

# 制定《废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法》行业标准编制说明 (征求意见稿)

## 1 任务来源及简要编制过程

### 1.1 任务来源

根据国家工业和信息化部文件“工业和信息化部办公厅关于印发 2019 年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函〔2019〕126 号”要求，全国废弃化学品处置标准化技术委员会将于 2020 年底完成《废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法》行业标准的制定工作，计划编号：2019-0308T-HG，本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会归口。

主要起草单位有：中海油天津化工研究设计院有限公司等。

### 1.2 标准简要编制过程

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到上级部门下达的制定《废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法》行业标准计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关质检单位发函，广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

2019 年 11 月 21 日在天津召开了制定该行业标准工作方案会，会后标准起草小组提出了工作方案及工作进度，通过对国内外相关标准的分析，并综合国内相关单位的实际分析应用经验，2020 年 5 月底提出了标准征求意见稿草案和编制说明，公开征求意见，意见及回复见《标准意见汇总处理表》。

## 2 目的、意义

根据中国统计年鉴，化学需氧量（COD）排放量占有所有污染因子（化学需氧量、氨氮、总氮、总磷、石油类、挥发酚、铅、汞、镉、六价铬、总铬、砷）排放总量的 70% 以上。可见化学需氧量排放量比重最大。而其中很大一部分废水处理需要采用生化降解法或作为废水处理过程的工序之一。生化处理废水进水中所含有机物除一部分容易被微生物分解、利用外，还含有一部分不易被微生物降解，甚至是对微生物的生长产生抑制作用的有机物。确定污水处理工艺时这些有机物的相对含量十分重要，决定了废水采用生物法处理的可行性及难易程度。因此，确定污水的溶解性不可生物降解化学需氧量含量，对选择污水处理工艺、判断出水能否达标及制定污水治理规划具有重大意义。尤其对于工业废水，重要性更加突出。

## 3 行业概况

环境科学所指的化学需氧量（COD），是指在强酸并加热条件下，用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量，以氧的 mg/L 来表示，简称为 COD<sub>Cr</sub>。化学需氧量反映了水中受还原性污染物质污染的程度，水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的，因此化学需氧量也作为有机物相对含量的指标之一，但只能反映能被氧化的有机物污染，不能反映多环芳烃、PCB、二噁英类等的污染状况。

常规可生物降解性判断：对于可生化性的判定方法，在实验室条件下主要有 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>（B/C）比值法、耗氧速率法、瓦勃呼吸仪法、生化模型试验法、脱氧酶活性法和三磷酸腺苷（ATP）含量测定法、微生物反应动力学等。实际运用中可操作性较强的只

有 B/C 比值法和好氧呼吸法。其中以 B/C 比值法最常见。B/C>0.3 的废水属于可生物降解废水。B/C 越高，表明废水采用好氧生物处理达到的效果越好。实际应用中发现，尽管有些污水的 B/C 较高，但生物处理的效果却较差。如含有吡啶类的废水测得的  $COD_{Cr}$  较低，BOD 较高，因而 B/C 比值判定法有一定的局限性。常规的可生物降解性判断只是定性地判断该废水的可降解难易程度，而对于废水经过生化处理后是否能够达标排放或最终有多少  $COD_{Cr}$  可以被微生物降解，无法从定量的角度给出数值。

废水的生物处理主要是利用微生物(厌氧性、兼性或好氧性)的活性降解废水中的污染物。这些污染物是有机物或个别无机物如硫、氰等。生物处理仅能对可生物降解的物质起作用，一般废水中绝大多数的有机物都能不同程度地被微生物所降解，但是仍有相当一部分有机物不能被微生物所利用，或者很难为微生物利用，如造纸废水中的木质素、化工废水中的不溶性物质等，其抗降解能力大，通常认为是不可降解的，还有像纤维素类物质等也是相当难生物降解的。然而，有机物质降解的难易程度仅仅是一个相对的概念，况且它还受到基质本身、微生物的种属、环境因素(如 pH、DO、温度、有害物质的存在与否及其浓度)等的影响。随着微生物技术的发展，能驯化、筛选出一些对某种原认为不可生物降解的物质有特殊降解能力的特种菌，当然这是相当困难的事情。尤其是目前，对于一个大型生物处理工程系统来说，其菌种的来源一般都是混合菌种，而且需要的量大，不可能驯化成为对所有物质都有很强降解能力的微生物群。因此，在选择采用生物处理方法前了解废水中不可生物降解物质、难生物降解物质的量，进而了解该废水最大可能的污染物去除率是必要的。

#### 4 制标原则

- 4.1 积极采用国际和国外先进标准的原则；
- 4.2 有利于促进技术进步，提高检验质量的原则；
- 4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4.4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进资源综合利用的原则；
- 4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

#### 5 国内外标准及资料概况

目前国内没有针对废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验测定方法标准。仅有相关的参考标准，如：

- GB/T 21803-2008 化学品快速生物降解性 DOC 消减试验；
- GB/T 21816-2008 化学品固有生物降解性赞恩-惠伦斯试验；
- GB/T 15818-1995 阴离子和非离子表面活性剂生物降解度试验方法；
- GB/T 15818-2006 表面活性剂生物降解度试验方法；
- GB/T 20778-2006 水处理剂可生物降解性能评价方法  $CO_2$  生成量法；
- GB/T 21801-2008 化学品快速生物降解性呼吸计量法试验；
- GB/T 21815.1-2008 化学品海水中的生物降解性摇瓶法试验；
- GB/T 21817-2008 化学品固有生物降解性改进的半连续活性污泥试验；
- GB/T 21831-2008 化学品快速生物降解性密闭瓶法试验；

GB/T 21856-2008 化学品快速生物降解性二氧化碳产生试验；  
GB/T 21857-2008 化学品快速生物降解性改进的 OECD 筛选试验；  
GB/T 21802-2008 化学品快速生物降解性改进的 MITI 试验(I)；  
GB/T 21818-2008 化学品固有生物降解性改进的 MITI 试验(II)；  
HJ 828 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法等。

## 6 标准内容

### 6.1 适用范围

本标准规定了废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法的术语、一般规定、试验方法。本标准适用于废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验。

本试验方法可用于废液进行生化处理前可生化降解程度试验测定,为废液生化处理工艺设计、工艺调试、日常运行控制等提供基础数据支持。

### 6.2 术语和定义

给出废液中溶解性难生物降解化学需氧量含量的试验方法的术语定义,为科学地对其判定提供依据。一般认为,好氧条件下,微生物在优化环境中(包括最优pH值,温度和基本的营养物质)可以利用水中的污染有机物作为碳源,经充分反应后,剩下的溶解性COD一般定义为“溶解性难降解COD”。

### 6.3 方法原理

待测水样不断循环通过负载有生物膜的载体,使水样中可被生物降解的有机物充分分解,直至反应器出水的 $COD_{Cr}$ 值保持恒定或达到最低值,在此过程中每日或规定时间间隔检测水样 $COD_{Cr}$ 值,稳定 $COD_{Cr}$ 值或最低 $COD_{Cr}$ 值即水中溶解性难降解 $COD_{Cr}$ 值。

### 6.4 实验环境

实验室环境会对试验结果产生比较大的影响,包括温度、湿度、洁净程度等。标准中对实验室环境温度、洁净程度给出了具体要求。

### 6.5 试验步骤

#### (1) 活性污泥选取

试验可以从运行正常的活性污泥系统或实验室培养的活性污泥中取约2000mL以上好氧活性污泥,污泥的量以至少满足四组玻璃柱生物陶粒挂膜用量为限。污泥浓度2000 mg/L~6000 mg/L,污泥沉降比SV30范围20 %~40 %。

#### (2) 试验装置搭建

试验设备:玻璃柱:内径5 cm,有效长度25 cm,距顶端约2 cm处加溢流嘴,底部砂芯层规格G1、带聚四氟乙烯活塞。生物陶粒: $\phi \approx 0.5\text{ cm} \sim 2\text{ cm}$ 。空气泵。蠕动泵:无极调速0.1 r/min~300 r/min。陶瓷气体扩散器。离心机:最高转速5000 r/min。滤膜:0.45  $\mu\text{m}$ 。试剂瓶或三角瓶(1000 mL)以及其他实验室常用仪器。

取适量沉降后去掉上清液的活性污泥至烧杯中,放入事先用水浸泡并清洗干净的生物陶粒( $\phi \approx 0.5\text{ cm} \sim 2\text{ cm}$ ),进行曝气24 h~48 h后将陶粒分次交错装入玻璃柱中,生物陶粒充填至接近上部溢流口。将玻璃柱用夹子垂直固定在支架台上,连接试验设备。

将玻璃柱用铁夹垂直固定在铁架台上,玻璃柱连接下端活塞进水口用硅胶管与蠕动泵连接后放入三角试剂瓶试液中。玻璃柱上方溢水口用硅胶管通过砂芯滤球后放入三角试剂瓶

中，液管距离液面大约 2cm 到 3cm 距离，用硅胶管与洗气瓶连接后出口安装陶瓷气体扩散器通入三角试剂瓶底部曝气。详见标准中动态循环法测定溶解性难生物降解 COD<sub>Cr</sub> 试验装置示意图。根据图示完成实验装置搭建。

### （3）接种

往玻璃试剂瓶中加入1000 mL试验培养基：移取磷酸缓冲溶液（pH约为7.4）10 mL至烧杯中，加约800 mL水后再加氯化钙溶液、硫酸镁溶液和氯化铁溶液各1 mL，混匀后全部转移至1000 mL容量瓶中，用水定容至刻度；再加入0.5 g蔗糖、0.1 g尿素，并开始连续曝气。启动蠕动泵，调节泵速以使循环液速度在4.0 mL/min~6.0 mL/min。从第2天开始每天往玻璃试剂瓶中补充0.5 g蔗糖、0.1 g尿素，持续培养5 d~7 d。期间可观察活性污泥生长状态，颜色呈较浅的黄褐色为宜。

接种培养的过程中可能会出现玻璃柱下部生物膜生长较快，上部生长较慢等情况，下部生长较快容易引起玻璃柱承托砂芯下，聚四氟乙烯活塞上这一空间充满污泥生长物，此时可以停泵，取下硅胶管，以烧杯承接，利用活塞排泥。排出的污泥生长物可以从玻璃柱上部加入柱内，连接好装置后继续循环，加速上部生物膜生长。

### （4）驯化

从现场取试样溶液待测废液，经过滤膜（0.45 μm）过滤，调节滤液pH在6.8~7.8之间，取滤液在5天内与水按照不同的浓度分多次替换玻璃试剂瓶中试液，维持曝气，调节泵速以使加液速度在4.0 mL/min~6.0 mL/min为宜，期间观察生物膜生长状况，也可加入一定的营养物质，保证生物膜的有效性。驯化过程中，如出现与接种过程中相同的污泥堵塞问题可按照接种过程中的处理方法进行相同处理。

### （5）清洗

驯化完成后倒掉玻璃试剂瓶中试液并用水清洗，以蒸馏水快速(30 mL/min~40 mL/min)通过玻璃柱及测试系统进行洗涤，清洗水量约5000 mL，洗涤水弃掉不再循环。以待测水样500mL至1000 mL快速(30 mL/min~40 mL /min)通过玻璃柱及测试系统进行洗涤，从溢流口出来的试液弃掉不进行循环。

### （6）测试

将待测废液试样通过滤膜过滤（0.45 μm），取滤液1000 mL到玻璃试剂瓶中，蠕动泵循环通过玻璃柱，速度为4.0 mL/min~6.0 mL/min，同时标记玻璃试剂瓶液位。以一定的时间间隔（每12h或24 h）用移液枪取样3 mL，按照HJ 828测定COD<sub>Cr</sub>，持续测试COD<sub>Cr</sub>直至其值稳定（连续5天测定结果相差不大于5.0%）或达最低，最低COD<sub>Cr</sub>值即为溶解性难降解COD<sub>Cr</sub>值。

同时同样以水替代待测废液做空白试验，测定空白试验COD<sub>Cr</sub>值。



图1 试验图集

### (7) 校核参比

每一批样品要求做一个标准样品作为校核参比，标准样品要求： $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值为100 mg/L的溶液。称取105 °C干燥2 h 的邻苯二甲酸氢钾0.4251 g 溶于水，并稀释至1000 ml，混匀。该溶液理论 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为500 mg/L，使用时将其用水稀释至 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 值为100 mg/L。或用蔗糖、葡萄糖、邻苯二甲酸氢钾中的一种或中几种混合配制，保证使用校核参比物的理论 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  值为100 mg/L。在稳定期、试验结束时或观察期结束时，参比物 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 降解率不低于95 %。

### (8) 实验室验证

相关实验室对某电子企业排水进行测试试验，试验情况及结果分析如下：

#### 试验一

日期/时间	间隔(d)	间隔(h)	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (mg/L)	备注
2018/1/31 15:00	0	0	175.5	原水（过滤前）
2018/1/31 15:00	0	0	136.9	过滤后，溶解性 COD
2018/2/5 18:00	0	3	135.0	生物降解实验开始
2018/2/5 20:00	0	5	124.6	

日期/时间	间隔(d)	间隔(h)	COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	备注
2018/2/6 8:00	1	17	91.0	
2018/2/6 11:00	1	20	87.6	
2018/2/6 14:10	1	23	86.9	
2018/2/7 8:30	2	41	64.9	
2018/2/7 14:10	2	47	67.6	
2018/2/8 9:00	3	66	61.6	
2018/2/8 15:00	3	72	60.3	
2018/2/9 10:40	4	92	54.5	
2018/2/10 15:00	5	120	58.9	
2018/2/12 8:00	7	161	54.5	
2018/2/12 18:00	7	171	<b>53.9</b>	最低值
2018/2/13 8:00	8	185	66.5	

测定的化学需氧量随时间变化曲线如下图：

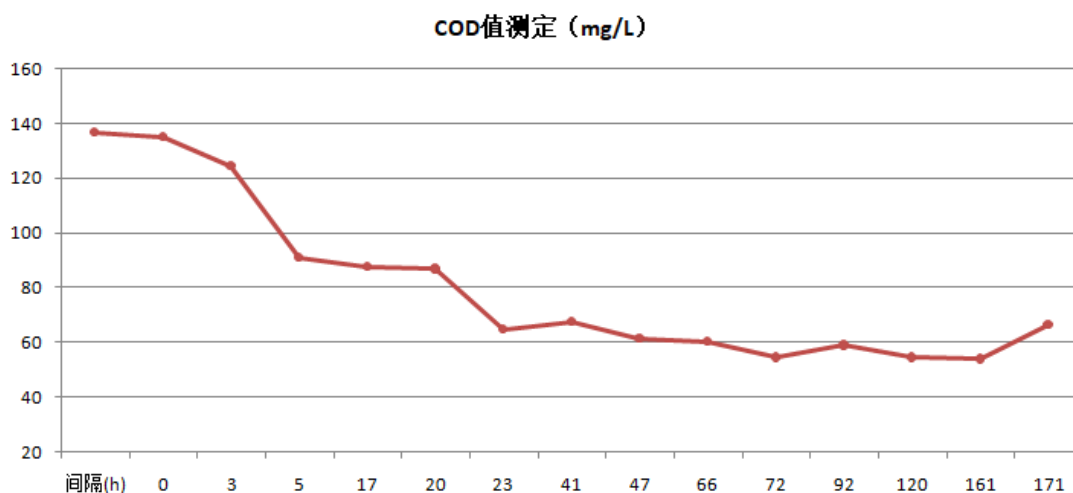


图 3 溶解性难生物降解 COD<sub>Cr</sub> 随试验时间的变化验证 1

可见，随着连续曝气，废液中COD<sub>Cr</sub>的值随着时间逐渐降低，经过约7天后化学需氧量值达到了最低，其后开始回升。试验初步验证可行。

#### 试验二

日期	间隔(d)	间隔(h)	COD (mg/L)	备注
2018/3/14 9:00	0	0	96.3	原水（过滤前）
2018/3/14 9:00	0	0	76.6	过滤后，溶解性 COD
2018/3/14 16:30	0	8	76.6	生物降解实验开始
2018/3/15 9:00	1	24	43.5	
2018/3/16 9:00	2	48	47.2	
2018/3/17 10:30	3	74	57.4	停了两天曝气
2018/3/18 10:30	4	98	53.5	
2018/3/19 9:30	5	121	44.9	
2018/3/20 9:00	6	144	19.8	最低值

日期	间隔(d)	间隔(h)	COD (mg/L)	备注
2018/3/21 9:00	7	168	30.1	
2018/3/22 9:00	8	192	37.5	
2018/3/23 9:00	9	216	45.5	

测定的化学需氧量随时间变化曲线如下图：

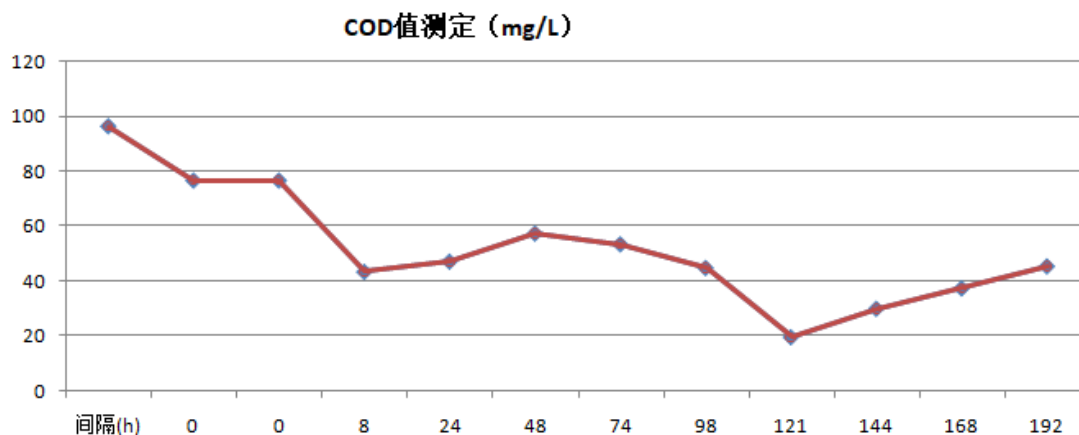


图 4 溶解性难生物降解 COD<sub>Cr</sub> 随试验时间的变化验证 2

从以上试验结果看，需要在规定条件下保持连续曝气。如果中间停止，则会造成 COD 值升高。严格试验条件下，随着试验时间的延长，可以得到明显的 COD<sub>Cr</sub> 的最低值，与初始值相比较可降解掉约 60% 以上。

## 7 标准属性

本标准为你推荐性化工行业标准。

## 8 标准水平分析

本标准根据废液中溶解性难生物降解化学氧量试验实际情况进行制定。方法全面，测定速度快，可操作性强，已经在相关领域中得到广泛应用。

综合分析，本标准为国内先进水平。

## 9 其他事项说明

根据起草单位及参与标准制定的相关企业讨论，申请将标准名称由原名称《废液中溶解性难生物降解 COD 含量测定方法》调整为《废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法》，调整理由：本标准中 COD 指 chemical oxygen demand（化学需氧量），为了使标准对象更明确，所以修改为“化学需氧量”较为合适；原标题中“含量测定方法”修改为“试验方法”的主要原因是根据 GB/T20001.4 中的规定，试验方法标准是在适合指定目的的精密度范围内和给定环境下，全面描述试验活动以及得出结论的方式的标准，比原“测定方法”规范的范围更适合本标准规定的内容。经标准起草小组讨论，为了更准确更有针对性的表达，申请将标准名称修改为“废液中溶解性难生物降解化学需氧量试验方法”。