

表 1 回收率实验

样品编号	SO ₄ ²⁻ 含量 (μg)			回收率 (%)
	原含量	加入量	测得量	
B ₁	35.4	40	74.1	98.2
		80	111.4	96.6
B ₂	32.2	40	70.2	97.2
		80	109.0	97.6
B ₃	38.6	40	75.8	96.4
		80	118.4	99.8
B ₄	39.0	40	76.7	97.1
		80	118.8	99.8
B ₅	31.4	40	72.5	101.6
		80	110.4	99.1

八、遵守比尔定律范围和方法灵敏度

在实验条件下, SO₄²⁻ 浓度介于 20—120 微克/15 毫升遵守比尔定律, 但校正曲线不通过原点。显色液中乙醇浓度愈高愈接近原点。表观摩尔吸光系数 $\varepsilon' = 6.3 \times 10^3$ 升·摩尔⁻¹·厘米⁻¹; 桑德尔灵敏度为 15 纳克·厘米⁻²。

九、方法的准确度和精密性

吸取通过阳离子交换柱的水样适量(含 SO₄²⁻ 120 微克以内)于 25 毫升比色管中,加

表 2 地表水中硫酸根的测定

样品编号	个别测定值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	标准差 (mg/L)	变异系数 (%)
B ₁	5.0 5.1 5.0 5.0 5.1	5.10	0.094	1.85
	5.2 5.1 5.2 5.0 5.2			
B ₂	4.1 4.2 4.3 4.1 4.3	4.23	0.095	2.24
	4.2 4.3 4.2 4.4 4.2			
B ₃	4.9 5.0 4.9 5.2 5.1	5.04	0.11	2.13
	5.0 5.2 5.0 5.1 5.0			
B ₄	5.2 5.4 5.3 5.5 5.3	5.41	0.12	2.21
	5.4 5.5 5.4 5.6 5.5			
B ₅	5.0 4.7 5.0 4.9 5.0	4.86	0.15	3.10
	4.9 5.0 4.8 4.6 4.7			

水补足至 5 毫升,按实验方法测定吸光度,所得结果列于表 1、2。

参 考 文 献

- [1] Marczenko, Z., *Spectrophotometric determination of elements*, Horwood-Wiley, Chichester, England. p. 505. 1976.
- [2] Marczenko, Z., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **11**, 228, 1981.
- [3] Middleton, K. R., *Analyst*, **88**, 444, 1962.
- [4] 丘星初, 朱盈权, *Chem. Anal.*, (Warsaw), **30**, 263, 1985.

(收稿日期: 1988 年 10 月 4 日)

微生物膜 BOD 电极的研究

孙裕生 刘宪梅*

(河北轻化工学院)

摘要 本文介绍了用四种微生物膜制备的 BOD 电极及其测定废水 BOD 的试验情况。结果表明, 电极对 BOD 标准物质线性响应范围为 10—60 mg/L, 响应达到平衡时间为 4 min (对低限浓度溶液)到 7 min (对高限浓度溶液), 连续稳定地工作寿命在 20 天以上; 用该电极和 BOD₅ 标准法对照测定 7 种废水的 BOD 值, 测定结果的相关性较好。

在水质监测中, 生化需氧量 (BOD) 的测定广泛采用需时 5 天的标准检验法, 虽然也出现了差压法、库仑法等仪器测定方法, 但测定时间并未缩短, 而近年来出现的微生物

膜电极法是一种快速测定方法^[1-4], 如经过完善后用于实践, 则对监控废水处理等工作具

* 参加本试验工作的还有高云生、贺桂荣、刘良玉、单金会、刘进、冯秀娟、安文德、白君素等。

有重要意义。本文简介笔者研究的四种微生物膜 BOD 电极的制备及试验情况。

一、微生物膜 BOD 电极的制备及试验方法

微生物膜 BOD 电极主要由薄膜氧电极和表面已固定化微生物的纤维素膜组成,其结构示于图 1。

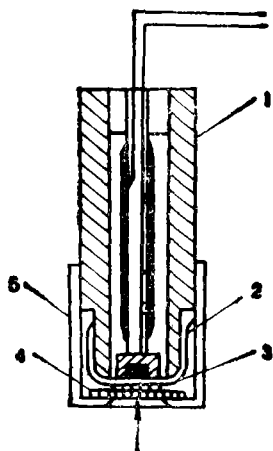


图 1 微生物膜 BOD 电极

1. 氧电极 2. 透气薄膜 3. 固定化微生物膜
4. 微孔纤维素膜 5. 电极帽。

1. 薄膜氧电极

参照南京化工研究院研制的微量氧电极^[3]的基本结构,试制了分别充以氢氧化钾溶液(24%)和醋酸盐缓冲溶液(pH 6.2)的两种原电池式氧电极。前者灵敏度高,但易损害透气膜外的微生物,影响电极的寿命;后者灵敏度低于前者,但有利于延长电极的寿命。透气薄膜宜选用透水率低、微孔均匀的聚四氟乙烯薄膜,也可用聚乙烯和聚丙烯薄膜,其厚度小于 50 μm 。

2. 微生物的筛选和培养

本研究筛选出的四种微生物是:谷氨酸菌、啤酒废水微生物、焦化废水微生物和淀粉活性污泥微生物。

四种微生物的培养方法基本相同,但培养条件有差异。谷氨酸菌的培养基成分是:葡萄糖(2%)、玉米浆(0.5%)、尿素(0.5%)、 NaH_2PO_4 (0.1%)及少量 Mg、Fe、Mn 盐。

微生物接种于培养液中,在 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 的摇床上振荡 16 小时,经离心分离得到湿菌体后用磷酸盐缓冲溶液洗涤两次,再进行分离后保存于冰箱中备用。焦化废水微生物培养基成分为适量葡萄糖、牛肉膏、蛋白胨和苯酚等。培养温度和时间分别为 $32 \pm 1^\circ\text{C}$ 和 24 小时。

3. BOD 电极的制备

将培养好的适量湿菌体均匀地固定化于微孔纤维素膜上(孔径视微生物大小而定,一般约 0.45 μm),将该膜紧贴于氧电极透气膜表面,使微生物夹于透气膜与纤维素膜之间,再放上垫圈和内压帽,旋紧电极帽后浸入磷酸盐缓冲溶液稍加活化,即可正常工作。本试验采用操作简便的吸附和涂层法固定微生物。微生物量应尽量保持一致。试验证明,在饱和量附近范围内变化,对电极响应信号大小影响不大。

4. 试验方法

用微生物膜电极测定 BOD 的试验装置示于图 2。测定 BOD 的方法是:先在测量池中注入磷酸盐缓冲溶液(0.05M, pH 7.0),则处于恒定状态(温度、搅拌速度恒定及被氧饱和)下的溶液中的溶解氧分子,扩散通过电极的微生物层和透气膜进入氧电极的速率一定,输出一稳定的电位(或电流),再将以磷酸盐缓冲溶液做稀释剂配制的含等量葡萄糖和谷氨酸的标准系列依次换入测量池。但用一种浓度更换另一种浓度的标准之前,需用磷酸盐缓冲溶液使电极输出电位恢复至起始值。与缓冲溶液处于相同状态的标准溶液中的溶解氧和有机物分子均向电极微生物层扩散,但因微生物对有机物发生同化作用而耗氧,使扩散至氧电极的氧分子减少,并在几分钟内建立起新的平衡,输出电位降至新的稳态值。据此,可绘制出输出电位降低值与对应标准溶液浓度间的关系曲线。最后,在同样条件下测定稀释至适当浓度的废水样,得其导致输出电位降低值,从标准曲线上查知相当于标准溶液的浓度,再根据 BOD_5 标准

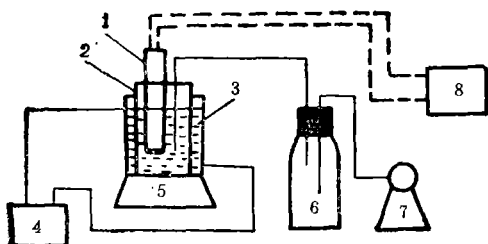


图2 BOD 测定装置示意图

1. 微生物膜电极 2. 测量池 3. 水浴套 4. 循环式恒温水浴 5. 电磁搅拌器 6. 缓冲瓶 7. 鼓气泵 8. 记录仪

法^[5]确定的标准 BOD 物质浓度与其 BOD 值的对应关系,计算出废水样的 BOD 值。

二、电极性能测试及测定废水样结果

1. 线性响应范围和响应时间

试验表明,谷氨酸菌、啤酒废水微生物、淀粉活性污泥微生物三种膜电极的线性响应范围为 10—50 mg/L; 焦化废水微生物膜电极的线性响应范围为 10—60mg/L(见图 3)。响应时间(从电极浸入溶液到达稳态值时间)均在 4 min (对低限浓度溶液)到 7 min (对高限浓度溶液)内。

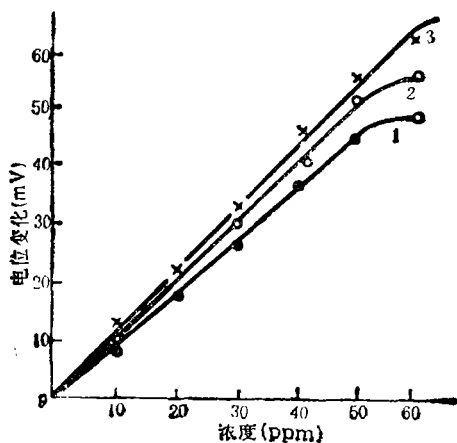


图3 BOD 电极对标准系列线性响应范围

1. 谷氨酸菌膜电极 2. 啤酒废水微生物膜电极
3. 焦化废水微生物膜电极

2. 溶液 pH 值的影响

溶液 pH 值变化对电极响应影响情况见图 4。可知,适宜的 pH 值范围为 6—8。

3. 溶液温度的影响

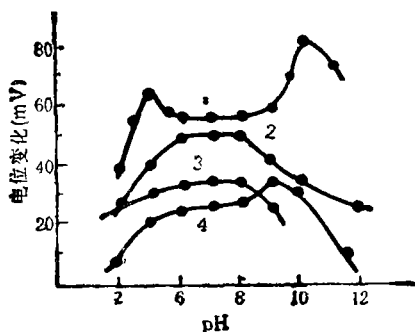


图4 溶液 pH 值的影响

1. 谷氨酸菌膜电极 (50 mg/L, 30℃); 2. 焦化废水微生物膜电极 (50 mg/L, 27℃); 3. 啤酒废水微生物膜电极 (30 mg/L, 30℃); 4. 淀粉活性污泥微生物膜电极 (30mg/L, 27℃)。

溶液温度变化对电极响应影响情况见图 5。溶液温度升高,微生物活性增强,响应信号增大,当达到最高值后,再继续升温,则微生物活性下降,响应信号迅速减小。虽然四种膜电极对温度变化的敏感性不尽一致,但均约在 30℃以后,灵敏度明显增加,可见适宜范围宜选 25—30℃, 并且恒温精度愈高,愈有利于提高测定的重现性。

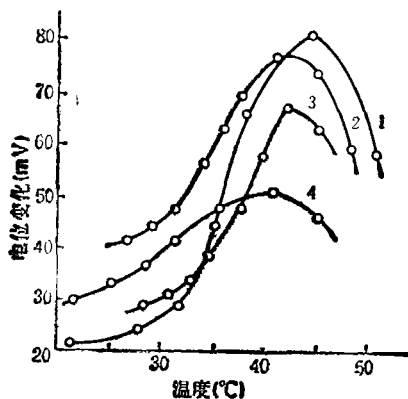


图5 溶液温度的影响

1. 焦化废水微生物膜电极 (40mg/L) 2. 谷氨酸菌膜电极 (50mg/L) 3. 啤酒废水微生物膜电极 (30mg/L) 4. 淀粉活性污泥微生物膜电极 (30mg/L)

4. 无机盐和一些重金属离子的影响

共存无机盐对微生物的活性可产生抑制或促进作用。试验表明, NaCl 浓度低于 0.7% 时,对淀粉活性污泥微生物活性稍有抑

制作用,对其他三种微生物无影响。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度低于 0.6% 时,对焦化废水微生物活性有促进作用,对淀粉活性污泥微生物稍有抑制作用,对其他两种微生物无影响; NaNO_3 浓度低于 0.5% 时,对淀粉活性污泥和焦化废水微生物分别产生明显抑制和促进作用,对其他两种微生物无明显影响; Na_2S 浓度超过 0.05% 时,对四种微生物的活性均产生明显影响。

以 40 mg/L 葡萄糖溶液为底液,分别加入 50 mg/L 的 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 CrO_4^{2-} 等离子试验,表明 Hg^{2+} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对微生物活性的影响最明显。

5. BOD 电极的寿命及稳定性

试验表明,内充醋酸盐缓冲溶液的焦化废水微生物膜电极可连续稳定地工作 20 天以上,啤酒废水微生物膜电极可连续地工作 10 天以上。内充强碱溶液的四种微生物膜电极可连续稳定地工作 6 天以上。在稳定工作期间,经多次用于测定标准溶液,其结果相对偏差小于 $\pm 7\%$ 。在标准检验法中,规定测定含葡萄糖和谷氨酸各 150 mg/L 的标准溶液,要求测定结果的重现性在 2.00 ± 37 mg/L 范围内,即允许相对偏差为 $\pm 18.5\%$,可见 BOD 电极法的测定精度优于标准检验法。

6. 废水试样的测定

用 BOD 膜电极法和标准检验法对照测定 7 种废水的 BOD 值,其结果列于表 1、表 2 和表 3。可见,与标准检验法要求的准确度和精度相比,用微生物膜电极法测定某些废水的 BOD 值可以满足要求。

三、问题和讨论

1. 用本试验研究的电极测定的废水均属营养型废水。当用其测定化工、印染等有毒、难降解的废水时,仅焦化废水微生物膜电极显示较好的效果,有待进一步研究。

2. 筛选、培养性能良好的微生物及对其进行固定化是制备优良膜电极的关键技术,这些方面尚存在一定问题,如微生物性能的

表 1 谷氨酸菌膜电极(内充强碱溶液)法与 BOD₅ 法测定结果比较

废水种类	BOD ₅ 法 (mg/L)	膜电极法 (mg/L)	相对偏差 (%)
食堂下水道污水	96	84	-12.5
淀粉厂黄浆水	3580	3667	2.4
啤酒厂洗罐水	3184	3571	12.2
食品(糕点)厂废水	303	205	-33.4*

* 该废水中含难被电极膜内微生物降解的物质如动、植物油等较多,故使测定结果偏低。

表 2 啤酒废水微生物膜电极(内充强碱溶液)法与 BOD₅ 法测定结果比较

废水种类	BOD ₅ 法 (mg/L)	膜电极法 (mg/L)	相对偏差 (%)
东明渠污水	1# 429	400	-6.8
	2# 300	308	2.6
制酒厂废水	1# 335	332	-0.9
	2# 285	291	2.1
食品厂废水	1# 344	340	-1.2
	2# 316	310	-1.9
食堂下水道污水	174	170	-2.3
啤酒厂(稀)废水	334	320	-4.2
淀粉厂废水	864	956	10.6

表 3 焦化废水微生物膜电极(内充醋酸盐缓冲溶液)法与 BOD₅ 法测定结果比较

废水种类	BOD ₅ 法 (mg/L)	膜电极法 (mg/L)	相对偏差 (%)
东明渠污水	1# 310	289	-6.8
	2# 275	270	1.8
制酒厂废水	1# 332	338	1.8
	2# 291	275	-5.5
食品厂废水	350	340	-2.8
味精厂废水	310	290	-6.5
食堂下水道污水	92	105	14.1
啤酒厂(稀)废水	324	305	-5.9
淀粉厂废水	864	760	-12.0

重现性不够理想,尚未用包埋固定化法制得较理想的微生物膜,共存盐对微生物活性影响研究也不深入等。

3. 试验证明,膜电极的稳定性和寿命与存放和维护方法有密切关系。不用时浸泡在磷酸盐缓冲溶液并放于温度较低的环境中,

(下转第38页)

过高铜损失量加大, 过低二段沉铜渣中铜品位降低。第二段加含硫废水沉铜时的流量可按 S^{2-} “理论投加量”的 1.1 倍左右投加, 相应第二段上清液 pH 约在 3.7—4 之间, 加量过高时铜渣中会多带入铝等杂质, 使铜品位降低, 过低时又可能使二段处理中铜回收率低于 99%。第三段中和处理时碱性废水的投加量一般按上清液 pH 6.5~7.5 控制, 如碱性废水过多 pH 控制值可加大到 8.5。

4. 在第一段及第三段处理时采用改进后的水力变速反应等设备, 不但构造简单, 在反应过程中不会发生沉渣淤积, 而且全部液体由快速至慢速反应后不经收缩管直接进入沉淀槽, 比一般机械搅拌反应槽反应后经连接管再进入沉淀槽效果要好。第二段硫化法沉铜过程中采用新型一元化设备后, 不但处理效果好, 操作简单, 而且省去了一整套硫化氢气体的回收除害装置, 也不需另外制备及投加回收剂 (NaOH 溶液等), 槽内呈负压, 硫化氢全部被吸收利用, 无废气排出。

5. 第一段除铁后所产生的渣中含铁较高并呈酸性, pH 在 2.8 至 3.7 之间, 不能单独排放。第三段中和渣含水率很高约 98.26—99.75%, 渣速沉淀很慢约 0.07—0.16 mm/s, 如将第一段渣送至第三段进液中进行统一处理, 不但所排渣都呈中性 (平均 pH 7.3), 同时使第三段排渣含水率降低至 94.97—

99.17%, 渣液量减少了 2.9—3.3 倍。沉淀速度提高到 0.1—0.22 mm/s 即沉速加快了 38—43%。

6. 由于德兴铜矿选矿厂排出的尾矿浆量一般大于矿山酸性水量 6 倍以上, 如能在一段加石灰除 Fe^{3+} 的过程中改加尾矿浆除铁, 不但能减少大量石灰费、贮运及制浆费, 并且可以减少很多渣的扬送及堆存量。从以上静态及动态的试验来看是可能的, 但其中也确实存在较多问题。因一段 Fe^{3+} 的去除率只能在 97% 左右, 过高会影响铜的回收率, 过低会影响铜的品位, 在矿山酸性水质水量有较大变动, 尾矿浆中各种物质含量又在波动的情况下, 如何保证投加准确, 需进一步进行处理工艺、自控系统等研究。如这一新的课题研究成功, 即可以做到完全以废治废, 铜回收更加经济。

7. 本专题的研究虽然在处理矿山酸性水的同时利用了部分其他工业废水, 但实际上还存在着全部工业废水在各种情况下如何最佳地统一综合处理问题。如当含硫废水过多的情况下如何利用及处理, 如何回收作为酸液供选矿调整 pH 用的矿山酸性水中的铜, 尾矿库低含硫废水处理, 尾矿库及露采坑底上百万吨铜如何回收等, 这些问题的进一步研究对矿山的规划、生产、环保、管理等部门都是有用的。

(收稿日期: 1988 年 4 月 28 日)

(上接第56页)

定期向溶液中鼓空气, 有利于保持其稳定性和延长其正常工作寿命。

参 考 文 献

- [1] Hikuma et al., *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (8), 289(1979).

- [2] Suzuki et al., *U.S. Patent*, 4, 350, 763, Sept. 21, 1982.
[3] 大谷芳亨等, 计装(日), 26(8), 61(1983).
[4] Strand et al., *JWPCF*, 56(5), 464(1984).
[5] 城乡建设环境保护部环境保护局, 环境监测分析方法, 中国环境科学出版社, 1983 年。

(收稿日期: 1989 年 2 月 27 日)

to determine the optimal numbers of stations for monitoring water quality in Xiamen region, Fujian Province. (See pp. 26—30)

Radiative Levels of Indoor Environment in Xia'n City

Qiang Yonggang et al. (Shaanxi Provincial Station of Sanitation and Epidemic Prevention, Xi'an)

This paper presents that the radiative levels of indoor environment in Xi'an City were investigated with a high sensitivity thermoluminescent dosimeter—LiF(Mg, Cu, P).

The radiative doses absorbed by local residents were also evaluated. The results show that average γ -radiation dose in air absorbed by the residents seems to be $9.10 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$ and the contributive component of cosmic ray to be $2.82 \times 10^{-8} \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$. The annual effective dose equivalent and collective effective dose equivalent have been determined to be $374 \mu\text{Sv}$ and $1.36 \times 10^8 \text{ Man} \cdot \text{Sv}$. (See pp. 30—34)

Study on Treatment and Utilization of Industrial Wastewater in Dexin Copper Mine

Ni Dong (Beijing Central Engineering and Research Institute for Non-ferrous Metallurgical Industry, Beijing)

Dexin Copper Mine is one of the largest mines in the world. The industrial wastewater discharged from the mine is more than $300000 \text{ M}^3/\text{day}$. The acidic water from the mine in brown colour contains a lot of heavy metal ions, such as ferric ion and copper ion etc. The pH of acidic water is 2 or 3 while the pH of the tailing slurry and sulfur-bearing basic water discharged from the concentrator is 10 to 13. As it contains comparatively high sulphur ions, this water threatens the environment around the lower reaches of the river and causes big loss of resources.

Since Fe^{3+} in mine acidic water is ten times higher than copper ion, the addition of lime can remove Fe^{3+} in the first stage and sulphur-bearing wastewater is added to form sulphide settlings and recover copper in the second stage. In the third stage, the process with addition of basic wastewater for neutralization is adopted and through multitypes of tests, the water can be discharged out or recycled for use. At the same time, copper ion in water can be effectively recovered, thus environmental and economic benefits are achieved. (See pp. 34—39)

Ambient Two-Phase UASB Process for Treatment of Brewery Wastewater

Yan Yuegen, Liu Jingsong and Hu Jicui (Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing)

Performance of ambient (25°C) two-phase UASB process treating malting wastewater (diluted to 2000 mgCOD/L) has been investigated. It is shown that this process has a high treatability with organic loading rate of $18 \text{ kgCOD/m}^3 \cdot \text{d}$, HRT of 2.7 h and soluble COD removal of 86% on a methane phase base. A systematic research is also done on the performance of acid- and methane-phase reactors and property of granules. (See

pp. 39—43)

Rapid Method for Spectrophotometric Determination of Sulphate in Surface Water Using Ion-Exchange Separation and the Sulphate and Chlorophosphonazo III (CPA III)- Ba^{2+} Complex Reaction

Qiu Xingchu, Liu Guoping and Zhu Yingquan (Research Institute of Environmental Science of Ganzhou Prefecture Jiangxi Province)

A rapid spectrophotometric method for determination of SO_4^{2-} in surface water is reported. It is based on the reaction of CPA III- Ba^{2+} complex with SO_4^{2-} in acidic medium in the presence of ethanol. Beer's law is obeyed up to $120 \mu\text{g}$ of SO_4^{2-} in final solution. The molar absorptivity is $6.3 \times 10^3 \text{ liters} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 500 nm, and the coefficient of variation varies from 1.85 to 3.10%. The absorbance remains stable for at least 24h and the interfering ions in separated by strongly acidic cation-exchange resin. (See pp. 51—53)

Study on the Microbial Membrane Electrode for BOD Determination

Sun Yusheng and Liu Xianmei (Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, Shijiazhuang)

The electrodes of four different microbial membranes have been prepared for determining BOD in wastewater. The linear response range of the electrodes is 10—60 mg/L for BOD certified reference materials. The time for reaching equilibrium is between 4 minutes (for low limit concentration) to 7 minutes (for high limit concentration). The electrodes has sustained the initial sensitivity over 20 days. Compared with the standard method for five days, the microbial electrodes prepared for determination of BOD have obtained good results. (See pp. 53—57)

Multi-Target Optimization of Environment-Economic System

Liu Youci and Ying Longgen (Department of Geography, East China Normal University, Shanghai)

Target programming as a kind of multi-target optimization technique has been found to be increasingly utilized. Taking Shanghai Taopu Chemical Industry District as a case study, the authors present three alternative schemes for reducing discharge of pollutants: (1) reduction by 5%; (2) reduction by 10%; (3) discharge in conformity with norm. Then, they set up a model of target programming for the environment-economic system of this industrial district and performed multi-target optimization simulation for the system by means of a computer. The results of optimization provide concrete approaches to rational adjustment of trade structure, which will better coordinate the two principal factors of the system, i. e. environment and economy so as to redress the existing random state of environment-economic system of the district. The system has its integral and comprehensive functions. The optimization schemes not only
(Continued on p. 83)