

辽河水体中 COD 的变化特征

贾振邦¹ 赵智杰¹ 常原飞¹ 方志刚² 贾玉霞²

(1 北京大学环境学院资源与环境地理系, 北京, 100871; 2 辽宁省环境监测中心站, 沈阳, 110031)

摘 要 对辽河干流 8 个断面多年的水质监测数据进行统计分析, 计算得出辽河水体污染的内梅罗指数, 揭示了 COD 的分布特征和时空变化规律.

关键词 辽河, 内梅罗指数, COD.

辽河水污染非常严重, 是我国“三河三湖”重点治理的对象之一. 主要污染物是氨氮和化学需氧量 (COD), 属于有机物耗氧类型^[1]. 本文对辽河干流 8 个断面 (从上游至下游依次选择福德店、通江口、朱尔山、马虎山、红庙子桥、河闸、曙光大桥和赵圈河) 多年的水质常规监测数据和水文资料进行统计分析, 研究 COD 的变化规律.

1 辽河水质的变化趋势及分析

1.1 综合污染指数

以辽河主干流上 8 个监测断面 1987 年至 2000 年 14 年的水质常规监测资料, 采用内梅罗综合污染指数的形式对辽河逐年各断面和总体的污染进行评价. 指数形式如下^[2]:

$$I = \sqrt{\frac{\left[\frac{1}{n} \sum \left(\frac{C_i}{S_i} \right) \right]^2 + \left[\text{MAX} \left(\frac{C_i}{S_i} \right) \right]^2}{2}}$$

式中, C_i : 水质参数 i 的实际监测值, 若未检出, 则取监测下限的 1/2 统计计算; S_i : 水质参数 i 的标准值, 取辽河主要河段执行的国家水质标准《地表水环境质量标准》(GB3838—88) 中 V 类水水质标准限值.

图 1 是水质污染指数的变化趋势. 指数采用分断面指数的算术平均值和总体监测数据直接计算两种方法计算, 其中的平滑线为各自变化的趋势线.

总体来看, 辽河水质污染呈加重趋势, 20 世纪 80 年代末是一污染严重时期, 1995 年—1998 年的水质稳定, 后来又开始加重. 辽河水质从上游向下游呈现如下特征:

(1) 上游和下游水质差, 中游略好. 在马虎山以上河段水质较差, 污染综合指数高, 而马虎山到河闸的 200 多公里水质较好. 河闸以下水质又开始变差. 除 1988 年和 1990 年外其它年份都呈现上述特征.

(2) 上游丰水期水质较差. 水质好的年份有 1987 年和 1991 年. 水质差的有 1988 年、1990 年、1993 年、1995 年、1997 年和 1999 年, 表现出水污染与河水流量同步的现象.

(3) 河闸以下的河段枯水期水质较差. 河闸以下为感潮河段, 由于水量较大, 同时海湾在丰水期水质也较好, 致使其枯水期水质要明显比丰水期差. 而在中游, 不同水期的水质差别不大.

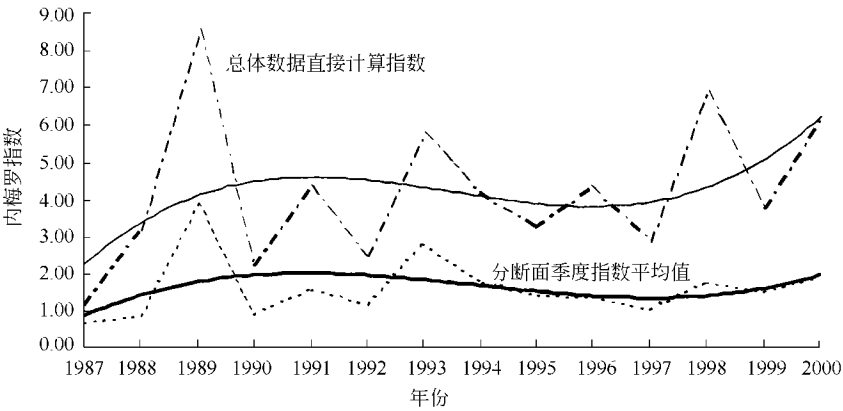


图 1 辽河水质内梅罗指数变化的趋势图

Fig 1 The Nemero indexes change tendency of main pollution in the mainstream of Liaohe river

1.2 常规水质参数

采用国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—88) 中的 V 类水质标准限值来确定主要污染指标, 计算平均超标倍数:

$$I = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{C_i}{S}}{N}$$

式中, C_i : 水质监测结果, S : 标准值, N : 有效监测次数.

1987 年至 2000 年辽河 8 个常规监测站的统计结果见表 1. 由表 1 可以看出, 在辽河水质中, 污染最严重的是氨氮, 其次是 COD 和高锰酸盐指数. 而其它的指标污染较轻.

表 1 辽河主要污染指标超标情况

Table 1 Exceed condition of the main pollutants in Liaohe river

水质指标	DO	COD _{Cr}	BOD ₅	石油类	挥发酚	NH ₃ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	COD _{Mn}
标准/mg·L ⁻¹	≥2.0	< 40.0	< 10.0	< 1.0	< 1.0	< 0.2	< 1.0	< 25.0	< 15.0
平均超标倍数	0	1.7	0.6	0.4	0	9.3	0.1	0.1	1.1
超标次数	0	344	46	30	1	421	4	3	174
有效监测次数	478	466	452	470	428	472	476	475	397
超标率/%	0	74	10	6	0	89	1	1	44

2 COD 的变化特征

从历年的数据看, COD_{Cr}从上游到下游有下降趋势; 但不同年份、不同水期又呈现出不同的特点. 总体上, 从朱尔山到马虎山有一个明显的下降, 红庙子桥有一个小峰. 靠近入海口由于受海水、潮汐的影响波动较大.

从各断面 COD_{Cr}的年际变化 (图 2) 可以看出, 各断面的变化趋势比较相似, 在

1989 年和 1993 年有 high 值出现。1994 年以后各断面的变化趋于稳定。

从河段总体上看，COD_{Cr}呈逐年上升趋势，尤其是马虎山的年际变化清楚地反映了这一点。1993 年—1995 年以前 COD_{Cr}水平较低；1993 年—1995 年普遍有一高峰，然后略有下降；1997 年之后，又呈上升趋势。通江口和朱尔山在 1989 年都出现了异常高值；红庙子桥在 1990 年出现异常低值。例如，河闸断面 1992 年到 1993 年呈跳跃式上升，这可能和监测位置或者水利工程有关。

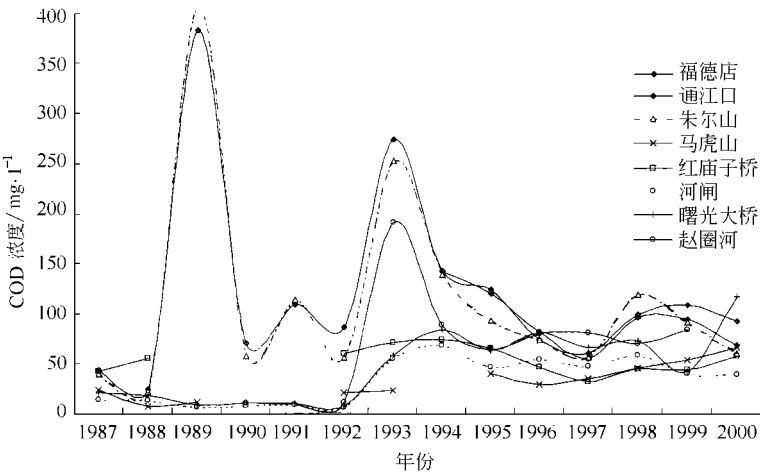


图 2 1987 年—2000 年各断面 COD 的年际变化

Fig 2 The change tendency of COD level of section from 1987 to 2000

3 水质参数间相关关系

3.1 相关系数

在辽河的水质监测数据中，每个水质参数反映不同的污染物含量或者一定的水质意义，这些参数的测定是独立的，可以把它们看作是独立的变量。然而每个水质参数之间又有一定的联系。通过相关分析可以看出辽河水质参数间的关系，并根据水文和污染源等资料分析它们的特性。相关系数的公式如下^[3]：

$$r = \frac{\sum [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

表 2 是 1987 年至 2000 年辽河有效的监测数据（共 483 组）。对每个监测参数两两相对做出的相关系数表。自由度为 483 在 95% 置信度下，相关系数临界值为 0.09；在 99% 置信度，相关系数临界值为 0.12。若称 95% 置信度下两个水质参数的相关系数大于临界值为相关，则称 99% 置信度下两个水质参数的相关系数大于临界值为明显相关。

从表 2 可以看出，辽河水质参数间的相关情况与一般河流明显不同。其反映水体有机污染的最主要水质参数 COD 和 BOD 没有相关关系。而 COD 和 SS 却明显正相关，DO 和 BOD 没有相关关系，而 DO 和 COD 却明显负相关。这可以从某个侧面说明，辽河水中影响氧平衡的不是耗氧有机物的分解，影响有机物（还原性物质）的主要是天然的颗

粒物，而不是溶解在水体中的有机物.

表 2 辽河水质参数间相关系数

Table 2 Correlation coefficient of water quality parameters of Liaohe river									
	SS	DO	COD _{Cr}	BOD ₅	石油类	挥发酚	氰化物	NH ₃ -N	NO ₂ -N
SS	1								
DO	- 0. 1266 ⁼	1							
COD _{Cr}	0. 1406 ⁺	- 0. 1455 ⁼	1						
BOD ₅	- 0. 0291	0. 0887	0. 0330	1					
石油类	0. 0143	0. 0023	0. 1649 ⁺⁺	0. 0673	1				
挥发酚	- 0. 0340	- 0. 0457	- 0. 0648	0. 1211 ⁺⁺	- 0. 0046	1			
氰化物	- 0. 0645	0. 0501	- 0. 0361	- 0. 0813	- 0. 0439	- 0. 0160	1		
NH ₃ -N	- 0. 1548 ⁼	0. 0625	0. 0210	0. 0822	0. 1570 ⁺⁺	0. 0786	0. 1558 ⁺⁺	1	
NO ₂ -N	- 0. 0387	- 0. 1010	- 0. 0479	0. 0595	0. 1244 ⁺⁺	0. 0962	0. 0629	0. 0065	1
NO ₃ -N	- 0. 1447 ⁼	- 0. 0739	- 0. 1079 ⁻	- 0. 1496 ⁻	0. 1898 ⁺⁺	0. 0431	- 0. 0007	0. 2504 ⁺⁺	- 0. 0008

注：-，负相关；+，正相关；=，明显负相关；++，明显正相关.

表 3 是辽河流域内 1996 年到 1999 年有流量观测的数据和有关的水质参数之间的相关关系. 观测数据共 57 组, 95% 置信度下, 相关系数临界值为 0. 26, 99% 置信度下, 相关系数临界值为 0. 33. 由此可见, 在辽河流域的水质参数中 SS 和流量显著相关, 说明河水中的 SS 受水文条件的影响强烈, 在洪水和暴雨情况下由于侵蚀作用增强, 河水中 SS 增大. 而 COD 和流量也呈现一定的正相关性, 这可能是由于 SS 对 COD 的贡献造成的. 而 BOD 和流量, SS 及 COD 没有相关性.

表 3 流量和水质参数间的相关关系

Table 3 Correlation between discharged and water quality parameters						
	流量	SS	COD _{Cr}	BOD ₅	NH ₃ -N	NO ₃ -N
流量	1					
SS	0. 4629	1				
COD _{Cr}	0. 2480	0. 3137	1			
BOD ₅	- 0. 1109	- 0. 0370	- 0. 2801	1		
NH ₃ -N	0. 1990	0. 0439	- 0. 3083	- 0. 0615	1	
NO ₃ -N	- 0. 0627	- 0. 0535	- 0. 3479	- 0. 1357	0. 3741	1
COD _{Mn}	0. 3232	0. 4111	0. 8041	- 0. 2091	- 0. 2386	- 0. 2272

3.2 各断面的变异系数

变异系数 (Cv) 是衡量单位不同或平均数差异很大的样本变异程度的一种统计量, 定义为标准差和均值的比值^[4].

$$Cv = \frac{\sqrt{D(X)}}{\bar{X}}$$

式中, Cv 代表变异系数, $\sqrt{D(X)}$ 代表 X 变量的标准差, $\bar{X}$ 代表变量的平均值.

选择 1994 年到 1999 年各季节所有监测断面有同等监测结果的数据, 统计了各水质参数的平均值 X、标准差 S 和变异系数 Cv. 图 3 是各水质参数的变异系数在不同断面

上的变化情况. 水质参数的变异系数反应了水质参数监测结果的分散情况, 变异系数愈大, 说明此水质参数的波动变化幅度愈大.

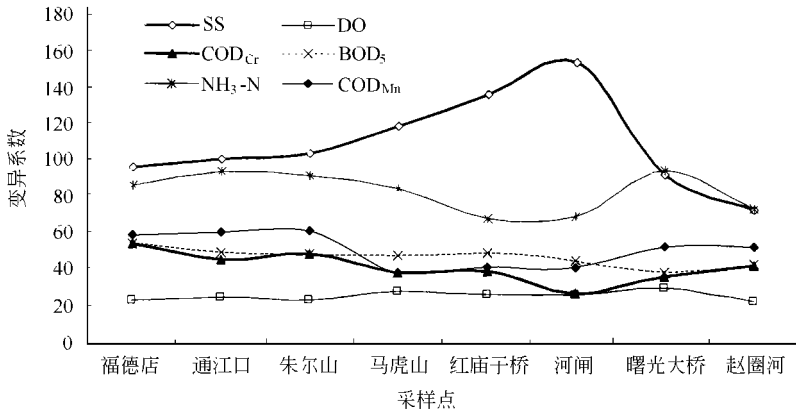


图 3 各水质参数变异系数的沿程变化

Fig 3 The coefficient of variation for water quality parameters

辽河水质参数变化最大的是 SS, 它主导了辽河的水质, 从上游的 95 左右, 逐渐增大到河闸的 155 左右. 辽河水中的 SS 变动随汇水面积的增大而增大, 反映了半干旱和干旱地区河流的季节性变化明显、变动幅度大的特点. 在河闸以下, 为感潮河段, 受海水的顶托作用, SS 变动幅度逐渐趋小. 其它的水质参数, 如 $\text{NH}_3\text{-N}$, BOD 和 COD, 在河闸以上由于受河水流量增加的影响, 变异系数从上游向下游呈逐渐降低的趋势, DO 主要受大气臭氧的影响, 各断面间变异系数差别不大.

综上所述, 辽河水中 COD 的变化趋势与特征, 主要由下列因素引起:

从地理位置来说, 各城市废水的排污口都离监测断面较远, 在注入辽河干流时 BOD 已经降解了很大一部分, 而 COD 却降解不大, 这是造成两者较大差别的原因之一. 就污染物而言, 在枯水期时, 很容易积累在河床内, 易降解的好氧有机物 (形成 BOD 的主体物质) 很快分解, 而构成 COD 主体的相对难分解的有机物却积淀下来, 水量增大时又被从底泥中冲刷出来, 形成二次污染.

SS 和 COD 的相关系数很高, 而泥砂是 SS 的主要来源, 其中含有大量难生物降解的有机质 (仅对 COD 而不对 BOD 做贡献), 这也是 COD 较 BOD 偏高的原因之一.

河水被引进农田灌溉, 而农业退水再流回河流时, 易生物降解的 BOD 被分解了许多, 而增加了许多难生化的 COD 部分, 这也在一定程度上造成了上述的偏高.

参 考 文 献

- [1] 贾玉霞, 鞠复华, 辽河水系水质污染特征分析. 中国环境监测, 1999, 15(2): 51—53
- [2] 王西琴, 周孝德, 渭河流域水资源质量趋势分析. 西北水资源与水工程, 1999, 10 (2): 50—55
- [3] 陶澍, 应用数理统计方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1994, 292—303
- [4] 杨运清, 张宏, 变异系数差异的显著性检验. 东北农业大学学报, 1994, 25(1): 27—31

THE COD CHANGE TENDENCY OF WATER POLLUTION IN LIAOHE RIVER, CHINA

JIA Zhen-bang¹ ZHAO Zhi-jie¹ CHANG Yuan-fei¹ FANG Zhi-gang² JIA Yi-xia²

(1 College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871;

2 Liaoning Provincial Environmental Monitoring Center, Shenyang, 110031)

ABSTRACT

The monitoring hydro data of 8 sections (1987—2000) along the mainstream of Liaohe river are collected and analyzed. The Nemero indexes for the pollution of Liaohe river are calculated and illustrated in diagrams. Revealing the change tendency of COD of section from 1987 to 2000.

Keywords: Liaohe river, Nemero indexes, COD.

书讯

《环境有机化学》简介

《环境有机化学》第二版是一本环境有机化学方面的权威专著, 享誉欧美, 对国外环境有机化学相关学科的发展起了重要的作用。经旅美环境科学家张伟贤教授推荐, 资深环境有机化学家王连生教授主持, 国内 10 余位相关领域专家倾力翻译, 此环境有机化学领域的专业巨著于 2004 年 1 月由化学工业出版社与国外原文同步出版。

书中全面介绍了环境有机化学领域的基本原理, 全书共分五个部分: 绪论; 气-液-固相平衡分配; 转化过程; 建模工具; 迁移与反应; 环境系统和案例研究。全面介绍了有机污染物的物化性质、环境过程机制以及影响环境自然系统和工程系统中有机化学物质的迁移、转化与归趋的环境因子, 这些性质和环境因子可以用来定量评价有机化学物质的环境行为。

正如原作者 Rene P. Schwarzenbach 所言, 本书涵盖面非常之广, 反映了本领域在 21 世纪的研究现状与最新进展。本书的特点: ①内容全面而系统, 包含了基础化学、环境化学、环境生物学、环境物理学和数学模拟等领域的内容, 书中还穿插了例题、详注和配套问题与习题。②书中收录了大量的参考文献 (超过 1000 条), 可以帮助读者进行更深入的研究和学习。③适用读者面宽, 对初学者和有更多专业知识的人都适合。

总之, 这是一本非常优秀的环境有机化学教材, 可供环境科学与工程专业本科生、硕士生及博士生使用, 也可以作为环境化学、环境生物学、环境地学、环境医学、环境工程、环境政策与管理等领域的教材, 还可为相关领域的科学研究人员及感兴趣的读者提供参考。

相信这本书的面世将会对国内环境有机化学相关学科的建设与发展起到举足轻重的支撑作用。让我们怀着十分喜悦的心情, 共同分享这本书的成果。

定价 98.00 元, 全国各大新华书店均有销售

邮购 (加收 10% 邮寄费) 地址: 北京市朝阳区惠新里 3 号 邮编: 100029

收款人: 化学工业出版社发行部 电话: 010 64918013 电子信箱: fxb@cip.com.cn