

总有机碳（TOC）同生化需氧量（BOD₅）和化学需氧量（COD）之间的相互关系

世界各地的环保机构和学术界正在研究和测量总有机碳（TOC）及其同需氧量之间的相互关系。

背景

一百多年来，人们用生化和化学需氧量的测量结果来确定和量化城市和工业废水的被污染程度。生化需氧量（BOD₅）是五日实验室测量值，是世界上最为广泛使用的废水水质参数之一，也是城市污水处理的标准参数。化学需氧量（COD）是两小时测量值，被广泛应用于工业领域。人们经常同时采用这两种实验室方法，进行测量、记录和比较。¹⁻³

在各类水、城市污水、工业废水的水质测量应用中，TOC分析是众所周知的分析方法。有很多实验室和在线配置的TOC测量方法，典型的分析时间为3至10分钟，具体时间取决于分析模式。TOC仪器的快速分析和在线操作模式，能够为事件监测和过程控制提供接近实时的分析，因此优于需氧量测量法。此外，TOC是水中有机物量的直接测量值，而COD和BOD是间接测量值。

人们能够根据废水的成分和稳定性，来建立样品的有机碳和需氧量之间的关系或相关性。

监管框架

美国所有的工业废水处理和公共污水处理厂（Publicly Owned Treatment Works, POTW）都有自己的预处理标准。根据清洁水法案（Clean Water Act）和随后的立法，美国环境保护局（EPA）建立了“国家污染物排放消除制度（National Pollutant Discharge Elimination System, NPDES）”。通常来说，NPDES是管理工业废水或城市污水排放到公共水域时的排放限值或出水限制准则（ELG）的主要制度。⁴⁻⁷

美国清洁水法案规定，违反者每案每天须支付最高民事罚金 25,000 美元。根据联邦法规第 403.12 款，每天流量（MGD）高于 5 百万加仑的公共污水处理厂必须制定预处理方案。⁹

在亚洲，台湾环保署根据 BOD₅ 浓度来确定河流污染程度。5 至 15 毫克/升浓度被视为中度污染，大于 15 毫克/升浓度被视为严重污染。¹⁰

在欧洲，法国的公共水域排放限值为：BOD 小于 100 毫克/升，COD 小于 300 毫克/升。德国允许基于 4×TOC 的最高 COD 值：“如果总有机碳（TOC）的 4 倍量（以毫克/升计）未超过化学需氧量（COD），应视为满足排水中的 COD 允许值。”¹²



TOC 值同需氧量之间的相互关系

TOC 分析比两种需氧量方法更快、更精确，而且是有有机物量的直接测量值。两种需氧量都是间接测量值。TOC 方法的测量时间为 3 至 10 分钟，3 次重复测量时间不超过 30 分钟，而 COD 的测量时间为 2 小时，BOD₅ 的测量时间为 5 天。

NPDES 制度允许采用其他“批准的方法”来替代需氧量方法，例如采用同需氧量相关的 TOC 测量法，以使操作人员能够更快、更精确地进行监测和工艺控制。如此一来，需要处理废水的工业设施（非城市污水排放设施）往往就能在超过许可限值之前掌握需氧量的发展趋势。¹³

预处理设施应同所在州的 NPDES 管理部门合作，进行长期的相关性测试，用 TOC 代替 BOD 或 COD 作为主要排放参数。监管机构（如美国环保局、各州环境规划支持部门）都对样品数量和测试时间有具体要求。“北美仪器测试协会（Instrumentation Testing Association of North America, ITA）”的一项研究报告“建议城市污水处理厂每周进行样品分析，为期至少一年（包括四季），以获得排放许可。”¹⁴

在全球范围内，城市生活污水处理厂和工业废水处理厂可以通过短期和长期研究来确定 TOC 和需氧量之间的关系。

印度环境和森林部中央污染控制委员会（Central Pollution Control Board, CPCB）认为：

“……可以根据 TOC:BOD 和 TOC:COD 的观察比例来确定相关系数……。当在线监测 TOC 时……根据特定废水源的 TOC、BOD 或 COD 之间建立的可重复经验关系，可根据记录的 TOC 值来估算相关的 BOD 或 COD。”¹⁵

CPCB 还规定，相关性必须基于样品基质，并需要定期验证。

由于 TOC 方法和需氧量方法有本质区别，历来人们对 TOC 同需氧量关系的怀疑都在于工艺流变化对比例关系稳定性的影响。随着时间的推移，有机物的变化可能会改变同需氧量之间的数学关系。样品基体、颗粒或固体成分、粘度、浊度的变化都可能影响相关系数。



每 10 分钟测量 TOC，并应用相关系数：

- 相比于传统测试，对 COD 的估算频率可提高 12 倍。
- 相比于传统测试，每天可估算 BOD₅ 288 次。

如何确定相关系数

有多种方式来正确确定 TOC 和需氧量（BOD₅ 或 COD）之间的相关系数。北美仪器测试协会（ITA）的测试报告中详述了各种统计分析方法，请参阅“实施协议（Implementation Protocol）”。ITA 推荐的协议详述了 4 个步骤及建议，并参考了已发表的分析方法：

1. 长期进行 TOC 和 BOD₅ 分析取样，取样点位置范围包括从进水到排放。
 - a. 建议取样后立即进行 BOD₅ 分析
 - b. 建议取样或酸化和冷冻后立即进行 TOC 分析
 - c. 建议将 10% 的样品“用于质量保证和质量控制”
2. 进行数据组之间的有效相关性的统计分析。
3. 如果确认相关性，应建立相关方程，并计算相当于 BOD₅ 限值的 TOC。¹⁴

无论采用哪种程序，都应当用目前最佳做法和科学方法来确保内部和外部统计的有效性。统计过程控制和分析的一些有效性考虑包括：在确定工艺稳定性之前的数据组的最少数据点、数据正态分布、工艺能力、确定对数据相关性影响的标准。关于实验设计，应咨询质量和工程技术人员、应用统计人员、六西格玛专家，并遵循公司的工艺和程序。

表 1 是 ITA 测试报告中确定的第一阶相关方程的例子。报告总结了所有的相关性测试统计数据结果。

位置	相关性公式	R ²
加州旧金山欧申赛德水污染控制厂 (Oceanside WPCP) 初级出水和最终出水	TOC = 0.2326 (BOD ₅) + 14.426	0.8138
长木公园污水湖 (Longwood Park Sewage Lagoon) 加拿大新不伦瑞克省斯帕西斯镇 (Quispamsis) 原始污水和最终出水合并	TOC = 0.4476 (BOD ₅) + 23.787	0.703
加拿大曼尼托巴省温尼伯市 北端水污染控制中心 (NEWPCC) 原始污水和最终出水合并	TOC = 0.5569 (BOD ₅) + 11.38	0.8832

表 1: ITA 测试报告中确定的第一阶相关方程¹⁴

结论

在亚洲、欧洲、美洲，同 BOD₅ 相关的 TOC 方法已为人们所熟知，正成为废水水质和处理应用中的最佳方法。更快、更准确地测量 TOC，能够改进工艺控制、提供接近实时的排放检测以减少超标。BOD₅ 相关的 TOC 分析方法可以降低运营成本，节省化学品和能源需求，有助于避免因超过排放限值而造成的罚款。目前已有成熟的分析和统计程序和方法来进行相关性研究、验证数据、确定相关性方程。高等院校、研究机构、环保部门、私人企业都了解 TOC 分析方法的优点，即快速监测和预测需氧量，以改善废水水质，同时降低成本和风险。

参考文献

1. "Pacific Southwest, Region 9 - Quality Assurance", 美国国家环境保护局。最近更新：2016 年 5 月 20 日。
2016 年 8 月 24 日 www.epa.gov/region9/qa/
2. "BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD) - Standard Method 5210 B (5-day BOD Test)", 美国国家环境保护局。最近更新：2016 年 5 月 20 日。2016 年 8 月 24 日 www.epa.gov/region9/qa/pdfs/5210dqi.pdf
3. ASTM D1252 - 06 (2012) 水的化学需氧量（重铬酸盐需氧量）的标准测试方法。
4. "NPDES Permit Program Basics", 美国国家环保局。2016 年 8 月 24 日
https://cfpub.epa.gov/npdes/docs.cfm?document_type_id=8&view=Permit%20Applications%20and%20Forms&program_id=45&sort=name
5. "Water Permitting 101", 美国国家环境保护局，废水管理办公室。
最近更新：2014 年 7 月 15 日。2015 年 4 月 21 日。
6. "State Program Information", 美国国家环境保护局。最近更新：2016 年 2 月 19 日。
2016 年 8 月 24 日
<https://www.epa.gov/npdes/npdes-state-program-information>
7. "State NPDES Program Authority", 美国国家环境保护局。最近更新：2016 年 2 月 19 日。2016 年 8 月 24 日
<https://www.epa.gov/npdes/npdes-state-program-information>
8. "Code of Federal Regulations (CFR) 40 Part 122 EPA ADMINISTERED PERMIT PROGRAMS: THE NATIONAL POLLUTANT DISCHARGE ELIMINATION SYSTEM", 部分 C - 许可条件 122.41 (a) (2)，联邦注册登记局 (OFR) 和政府出版局。
引用版本：2016 年 8 月 22 日。
2016 年 8 月 24 日
http://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr122_main_02.tpl
9. "Code of Federal Regulations (CFR) 403 Part 12 Reporting requirements for POTW's and industrial users", 联邦注册登记局 (OFR) 和政府出版局。
2016 年 8 月
<https://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2012-title40-vol30/pdf/CFR-2012-title40-vol30-part403.pdf>
10. "Environmental Water Information - Water Quality Standards - River Pollution Index (RPI)", 台湾环保署。
2010 年，2015 年 4 月 21 日
<http://wq.epa.gov.tw/WQEPA/Code/Business/Standard.aspx?Languages=en>
11. "Arrêté du 26 mars 2012 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique n° 2710-2 (installations de collecte de déchets

non dangereux apportés par leur producteur initial) de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement", 第 35 条: 排放限值。

引用版本: 2012 年 3 月 26 日。2015 年 4 月 21 日

http://legifrance.gouv.fr/eli/arrete/2012/3/26/DEVP1208907A/jo/ar-ticle_35

12. "Promulgation of the New Version of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters", 第 5 页第 (3) 部分第 6 条, 德国环境、自然保护和核安全部。

引用版本: 2004 年 6 月 17 日。2016 年 8 月 24 日

http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wastewater_ordinance.pdf

13. "Central Tenets of the National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES) Permitting Program", 第

2 页。美国国家环境保护局。最近更新: 2015 年 4 月 7 日。2015 年 4 月 21 日

<http://water.epa.gov/polwaste/npdes/basics/upload/tenets.pdf>

14. Nutt, Stephen G. 和 Tran, John, XCG Consultants Ltd. "Addressing BOD5 limitations through Total Organic Carbon Correlations: A Five Facility International Investigation", 佛罗里达州彭萨科拉: 北美水和废水仪器测试协会 (ITA), 2013 年 1 月。

15. "Guidelines for Online continuous monitoring system for Effluents", 第 12 页, 出水水质实时监测系统指南。印度德里: 中央污染控制委员会 (CPCB)。2014 年 11 月 7 日。

2016 年 8 月 24 日

<http://mpcb.gov.in/images/FinalGuidelinse.pdf>

Veolia Water Technologies

请访问以下网址与我们联系:

cn.sieversinstruments.com

关注 **Sievers 分析仪** 官方微信
了解更多

热线电话: 400 887 8280



WATER TECHNOLOGIES