

مقایسه روش تعیین مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) در فاضلاب‌های شور و غیر شور*

انسیه طاهری^۱، مهدی حاجیان نژاد^۲، محمد مهدی امین^۳، اکبر حسن زاده^۴، مریم فروغی^۱

چکیده

مقدمه: در صورت حضور یون‌هایی مانند کلراید، برماید و یداید، در نمونه‌های فاضلاب و به ویژه فاضلاب‌های شور، مقدار گزارش شده به عنوان مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD یا Chemical oxygen demand)، مقدار حقیقی نمی‌باشد. هدف از این مطالعه تعیین میزان خطای آزمایش اندازه‌گیری COD ارایه شده در "روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب" در حضور یون کلراید برای فاضلاب‌های شور و غیر شور با غلظت‌های مختلف COD بود.

روش‌ها: آزمایش به دو شکل انجام شد. روش اول بدون هر گونه حذف یون کلراید بود و روش دوم از روش حذف یون کلراید پیشنهادی در "روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب" استفاده شد. در این روش برای حذف اثر تداخل یون کلراید از نسبت $HgSO_4:Cl$ ۱۰:۱ استفاده شد. تعداد نمونه‌ها ۲۲ عدد بود و تمامی آن‌ها با دو بار تکرار سنجش گردید. گستره غلظت $NaCl$ و COD در نمونه‌ها به ترتیب در محدوده $1/5-5 g/L$ و $1500-400 mg/L$ متغیر بود. نمونه‌ها به دو بخش فاقد نمک به عنوان شاهد و حاوی نمک تقسیم شد.

یافته‌ها: مقدار خطا در روش اول (بدون حذف شوری) معادل ۱۶ درصد و در روش دوم (پس از حذف شوری) معادل ۱۰/۲ درصد بود. در روش دوم ۶۳/۶ درصد از داده‌های قرائت شده از مقدار واقعی کمتر بود؛ در حالی که در روش اول ۳۶/۴ درصد از داده‌ها از مقدار واقعی کمتر بودند.

نتیجه‌گیری: حضور یون کلراید در فاضلاب‌های شور سبب ایجاد خطا در مقدار قرائت COD شد که این خطا گاه مثبت و گاه منفی است. در غلظت‌های بالای COD، مقدار خطا بیشتر است که دلیل آن را می‌توان از یک طرف به اکسیداسیون یون کلراید توسط دی کرومات و از طرفی به مقدار مواد آلی باقی‌مانده و اکسید نشده مرتبط دانست.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب شور، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، یون کلراید، میزان خطا.

نوع مقاله: تحقیقی

پدیرش مقاله: ۱۹/۴/۲۹

دریافت مقاله: ۱۹/۳/۲۷

* این مقاله حاصل پایان نامه دانشجویی در دانشگاه علوم پزشکی اصفهان می‌باشد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران (نویسنده مسؤول)

Email: mkhiadani@yahoo.com

۳- دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

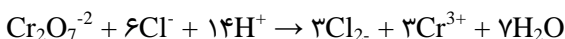
۴- مربی، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران.

مقدمه

امروزه جهان در اثر افزایش جمعیت و گسترش شهرنشینی، بالا رفتن سطح بهداشت عمومی و تغییرات آب و هوایی مانند پدیده الینونو با بحران کم آبی رو به رو شده است. در نتیجه نیاز به منابع آبی جدید امری اجتنابناپذیر است. با توجه به محدودیت منابع آب شیرین و حفاظت محیط زیست به خصوص در مناطق ساحلی و آلودگی مناطق تفریحی و صیادی، در اثر تخلیه فاضلابهای تصفیه نشده شور، همواره ارتقای سیستمهای تصفیه فاضلاب به ویژه در این مناطق، از اهمیت بالایی برخوردار می باشد (۱). عامل اصلی در مشکل شدن تصفیه این گونه فاضلابها، تأثیر منفی شوری بر روی رشد و نمو میکروارگانیسمهای مؤثر در حذف مواد آلی می باشد (۲).

تصفیه بیولوژیکی فاضلابهای شور توسط روشهای تصفیه متداول ساده نبوده، حذف شوری به روشهای فیزیکوشیمیایی از قبیل اسمز معکوس، تبادل یون با الکترودیالیز قبل از تصفیه بیولوژیکی بسیار گران می باشد. به کار بردن فرایندهای تصفیه بیولوژیکی برای تصفیه فاضلابهای شور اغلب کارایی کمی در حذف COD دارد (۳). برخی صنایع فاضلابی حاوی شوری بالا در حد آب دریا تولید می کنند (۴). صنایع دیگری از قبیل نساجی، پتروشیمی و صنعت چرم نیز تولید کننده عمده فاضلاب شور می باشند که هم از نظر محتوای شوری و هم ماده آلی بالاست. زمانی که این فاضلاب بدون تصفیه به محیط تخلیه شود، می تواند باعث آلودگی خاک، آبهای سطحی و زیرزمینی شود (۵). اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پارامتری است که به طور وسیعی جهت تعیین مقدار مواد آلی فاضلاب به کار می رود. COD نشان دهنده مقدار اکسیژن مورد نیاز جهت اکسیداسیون ماده آلی موجود توسط دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) می باشد. طی این واکنش سولفات نقره (Ag_2SO_4) به عنوان کاتالیست عمل می کند. این واکنشها طی شرایطی اسیدی (H_2SO_4) انجام می شود (۶). در بسیاری از کشورها مانند چین و ژاپن

این روش به عنوان روش استاندارد ملی، جهت اندازه گیری آلایندههای آلی پذیرفته شده است. در این روش، ماده آلی موجود در آب یا فاضلاب توسط یک اکسید کننده قوی مانند دی کرومات یا پرمنگنات اکسید می شود. این روش به برخی عوامل مانند نوع اکسید کننده و روش هضم حساس می باشد. در برخی مطالعات میزان حساسیت روش ارایه شده در "روشهای استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب" پایین و در حد 10 mg/L ذکر شده است (۷). در مطالعه ای دیگر مقدار خطای آزمایش تعیین COD به روش استاندارد ۵ درصد ذکر شده است (۸). حتی مشاهده شده که با وجود تکرار در انجام آزمایش هم چنان خطایی به اندازه ۳ درصد در نتایج آزمایشات اندازه گیری COD به روش استاندارد وجود داشته است (۱۰). روش ذکر شده در روشهای استاندارد انجام آزمایشات، دارای برخی محدودیتها است (۷). برای مثال در صورت حضور یونهایی مانند کلراید، برماید، یداید و نیز نیتريت مقدار گزارش شده به عنوان مقدار COD مقدار حقیقی نبوده، یون کلراید اغلب عامل ایجاد کننده COD کاذب می باشد. این COD کاذب، ناشی از اکسیداسیون یون کلراید طی واکنش زیر می باشد (۶):



روش پیشنهادی استاندارد برای حذف تداخل یون کلراید استفاده از نسبت $HgSO_4:Cl$ به مقدار ۱:۱۰ می باشد. یون کلراید اغلب سبب ایجاد خطایی مثبت می شود که همان گونه که در واکنش فوق نشان داده شده است، به دلیل اکسید شدن آن توسط دی کرومات پتاسیم می باشد. در مطالعه ای که جهت سنجش میزان خطای ناشی از حضور یون کلراید انجام شده بود، میزان تداخل ناشی از یون کلراید در صورت وجود جیوه و نقره 100 mg/L و در غیاب آنها 500 mg/L مشاهده شد (۱۱). هدف از انجام این مطالعه

نمک اضافه می‌شد. COD این نمونه به دو روش اندازه‌گیری می‌شد. روش اول، روش استاندارد معمول بدون هر گونه حذف یون کلراید بود و روش دوم، روش پیشنهادی روش استاندارد جهت حذف یون کلراید، که در این روش از نسبت $HgSO_4:Cl$ ، ۱۰:۱ برای حذف یون کلراید استفاده می‌شد. در این روش لازم بود که یون کلراید نمونه‌ها توسط مقدار مشخص $HgSO_4$ حذف و سپس COD آن محاسبه شود. تعداد نمونه‌ها ۲۲ عدد بود که جهت تعیین روایی و پایایی مطالعه، تمامی نمونه‌ها با دو بار تکرار، سنجش می‌شد. محدوده غلظت $NaCl$ در نمونه‌ها ۵-۱/۵ g/L و گستره غلظت COD نمونه‌ها ۱۵۰۰-۴۰۰ mg/L متغیر بود.

یافته‌ها

یافته‌های حاصل در سه دسته تقسیم‌بندی می‌شد: ۱. مقدار صحیح COD اندازه‌گیری شده که شامل نمونه‌های فاقد نمک بود، ۲. نمونه‌های حاوی نمک که با روش اول اندازه‌گیری شده بود، ۳. نمونه‌های حاوی نمک که با روش دوم اندازه‌گیری شده بود. جهت آنالیز داده‌ها قدر مطلق تفاوت داده‌های هر دو روش تا مقدار اصلی، جداگانه محاسبه شد. میانگین این تفاوت‌ها در حقیقت میانگین خطا می‌باشد که با تقسیم کردن آن بر میانگین مقادیر اصلی، درصد خطا به دست می‌آید. درصد خطای محاسبه شده این روش برای داده‌های روش اول ۱۵/۹۸ درصد و برای روش دوم ۱۰/۲۲ درصد بود (جدول ۱). همچنین آزمون همبستگی Pearson نشان داد که در نمونه‌های حاوی غلظت COD بالاتر، مقدار خطا در روش دوم بیشتر بوده است. در روش دوم ۶۳/۶۳ درصد از داده‌های قرائت شده از مقدار واقعی کمتر بود؛ در حالی که در روش اول ۳۶/۳۶ درصد از داده‌ها از مقدار واقعی کمتر بودند.

تعیین میزان خطای ناشی از یون کلراید در غلظت‌های مختلف، در نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف COD در دو نوع فاضلاب شور و غیر شور بر اساس روش متداول استاندارد که بدون هر گونه حذف اثر تداخل یون کلراید بود و نیز روش اصلاحی استاندارد، که در آن برای حذف اثر تداخل یون کلراید از نسبت $HgSO_4:Cl$ ، ۱۰:۱ استفاده شده است.

روش‌ها

در این مطالعه که از نوع مداخله‌ای بوده، در سال ۱۳۸۹ دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام گرفت، محلول‌های هضم و معرف اسید طبق دستورالعمل ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب تهیه شد. سپس با حل کردن مقدار مشخص (KHP Potassium Hydrogen Phthalate) خشک شده در دمای $110^{\circ}C$ ، در آب مقطر، سری نمونه‌ها با غلظت‌های مشخص COD ساخته شد. نمونه‌ها جهت هضم در دستگاه COD REACTOR HACH به مدت ۲/۵ ساعت قرار گرفته، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (MILTON RAY COMPANY) در طول موج ۶۲۰ nm قرائت شده، نمودار کالیبراسیون آن با رگرسیون $0/999$ رسم و فرمول نمودار خطی آن به دست آمد.

روش کار به این صورت بود که با حل کردن گلوکز در آب شیر، به عنوان منبع کربن و افزودن مواد مورد نیاز رشد میکروارگانیسم‌ها، فاضلاب سنتزی به عنوان نمونه مورد آزمایش به دست می‌آمد. این نمونه به دو بخش تقسیم می‌شد، یکی نمونه فاقد نمک بود که COD آن به روش متداول تعیین می‌شد. این مقدار به عنوان غلظت COD شاهد قلمداد می‌شد. بخش دوم، نمونه‌ای بود که به آن

جدول ۱: مقایسه روش‌های مختلف اندازه‌گیری COD در نمونه‌های حاوی شوری بالا (۶)

| منبع | درصد خطا | غلظت COD (mg/L) | حداکثر مقدار یون کلرور (g/L) که روش به کار گرفته شده برای آن معتبر است | روش به کار گرفته شده |
|-------------|----------|-----------------|--|--|
| ۶ | -۲۳/۵ | ۵۰۰ | ۲۰ | روش استاندارد HgSO ₄ :Cl ۱۰:۱ |
| ۶ | ۱۲ | ۲۶۸ | ۴ | روش استاندارد، استفاده از AgNO ₃ جهت حذف تداخل یون کلراید |
| ۶ | ۳ | ۴۰۰ | ۵ | روش استاندارد، استفاده از Ag ₂ SO ₄ و Cr ³⁺ و بدون استفاده از HgSO ₄ |
| ۶ | ۳/۹ | ۶۳۱ | ۳ | روش اصلاح شده رفلاکس بسته (رنگ سنجی) |
| ۶ | <٪۱۰ | ۱۵۰-۱۰۰۰ | ۶ | روش اصلاح شده رفلاکس بسته (رنگ سنجی) |
| ۶ | <٪۱۰ | ۳۰-۱۵۰ | ۶ | روش اصلاح شده رفلاکس بسته (رنگ سنجی) |
| ۶ | ۰ | ۱۰۰ | ۶ | روش مایکروویو بسته |
| ۶ | ۶۶ | ۱۰۰ | ۸ | سیستم هضم |
| ۶ | ۱۶ | ۱۰۰ | ۵ | روش بهینه شده مایکروویو بسته (CMWD) |
| ۶ | ۱۶ | ۱۰۰ | ۵ | روش بهینه شده مایکروویو باز (OMWD) |
| ۶ | ۱۶ | ۱۰۰ | ۵ | روش تابشی (UCD) |
| ۶ | ۵ | ۴۰ | ۳۰ | FIA |
| ۶ | <٪۱۰ | ۲۵-۱۹۰ | ۲۴,۳۹ | روش اصلاح شده رفلاکس بسته (رنگ سنجی) |
| مطالعه حاضر | ۱۰/۲۲ | ۲۵- ۱۹۰ | ۵ | روش استاندارد HgSO ₄ :Cl ۱۰:۱ |

بحث

غلظت‌های بالای یون کلراید ناکارآمد اعلام شده است (۷). در حالی که در این مطالعه بین درصد خطای موجود و غلظت یون کلراید هیچ رابطه معنی‌داری یافت نشد، بلکه مشخص شد که با افزایش غلظت COD میزان خطای روش دوم نیز افزایش می‌یابد، که این مورد بیشتر به ناکارآمدی این روش در غلظت COD بالا و نه به غلظت بالای یون کلراید اشاره دارد. بیشتر بودن درصد خطای روش اول نسبت به روش دوم می‌تواند دلیلی بر تداخل یون کلراید در تعیین مقدار COD به روش استاندارد باشد. با توجه به کاهش این خطا در روش دوم می‌توان گفت که با وجود خطا در روش دوم باز روش ارایه شده در استاندارد متد جهت حذف یون کلراید، از اثری نسبی در کاهش خطا و نزدیکی مقدار COD محاسبه شده به مقدار حقیقی برخوردار است. در مطالعه‌ای دیگر که از نسبت

مقدار خطا در روش اول معادل ۱۵/۹۸ درصد بود که در آن ۳۶/۳۶ درصد از داده‌ها از مقدار اصلی کمتر و بقیه بیشتر از مقدار اصلی بود. در روش دوم مقدار خطا معادل ۱۰/۲۲ درصد به دست آمد که ۶۳/۶۳ درصد از داده‌ها از مقدار اصلی کمتر و بقیه بیشتر از مقدار اصلی بودند. دلیل این افزایش را می‌توان به اکسیداسیون یون کلراید توسط دی کرومات مربوط دانست (۱۰). البته برخی مطالعات انجام شده اثر یون کلراید را کاهش مقدار COD دانسته، دلیل آن را واکنش یون کلراید با نقره و ناتمام ماندن واکنش می‌دانند (۶). در مطالعه‌ای که از روش ارایه شده در روش استاندارد جهت حذف یون کلراید استفاده شده بود، مقدار خطا ۲۳/۵ درصد گزارش شده است. در برخی منابع روش حذف یون کلراید ارایه شده در روش استاندارد برای

هم از مقدار دی کرومات مصرف شده تأثیر می‌گیرد (۷). از آن جا که در غلظت‌های بالای COD، مقدار مصرف دی کرومات (پارامتر تعیین کننده COD) در حضور یون کلراید بیشتر است، مقداری از دی کرومات صرف واکنش با یون کلراید می‌شود. پس ممکن است مقدار دی کرومات برای اکسیداسیون مواد آلی ناکافی بوده، از این رو مقداری از مواد آلی اکسید نشده باقی بماند و رنگی را ایجاد نماید که نسبت به رنگ ایجاد شده متداول، در طول موج ۶۲۰ nm جذب متفاوتی داشته باشد (۱۰). در این صورت مقدار خطا بیشتر می‌باشد نسبت به زمانی که نمونه حاوی مواد آلی کمتری است (خطای دوگانه که هم ناشی از واکنش یون کلراید با دی کرومات و هم به عدم اکسیداسیون قسمتی از مواد آلی بوده است). با توجه به این که در مطالعات مختلف (جدول ۱) و همچنین در این مطالعه درصدی از مقادیر اندازه‌گیری شده COD از مقدار اصلی کمتر است (خطای منفی)، این استدلال قوت می‌یابد که بخشی از خطای ناشی از حضور یون کلراید به دلیل ناکافی بودن مقدار کرومات جهت اکسید کردن مواد آلی می‌باشد. از این رو پیشنهاد می‌شود که در مطالعه‌ای مشابه با افزایش مقدار دی کرومات پتاسیم در ساخت محلول هضم، خطای ناشی از یون کلراید در نمونه‌های دارای COD بالا، بررسی شود.

HgSO₄:Cl به میزان ۲۰:۱ جهت حذف یون کلراید استفاده شده، محلول هضم نیز دارای دی کرومات کمتری در مقایسه با روش استاندارد بوده است. مقدار خطای محاسبه شده کمتر از ۱۰ درصد گزارش شده است، اما مقادیر اندازه‌گیری شده COD در گستره پایین و بین ۲۵-۱۹۰ mg/L بوده است (۶). در جدول ۱ به طور خلاصه میزان خطای روش‌های مختلف استفاده شده جهت اندازه‌گیری COD در نمونه‌های حاوی شوری بالا آورده شده است (۶). همچنان که در جدول هم مشاهده می‌شود با وجود به کار بردن روش‌های اصلاحی مختلف جهت حذف تداخل یون کلراید، درصدهایی از خطا در مقادیر مختلف گزارش شده است که این را می‌توان ناشی از عدم حذف مناسب یون کلراید در روش‌های به کار برده شده دانست. در اغلب روش‌ها جهت حذف یون کلراید از سولفات جیوه استفاده شده، که دارای انحلال بسیار پایین می‌باشد که خود عاملی بازدارنده در حذف تداخل ناشی از یون کلراید است. از داده‌های ذکر شده چنین بر می‌آید که تداخل یون کلراید در اندازه‌گیری میزان غلظت COD انکار ناپذیر است و به کار بردن روشی جهت حذف یون کلراید ضروری است. اما در مقدار این خطا علاوه بر غلظت یون کلراید، پارامتر مؤثر دیگر محدوده غلظت COD نمونه است. چنان که با افزایش غلظت COD نمونه‌ها مقدار این خطا افزایش می‌یابد. روش اندازه‌گیری COD یک روش رنگ سنجی است که در آن میزان رنگ نمونه تعیین کننده مقدار COD است و این رنگ

References

1. Kargi F. Empirical models for biological treatment of saline wastewater in rotating biodisc contactor. *Process Biochemistry* 2002; 38(3): 399-403.
2. Stewart DJ. Treatment of wastewater from bluff With a high salt content Mwh New Zealand Ltd, Dunedin, New Zealand [Online]. 2008; Available from: URL: www.wwdmag.com/Wastewater-Treatment/
3. Abou-Elela SI, Kamela MM, Fawzy ME. Biological treatment of saline wastewater using a salt-tolerant microorganism. *Desalination* 2010; 250(1): 1-5.
4. Intrasungkha N, Keller J, Blackall LL. Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater. *Water Science and Technology* 1999; 39(6): 183-90.
5. Lefebvre O, Moletta R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Res* 2006; 40(20): 3671-82.
6. Vyrides I, Stuckey DC. A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Bioresour Technol* 2009; 100(2): 979-82.

7. Sua Y, Lia X, Chena H, Lva Y, Hou X. Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence. *Microchemical Journal* 2007; 87(1): 56-61.
8. Shaw LE, Lee D. Sonication of pulp and paper effluent. *Ultrason Sonochem* 2009; 16(3): 321-4.
9. Selvakumar KV, Basha CA, Prabhu HJ, Kalaichelvi P, Nelliyan S. The potential of free cells of *Pseudomonas aeruginosa* on textile dye degradation. *Bioresour Technol* 2010; 101(8): 2678-84.
10. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater: supplement to the sixteenth edition. Washington: American Public Health Association; 1988.
11. Li B, Zhang Z, Wang J, Xu C. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Talanta* 2003; 61(5): 651-8.

Comparison of analysis methods of chemical oxygen demand for conventional and saline wastewaters*

Ensiyeh Taheri¹, Mehdi Hajian Nejad², Mohammad Mehdi Amin³, Akbar Hasanzadeh⁴, Maryam Foroughi¹

Abstract

Background: In the presence of chloride, bromide and iodide the reported values for Chemical Oxygen Demand (COD) are not real and contain error. The purpose of this study was determining the error in calculating the COD based on Water and Wastewater Standard Testing Methods, in presence of the chloride ion, in various concentrations of COD.

Methods: The experiment was done via two methods: without any removal of the chloride ion in the first method and using the proposed method of removing the chloride ion by Water and Wastewater Standard Testing Methods in the second method. In order to remove the impact of the chloride ion a HgSO₄:Cl ratio equal to 10:1 was used in this method. There were 22 samples that were evaluated twice. NaCl and COD ratios in samples were varied between 1.5-5 g/L and 400-1500 mg/L respectively. Samples divided into two groups, one group without NaCl, the spike sample, and other group unspike sample that had various concentrations of NaCl.

Findings: The error value in the first method was 16% and in second method was 10.2%. In the second methods 63.6% of the values were lower than the real values; however in the first method 36.4% of values were lower than the real values that can be due to oxidation of chloride ion with potassium dichromate (K₂Cr₂O₇).

Conclusion: Presence of chloride ion in saline wastewater can lead to an error in determining the COD value. Sometime this error is positive and sometime negative. These errors are greater in high concentration of COD which could be due to chloride ion oxidation by dichromate and remained some non oxidation organic materials.

Key words: Saline Wastewater, Chemical Oxygen Demand (COD), Chloride Ion, Error Ratio.

*This article derived from master thesis by Isfahan University of Medical Sciences.

1- MSc student, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

2- Associate Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran (Corresponding Author)
Email: mkhiadani@yahoo.com

3- Associate Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.

4- Instructor, Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran.