水质生化需氧量快速检测新方法研究进展——现场、实时和就地监测

刘长宇, 董绍俊*

中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: dongsj@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-03-29; 接受日期: 2018-04-27; 网络版发表日期: 2018-07-02

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0203201)、中国科学院青年创新促进会(编号: 2015182)和中国科学院吉林省省院合作基金(编号: 2018SYHZ0025)资助项目

摘要 生化需氧量是评价水质污染情况、水体自净能力的重要指标之一, 它能够直接反映水体自净过程中的耗氧需求, 也是评价污水处理及大环境修复成效的有力参数之一。然而, 国标方法耗时长、误差大、数据滞后。快速检测方法发展四十余年, 却鲜有应用。本文归纳总结了现有的快速生化需氧量检测的主要方法及缺陷, 并根据本课题组二十余年的科研经历, 详细论述了一种基于原位生长微生物膜反应器构建流通式生化需氧量在线监测的新原理、新方法、新仪器及其应用。

关键词 生化需氧量, 快速, 原位, 膜反应器, 流通式, 在线仪器

1 引言

生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)是指在规定的条件下, 微生物分解水中可氧化的物质, 特别是分解有机物的生物化学过程消耗的溶解氧(dissolved oxygen, DO)^[1], 是地表水、生活污水及绝大多数工业废水的必测指标之一。环境微生物普遍存在于各类污染水体中, 微生物利用水中溶解氧生物氧化水体中耗氧污染物实现污染因子的无机转化, BOD即是评价这一生物化学过程耗氧能力的重要的生物学参数。BOD值越高, 表明水中污染物被自身水环境中微生物降解的风险越高, 越容易导致水环境溶解氧急剧降低, 造成一系列的生态问题。然而, 现行常规的测量

方法为五日培养法, 是指将待测水样在密闭、恒温的条件下培养五日, 利用水样中固有的微生物种群对可生物氧化的污染物进行生化降解, 计算水样培养前后溶解氧含量的变化差值, 因此所得结果称为五日生化需氧量(BOD₅)^[1]。这种方法需要多梯度稀释, 受干扰因素多、耗时长、不能及时反映水质变化、无法及时有效地预警突发水污染事件。受限于BOD₅方法时效性差的根本缺陷, 国际上普遍采用化学需氧量反映水体污染物的耗氧量。在地表水及污水中, 化学需氧量分别对应高锰酸盐指数(permanganate index, COD_{Mn})和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD_{Cr})两个指标, 即采用高锰酸钾或重铬酸钾作为氧化剂氧化水中还原性的耗氧污染物, 以消耗的氧化剂的量折算成相当于

引用格式: Liu C, Dong S. Research progress on the rapid, real time, on line, *in situ* monitoring water quality biochemical oxygen demand. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 956–963, doi: [10.1360/N032018-00064](https://doi.org/10.1360/N032018-00064)

消耗溶解氧的量. 自然水体中普遍存在大量环境微生物, 这些环境微生物消耗水中溶解氧转化污染物实现水体环境的自净. 很显然, 以化学氧化剂处理水样通过当量折算获得的耗氧量与采用环境微生物利用溶解氧生物氧化水样污染物所直接获得的溶解氧消耗量相比, BOD监测更为客观、直接及环保.

鉴于BOD在评价水环境质量上的重要意义及主要缺陷, 国际上很多研究团队开展了可快速检测BOD的新原理及新方法的研究, 这其中以日本科学家1977年发明的微生物传感器方法最为经典^[2]. 具体是将在实验室内预先培养好的已知种类的微生物菌种通过固定化材料包埋成膜, 覆盖在DO传感探头表面构成微生物传感器, 其结构示意图及基本工作原理如图1所示^[3]. 测量水样前, 微生物传感器一般置于不含有机物的磷酸盐缓冲溶液中以维持微生物膜的活性, 此时, 微生物传感器所测量得到的氧含量代表磷酸盐缓冲液的DO浓度. 当向缓冲液中加入有机基质时, 加入的有机物引起固定化微生物耗氧呼吸强度增加, 导致渗透过微生物膜的DO浓度降低. 通过比较微生物传感器对所加入的标样与水样所测得的DO变化差值计算水样BOD. 这种方法虽然在技术上实现了BOD的快速测量, 但在实际应用中却有诸多缺陷. 总结起来, 主要有以下2个方面: (1) 固定微生物所采用包埋材料一般为聚乙烯醇、PCS、琼脂-壳聚糖等具有良好相容性的生物大分子, 其成膜后的网络结构能够在初期较好地包埋固定微生物, 但包埋材料的溶胀不可避免, 从而导致一段时间后微生物的泄露^[4-6]. 另外, 水样中复杂的颗粒物质极易堵塞包埋材料的网络结构, 导致其在实际应用中传感器的失活^[7]. (2) 预先培养的微生物种群种类及数量较少, 微生物种群会在实际测试中因接触待测水样中固有的微生物种群而发生改变, 微生物的数量会因连续使用发生增殖, 从而导致微生物膜的通透性变差、测量信号降低. 另外, 这些微生物对于水样中可生物降解污染物的生物降解具有选择性, 其环境适应力无法达到预期的效果^[8]. 为了改善这些缺陷, Jiang等^[9]以钉复合物构建光学氧敏感膜并包埋从海水中分离纯化的三株菌种用于高盐海水的BOD快速测定, 以期实现所固定菌种对环境污染物较好的适应力; Tan等^[10]采用预先热处理方式杀死包埋的复合菌种, 一定程度上避免了微生物膜保存过程中活性降低及使用过程中菌种的增殖等问题; Jia等^[11]采用接枝共

图1 微生物传感器的组成(a)及其基本原理(b). 图(b)中, A代表微生物传感器在缓冲体系中的稳态, B代表加入有机基质后微生物传感器输出电化学信号的降低过程, C代表微生物传感器稳定阶段, D代表微生物传感器冲洗后的电化学信号恢复至最初稳态的阶段, 其中S代表有机基质的加入^[3](网络版彩图)

Figure 1 Component of microbial biosensor (a) and its principle (b) in BOD determination. In Figure (b), A presents the steady state of the biosensor in buffer, B presents the signal decrease process by adding organic substrate, C presents the steady state after adding organic substrate in buffer, D presents the biosensor recovery process after washing, and S presents the adding of organic substrate ^[3] (color online).

聚物固定皮状丝孢酵母与枯草芽孢杆菌混合菌构建BOD传感器, 利用不同菌种差异化的生物降解有机物能力获得了与BOD₅较为一致的测量结果. 这些研究在一定程度上提升了微生物传感器的实际应用效果.

为了进一步提高微生物对待测水样的生物降解能力, 改善快速检测方法在实际应用中的适应性, 研究人员陆续发展了微生物燃料电池、活性污泥反应器等方法. 微生物燃料电池是一种将生物化学反应转化为电能^[12]. 一般来说, 在燃料电池的阳极富集电化学活性菌, 在厌氧条件下电活性菌与有机底物发生生物化学反应产生电子, 通过外电路测量产电总量并建立与有机底物的浓度关系, 进而测量水样BOD含量. 微生物燃料电池在阳极富集大量电活性菌群, 因其菌种种类及数量的提高, 使其具有良好的生物降解效率, 解决了微生物传感器方法生物降解效率低的根本问题^[13]. 然而, 电活性细菌厌氧代谢有机物产生的电子需渗透过电活性菌膜达到阳极, 与阴极构成闭合电路后才能够实现电流强度的检测. 与微生物传感

器方法类似, 电活性菌的增殖导致膜厚度的增加直接限制了电子传递到阳极的效率, 电活性菌膜生物降解效率的提升伴随着电子传递效率的逐渐降低, 从而限制了其的实际应用效果. 一些研究通过加入人工电子媒介体希望改善电子传递效率, 但电子媒介体对微生物的活性的影响, 增加了系统的复杂程度又为实际应用带来了困难^[14]. 更为重要的是, 微生物燃料电池参与反应的产电微生物均为厌氧微生物, 而水中某些耗氧污染物的代谢分解是必须依靠耗氧微生物完成的, 如硝化细菌氧化还原态氨的耗氧过程, 因此, 采用微生物燃料电池检测BOD在原理上存在一定的技术缺陷^[15].

采用活性污泥生物氧化工艺处理废水是目前国际上普遍采用的污水净化工艺, 活性污泥菌群种类及数量庞大, 污水处理过程大量曝氧以实现耗氧污染物的转化与分解, 生物降解效率高. 依靠活性污泥的快速BOD分析技术正是基于活性污泥对耗氧污染物的快速生化降解, 通过定量测量短时间内氧的消耗来实现^[6]. 根据这一基本原理, 已有企业开发了商品化仪器, 代表性的产品为德国Lar公司生产Biomonitor, 因污泥稳定性差等因素导致其在中国市场未见应用^[15]. 悬浮态的活性污泥与有机物接触充分, 有机物的生化降解的同时伴随着污泥的增殖, 从而直接导致了这一方法在实际应用过程中生物降解效率稳定性差, 即BOD测量结果稳定性的问题. 另外, 活性污泥自身即为有机质, 即使不外加污染物时, 污泥自身的耗氧量显著, 从而导致了污泥反应器在快速BOD检测上的灵敏度差、检出限较高.

综上所述, 微生物传感器方法简单易行, 但因其固定化菌种种类及数量上的限制导致生物降解效率低, 而微生物燃料电池及活性污泥反应器虽然实现了较高的生物降解效率, 但电子传递效率及生物降解效率的稳定性差、体系也较为复杂、实用性差. 快速BOD检测方法已经发展了40余年, 但至今仍没有可靠、准确的快速检测技术及仪器, 国际上普遍仍采用国标BOD₅的化验分析方法评价BOD, 水质在线监测行业仍以高污染的在线COD仪器反馈水质耗氧需求. 中国科学院长春应用化学研究所电分析化学国家重点实验室董绍俊科研团队^[16-19]自1994年开展了快速BOD的研究, 先后试验了微生物传感器、人工电子媒介体及微生物燃料电池等多种方法. 历经20余年的科学探索, 综合各种

方法的优劣, 开发了基于原位生长水源微生物菌群构建流通式膜反应器(biofilm reactor, BFR)的新方法, 并在此基础上开发了一种简单、低耗的在线水质BOD检测方法^[20-26]. 本文将从原位微生物膜的构建、流通式反应器的设计及在线仪器应用开发等多方面结合现有技术阐述其特色与创新.

2 原位生长微生物膜在线BOD检测新技术

2.1 原位生长流通式微生物膜反应器用于在线BOD的检测

以待测水样中固有的微生物为源, 以特制的功能化的管路内壁为基底, 基于流动检测体系, 实现水样微生物在管路基底表面的逐层生长进而构建原位生长的微生物膜反应器. 以空气饱和水样的溶解氧含量为初始计算依据, 当水样在流经微生物膜反应器时, 微生物膜利用水样中的溶解氧生物降解耗氧污染物, 再以溶解氧传感器检测水样流出微生物膜反应器时的溶解氧含量为测量信号, 计算微生物膜反应器的短时耗氧量, 通过与标准样品比较从而计算水样BOD含量, 如图2所示^[26].

基于此方法的快速BOD检测与前面提到的几种快速BOD检测方法存在本质区别. 首先, 用于生物降解反应的微生物膜与氧传感器剥离, 水样中耗氧污染物先经微生物膜反应器生物降解, 流出液经溶解氧传感器检测^[20]. 通过调节微生物膜反应器的表面积, 即可实现期望的微生物固定量, 解决了微生物传感器方法因微生物固定量过大会导致溶解氧渗透阻力增加、微生物固定量过小会导致生物降解效率降低的问题^[27]. 微生物膜反应器对水样中耗氧污染物的生物降解效率与微生物传感器方法相比具有数量级上的提高, 水样流出微生物膜反应器后其溶解氧降低程度远远高于微生物传感器方法(<1%)^[28]. 以多种有机底物为测试对象, 微生物膜反应器综合耗氧程度可达22%, 这表明, 22%的有机耗氧底物在99 s生物降解过程中实现了转化, 如图3所示.

其次, 微生物在反应器基底表面自然成膜, 解决了包埋材料溶胀、水样颗粒物堵塞引起的传感器稳定性差的问题. 微生物膜在应用过程中的增殖不可避免, 而微生物的增殖直接导致传感器方法溶解氧渗透力降低, 微生物燃料电池方法的电子传递效率降低, 活性污

图2 基于微生物膜反应器的快速BOD检测流程示意图(插图微生物膜反应器光学照片)^[26] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of BOD determination based on biofilm reactor insert is its optics picture ^[26] (color online).

图3 以多种有机底物考察原位培养微生物膜反应器的生物降解效率。1, 葡萄糖; 2, 谷氨酸; 3, 果糖; 4, 甘油; 5, 组氨酸; 6, 天门冬酰胺; 7, 马来酸; 8, 琥珀酸; 9, 柠檬酸; 10, 葡萄糖谷氨酸(GGA); 11, 1~10等BOD混合物。微生物膜反应器长度为105 cm, 水样接触时间为99 s^[20] (网络版彩图)

Figure 3 Study on the biodegradation efficiency of the biofilm reactor to kinds of organic substrates. 1, glucose; 2, glutamic acid; 3, fructose; 4, glycerol; 5, histidine; 6, asparagine; 7, maleic acid; 8, succinic acid; 9, citric acid; 10, glucose-glutamic acid, 11, mixture with equal 1 to 10. Biofilm reactor length, 105 cm, sample reaction time: 99 s ^[20] (color online).

泥反应器方法生物降解效率的变化^[29]。原位培养的微生物膜反应器因反应器表面积固定, 微生物在基底表面逐层生长, 微生物的增殖仅可导致微生物膜厚度的变化, 而在流通式检测模式下, 越靠近基底的底层的微生物利用溶解氧的生物代谢能力越差, 从而使得微生物的逐层生长不成为影响微生物膜生物降解效率变化的重要因素, 从根本上解决了现行方法在实际应用中因微生物增殖而导致稳定性差的根本问题。以原位生长的微生物膜反应器连续测试实际水样, 发现其在17个月的应用过程中, 生物降解效率的波动幅度仅为17.4%, 微生物膜稳定性良好, 如图4所示。

预埋成膜的微生物传感器方法所采用的已知种类的微生物在实际水样测试中表现出较差的环境适应

图4 原位培养的微生物膜反应器实际水样应用过程中的长期稳定性考察。(a) 耗氧量测量值; (b) 20 mg L⁻¹标准溶液反测值^[20] (网络版彩图)

Figure 4 Stability of the *in situ* cultivated biofilm reactor in real sample application. (a) Measured oxygen consumption; (b) recalibrated values of 20 mg L⁻¹ in standard solution ^[20] (color online).

性。一般情况下, 待测水样的耗氧污染物组成及其他理化指标不是一成不变的, 原位培养的微生物膜反应器种群组成最能够适应水体自身环境, 微生物膜对污染物的生物降解也能体现水体微生物种群的本征生物化学反应。举例来说, 长期受污染水体中存在大量还原性无机物如氨基氮及用于分解转化氨基氮为硝基氮的特有菌种硝化细菌, 硝化细菌氧化氨基氮过程耗氧, 且这一过程是BOD检测中重要的组成部分, 但现有快速BOD方法普遍无法检测硝化耗氧^[15]。缺失硝化耗氧能力的评价直接导致快速测量值与标准值的偏离, 即是方法环境适应力差的最终体现。原位培养的微生物膜反应器其微生物组成在实际应用过程中会随水样菌种变化而及时自我驯化及更新, 保证其连续应用的最佳环境适应力^[21]。在BOD测试中, 通过加入硝化抑制剂扣除微生物膜反应器的硝化耗氧, 测试结果显著低于国标方法值, 这说明原位生长的微生物膜反应器在短时间内即可有效实现硝化耗氧代谢, 如图5所示。原位培养的微生物膜反应器在连续检测某受工业污染的河流水样时, 考察了其对于无机重金属离子及代表性有机毒性物质3,5-二氯苯酚的环境耐受力, 结果表明, 30 mg L⁻¹的多种无机重金属离子对BOD测试未造成抑制影响, 而随着3,5-二氯苯酚浓度的升高, 负抑制率线性增加, 说明原位生长的微生物膜反应器未受其潜在的毒性影响, 3,5-二氯苯酚在测试过程中仅表现出其作为有机物的属性^[21], 如图6所示。现行方法普遍采用磷酸盐缓冲溶液用于维持微生物的活性, 废液排放对环境造成严重的二次污染^[21]。原位培养的微生物膜

图5 原位培养的微生物膜反应器BOD测试结果对比。(a) 国标BOD₅; (b) 测试过程中加入0.5 mg L⁻¹的硝化抑制剂的原位培养微生物膜反应器方法; (c) 原位培养微生物膜反应器方法(网络版彩图)

Figure 5 BOD results to real samples by the *in situ* cultivated biofilm reactor. (a) Standard BOD₅; (b) biofilm reactor method with adding 0.5 mg L⁻¹ nitrification inhibitor; (c) biofilm reactor method (color online).

图6 原位培养的微生物膜反应器环境适应力测试。(a) 测试水样中加入梯度浓度的有机毒性物质3,5-二氯苯酚; (b) 测试水样中加入梯度浓度的无机重金属离子^[21] (网络版彩图)

Figure 6 Environmental adaptability study of the *in situ* cultivated biofilm reactor. (a) Real samples with organic toxin 3,5-dichlorophenol in gradient concentration; (b) real samples with inorganic heavy metal ions in gradient concentration [21] (color online).

菌种组成源于待测水样中固有的微生物菌群,以水样即可维持微生物膜活性(图7),水样中丰富的微生物环境也最大程度地保证了微生物膜对环境变化的适应性、微生物膜的驯化及再生。

2.2 在线BOD监测仪的开发与应用

与合作企业吉林市光大分析技术有限责任公司联

图7 微生物膜的激光扫描共聚焦显微镜CLSM图。非工作状态下形成节孢子:(a) 异硫氰酸荧光素FITC标记和(b) 对应区域的碘化丙啶PI标记,插图为扫描电子显微镜SEM表征。工作状态下的菌体:(c) FITC标记和(d) 对应区域PI标记的微生物膜工作状态下活性^[18] (网络版彩图)

Figure 7 Confocal laser scanning microscope representation. The dormant arthrospore in the biofilm: (a) fluorescein isothiocyanate (FITC) marked and (b) propidium iodide (PI) marked in corresponding area, the insert picture is represented by scanning electron microscope. The active microbial seeds in the biofilm: (c) FITC marked and (d) PI marked in corresponding area [18] (color online).

合开发的水质生化需氧量在线监测仪已产业化生产并实现销售。仪器具有自动取样及标定等多项功能,同时能够实现原位微生物膜培养过程的动态检测。以安装在无锡市梁塘河水质自动监测站的在线BOD监测仪(图8)为例,原位生物膜培养可在24 h内完成,培养完毕的微生物膜迄今已连续稳定应用33个月,BOD单周期测量仅需40 min,在线BOD监测数据已并网无锡市环境监测中心站用于评价水生态环境质量^[30]。

BOD₅目前是国际上通用的标准方法,其依靠水样中固有的微生物种群实现耗氧污染物的生化降解,方法具有“普遍”实用性。这种普遍性不同于常规化学分析方法,即参与氧化的氧化剂的氧化能力是固定的,微生物种群不同,其对耗氧污染物的生物氧化将具有选择性,因此,BOD₅方法标准中也明确规定了,对于难生化降解的水样,需采用特定方式对接种微生物进行驯化培养^[1]。即使是常规水样,因接种微生物种群种类及数量的差异也会导致化验值的不同^[15]。这一特性直接决定了快速BOD检测方法及其仪器不具有普遍实

图 8 无锡梁塘河水水质自动监测站多参数水质自动监测系统(网络版彩图)

Figure 8 Multiple parameters water quality automatic monitoring system in Wuxi Liangtang river water quality automatic monitoring station (color online).

用性, 只能依靠在线监测获得其快速检测结果. 另一方面, 生物耗氧能力的强弱除了取决于水中有机污染物的浓度外, 还直接与水体的其他理化参数直接相关^[1]. pH能够间接影响微生物的代谢行为, 电导率反映水中的离子含量, 过低的离子含量会限制微生物的活性. 无机还原性物质, 如氨氮、亚铁离子及硫化物, 在微生物的作用下都会直接消耗溶解氧, 氮、磷等水质富营养化参数会促进微生物呼吸作用进而加强生物降解能力. 也就是说, BOD并非单纯测量水中某种、某类污染物的耗氧量, 而是一项能够全面体现水生态环境自然条件下各种污染物综合耗氧的指标.

基于研制的在线BOD监测仪, 在无锡市尚贤河、梁塘河湿地公园水质自动监测站开展了长期的应用研究. 在某次因降雨引起的农业面源污染过程中, 我们发现梁塘河站BOD、氨氮、总磷、总氮、 COD_{Mn} 等指标均有不同程度的升高. 其中, BOD由 4.1 mg L^{-1} 升高到 14.7 mg L^{-1} , 氨氮由 0.67 升高到 1.51 mg L^{-1} , 总磷由 0.051 升高到 0.289 mg L^{-1} , 总氮由 2.47 升高到 4.68 mg L^{-1} , COD_{Mn} 由 5.33 升高到 6.90 mg L^{-1} , 而在随后的几天内, 各指标逐渐回落到常规水平. 值得注意的是, 各项指标的升高引起的地表水水质变化程度却不一样. COD_{Mn} 虽然有29%的升高, 但根据地表水环境质量标准^[31], 水质仅由III类恶化到IV类. 而其他4项参数, 升高幅度巨大, 对应水质也急剧恶化到V类或劣V类.

另一方面, 尚贤河因水质较好, 各项参数大多时间维持在低位, 如BOD平均值在 2.5 mg L^{-1} 左右, 而 COD_{Mn} 平均值却在 4.5 mg L^{-1} 左右. 与梁塘河水水质相比

较, 可明显看出, 梁塘河水水质大多时间较差, 各项指标较高, 但两个站点的 COD_{Mn} 测量值却相差不大, 如图9所示. 通过更多数据及水质实际情况的对比不难看出, BOD可以真实地反馈水体受污染时的耗氧量波动情况, 而以 COD_{Mn} 评价地表水、特别是受污染的地表水的耗氧量却存在很大的局限性.

3 结论与展望

现行的国标 BOD_5 方法起源于1908年的英国, 因泰晤士河水从源头到入海口约需要流经5日而来. 实际上, 水中耗氧污染物的生物降解过程极其漫长, 而且受影响因素较多, 一般认为五日生物化学反应可实现60%左右的耗氧污染物降解. 另一方面, 经过5日的生化反应, 水样中的溶解氧消耗殆尽, 对于当前大多数污染状态的地表水而言, BOD_5 测试时都需要不同比例的稀释, 而这一过程直接导致了测试过程与自然水体在条件上的差异, 如体系盐度、微生物种群数量等, 从而引起测量值与水样真实值的差异. 即使如此, BOD_5 方法因其特殊的普遍适用性, 可以用于各种水体的耗氧量评价而一直沿用至今.

快速BOD检测方法到目前已发展了40年, 却一直因检测稳定性差、准确度低而没有普遍应用在环境检测与工业污水处理控制中, 使得水质自动监测行业目前仍需辅以手工的 BOD_5 化验分析, 并一直采用高污染的化学氧化的方式评价水的耗氧需求, 水质在线监测市场对快速BOD监测仪器的需求极为强烈.

图 9 某时间段内梁塘河、尚贤河水水质自动监测站BOD及 COD_{Mn} 参数测量曲线趋势图(网络版彩图)

Figure 9 BOD and COD_{Mn} trend line in Liangtang river and Shangxian river water quality automatic monitoring station (color online).

基于原位生长的微生物膜反应器其微生物膜的组成源于待测水样并在连续测量过程中实现了微生物菌种组成的驯化及更新, 实验证明其具有理想的环境适应力及高效的生物降解效率。采用流通式的溶解氧检测模式, 彻底解决了因微生物增殖、微生物数量变化引起的测量信号波动的科学难题, 在差异化实际水样应用测试过程中获得了较好的比对结果。

国标BOD₅方法已沿用百年, 虽然有诸多缺陷, 但在环保、水利、化工等行业已经是默认的唯一方法, 快速BOD检测新技术及新仪器的应用推广不会一蹴而就。近些年, 随着河长制政策的落地实施, 基于原位

生长微生物膜反应器方法的在线BOD仪器应用示范推广影响力的渗透及合作企业对市场客户的宣传培育, 依靠手工分析BOD₅的监测中心及现役水质自动监测站运营方已关注到自动在线BOD监测的意义及相对于化学需氧量COD监测的优势, 已有近60套在线BOD监测仪及集成化水质自动监测站在商业推广中。另一方面, 发布在线BOD监测相关的行业规范, 深度建立不同水体、地域的现场应用示范, 提升环境执法者及政府相关部门对在线BOD检测的认可度, 是解决目前仍以BOD₅手工化验为主要评价手段、促进在线BOD监测真正在实际水样测试中应用的必经之路。

致谢 感谢合作企业吉林市光大分析技术有限公司在仪器开发过程中的支持, 感谢无锡市环境监测中心站、无锡市芦村污水处理厂在应用研究中给予的协作。

参考文献

- 1 Water quality-Determination of biochemical oxygen demand after 5 days for dilution and seeding method. Environmental protection standard for PRC. HJ 505-2009. Beijing: China Environmental Science Press, 2009 (in Chinese) [水质五日生化需氧量(BOD₅)的测定、稀释与接种法. 中华人民共和国国家环境保护标准. HJ 505-2009. 北京: 中国环境科学出版社, 2009]
- 2 Karube I, Matsunaga T, Nakahara T, Suzuki S, Kada T. *Anal Chem*, 1981, 53: 1024–1026
- 3 Nomura Y, Chee GJ, Karube I. *Field Anal Chem Technol*, 1998, 2: 333–340
- 4 Raud M, Tenno T, Jögi E, Kikas T. *Enzyme Microbial Tech*, 2012, 50: 221–226
- 5 Chan C, Lehmann M, Tag K, Lung M, Gotthard Kunze M, Riedel K, Gruendig B, Renneberg R. *Biosens Bioelectron*, 1999, 14: 131–138
- 6 Arlyapov V, Kamanin S, Ponamareva O, Reshetilov A. *Enzyme Microbial Tech*, 2012, 50: 215–220
- 7 Torrents A, Mas J, Muñoz FX, del Campo FJ. *Biochem Eng J*, 2012, 66: 27–37
- 8 Liu C, Ma C, Yu D, Jia J, Liu L, Zhang B, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26: 2074–2079
- 9 Jiang Y, Xiao LL, Zhao L, Chen X, Wang X, Wong KY. *Talanta*, 2006, 70: 97–103
- 10 Tan TC, Lim EWC. *Sensor Actuat B-Chem*, 2005, 107: 546–551
- 11 Jia J, Tang M, Chen X, Qi L, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2003, 18: 1023–1029
- 12 Abrevaya XC, Sacco NJ, Bonetto MC, Hilding-Ohlsson A, Cortón E. *Biosens Bioelectron*, 2015, 63: 580–590
- 13 Brutinel ED, Gralnick JA. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2012, 93: 41–48
- 14 Bonetto MC, Sacco NJ, Ohlsson AH, Cortón E. *Talanta*, 2011, 85: 455–462
- 15 Jouanneau S, Recoules L, Durand MJ, Boukabache A, Picot V, Primault Y, Lakel A, Sengelin M, Barillon B, Thouand G. *Water Res*, 2014, 49: 62–82
- 16 Liu CY, Qu JY, Jia JB, Qi L, Dong SJ. *Chin J Anal Chem*, 2005, 33: 609–613 (in Chinese) [刘长宇, 屈建莹, 郑建波, 齐力, 董绍俊. 分析化学, 2005, 33: 609–613]
- 17 Jia JB, Dong SJ. *Chin J Anal Chem*, 2003, 31: 742–748 (in Chinese) [郑建波, 董绍俊. 分析化学, 2003, 31: 742–748]
- 18 Liu L, Shang L, Guo S, Li D, Liu C, Qi L, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2009, 25: 523–526
- 19 Liu L, Shang L, Liu C, Liu C, Zhang B, Dong S. *Talanta*, 2010, 81: 1170–1175
- 20 Liu C, Zhao H, Zhong L, Liu C, Jia J, Xu X, Liu L, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2012, 34: 77–82
- 21 Liu C, Zhao H, Gao S, Jia J, Zhao L, Yong D, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2013, 45: 213–218
- 22 Liu C, Dong S. *Talanta*, 2013, 109: 147–151
- 23 Liu C, Jia J, Dong S. *Biosens Bioelectron*, 2013, 42: 1–4

- 24 Liu C, Zhao H, Ma Z, An T, Liu C, Zhao L, Yong D, Jia J, Li X, Dong S. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 1762–1768
- 25 Liu CY, Li ZH, Jiang DM, Jia JB, Zhang Y, Chai Y, Cheng XD, Dong SJ. *Sens Biosens Res*, 2016, 8: 8–13
- 26 Zhang HJ, Jiang L, Liu CY, Dong SJ, Jiang DM, Zhang Y. *Chin J Anal Chem*, 2016, 44: 1619–1624 (in Chinese) [张虎军, 江岚, 刘长宇, 董绍俊, 江东敏, 张宇. 分析化学, 2016, 44: 1619–1624]
- 27 Liu J, Björnsson L, Mattiasson B. *Biosens Bioelectron*, 2000, 14: 883–893
- 28 Catterall K, Zhao H, Pasco N, John R. *Anal Chem*, 2003, 75: 2584–2590
- 29 Modin O, Wilén BM. *Water Res*, 2012, 46: 6113–6120
- 30 Website: <http://58.214.20.227:8083/Portal/Portal/Login.aspx>, 2018-03-20
- 31 Environmental quality standard for surface water. Environmental protection standard for PRC. GB383-2002 (in Chinese) [地表水环境质量标准. 中华人民共和国国家环境保护标准. GB3838-2002, 2002]

Research progress on the rapid, real time, on line, *in situ* monitoring water quality biochemical oxygen demand

Changyu Liu, Shaojun Dong*

State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding author (email: dongsj@ciac.ac.cn)

Abstract: Biochemical oxygen demand (BOD) is one of the most important parameters in estimating the water quality and its self-cleaning ability. It represented the oxygen demand in biochemical oxidation process in the wastewater treatment process and environmental repair. The standard method needs 5-day incubation, and the analytical error is very huge. Rapid determination proceeded over forty years, but few applications stand until now. In this article, the author concluded the developments of current rapid BOD determination methods and its drawbacks. A new BOD online determination method and analytical instrument based on natively cultivated plug-flow biofilm reactor was developed and applied *in situ* extensively.

Keywords: biochemical oxygen demand, rapid, natively cultivated, biofilm reactor, plug-flow, online instrument

doi: [10.1360/N032018-00064](https://doi.org/10.1360/N032018-00064)