

BOD 生物传感器快速测定方法应用与探讨

杨懂艳

(北京市环境保护监测中心,北京 100044)

摘要:介绍了微生物传感器快速测定生化需氧量(BOD)的方法,通过对标准溶液、工业废水、地表水、污水处理厂废水的检测,分析其精密度和准确度,通过与 BOD₅ 的比对,对方法的存在问题及适用性进行了探讨和研究,为该方法的发展及其在环境监测中的实际应用提供了技术依据。

关键词: BOD; 生物传感器; 快速监测

中图分类号: X830.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2010)-04-0015-03

Study on the Application of BOD Biosensor on Rapid Water Monitoring

YANG Dong-yan

(Beijing Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China)

ABSTRACT: Introduced the rapid method of monitoring BOD in water by BOD biosensor. Analysed the accuracy and precision, based on determination of standard solution, industrial waste water, surface water and waste water of sewage plant. Also discussed the difficulty and applicability of this method by comparing with the determination of BOD₅. Provided technical basis for the development and application in environmental monitoring of this method.

KEY WORDS: BOD; biosensor; rapid monitoring

1 仪器应用现状

生化需氧量(BOD)是指在规定条件下,微生物分解存在于水中的某些可氧化物质,特别是有机物,所进行的生物化学过程消耗的溶解氧的量。目前生化需氧量的测定方法有稀释接种法、微生物传感器快速测定法以及活性污泥曝气降解法。稀释接种法分析时间较长,且在培养过程中干扰因素较多,重复性较差,不能及时反映水污染状况^[1,2]。微生物传感器快速测定法利用氧化反应产生的恒定电流,能够快速、及时地测定生化需氧量值。

日本是最先开发利用微生物菌体制成生物膜传感器,从而快速检测生化需氧量的国家,也是迄今唯一用 BOD 生物传感器法代替传统 BOD 法的国家。国内外的学者分别从微生物的选择与培养、传感器的改进、自控装置等方面进行了系统的研究并取得了一定的研究成果^[3-14]。表 1 列出了部分研究成果中采用的微生物种类及具体的应用情况。然而由于单一微生物或 2 种及 2 种以上微生物都不可能完全适应各种废水中有机物的降解需要,因此大部分的研究成果都不能完全替代传统的 BOD

测试方法。

2 应用与讨论

2.1 仪器与方法

笔者仅对国内某公司推出的 BOD 快速检测仪进行实验研究,并对其适用范围进行初步探讨。采用呼吸活性测定型微生物传感器,传感器由氧电极和单一微生物菌膜构成,氧电极采用的是极谱型 CLACK 电极,微生物菌膜采用丝孢酵母菌(*Trichosporon cutaneum*),同时提供精密恒温控制器,并通过对缓冲溶液的控制调节水样与标准溶液的 pH 值^[15]。

试验方法:在高、低 2 种标准系列内对标准样品及标准溶液进行精密度与准确度测定;分别选择北京市某河段地表水、某石油化工企业污水(污水处理设施出口及总排口)、某污水处理厂污水、某通讯科技公司总排水等不同类型的污水,用稀释接种法及 220B 型快速测定法分别进行测试。

收稿日期: 2010-01-28; 修订日期: 2010-06-17

作者简介: 杨懂艳(1979—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

表1 BOD 生物传感器的微生物类型、检测特征及具体应用

微生物	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	响应时间/ min	研究成果	参考文献
活性污泥(activated sludge)	60	20 ~ 50	环境水体监测及水质在线监测	[3]
枯草芽孢杆菌(<i>Bacillus subtilis</i>)	25	20 ~ 50	环境水体监测及水质在线监测	[3]
丝孢酵母菌(<i>Trichosporon cutaneum</i>)	0.5 ~ 100	25	经去离子和蒸馏后,化粪池与酿酒厂的水样测定结果可靠	[4-6]
假单胞菌(<i>Pseudomonas putida</i>)	0.5 ~ 10	2 ~ 15	低浓度河水	[7]
<i>Pseudomonas putida</i> SG 10	1.0 ~ 10	—	低浓度河水(经光催化预处理效果更好)	[8]
<i>Cerratia marcescens</i> LS Y4	0 ~ 44	15	重金属对各种类型的膜的影响不同	[9]
BODSEED(Cole-Palmer E-05466-00)	5 ~ 45	5	干热灭活型微生物传感器比活性微生物传感器效果更好,但活化时间稍长	[10]
枯草芽孢杆菌(<i>Bacillus subtilis</i>)	5 ~ 45	5	干热灭活微生物传感器测量工业废水结果比标准方法低4% ~ 9%,可以满足 APHA 推荐控制限	[11-12]
活性污泥与丝孢酵母菌	80	—	生活污水及河水测量结果可靠	[13]
酵母菌(<i>Arxula deninivorans</i> LS 3)	1.24 ~ 1.50	2	应用于市政污水处理厂,最大偏差 < 30 %	[14]

2.2 结果与讨论

2.2.1 精密度与准确度测试

仪器预热 1 h 使初始电位稳定,在清洗状态下加入质量浓度为 10 mg/L 的营养液,使微生物适应工作环境,之后进行实验。绘制标准曲线,对 4 种浓度的标准溶液进行测试,检测结果见表 2。

表2 标准样品分析测试结果

指标	$\rho(\text{标准样品})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	5.0	10.0	25.0	50.0
平均值 / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.1	10.5	27.1	54.2
相对标准偏差 / %	4.6	2.9	2.1	0.3
相对误差 / %	1.0	5.3	8.4	8.3

2.2.2 实际样品检测分析

对 5 种类型的废水样品分别进行 BOD 快速测试及五日稀释接种法测试,每种检测方法重复测定 6 次,检测结果见表 3。

表3 实际样品测试结果比对

指标	地表水	精工废水	石油工业废水	污水处理厂废水	科技通讯废水
快速法平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.7	23.2	24.6	6.6	202
五日法平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.0	14.2	40.0	7.0	160
相对误差 / %	21.7	63.5	-38.5	-5.2	27.7

2.2.3 适用性分析

从表 2 可见,微生物传感器对由葡萄糖、谷氨酸配制的高、低浓度范围内的标准溶液均具有良好的准确性与精密性。

表 3 显示,对于生化性不高的精工废水,快速法测量值明显高于五日稀释接种法,相对误差大于 30%,测量结果没有良好的可比性。对通讯科技公司的废水,快速法测量结果也明显高于五日稀释接种法。对石油工业废水,快速法测量结果低于五日稀释接种法,相对误差也大于 30%。这表明对于不同类型的工业废水,单一菌种的微生物传感器不能准确地测定出生化需氧量。

对于比较干净的地表水及生化性较好的污水处理厂废水,该方法具有良好的可比性。因此微生物传感器快速测定法对于低浓度范围内的地表水及污水处理厂水质在线监测具有良好的适用性^[13]。

3 问题与展望

3.1 微生物传感器快速测定法的优点及适用性

微生物传感器适应了现代环境监测快速、及时的要求,其测量周期短,水样检测一般只需 30 min 左右。对于干扰及污染物较少的水体,如地表水或生化性较高的生活废水,该方法具有良好的精密性与准确性,同时克服了温度及 pH 对检测结果的影响。

响,可以实现对地表水和城市污水处理厂废水进行实时检测的需要。

3.2 微生物传感器快速测定法存在的问题

(1) 传统的五日法所选用的微生物为水体中本身存在的或接种的某一菌群,反映的是该菌群在5日内各种代谢活动的综合结果,周期相对较长、降解比较充分,降解率能达到80%左右。微生物传感器所选用的微生物一般为单一菌种,因此在测量过程中存在一定的局限性;由于被测量水体的成分不同,选用的菌种对污水中不同类型可降解有机物的反应程度不同,可能造成测量结果的差异;测量周期较短也可能造成响应程度的差异^[2, 15]。

(2) 当废水中存在诸如杀菌剂、农药、游离氯、高浓度含氰物质、某些高浓度重金属等对菌种有毒害作用的物质时,可能干扰该方法的适用性。

(3) 该方法采用的标准物质是由葡萄糖与谷氨酸组成的、易被微生物降解的物质,当测定实际水样时,常由于有机物易降解程度的不同而使测量结果产生不同程度的误差。

(4) 对于污染较严重的水样及含有特殊干扰物质的工业废水,稀释倍数对测量结果有较大的影响,原因是由于稀释影响了微生物的呼吸降解速率,此时应尽量降低稀释倍数^[5, 16-17]。

3.3 BOD 生物传感器快速测定法的研究方向

针对以上微生物传感器快速测定法在实际测定过程中遇到的问题,为了提高该方法的适用性,使其数据具有更好的代表性,需要提高菌种的适用性,使其满足降解不同有机物的需要。随着对微生物遗传信息的进一步了解以及DNA技术、电子信息技术的应用,BOD生物传感器技术必将得到更快的发展。相信通过各国学者的共同努力,BOD生物传感器定能满足低成本、高灵敏度、高选择性、高准确性的需要。

[参考文献]

- [1] 国家环保总局《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: 227-236.
- [2] 李国刚, 王德龙. 生化需氧量(BOD)测定方法综述[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 54-57.
- [3] KWOK N Y, DONG S J, LO W H, et al. An optical biosensor for multi-sample determination of biochemical oxygen demand [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 110(2): 289-298.
- [4] YUJI M, TAKAYUKI K. An organic pollution sensor based on surface photovoltage [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998, 53(3): 163-172.
- [5] YANG Z, SUZUKI H, SASAKI S, et al. Comparison of the dynamic transient and steady state measuring methods in a batch type BOD sensing system [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, 45(3): 217-222.
- [6] MONIKA R, ANDREAS H, JUTTA M, et al. Determination of BOD values of starch-containing waste water by a BOD-biosensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1998, 13(10): 1083-1090.
- [7] CHEE G J, YOKO N, ISAO K. Biosensor for the estimation of low biochemical oxygen demand [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 379(1-2): 185-191.
- [8] CHEE G J, YOKO N, IKEBUKURO K, et al. Biosensor for the evaluation of BOD using photocatalytic pretreatment [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 80(1): 15-20.
- [9] KIM M, KWON H. Biochemical oxygen demand sensor using *Serratia marcescens* LSY4 [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 1999, 14(1): 1-7.
- [10] TAN T C, WU C. BOD sensors using multi-species living or thermally killed cells of a BODSEED microbial culture [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 54(3): 252-260.
- [11] TAN T C, QIAN Z. Dead *Bacillus subtilis* cells for sensing biochemical oxygen demand of waters and wastewaters [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, 40(1): 65-70.
- [12] QIAN Z, TAN T C. Response characteristics of a Dead-Cell BOD sensor [J]. *Water Research*, 1998, 32(3): 801-807.
- [13] JIA J, TANG M, CHEN X, et al. Coimmobilized microbial biosensor for BOD estimated based on sol-gel derived composite material [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, 18(8): 1023-1029.
- [14] CHAN C, LEHMANN M, CHAN K, et al. Designing an amperometric thick-film microbial BOD sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2000, 15(7-8): 343-353.
- [15] 吴雷, 张玉惠. 220A型流通式BOD快速测定仪实验研究 [J]. 现代科学仪器, 2001(5): 64-67.
- [16] 郑建波, 董绍俊. 生化需氧量微生物传感器的研究进展 [J]. 分析化学, 2003, 31(6): 742-748.
- [17] RASTOGI S, RATHEE P, SAXENA T K, et al. BOD analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min [J]. *Current Applied Physics*, 2003, 3(2-3): 191-194.