

黄河水的 COD 值能够真实反映其污染状况吗?¹⁾

陈静生 何大伟 张 宇

(北京大学环境学院, 北京, 100871)

摘 要 本文表述了“黄河水的 COD 值不能真实反映其水污染程度的见解”, 黄河水中泥沙的存在大大提高了 COD 和高锰酸盐指数的测定值, 增大了水质监测结果的随机性和不确定性, 加大了判断水污染程度的复杂性和难度. 但我们与其他学者在认识上有明显的差异. 他们认为, 泥沙含有或吸附了耗氧有机物质, 不能忽视其作为面源污染物的影响. 而我们认为, 黄河泥沙中的有机质是有害的稳定性极好的天然腐殖质类物质, 它在 COD 监测方法规定的高温、强酸性、强氧化剂条件下, 可被氧化而耗氧, 但在正常的地表条件(低温、低压、中性)下, 其被氧化而耗氧的过程极为缓慢和有限, 不会对水体产生污染危害. 我们的认识是, 不应将黄河泥沙中的天然腐殖质与通常观念上的耗氧有机污染物混为一谈. COD 数值不是评价与判断黄河水污染状况的良好水质指标.

关键词 黄河, 水污染, 化学需氧量.

目前, 我国在水质监测中, 不仅采用 BOD₅ 和高锰酸盐指数(过去称锰法 COD_{Mn}), 而且也采用 COD 等参数来描述水体被还原性物质(耗氧性化合物)污染的程度. 水体中的还原性物质通常指有机物、亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等^[1]. 由于河流中的水处于不断的更替之中, 特别是表层河水与大气氧直接接触, 致使亚硝酸盐、亚铁盐和硫化物等难以存留于河水中^[2], 加上在水质监测中另有专门参数来反映这些物质的存在, 故不少学者潜意识地认为, BOD₅、高锰酸盐指数和 COD 等反映的主要是水体被有机物污染的程度, 或者说, 反映的是水体被易降解有机物污染的程度^[3].

查阅黄河的水质监测数据时, 不难发现一个令人惊讶的事实, 即: 未过滤掉泥沙的黄河浑水样品的 COD 数值为数十至数百毫克/升, 远高于我国污染最严重的众多中小城市河流, 如上海的苏州河、南京的秦淮河和苏南的大运河等.

郭怀成曾报道, 在三门峡水库泄洪期间, 附近各断面黄河浑水样品的 COD 值经常在 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上, 最高达 $400\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. 李清浮也曾报道, 黄河下游河段孟津大桥、孤柏嘴、邙山和花园口 4 个断面浑水样品的 COD 值在 $198\text{—}757\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间, 最高达 $1294\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ^[4]. 而据 1991—1995 年上海市环境质量报告书报道, 此 5 年间上海苏州河的 COD 年均值大部分在 $30\text{—}60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间. 1991—1995 年南京市环境质量报告书所列举的南京秦淮河的这几年 COD 的年均值大部分在 $15\text{—}25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间. 同一时期江苏省环境质量报告书中所列举的无锡常州段大运河 COD 的年均值大多在 $4\text{—}16\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 之间. 这些河流穿越我国人口最密集和工业最发达地区, 在当时污水排放未得到有效控制的情况下,

这些河流达到如此严重污染程度不难为人们所理解. 对比之下, 目前黄河流域的大部分地区为农业区, 处于我国中西部的待开发地域. 黄河 COD 数据所表达的严重污染程度比上述河流高数十至上百倍, 这一事实很难为人们所理解.

未过滤掉泥沙的黄河浑水样品的高 COD 值源于黄河泥沙中的有机质 (其大部分为腐殖质)^[5, 6]. 实测数据表明, 黄河浑水样品的 COD 值与河水中泥沙的浓度有非常显著的正相关性, 相关系数达 0.90 以上 (图 1). 我们运用黄河实际泥沙与配制的黄河水所进行的模拟实验证明, 浑水样品 COD 的绝对量几乎等同于河水中泥沙的含量与泥沙中有机质含量的乘积, 测量数据与预测数据极为吻合 (图 2). 由此我们认为, 黄河浑水样品的 COD 值并不代表随生活污水和工业废水排放的易降解有机污染物的含量, 其所代表的实际上主要是黄河泥沙中天然腐殖质的含量. 众所周知, 腐殖质是一种在自然环境中十分稳定的天然有机物^[5], 不能将其与通常概念上的易降解有机污染物混为一谈.

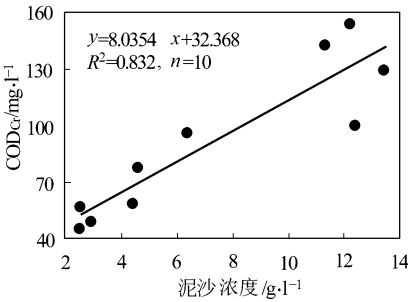


图 1 黄河潼关 三门峡段浑水样品 COD 数值与泥沙含量的关系 (数据引自文献 [3])

Fig. 1 The relationship between the COD in the turbid water sample and the sediment content of the middle Yellow river between Tongguan and Sanmenxia (Data collected from Ref. 3)

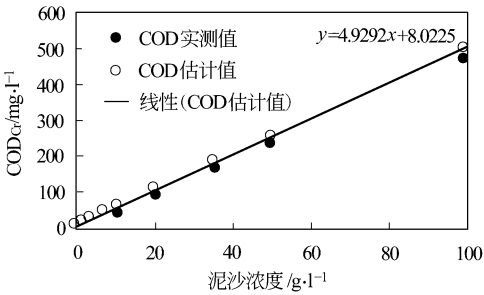


图 2 对黄河浑水样品 COD 数值与泥沙含量关系的模拟结果

Fig. 2 The relationship between the COD in the turbid water sample and the sediment content of the Yellow river, based on the simulating experiment data

郭怀成在指出三门峡水库泄洪期间黄河浑水样品 COD 数值很高的同时, 也曾指出了滤除掉泥沙的清水样品的 COD 数值大大降低. 他指出, 本河段的有机污染物质大多吸附于悬浮物上, 悬浮物的存在加重了水体的有机污染程度^[3]. 而我们的观点是, 泥沙 (悬浮物) 有机质的存在严重地夸大了黄河的有机污染程度. 李清浮在进行黄河水质评价时, 对某些水质参数分别列出了浑水样品 (含泥沙) 和清水样品 (不含泥沙) 的差异

很大的两组测定值^[4]。这说明他意识到泥沙的存在增加了水质监测和评价结果的不确定性。张曙光也曾指出^[7]，黄河的 COD 值与悬浮物含量之间有良好的相关性，泥沙的存在增加了判断水体污染性质（人为或自然）的难度。但她得出的结论与我们的观点不在同一个方向上，她强调了应将悬浮物的有关性质作为独立水质参数的重要性^[7]。

最近，我们依据黄河下游艾山水文站 1985—2000 年期间的逐月水质监测数据，研究了黄河水高锰酸盐指数的数值与河水泥沙含量的关系，发现这两者之间同样存在显著的正相关关系（图 3）。也就是说，泥沙的存在不仅影响河水的 COD 数值，也影响高锰酸盐指数的数值。胡国华也曾对此问题进行研究，他指出，黄河浑水样品的高锰酸钾指数数值随河水含沙量的增加呈显著上升态势，黄河清水样品的高锰酸盐指数数值随泥沙含量的增加呈微上升态势，其相关系数达 0.82，他认为黄河泥沙中包含了大量耗氧物质^[8]。而我们认为，泥沙中的天然腐殖质虽属于有机物，但其性质却与耗氧类有机污染物截然不同，对两者决不能等同视之。

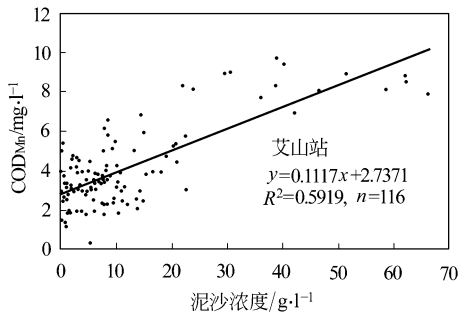


图 3 黄河水样高锰酸盐指数数值与河水泥沙含量的关系

（据黄委会黄河下游艾山水文站 1985—2000 年水质监测资料绘制）

Fig. 3 The relationship between the potassium pemanganate index in the clear water sample and the sediment content at Aishan station of the lower Yellow river based on water quality monitoring data, 1985 to 2000

总之，黄河水中泥沙的存在大大提高了 COD 和高锰酸盐指数的测定值，增大了水质监测结果的随机性和不确定性，加大了判断黄河水污染程度的复杂性和难度。差异之处是，他们认为，泥沙中含有或吸附了耗氧有机物，不能忽视其作为面源污染物的影响。而我们认为，黄河泥沙有机质是稳定性极好的天然腐殖质类物质，是无害、甚至是有益的有机物，它在 COD 监测方法规定的高温、强酸性、强氧化剂条件下可被氧化而耗氧，但在正常的地表条件（中性、低温、低压）下其被氧化而耗氧的过程极为缓慢，不会对水体产生明显的耗氧性危害。关键之处是应该不应该把在天然条件下降解缓慢的泥沙腐殖质视为是面源污染物。我们的观点十分明确，即不应把泥沙中所含的天然腐殖质视为是面源污染物。当然，黄河泥沙中除含有天然腐殖质外，在许多情况下必也挟持和吸附有生活污水和工业废水中的有机污染物。如何区分黄河泥沙中所固有的天然稳定有机物与真正的有机污染物，是黄河水质监测中应予研究和解决的问题，我们正在对此问题进行研究。

另外，泥沙对黄河水质的影响主要在下列两方面表现出来：一方面泥沙作为众多微量污染物的载体，既从水相中吸持与储存污染物，又向水相中释放污染物；另一方面，

由于我国现行地面水质量标准和水质监测规范不完全适用于多泥沙河流,致使当将这一标准和规范应用于黄河时经常出现异常结果.我们认为,对黄河水质的保护和管理来说,应该建立起适应多泥沙河流特点的水质监测和水质表征与评价指标体系和方法.

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局《水和废水监测分析方法》编委会,水和废水监测分析方法,中国环境科学出版社,1989
- [2] Chapman D, Water Quality Assessment: A Guide to the Use of Biota, Sediment and Water in Environmental Monitoring. London, UK: Chapman & Hall, 1992
- [3] 郭怀成,黄河中游悬浮物对河流水质影响的初步研究.见:关伯仁、徐云腾:黄河水资源保护研究文集.北京:北京大学出版社,1990,70—76
- [4] 李清浮,黄河三门峡花园口区间水污染状况.见:赵佩伦、申献辰、夏军、李清浮、高宏、张曙光等编著,泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制.郑州:黄河水利出版社,1998,89—124
- [5] 徐启刚,黄润华,土壤地理学教程.北京:高等教育出版社,1990,66—79
- [6] 陶澍、陈静生等,中国东部主要河流河水腐殖酸的起源、含量及地域分布规律.环境科学学报,1988,8 (3) 286—294
- [7] 张曙光,多泥沙河流水质评价标准和评价方法研究.见:赵佩伦、申献辰、夏军、李清浮、高宏、张曙光等编著,泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制.郑州:黄河水利出版社,1998,169—204
- [8] 胡国华,黄河三门峡花园口区间水污染发展趋势预测.见:赵佩伦、申献辰、夏军、李清浮、高宏、张曙光等编著,泥沙对黄河水质影响及重点河段水污染控制.郑州:黄河水利出版社,1998,125—141

IS COD A SUITABLE PARAMETER TO EVALUATE THE WATER POLLUTION IN THE YELLOW RIVER?

CHEN Jing-sheng HE Da-wei ZHANG Yu

(College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

This paper pointed out that the COD values detected in the non-polluted reaches of the Yellow river are often as high as several ten, hundreds or even thousands $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ nearly equal to the product of the sediment content in the river water and the organic matter content in sediments of the river. Authors considered that most of organic matters in sediments are natural humic substances that are rather stable. In spite, natural humic substances could be oxidized under the conditions of high temperature, strong acidity and strong oxidant when using the regular method to test the COD in the Yellow river water, and make up of the principal part of the COD in the river water, the oxidation process of these substances, however, is quite slow and limited in natural conditions, and will not produce contamination to the river water. COD is not a suitable index to reflect and evaluate the water quality of a river with excessive silt; better water quality parameter is to be found to reflect and evaluate the real polluting situation caused by oxygen demanding organic substances in the Yellow river.

Keywords: Yellow river, water pollution, chemical oxygen demand.