

生化需氧量(BOD)对评价工业废水水质的局限性

沈霖 顾其详

(上海化学工业设计院)

生化需氧量(BOD)作为有机物污染的水质指标,已经沿用了 60 多年。实践证明,这对于生活污水和受有机物污染的水体确是一项综合性指标。尽管生物化学氧化全过程所需的时间很长,但是 5 日生化需氧量即可占去全生化需氧量(生化过程进行完全的需氧量,一般需要 20—30 天,或更长时间)的 70% 左右,某些工业废水也能达到上述要求,所以国内外均采用 BOD₅ 作为水质评价的一个重要指标。

由于工业废水的组成越来越复杂,地面水体也受到日益广泛的污染。同样一种污染物的生化需氧量,检测所得结果,往往差距很大。Price^[1] 曾对 20 种有机污染物,分别进行生化需氧量的测定,其微生物接种,一组为生活污水的污泥,另一组为该物质驯化的微生物污泥。接种驯化污泥的 20 种污染物的生化需氧量一般都比较,约为接种生活污水的 1—2 倍,个别的高达 10 倍以上。这说明对于工业污染物经驯化培养后的生物代谢活动比较活跃。

除了上述差异,特别对于毒性较大的有机化学污染物,由于测定过程中稀释倍数不同,所得结果也完全不一样。那是因为这部分有机化学物质有抑菌作用,一般稀释倍数越大,所测得的生化需氧量就越高。所以,采用生化需氧量评价工业废水或受工业严重污染的水体的水质是有待进一步研究的。

我们曾对工业废水中 10 种有机化合物进行生化需氧量和化学需氧量的测定,并以理论需氧量作对比,其结果如表 1 所示。

这 10 种有机化合物的含量均为 10 毫克/升,以生活污水作为微生物来源进行 BOD₅ 测定。COD 采用重铬酸钾法。不同的化学物质对微生物的抑制作用的差别是很大的,其中苯和丙烯腈几乎测不出 BOD₅,因而一般认为含上述二种物质的废水就不必进行生物处理。但事实却完全相反,国内外均有这两种化合物的生物处理装置^{[2][3]},并都获得一定程度的生物降解。究其原因,就是这些处理装置的活性污泥得到了良好的驯化。我们在磺胺废水和染料废水中也出现过这种情况。

目前生物处理已经进入酶法、变异菌(或称专性菌,如酚分解菌、氰分解菌等)和即将进入多质体微生物(应用遗传信息)的阶段,采用现有生化需氧量的测定方法,就不能作为工业废水生物处理的检测指标。

生化需氧量的测定是要好氧条件,现在有一些工业废水的组分如二乙烯基二苯酚-二甲醚,测定值极小,但采用厌气生物处理却能得到良好的效果^[4]。这也是生化需氧量测定上的一个局限性。

另外, BOD₅ 对于生活污水来说,已占全部生化需氧量的大部分。但是对于很多工业废水

表 1 废水中某些有机化合物含量为 10 毫克/升的耗氧量

化合物名称	BOD ₅ (毫克/升)	COD (毫克/升)	理论需氧量 (毫克/升)	BOD ₅ 为理论 需氧量的百分率 (%)	COD 为理论 需氧量的百分率 (%)
醋酸	8	9.5	10.7	74.8	88.8
苯甲酸	2.5	8	19.7	12.7	40.6
甲醇	9	11	15	60	73.3
丙酮	7.6	18.5	22	37.3	84.1
尿素	6.5	9.8	13.3	48.8	73.7
苯胺	12.6	19	31.8	39.6	60
丙烯腈	0	10.8	31.7	0	34
苯	2	12	31	6.4	39
酚	11	16	24	45.8	66.6
甲酚	12	15	25.2	47.6	59.5
平均				37.3	61

来说,情况就比较复杂,幅度相差很大.限于条件,仅以制药工业废水和生活污水进行对比,所得的不同培养时间的生化需氧量列于表 2.

表 2 不同培养期的生化需氧量

名 称	BOD ₁ (毫克/升)	BOD ₁₀ (毫克/升)	BOD ₁₅ (毫克/升)	BOD ₂₀ (毫克/升)	COD (毫克/升)
制药工业废水	370	452	510	554	697
生活污水	165	194	189	224	280

LeBlanc^[5]指出:各种工业废水 BOD₅ 为其全生化需氧量 20—90% 不等,它们之间不象生活污水有一定的相关性.所以采用 BOD₅ 作为工业废水有机物污染的指标是没有代表性的.

当时选择 5 天培养期是有历史原因的,现在我们回顾这段历史,对了解 BOD₅ 的适用范围和在条件改变的情况下,如何进一步拟订新的水质检测标准都是有帮助的.

100 年前, Dupré 看到在分析水样中,微生物的存在与溶解氧变化之间有一定的相关性,发现溶解氧的减少是微生物代谢活动的结果. 1884 年,他首先把这一现象称之为生物化学氧化过程. 1898 年,英国皇家污水处理委员会在污水处理和建立河水污染指标的报告中指出,河水中溶解氧的含量与污染程度之间有明显的关系. 正式确立生化需氧量作为水质有机污染指标是在 1913 年. 该委员会提出以 65°F (18.3°C) 时, 5 日生物化学氧化有机物所需溶解氧的量来评价水质的污染程度. 65°F 是英国河水在夏季的最高温度. 在该温度下对各种培养时间作了许多试验,认为 5 日的氧化率所占的比重较大,误差也较小. 同时, 5 日也是英国河流自发源地流至海洋所需的最长时间.

现行的 20°C 5 日生化需氧量标准稀释法是美国公共卫生协会在 1936 年制订的,并列入美国试验与材料学会标准.

当时,地面水体被污染的原因主要是生活废弃物所造成,工业污染所占的比重不大. 所以采用 BOD₅ 作为有机污染物的指标是适宜的.

归纳起来, BOD₅ 不宜作为工业废水和受工业污染严重的地面水体水质评价标准的理由为:

1. 各种不同的工业废水,其 BOD₅ 占其全生化需氧量的比例相差悬殊,没有代表性.

2. 由于生物处理的进展,对于现行生化需氧量测定法无法测定的有机物,也能通过驯化微生物等方法进行生物降解,因而生化需氧量的测定就失去了意义。

3. 从表 1 可知,这 10 种有机化合物的 BOD₅ 只占理论需氧量的 37.3%,所以用它来评价水质和水质净化程度是不够准确的。

4. 由于河流是在自然条件下对有机污染物进行生物化学氧化,降解速度比较慢,一方面 5 日内对工业有机污染物的降解还极不完全;另一方面我国地区辽阔,以长江为例,宜宾造纸厂排出的纸浆废水,5 日内才流到涪陵,离入海口还有 20 天左右的里程,而工业污染物在 5 日后的耗氧率仍然很低,对下游污染的影响不能只考虑 5 日的量。所以在我国的情况下,更不宜以 5 日生化需氧量来制订工业废水的排放标准。

5. 此外, BOD₅ 的分析周期长达 5 天,不适应工业废水排出口或处理装置的水质监测工作的需要。

为了准确评价工业废水中某些有机物对水体的污染程度,世界各国都在努力探索能准确、迅速反映水体污染情况的分析方法。目前比较普遍地倾向于应用总耗氧量 (TOD) 和总有机碳量 (TOC) 二项测试方法,作为水质受有机物污染的综合指标。BOD₅、COD、TOD 是间接地以工业废水中有机物的当量氧耗量来表示其有机物含量 (也包括部分还原性的无机物),这类方法统称为氧参数方法。而 TOC 则是直接以工业废水中有机物的碳含量来表示其有机物含量,被称为碳参数方法。TOC 和 TOD 分析方法都能比较准确、迅速地反映出工业废水中有机物的含量。从进样到得出分析数据只需要 2—4 分钟。最低检出浓度约 1 毫克/升。它们的测试原理都是以燃烧方式催化氧化废水中的有机物为基础的。TOC 的测定是将工业废水中有机物经高温炉 (950℃) 催化燃烧,使完全氧化为二氧化碳,经非色散红外检测器检测二氧化碳量,通过记录器即可得出工业废水中总含碳量。水样经低温炉 (150℃),在酸化条件下无机碳被氧化成二氧化碳,经非色散红外检测器检测二氧化碳量,通过记录器即可得出工业废水中无机碳含量。总含碳量和无机碳含量的差值即为总有机碳量。TOD 的测定是将废水中所含化合物在 900℃ 高温炉中催化燃烧,经氧化为它们最稳定的氧化态时所耗的氧量,以氧浓差燃料电池为检测器,通过记录器即可得出工业废水中污染物的耗氧量。

从国内外大量测定资料中,综观 BOD₅、COD_{Cr}、TOD、TOC 及 ThOC、ThOD (后二项为总有机碳和总氧量的理论值)在有机物测定中的地位(图 1),可以说明 TOC 和 TOD 都能反映水样中污染物理论值的 90% 以上, COD_{Cr} 可以表示水样中污染物理论值的 80%,而 BOD₅ 仅

表 3 含 500 毫克碳/升标准的 TOC、COD 和 BOD₅ 值

标准液名称	TOC (毫克碳/升)		COD _{Cr} (毫克/升)	BOD ₅ (毫克/升)
	理论值	实测值		
甘油	500	500	1561.6	812.8
冰醋酸	500	503	1346.7	910.2
苯二甲酸氢钾	500	502	1208.3	813.8
十二烷基苯磺酸钠	500	507	2235.0	1404.3
拉开粉	500	502	878.4	77.9
吡啶	500	510	958.3	164.0
丙烯腈	500	473	842.2	789.2
氟化钾	500	473	634.4	15.4
碳酸钠	500	477	38.7	—

表示水样中污染物理论值的 60% 以下。以化学工业为例,某些纯有机物含碳 500 毫克/升标准的测定数值列于表 3,其他资料就不在这里一一赘述了^{[6][7]}。

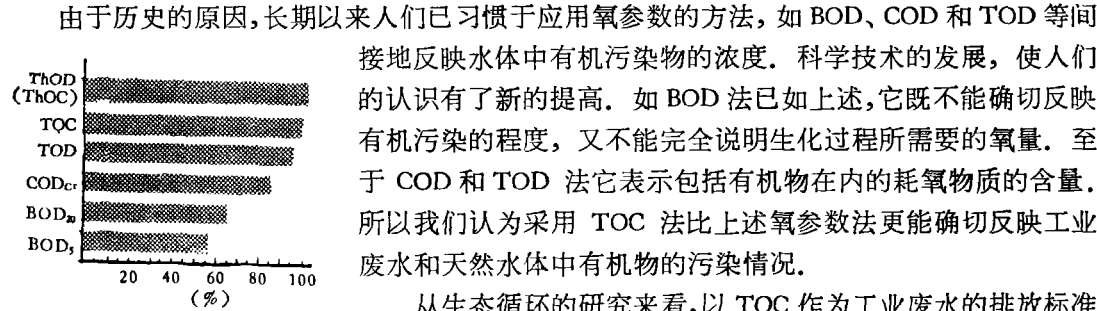


图 1 各种检测方法效果

由于历史的原因,长期以来人们已习惯于应用氧参数的方法,如 BOD、COD 和 TOD 等间接地反映水体中有机污染物的浓度。科学技术的发展,使人们的认识有了新的提高。如 BOD 法已如上述,它既不能确切反映有机污染的程度,又不能完全说明生化过程所需要的氧量。至于 COD 和 TOD 法它表示包括有机物在内的耗氧物质的含量,所以我们认为采用 TOC 法比上述氧参数法更能确切反映工业废水和天然水体中有机物的污染情况。

从生态循环的研究来看,以 TOC 作为工业废水的排放标准比 BOD 和 COD 更为实用,对于区域环境工作可以直接用含碳化合物来衡量自然界中的生态平衡^[8]。另外,从环境卫生的观点考虑,目前约有 50 万种化学物质具有污染环境、恶化自然界和影响人体健康的潜在危险,而对这样繁多的项目进行全分析是不现实的,势必要依赖一项具有一定代表性的综合指标。我们认为不论从生态循环与含碳组分循环的关系,以及环境卫生与水中含碳组分的关系来看,采用碳参数方法比氧参数方法更易全面地表达水体中有机物污染的情况。

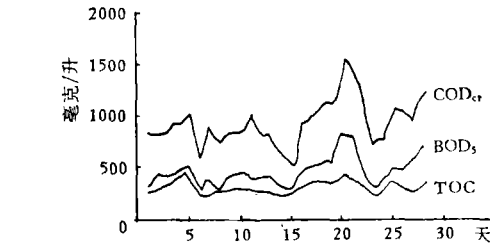


图 2 生化池进水 COD_{cr}、BOD₅ 与 TOC 值

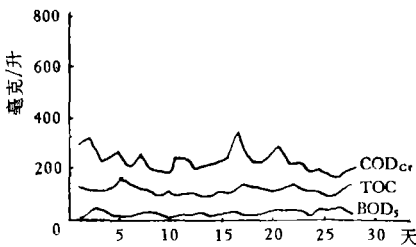


图 3 生化池出水 COD_{cr}、BOD₅ 与 TOC 值

综上所述,采用总有机碳量来检测水体中有机污染是有重要参考价值的。

参 考 文 献

[1] Price, K. S. et al., J. Water Poll. Contr. Fed. 46 (1), 64 (1974).
[2] Malancy, G. W., Water and Sew. Works, 113 (8), 302 (1966).
[3] Ludzack, F. J., Sew. and Ind. Wastes, 31 (1), 33 (1959).
[4] Coulter, J. B., Proc. 17th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., p. 258 (1962).
[5] LeBlanc, P. J., J. Water Poll. Contr. Fed., 46 (9), 2202 (1974).
[6] 矢部禎昭, 化学工场(日), 18 (10), 34 (1974).
[7] Maier, W. J. et McConnell, H. L. J. Water Poll. Contr. Fed., 46 (4), 623 (1974).
[8] Bolin, B., Sci. Amer., 223 (3), 124 (1970).