /(mg·L ⁻¹)	($\rho_1 - \rho_2$) /(mg·L ⁻¹)	样品 BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)
污水厂进水 1#	676	20.0	8.84	<0(以 0 计)	8.84	172.00
		50.0	8.80	3.25	5.55	264.00
		80.0	8.83	5.05	3.78	285.00
污水厂进水 2#	638	50.0	8.76	3.06	5.70	272.00
		80.0	8.76	4.98	3.78	281.00
		100.0	8.75	5.61	3.14	286.00
质控样(BOD ₅ 质量浓度为 180.00~230.00 mg/L)	-	30.0	8.77	2.05	6.72	194.00
		50.0	8.78	4.42	4.36	205.00
		80.0	8.89	5.81	3.08	225.00

注:空白样的 BOD₅ 质量浓度按 0.27 mg/L 计

由表 1 可知,污水处理厂进水 1#稀释 20.0 倍时,剩余溶解氧质量浓度接近 0, BOD₅ 测定结果偏小(172.00 mg/L);污水处理厂进水 1#稀释 50.0、80.0 倍时,根据式(1)得出试验结果值的相对偏差为 1.9%,偏差较小。污水处理厂进水 2#样品分别测定稀释 50.0、80.0、100.0 倍时样品的 BOD₅,三者结果较为接近,稀释 50.0 倍时测定值最低,稀释 100.0 倍时测定值最高,稀释 80.0 倍时结果处于平均值。质控样测定稀释 30.0、50.0、80.0 倍的结果表明,稀释 50.0 倍的测定值处于结果的中位值,稀释 100.0 倍时测定值接近质控样上限。因此,稀释倍数偏小,样品的测定结果容易偏低,稀释倍数过大,结果容易偏高。选择合适的稀释倍数是试验结

果接近真实值的关键性因素之一。若不能确定合适的稀释倍数,可以选取不同的稀释倍数测定 BOD₅。表 2 是污水处理厂进水和出水常用的稀释倍数,一般先测定样品的 COD_{Cr},初步判定 BOD₅ 的期望值,找出合适的稀释倍数。表 1 中污水厂进水 2#稀释 50.0 倍和稀释 100.0 倍样品差值较大,而稀释 80.0 倍时结果处于中位值,因此,认为试验方法中稀释倍数 50.0 倍与 100.0 倍的跨度较大,增加了污水处理厂进水 COD_{Cr}(600~800 mg/L)稀释 80 倍的试验。同样,冉毅君^[6]、万建红^[7]认为污水处理厂的水样成分较为复杂,BOD₅ 与 COD_{Cr} 比值(简称 B/C)在理论上有一定的合理性,实际检测中还需根据具体的水样种类来确定合适的稀释倍数,达到满意的结果。

表 2 水样常用的稀释倍数
 Tab. 2 Dilution Ratio Commonly Used for Water Samples

序号	进水			出水		
	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ 期望值/(mg·L ⁻¹)	稀释倍数	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ 期望值/(mg·L ⁻¹)	稀释倍数
1	80~250	40.00~120.00	20.0	0~20	1.00~5.00	1.0
2	250~600	100.00~300.00	50.0	20~50	6.00~12.00	5.0
3	600~800	200.00~400.00	80.0	50~80	10.00~30.00	10.0
4	800~1 200	400.00~600.00	100.0	-	-	-

2.2 接种液的影响

污水处理厂曝气池水样中微生物丰富,各项指

标接近于出厂水,非常适合作为 BOD₅ 样品的接种液。试验接种液来自同一日期的污水处理厂曝气池

水样,空白水样是同一稀释水,对6个空白水样进行接种试验,空白1、2、3的接种液经中速滤纸过滤,空白4、5、6的接种液未经中速滤纸,试验结果如表3所示。

表3 空白的BOD₅测定值
Tab. 3 Blank BOD₅ Determination Value

样品编号	$\rho_1/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho_2/(mg \cdot L^{-1})$	BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)
空白1	8.56	8.31	0.25
空白2	8.60	8.18	0.42
空白3	8.46	8.10	0.36
空白4	8.78	6.57	2.21
空白5	8.82	6.82	2.00
空白6	8.65	6.99	1.66

表3中接种液过滤的空白1、2、3的BOD₅质量浓度分别为0.25、0.42、0.36 mg/L,接种液未过滤的空白4、5、6中质量浓度分别为2.21、2.00、1.66 mg/L,空白的结果相差较大。试验方法中规定,直接稀释法的空白值控制在0.50 mg/L以内,稀释或不稀释接种法空白试样的测定结果在1.50 mg/L以下为合格。因此,空白4、5、6空白试样的测定结果不合格。由于接种水样含有悬浮物,空白引入了新的有机物,空白BOD₅将变大,空白值参与最终结果计算,稀释接种法中空白值影响试验结果。为了进一步研究不同水质对试验结果的影响,本试验还将未经消毒的出厂水和河水做接种水进行对比试验,均不过滤,结果如表4所示。

表4 不同水样的空白BOD₅
Tab. 4 Blank BOD₅ of Different Water Samples

接种液	$\rho_1/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho_2/(mg \cdot L^{-1})$	BOD ₅ /(mg · L ⁻¹)
出厂水	8.75	8.02	0.43
	8.72	8.05	0.67
	8.74	8.04	0.76
河水	8.76	6.12	2.12
	8.75	6.09	1.66
	8.76	6.16	2.60

表4中未经消毒的出厂水作为接种液时,试验空白值虽未超过试验方法中的规定值,但相对偏差较大,仍不适合作为接种液。河水作为接种液时,试验空白值均大于1.50 mg/L,不合格。因此,试验接

种水中有悬浮物状态下必须先过滤再进行接种。杨斌等^[8]也对加入接种液体积做了具体的研究。

2.3 环境湿度的影响

溶解氧仪每次测定前需要进行校准,在不同的湿度环境下,对仪器进行初始值校正,将数据绘制成曲线,试验结果如图2所示。

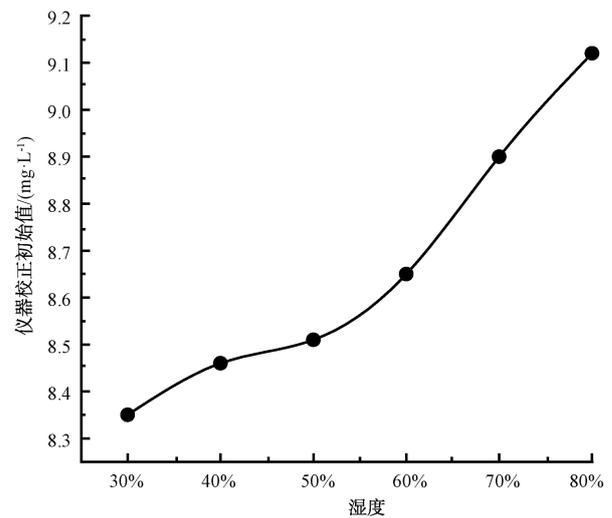


图2 湿度与仪器初始校正值的关系

Fig. 2 Relationship between Humidity and Initial Value of Instrument Calibration

图2表明湿度越大,初始校正值越高。湿度为50%以下时,初始校正值小于8.50 mg/L,由于空白及样品初始溶解氧测定值小于8.50 mg/L,空白试验值会出现负数,造成结果偏小。湿度高于75%时,初始校正值大于9.00 mg/L,空白及样品初始溶解氧测定值同样大于9.00 mg/L,空白试验差值会高于常规空白测定值,参与计算使得最终样品测定结果偏小。因此,控制初始校正值对最终空白差值有重要的意义,湿度控制在55%~70%更加合适,5d前后湿度不要有太大偏差。测定样品初始溶解氧值应先判定数据是否出现较大波动,初始值异常应先检查外界因素是否达到试验要求,如温度、湿度是否在范围内,仪器是否预热平衡,开机后是否立即测定样品,这些因素容易导致样品初始溶解氧数据异常,直接影响测定结果的准确度。

2.4 余氯和结合氯的影响

污水处理厂出水一般选用次氯酸钠消毒灭菌,次氯酸钠使出厂水中存在少量余氯和结合氯,出厂水样静置1~2 h后余氯即可消失,结合氯会一直存

在于水样中持续杀灭水中的微生物,短时间未除去或未完全除去的余氯和结合氯可通过添加亚硫酸钠溶液进行去除。试验水样来自不同日期的污水处理厂出厂水,分别试验污水厂出水 1、2、3 未去除余氯与去除余氯的状态下的 BOD₅ 差别,出厂水 BOD₅ 质量浓度小于 6.00 mg/L 不需要稀释,试验结果如表 5 所示。

表 5 结合氯去除试验 BOD₅ 测定
Tab. 5 Determination of BOD₅ of Combined Chlorine Removal Test

样品	ρ_1 /(mg·L ⁻¹)	ρ_2 /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)
污水处理厂出水 1(未去除结合氯)	8.89	8.32	0.37
污水处理厂出水 1(去除结合氯)	8.87	7.06	1.61
污水处理厂出水 2(未去除结合氯)	8.91	8.24	0.47
污水处理厂出水 2(去除结合氯)	8.81	7.06	1.55
污水处理厂出水 3(未去除结合氯)	8.91	8.36	0.35
污水处理厂出水 3(去除结合氯)	8.91	7.54	1.17

注:空白值按平均值(0.20 mg/L)计

由表 5 可知,样品 1、2、3 未去除结合氯的 BOD₅ 质量浓度分别是 0.37、0.47、0.35 mg/L,而去除结合氯的 BOD₅ 质量浓度分别是 1.61、1.55、1.17 mg/L,均大于未去除结合氯的测定结果。因此,出厂水去除结合氯十分重要,建议每次过量加入几滴过硫酸钠。污水处理厂出水都经过加氯消毒过程,余氯或结合氯的含量对出水 BOD₅ 的测定尤为关键。

2.5 溶解氧消耗差值的影响

试验水样来自同一日期的污水处理厂出水,将出水及质控样稀释不同倍数,试验结果如表 6 所示。

表 6 中出水分别稀释 1.0、2.5、5.0 倍,稀释倍数越大,培养后剩余溶解氧测定值越高,消耗溶解氧值越小,参与计算时数据波动较大,易对结果产生影响。试验方法中也规定了 5 d 后溶解氧剩余值宜 ≥ 2 mg/L,5 d 溶解氧消耗差值宜 ≥ 2.00 mg/L。质控样稀释 30.0、80.0 倍时,溶解氧剩余值分别为 1.91、5.14 mg/L,消耗值为 1.91、5.41 mg/L,最终结果分别接近下限值和上限值;稀释 50.0 倍时剩余溶解氧质量浓度为 4.13 mg/L,消耗溶解氧质量浓度为 4.51 mg/L,测定 BOD₅ 质量浓度为 205.00 mg/L,在质控样给定 BOD₅ 范围的中位值。认为试样中剩余溶解氧质量浓度在 4.00 mg/L 左右更有利

表 6 样品的测定结果

Tab. 6 Determination Results of Samples

样品	稀释 倍数	ρ_1 /(mg·L ⁻¹)	ρ_2 /(mg·L ⁻¹)	$(\rho_1 - \rho_2)$ /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)
空白 1'	-	8.73	8.31	0.42	-
空白 2'	-	8.74	8.35	0.39	-
出水 1'	1.0	8.80	1.75	7.05	6.64
出水 2'	2.5	8.80	5.54	3.26	7.53
出水 3'	5.0	8.79	6.85	1.94	8.06
质控 1	30.0	8.65	1.91	6.74	190
质控 2	50.0	8.64	4.13	4.51	205
质控 3	80.0	8.60	5.41	3.19	223

于样品的测定结果,同样也可以根据此值选择最优稀释倍数。

计算每日的 B/C,一般 B/C 在 0.2~0.6,超出或低于范围时需查看异常原因。通过长期大量的分析、试验数据的积累、质量的精准把控,可以获得非常好的实践经验,这对跟进技术和更新标准都有重要意义^[9]。除了以上几个方面的影响,江梅等^[10]对硝化细菌影响 BOD₅ 的测定做了具体的研究,证明测定 BOD₅ 时加入丙烯基硫脲非常必要。

3 结论

(1)为了保证电极校准初始状态相同,试验需提前制备稀释水,控制室内温度在(20±1)℃,湿度为 55%~70%,有利于样品 5 d 前后电极测定值的准确性。

(2)先测定样品的 COD_{Cr},根据 B/C 比选定合适的稀释倍数,50.0 倍与 100.0 倍的跨度较大,可以采用 80 倍,最优的稀释倍数可以提高检测结果的准确度。

(3)测定样品若需要接种,可采用双圈定量中速滤纸过滤接种水中的悬浮物颗粒,以防接种水引入其他有机物,保证空白值的可靠性。

(4)溶解氧电极在饱和湿空气下校准,玻璃电极膜上不得有小水珠聚集,校准初始值无异常,样品测定结果即可处于可控状态。

(5)准确测定样品中余氯结合氯的含量,去除时可过量滴加几滴亚硫酸钠,防止结合氯持续杀灭接种液中的微生物,使得结果出现异常。

(6)检测 5 d 空白值和质控样(180~230 mg/L)

(下转第 186 页)

栅以及新型不锈钢集水槽等工艺改造措施,加强絮凝效果,降低沉淀池出水和出厂水浑浊度,减少“跑矾”现象,增加加药控制反馈在线仪表,协助水厂加药系统有效精准投加,在节能降耗的同时保障出厂水优质供水,为同行老旧水厂改造提供建议。

参考文献

- [1] 王如华. 现有城镇水厂技术升级改造面临的主要问题及对策[J]. 净水技术, 2020, 31(4): 4-6.

- [2] 陈艳丽. 大型水厂升级改造理念与工程实践[J]. 给水排水, 44(4): 13-16.
[3] 王晏. 城镇水厂集约化设计实例[J]. 工业用水与废水, 2014, 45(3): 63-67.
[4] 陈国庆. 节能型高效微阻力管道混合器新技术介绍[J]. 城镇供水, 2016, 21(1): 89-90.
[5] 岑启航. 小型水厂超负荷供水工艺改造实践[J]. 净水技术, 2020, 39(3): 145-148.
[6] 浙江省城市水业协会. 浙江省城市供水现代化水厂评价标准(2018版)[S]. <http://www.doc88.com/p-66016654985309.html>.

【编辑推荐】水厂工程建设目前的重点普遍聚焦于服务更高供水水质目标的老旧水厂改造方面。老旧水厂的改造需要结合原工艺、原工况的实际问题进行研判,进而提出改造思路和改造措施。文章所介绍的经验侧重探究采用微阻力管道混合器、更换新型格栅以及新型不锈钢集水槽等工艺改造措施对水厂运行效果的影响,评价上述改造措施在加强絮凝效果、降低沉淀池出水和出厂水浑浊度、减少“跑矾”现象方面的成效,并分享了增加加药控制反馈在线仪表、协助水厂加药系统有效精准投加的经验,在节能降耗的同时保障出厂水优质供水,为同行老旧水厂改造提供了借鉴。

(上接第 174 页)

结果落在国标中规定的范围内,样品检测结果的准确度可靠,若出现异常需逐步查找原因。结合多年检测的经验,准确测定样品的 BOD_5 不仅需要做到以上关键步骤,而且更需要严读标准,深入理解方法原理,精细操作。这样处理必将得到可靠的数据,对污水检测具有重要的意义。

参考文献

- [1] 张玉. 浅谈水和废水中的生化需氧量[J]. 科技视界, 2016(26): 301-301.
[2] 中华人民共和国环境保护部. 水质 五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法: HJ 505—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
[3] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
[4] 张莉萍, 王瑞波, 杨再荣. 稀释与接种法测定水质 BOD_5 质

- 量控制技术和建议[J]. 环境科学导刊, 2019, 37(s1): 98-101.
[5] 张钧, 杨文武. 水和废水中五日生化需氧量测定全程质量控制[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(7): 139-145.
[6] 冉毅君. 实验室中准确测定 BOD_5 质量浓度的探讨[J]. 环境研究与监测, 2016(1): 36-38.
[7] 万建红. 污水处理中 BOD_5 与关系的探讨[J]. 中小企业管理与科技旬刊, 2008(3): 110-111.
[8] 杨斌, 刘静, 陈曜. 生化需氧量(BOD_5)接种液的获取方法以及加入量的研究[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(1): 93-94.
[9] 李晓曼, 舒丽, 李敏, 等. 稀释与接种法在分析 BOD_5 过程中系列问题探讨[J]. 环境科学导刊, 2018, 37(s1): 164-167.
[10] 江梅, 范云慧, 瑞凤霞. 五日生化需氧量(BOD_5)测定时防止氨氮干扰的方法探讨[J]. 净水技术, 2010, 29(6): 62-65.