



水质监测中 BOD_5 与 COD值相关性研究

司慧敏

张景馨

宋雅范 王宝书

(济南市排水监测站, 济南 250023) (淄博市污水处理公司, 淄博 255086) (淄博市环境监测站, 淄博 255040)

摘要 通过对大量水质监测数据进行分析整理, 得出不同水质的 BOD_5 与 COD值之间的线性回归方程, 由线性回归方程预测出的 BOD_5 值进行验证, 无论 BOD_5 与 COD线性关系显著与否, 若用预测的 BOD_5 值作为中间值, 只需估算出一个稀释比就可以满足 BOD_5 的测定要求。

关键词 生化需氧量 (BOD_5) 化学需氧量 (COD) 相关性 稀释比

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中消耗溶解氧的量。生物氧化包括含碳和含氮两类有机物的氧化, 在有充足溶解氧的条件下, 在 20°C 培养时含碳有机物全部氧化需 20 余天, 其中 70% 是 5 d 内氧化的; 含氮有机物氧化过程更为缓慢, 它消耗水中极微量的溶解氧, 一般不予考虑。因此, 国内外普遍规定于 $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 培养 5 d 分别测定样品培养前后的溶解氧, 二者之差即为 BOD_5 值, 以 mg/L 表示, BOD_5 是衡量水质、选择治理方案的一项重要指标。

化学需氧量 (COD)是指在酸性条件下, 用强氧化剂 (重铬酸钾) 处理水样时所消耗氧化剂的量, 以氧的含量 (mg/L) 表示。它反映了水中受还原性物质污染的程度。是衡量水质污染的一项重要指标。

由于多数水样含有较多的需氧物质, 其需氧量超过水中可利用的溶解氧, 因此, 培养前需对水样进行稀释, 稀释数的选择很重要, 在生化过程中耗氧过多或过少对测定结果影响都很大, 只有耗氧达到一定的范围, 即 5 d 前后溶解氧差值大于等于 2 且 5 d 后溶解氧值大于 1 时, 所得 BOD_5 值才准确可靠。如果稀释比不合适, 当 5 d 后发现测得的数据无效时, 样品已超过有效期, 无法弥补。为了保证数据准确有效, 通常要取 3~4 个稀释比, 而实际有效的数据仅仅是 1~2 个, 这在很大程度上造成人力物力的浪费, 如果能够预测出 BOD_5 值的大致范围, 则只需取 1~2 个稀释比就能够取得有效数据, 既大大提高了工作效率, 又保证了数据的准确可靠, 为次笔者对以往大量水质检测数据进行整理分析, 发现各种水质的 BOD_5 与 COD 值都具有一定的相关性^[2,3]。对某一单一稳定水质, 可生化耗氧物质占总耗氧物质的比例是基本恒定的, BOD_5 与 COD 值呈直线关系, 因此可以根据最小二乘法对监测的绝大多数单

一或复杂水样建立线性回归方程, 根据 COD 值快速估算出 BOD_5 值, 并以此值作为中间值确定合适的稀释比。

1 线性回归方程的建立

BOD_5 与 COD 值呈直线趋势, 因此根据最小二乘法建立线性回归方程 $Y = a + bX$ 其中 Y 代表 COD 值, X 代表 BOD_5 值。对任何两个变量 X 和 Y 的一组数据 $(X_i, Y_i) (i = 1, 2, \dots, n)$ 都可以根据最小二乘法拟合出唯一的一条直线, 变量 X 与 Y 之间线性相关的程度用相关系数 r 去度量。 r 愈接近 1, 线性相关愈好。也可以根据测量次数和给定的显著性水平, 查临界值 r_{α} 表, 当 $r \geq |r_{\alpha}|$ 时, 直线有意义; 当 $r < |r_{\alpha}|$ 时, 即两个变量间不呈线性关系^[1]。

2 线性回归方程

表 1 为根据监测中常见的几种水质类型或点位逐一建立的 BOD_5 和 COD 线性回归方程。

由表 1 可知:

(1) 虽然各企业 (行业) 生产的产品不同, 所用原料工艺也不相同, 但企业自身水质比较稳定, 所以对各企业分别建立 BOD_5 与 COD 线性回归方程, 则相关性更为显著。如: 某制药厂、酒厂 2 等。

(2) 生产过程中各阶段产生的废水浓度有较大差异, 如果对各阶段产生的废水进行相关分析可以得出更准确的方程。如: 造纸行业的中段水等。

(3) 同一企业, 处理前废水中 BOD_5 与 COD 间的相关性比处理后显著。这是由于废水处理程度不同及处理效果不稳定所致。如: 某污水处理厂。

(4) 对河流来说, 水质较稳定的断面, BOD_5 与 COD 间存在显著的线性关系, 例如: 断面 1、断面 2 水质成分复杂、多变的断面线性关系较差, 如: 断面 5。



表 1 不同水质 BOD₅ 与 COD 的线性回归方程

水样来源	线性回归方程	线性相关系数 r	相关系数临界值 r_0
造纸行业总排口	$Y=1.78X+93.9$	0.867	0.7977
有制浆工艺的混合中段水	$Y=2.16X+1376$	0.988	0.9587
造纸厂 1	$Y=2.18X+221$	0.921	0.8343
造纸厂 2	$Y=4.25X-652$	0.990	0.7646
造纸厂 3	$Y=3.73X-303$	0.992	0.8343
造纸厂 4	$Y=4.26X-359$	0.990	0.9900
造纸厂 5	$Y=1.04X+188$	0.948	0.7977
造纸厂 6	$Y=4.00X-268$	0.941	0.7944
河流断面 1	$Y=3.52X-156$	0.944	0.8343
河流断面 2	$Y=2.36X+70$	0.923	0.7977
河流断面 3	$Y=2.39X+40.4$	0.980	0.9172
河流断面 4	$Y=2.47X+26.9$	0.886	0.7977
河流断面 5	$Y=1.74X+94$	0.390	0.9900
某制药厂	$Y=1.32X+46.3$	0.927	0.8343
某化肥厂	$Y=5.00X-16.4$	0.929	0.8745
酒厂 1 处理前	$Y=2.61X+1921$	0.980	0.9587
酒厂 2	$Y=1.27X+63.2$	0.962	0.8343
酒厂 3 处理后	$Y=3.75X+108$	0.757	0.8343
某化工污水处理厂进口	$Y=2.28X+519$	0.861	0.8343
某热电厂污水处理前	$Y=2.03X+137$	0.865	0.8343
某热电厂污水处理后	$Y=5.34X+31.8$	0.850	0.7977
某污水处理厂入口	$Y=2.08X+89$	0.952	0.7079
某污水处理厂出口	$Y=1.82X+138$	0.288	0.6226

注: Y 为 COD 值; X 为 BOD₅ 值。

3 线性回归方程的验证

随机抽取不同水质样品, 按常规法测定 BOD₅ 与 COD 值^[4,5], 并分别将 COD 值带入相应水质的线性回归方程中, 得出 BOD₅ 预测值, 并以该值为中间值计算取样量, 结果见表 2。因为只有耗氧达到一定的范围, 所得 BOD₅ 值才准确可靠。以一般稀释水溶解氧为 8 mg/L 左右, 5 d 前后溶解氧差值应在 2~7 mg/L 之间, 其中间值为 4.5 mg/L, 则取样量为 $(4.5 \times 1000 / \text{BOD}_5 \text{ 预测值}) \text{ mL}$ 。

由表 2 可知, BOD₅ 与 COD 线性关系显著的水

表 2 线性回归方程验证结果

样品序号	BOD ₅ 实测值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅ 预测值 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相对误差 %	计算取样量 / mL	有效测定范围 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	6697	6647	-0.7	0.7	2857~9999
2	546	538	-2	8	250~875
3	265	273	3	15	133~467
4	727	748	3	6	333~1165
5	482	518	7	8	250~875
6	121	115	-5	40	50~175
7	2207	2109	-4	2	1000~3500
8	658	620	-6	7	286~1000
9	223	207	-7	20	100~350
10	201	185	-8	25	80~280
11	792	731	-8	6	333~1667
12	806	884	10	5	400~1400
13	1004	908	-10	5	400~1400
14	176	196	11	20	100~350
15	1673	1431	-14	3	666~2333
16	138	114	-17	40	50~175
17	140	165	18	25	80~280
18	770	606	-21	7	286~1000
19	320	467	46	10	200~700
20	108	166	54	25	80~280

样, BOD₅ 预测值与实测值相对误差一般在 $\pm 10\%$ 以内, 如果以 BOD₅ 预测值为中间值, 计算取样量, 只须取一个稀释比即可满足测定要求; 对个别线性关系较差的情况, 即使 BOD₅ 预测值与实测值间相对误差达到 $\pm 30\%$ 甚至 $\pm 50\%$, 取一个稀释比也完全可以满足测定要求。

参考文献

- 1 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组. 环境水质监测质量保证手册. 北京: 化学工业出版社, 1984
- 2 唐韵文. 啤酒厂排放废水中 COD 与 BOD₅ 的相关性分析. 中国环境监测, 1996(6): 55
- 3 凌小芹. 工业废水 BOD₅ 与 COD_{Cr} 相关关系以及 BOD₅ 测定的简化法. 中国环境监测, 2003(3): 30
- 4 GB 7488-1987 水质 五日生化需氧量 (BOD₅) 的测定 稀释与接种法.
- 5 GB 11914-1989 水质 化学需氧量的测定 重铬酸法.

STUDY ON THE CORRELATION BETWEEN THE DATA OF BOD₅ AND COD IN WATER DETECTION

Si Huimin

Zhang Jingxin

(Jinan Monitoring Station of Drainage, Jinan 250023, China) (Zibo Waste Water Treatment Company, Zibo 255086, China)

Song Yafan, Wang Baoshu

(Zibo Environmental Monitoring Station, Zibo 255040, China)

ABSTRACT The linear equations between the BOD₅ and COD values of several kinds of water were gained by processing a great deal of water quality data in foretime. BOD₅ values predicted by the equation were tested and verified. It is concluded that an estimated dilution ratio can meet the demand of the measurement of BOD₅ with the predicted BOD₅ value as intermediate value whether or not the linear relation is notable.

KEYWORDS biochemical oxygen demand (BOD₅), chemical oxygen demand (COD), correlation, dilution ratio