

BOD₅ 与 COD 相关机理的探讨

高建群 郑英铭

(河海大学环境水利研究所)

一、问题的提出

目前,在水污染监测与控制系统中,国内外都广泛应用生化需氧量(BOD₅)和化学需氧量(COD)作为表征有机物污染的重要水质指标。然而,BOD₅测试不仅需要较长的时间(5天),并受许多因素的影响(如菌种、温度、pH及有毒物等),而且需要一系列恒温等专门的设备。相比之下,COD指标的实用性在于它可在较短时间内(2min—2h)取得结果,测试工作简单易行。因此,研究BOD₅与COD的机理,找出它们之间的内在联系,利用COD的测定来监视水质的BOD₅污染,对于需要连续监测的水体,对于实验条件不完善而无法测试BOD₅的部门,其现实意义是显而易见的。

BOD₅与COD两项指标各有特点。生化需氧量能够反映出可被微生物氧化分解的有机物量,而化学需氧量则几乎可以表示出有机物全部氧化分解所需的氧量,但却不能反映出只能被微生物分解的那部分有机物量。所以,对于研究某特定水域的水质成分,研究该水域中有机物的性质,BOD₅与COD两项指标都是非常重要的。分析研究它们的机理,对于评价水体污染的水质特征,研究水质模型结构与参数,拟定水质控制的方式与深度等方面都有着直接的指导意义,所以在水污染控制系统的规划和实施中,这是一项需

要研究的水质基本特征的课题。

二、BOD₅与COD的机理

众所周知,BOD₅与COD的含量随污水来源与成分的不同而变化。如果污水中有机质成分的组成相对稳定,则生化需氧量与化学需氧量之间应有较稳定的比例关系,因此,在生物处理的前后这个比例往往是不等的。例如表1^[1]、表2^[2]所示。

在一般的情况下,COD > BOD₅(如图1所示),形成这种机制的原因是多方面的,譬如:(1)污水中能被强氧化剂重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)氧化的有机化合物,不一定全部会被生物化学作用所氧化,而后者只占其中的一部分;(2)污水中某些无机物离子诸如硫化物(S²⁻)、硫代硫酸盐(S₂O₃²⁻)、亚硝酸盐(NO₂⁻)以及亚铁离子(Fe²⁺)可被K₂Cr₂O₇氧化,而这些无机物的数量用BOD₅试验法却不能测出。因此,对COD我们可用下式表示:

$$\text{COD} = \text{COD}_B + \text{COD}_{NB} \quad (1)$$

式中,COD_B为可被生物降解的有机物量;COD_{NB}为不可被生物降解的有机物量。

BOD₅与COD的关系,完全可以借助生化理论对COD的机理和有机质的生物降解过程加以分析和阐明。有机质的降解过程表现为下列几个反应式中:

(1) 有机物的氧化分解(有氧呼吸):

表 1 一些工业废水和城市污水中的 BOD₅ 与 COD 含量 (mg/L)

	BOD ₅	COD	备 注
石油加工厂	200—250	75—200	抚顺式干馏炉
油页岩石油厂	—	700—7000	
焦化厂	1420—2070	5245—7778	北京焦化厂
皮革厂	220—2250	—	
造纸厂	—	2077—2767	苏州东方红造纸厂出水口
晴纶生产			
1)饱和塔	680	1856	山东淄博石油化工厂
2)解析塔	815	2660	
印染厂	350	1100	武汉印染厂
化纤厂			上海安达化纤厂
(1) 酸性废水	50	108	
(2) 碱性废水	180	211	
城市污水	38—207	395—828	北京东、西城区污、废水
	83—65	111—162	北城区污、废水

表 2 生物处理前后 BOD₅/COD 的变化

废水种类	原 废 水	处 理 出 流
生活污水	0.39	0.21
炼油厂的化学废水	0.51	0.20

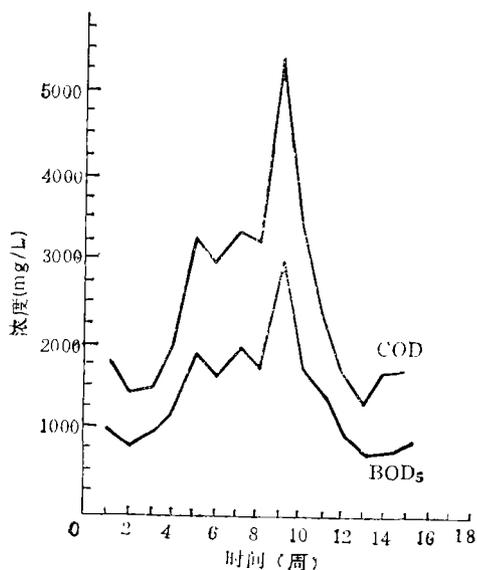
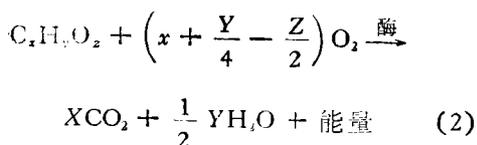
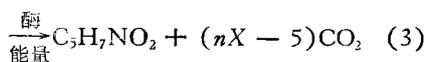
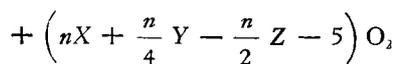
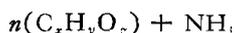


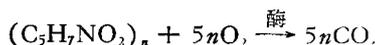
图 1 某原生废水的每周分析



(2) 原生质的同化合成(以氨为氮源):



(3) 原生质的氧化分解(内源呼吸):



这一系列的生化反应过程有些学者用图 2 所示的网络作了简单的说明. 因此: 可被生物降解的全部有机质等于被微生物氧化分解部分的有机质加上微生物原生质体内自身(同化合成、氧化分解)所消耗的有机质, 如写成数学表达式, 即:

$$BOD_u = aCOD_B + bcCOD_B = (a + bc)COD_B \quad (5)$$

式中, BOD_u 为有机物彻底氧化的最终生化

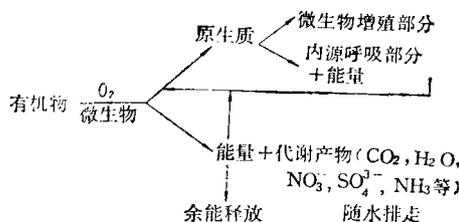


图 2 有机物的好气分解图式

需氧量; a 为所吸收的有机物用于氧化的比例系数; b, c 为原生质体内自身同化合成和氧化分解的比例系数。

根据 BOD 反应数学模式:

$$y_t = L_0(1 - 10^{-Kt}) \quad (6)$$

式中, y_t 为时间 t 天的 BOD 值; L_0 为最终 BOD; t 为反应时间。

当 $t = 5$ 天时, 则:

$$BOD_5 = BOD_u(1 - 10^{-5K}) \quad (7)$$

$$BOD_u = \frac{BOD_5}{(1 - 10^{-5K})} \quad (8)$$

把(8)式代入(5)式, 整理得:

$$COD_B = \frac{BOD_5}{(1 - 10^{-5K})(a + bc)} \quad (9)$$

把(9)式代入(1)式, 并令

$$\frac{1}{(1 - 10^{-5K})(a + bc)} = k,$$

则有

$$COD = kBOD_5 + COD_{NB} \quad (10)$$

从(10)式中可以清楚地看到: COD 与 BOD₅ 呈线性关系, 斜率为 k , 截距为 COD_{NB} 。此意义在于: 它表明对于一般含溶解性有机物的废水, 其 BOD₅ 与 COD 之间存在线性关系; 重铬酸钾化学需氧量与生化需氧量可以粗略地表示不能被微生物分解的有机物, 而斜率 k 的数值, 不仅与 a, b, c 有关, 也与 COD_{NB} 的数值有关。将(10)式两边除以 COD, 则得:

$$1 = k \frac{BOD_5}{COD} + \frac{COD_{NB}}{COD} \quad (11)$$

即

$$k \frac{BOD_5}{COD} = \frac{COD - COD_{NB}}{COD} \quad (12)$$

把(1)式代入(12)式, 则有

$$\frac{BOD_5}{COD} = \frac{1}{k} \frac{COD - COD_{NB}}{COD} \quad (13)$$

这里 $\frac{BOD_5}{COD}$ 反映了有机物的可生物降解程度, 式(13)可以作为评价废水可生化性的基本

公式; 式中 $\frac{1}{k}$ 的物理意义可理解为: 当 $COD_B = COD$, 即 $COD_{NB} = 0$ 时的 $\frac{BOD_5}{COD}$ 比值。

三、实例分析

1. 分析苏州河的水质

苏州河横贯上海市区达 17km, 严重的污染水团在潮汐作用下沿河道往返回荡, 水质经常是黑臭的。据估计, 正常情况下, 每天有 20 多万吨污水经泵站进入苏州河, 其中 BOD₅ 达 31660.5kg, COD 达 69990.3kg; 还有 10 几万吨废水由 77 家工厂直接排入苏州河。从计算各类污染物的等标排放率中(等标排放率即各类污染物的等标排放量在江段中所占的比重), 分析得出污染负荷也是以耗氧污染物为主, 见表 3。

此外, 从表 4 所列的苏州河水质特征值也可看出, 生化需氧量 BOD₅ 和化学需氧量 COD 应是苏州河的重要水质指标, 表征了苏州河水体的耗氧状态。从整体来看, 苏州河污染源的构成在观测期(一年)内是相对稳定的, 可见我们有理由应用上述的理论分析所建立的关系, 对苏州河水质作 COD 与 BOD₅ 机理的剖析。

2. 分析结果

表 5 列举了以有机污染为主的苏州河水质指标 BOD₅ 与 COD 的相关关系。表中的相关系数 R 在 0.60—0.97 之间, 平均为 0.86, 每个断面每次统计的数据有 44—48 对, 用差异显著性检验, 取显著水平为 1%, 则 $r_{0.01} = 0.36$, 表明它们之间的关系是可信的。图 3 是苏州河近河口处的浙江路断面在不同时期的 COD-BOD₅ 关系图, 可以直观地看出它们之间良好的相关性。

根据表 5, 可以对不同日期各断面列出共 27 个回归方程, 那么这些回归方程是否稳定, 就需要对 b 的规律性进行判别, 考察其波动程度的大小, 即探讨回归线间的离散程度,

表 3 苏州河主要污染物的等标排放量 $p(t/d)$ 和等标排放率(%)

P_{COD}	P_s	P_{SS}	$P_{\text{酚}}$	P_{Cu}	P_{Cr}	P_{Pb}	ΣP_i
419480.6	250563	116849.48	55392	113069	29192	4290	988836.08
R_{COD}	R_s	R_{SS}	$R_{\text{酚}}$	R_{Cu}	R_{Cr}	R_{Pb}	
42.42	25.34	11.82	5.60	11.43	2.95	0.43	100

表 4 苏州河的部分耗氧因子 (mg/L)

断面	日期 特征值	1983 年 3 月		1983 年 10 月	
		COD(6mg/L)*	BOD ₅ (5mg/L)	COD(6mg/L)	BOD ₅ (5mg/L)
白渡桥	范围	5.7-42.7	1.1-93.0	5.0-26.4	1.5-37.4
	平均值	15.6	21.2	9.7	8.5
	超标倍数	2.58	4.24	1.62	1.70
江宁路	范围	8.0-56.7	5.6-98.4	9.0-27.0	9.2-40.1
	平均值	31.0	49.1	17.8	21.5
	超标倍数	5.17	9.82	2.97	4.30
北新泾	范围	10.5-47.7	8.2-87.4	5.8-21.9	3.4-30.6
	平均值	26.9	40.2	12.6	11.5
	超标倍数	4.48	8.04	2.1	2.3
黄渡	范围	5.5-22.2	1.4-23.6	4.7-9.1	1.1-6.9
	平均值	9.3	7.3	6.0	2.5
	超标倍数	1.55	1.46	1.00	未超

* 括号内是国标 GB3838-83 中的地面水三级水质标准。

表 5 苏州河 BOD₅-COD 回归系数与相关系数

序号	断面位置	1982年6月			1983年3月			1983年10月		
		a^*	b^*	R	a	b	R	a	b	R
1	白渡桥	4.27	0.60	0.77	6.72	0.41	0.96	4.38	0.62	0.97
2	浙江路	3.97	0.66	0.89	6.64	0.45	0.96	4.21	0.68	0.96
3	恒丰路	3.08	0.75	0.94	7.37	0.45	0.95	4.63	0.61	0.93
4	长寿路	3.44	0.73	0.92	7.16	0.47	0.97	4.13	0.65	0.89
5	江宁路	6.36	0.64	0.83	6.86	0.49	0.95	6.45	0.52	0.85
6	叶家宅路	11.30	0.48	0.67	10.87	0.40	0.89	7.30	0.46	0.78
7	曹扬路	7.29	0.68	0.76	12.69	0.40	0.85	6.28	0.53	0.81
8	凯旋路	10.04	0.59	0.68	13.25	0.40	0.74	5.86	0.56	0.90
9	北新泾	9.78	0.64	0.60	10.80	0.40	0.87	6.26	0.55	0.91

* $\text{COD} = a + b(\text{BOD}_5)$.

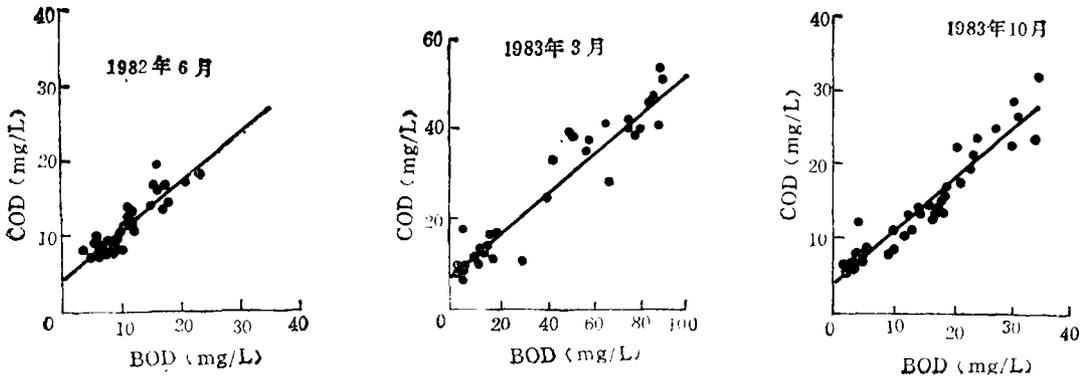


图3 浙江路断面的 COD-BOD₅ 关系图

此为一个统计检验问题，目的在于比较这些回归方程中 COD 对 BOD₅ 的变化率(即回归系数)是否有显著差异，所需的参数如下：

$$\begin{matrix}
 N_1 & b_1 & \bar{x}_1 & \bar{y}_1 & S_{x_1} & S_{y_1} & S_{x_1 y_1} & f_1 & S_{11}^2 \\
 N_2 & b_2 & \bar{x}_2 & \bar{y}_2 & S_{x_2} & S_{y_2} & S_{x_2 y_2} & f_2 & S_{21}^2 \\
 \vdots & \vdots \\
 N_m & b_m & \bar{x}_m & \bar{y}_m & S_{x_m} & S_{y_m} & S_{x_m y_m} & f_m & S_{m1}^2
 \end{matrix}$$

其中, N 为参加统计的样本数; b 为回归线的斜率; \bar{x} 为 BOD₅ 平均值; \bar{y} 为 COD 平均值; f 为剩余平方和的自由度; S_{ii} 为样本的标准差。

回归方程:

$$y^{(i)} = a_i + b_i x_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \tag{14}$$

其中, $y^{(i)}$ 为 i 断面的化学需氧量; x_i 为 i 断面的生化需氧量; m 为断面数, $m = 27$ 。

首先, 用 F 检验法判定 $S_{11}^2, S_{21}^2, \dots, S_{m1}^2$ 之间有无差异, 求得 $F = 2.02$, 当采用显著性水平为 1% 时, 查得 $F = 2.55 > 2.02$, 可以认为总体的标准差是相等的, 并可以把这些不同断面的 COD 和 BOD₅ 的资料看成是一个大样本。在此基础上, 比较回归方程中 b_1, b_2, \dots, b_m 的共同的回归系数 \bar{b} 与所求得的共同的平均回归线的斜率 \hat{b} 有无显著差异, 对这样的问题通常是采用 Student 检

验法, 因此求得统计量 $t = 0.51$, 当取置信水平为 10%, 查 t 分布表得检验数 $t_{\alpha}^{0.10} = 1.65 > 0.51$, 表明 \bar{b} 与 \hat{b} 在 0.10 水平上无显著差异, 回归方程是稳定的; 同时也表明用各个断面资料独立取得的 COD-BOD₅ 关系也是可靠的。这样, 就可以把上述 27 个系列不同时间与空间的多个样本联合起来, 用一个统一的公式表示, 即:

$$\text{COD} = 8.54 + 0.46(\text{BOD}_5) \tag{15}$$

鉴于在苏州河建立的 BOD₅ 与 COD 的关系所采用的水质特征值, 其监测方案的制定是兼顾了上游径流、下游潮流和水温等因素的影响, 并拟定了合理的监测断面, 所以这种关系在时间与空间上都具有广泛的实用性。

参 考 文 献

- [1] 刘天齐等主编, 环境保护概论, p.125, 高等教育出版社, 1982 年。
- [2] 严忠琪, 王凤石译, 废水处理概论, p. 43, 中国建筑工业出版社, 1981 年。
- [3] 张希衡主编, 废水治理工程, p. 90, 冶金工业出版社, 1984 年。
- [4] 顾夏声编著, 废水生物处理数学模式, p. 19, 清华大学出版社, 1982 年。
- [5] W. Wesley Eckenfelder, Jr., *Water Quality Engineering for Practicing Engineers*, p. 32, Cahnners, 1970.
- [6] A. Hald: *Statistical Theory with Engineering Applications*, p.579, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.

water came from the products of HNO_3 or CH_3OH . Using the biological reactor filled with fibre, 5000 mg/L urea in the influent was hydrolyzed by 93% in 3 hours, meanwhile 280 mg/L NO_3^- -N was reduced to 120 mg/L. (See pp. 48—51)

Treatment of Cr(VI) Aqueous Solution by Liquid Membrane with Sulfoxides as Carriers

Ding Mei et al. (Research Center for Eco Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing)

Extraction of Cr(VI) by liquid membrane has been studied. DOSO and PSO were used as carriers. The related factors i.e. type and amount of the surfactants, quantity of carriers, concentration of NaOH, volume ratio of oil phase and that of internal phase, acidity of external aqueous phase and temperature were studied in bench-scale experiment. The optimization of technological operative factors were obtained in intermittent experiments. Based on this research, the authors considered the graph of state distribution of $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and CrO_4^{2-} in aqueous solution under various pH values and infrared spectra of free DOSO and the extrated species of Cr(VI), the Cr(VI) extraction mechanism by liquid membrane with DOSO is proposed as follows:

Complexing: $\text{DOSO} + \text{H}^+ + \text{HCr}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{DOSOH}^+ \cdot \text{HCr}_2\text{O}_7^-$
Freeing: $\text{DOSOH}^+ \cdot \text{HCr}_2\text{O}_7^- + 4\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{DOSO} + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (See pp. 52—55)

Analysis of Anisokinetic Sampling Errors for PM10 (Particulate Matter $\phi < 10\mu\text{m}$)

Zhou Yao (The Chinese Academy of Prevention Medicine, Beijing)

Isokinetic sampling is called the in-stack sampling which is different from ambient air sampling. The PM10 in-stack sampling is rather difficult as a fixed flow is used in PM10 sampling. In this article, two methods, varied from the nozzle size and EGR(Exhaust Gas Recirculation) method, have been introduced. Anisokinetic sampling er-

rors and their limits which are caused by the former one have been emphasized. Meanwhile, some other factors which cause errors such as numbers of sampling point and angles of sampling nozzle are briefly illustrated. (See pp. 56—58)

Toxicity of Seven Environmental Toxicants to the Bacteria E. coli as an Indicator

Dai Jisen et al. (Hunan University of Medicine, Changsha)

Agar plate method has been used to observe toxicity of Hg, Cd, Pb, As, Cr, phenol and cyanide toward the indicating bacteria *E. coli*. The result is that sensitivity of *E. coli* to the seven chemicals is $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cr}$ and the inhibition zones of phenol and cyanide have not been seen. *E. coli* used as a kind of indicating bacteria to detect industrial sewage is suitable for the sewage containing metals.

Analysis of regression is taken with the concentrations of Hg, Cd, Pb and As to each mean diameter of inhibition zone, and each correlation coefficient has high significant level, the regression slopes are $\text{As} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb}$. The analysis of regression may provide evidence for further research. (See pp. 59—61)

Study on Relationship of BOD₅ and COD in Accordance with Biochemical Theory

Gao Jianqun and Zheng Yingming (University of Rivers and Seas, Nanjing)

This paper based on biochemical theory focuses on relative mechanism between BOD₅ and COD, and has established a relevant mathematical model which is linear in form. The authors have proposed an assessment formula for the biochemical reaction of wastewater, and so has proved fine relativity between BOD₅ and COD to use water quality data of the Suzhouhe River of Shanghai. (See pp. 62—66)