

文章编号:1003-6482(2005)01-0043-05

DO、BOD 与 COD 的监测方法与相互关系 探讨及其在海洋监测中的应用*

金兴良^{1,2}, 刘 丽³, 赵 英¹, 周 凯², 荆 森⁴, 庄峙厦¹, 王小如^{1,4,*}

(1. 厦门大学化学化工学院现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

2. 深圳市海洋与渔业环境监测站, 广东 深圳 518049

3. 深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045

4. 国家海洋局第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

摘要:本文简要综述了 DO、BOD 和 COD 的监测方法, 指出集三者功能于一体的光纤传感器方法作为其新的发展方向。着重论述了三者之间的相互关系, 并以实例证明这种相互关系依然存在于复杂的海洋环境中, 有望通过集三者功能于一体的现场监测仪器来研究所存在的相互关系, 建立起有机污染预防机制。

关键词:溶解氧; 化学需氧量; 生化需氧量; 相互关系; 海洋监测

中图分类号: O669.3

文献标识码: A

1 监测方法现状

在海洋环境监测中, 海水的溶解氧(DO, Dissolved Oxygen)、生化需氧量(BOD, Biochemical Oxygen Demand)和化学需氧量(COD, Chemistry Oxygen Demand)等参数是衡量水质污染程度的重要指标, 也是反映水体酸碱性和有机物、微生物等活动规律的理化因素。DO 是指水体中以溶解态存在的氧, 是水中生长的动、植物和微生物的供氧来源; BOD 表示水中有机物在有氧条件下, 被微生物分解代谢所消耗掉的溶解氧的量, 间接地表示了生物物质的量; 海洋环境监测中的 COD 是指在碱性条件下, 用过量的强氧化剂高锰酸钾将水中的需氧物质(包括有机物与还原性无机盐)氧化为简单稳定的无机物所消耗氧的量。

现行测定海水中溶解氧的国家标准方法是 Winker 碘量法^[1], 这种方法有效且结果精确, 但海水中的存在的氧化性物质或还原性物质可以析出或消耗碘, 从而容易产生干扰; 该方法还存在试剂消耗量大、操作烦琐、耗时长、难以实现在线监测等缺陷^[2-3]。一种基于伏安法和安培法循环作用的电极类型氧传感器^[4]被研制出, 它可以克服碘量法中某些无法消除的干扰, 能够在线检测溶解氧的浓度, 但其响应从产生至达到平衡的过程缓慢, 限制了分析测定速度。由于电极的透氧膜容易老化, 而且它依靠电极本身的氧化还原反应来测定氧的浓度, 测定过程中消

* 基金项目: 863 海洋监测技术成果标准化工程项目(200402)资助

第一作者简介: 金兴良(1975-), 男, 厦门大学化学系分析化学专业 2003 级博士研究生

收稿日期: 2004-06-01

* 通讯联系人

耗氧,所以它的测量精度和响应时间均受到扩散系数的严重约束^[5]。此外,用于测定氧浓度的还有比色法和主次波长分光光度法,以及伏安式传感器、氧化锆微量氧分析仪、聚苯乙烯阴离子交换膜电化学氧传感器和HYY2-1型、JYD-1型、MH-214型、RY-3型等多种型号的溶解氧测定仪^[6-16],这些方法可以减少试剂与样品的消耗,但依然难以克服经典方法中难以在线监测或电化学方法中本身消耗氧等缺陷。香豆素类化合物^[17-18]、铂和钯的卟啉络合物^[19]、过渡金属(Ru,Os,Re,Rh和Ir)的有机化合物^[20-21]因具有高的荧光量子产率和明显的猝灭效应,被用于研究对溶解氧具有灵敏、可逆响应的光纤氧传感器。这些光纤氧传感器一般采用荧光型探针分子,其本身并不消耗水体中的溶解氧,当与溶解氧接触时,荧光猝灭效应使探针分子发出的荧光强度降低,从而快速得到溶解氧的浓度信息。由于具备了这些优点,该类型的光纤氧传感器得到越来越多的研究。

海水中的生化需氧量的检测,多采用经典的五日生化培养法^[1](BOD₅)。该法测量的BOD是在一定的温度下耗时5天而得出的结果,不仅操作烦琐、时间长,而且不能真实地反映出现场条件下水样中BOD的值。后来出现的检压式库仑法、BOD测压法、瓦勃呼吸计法、短时日法等,都存在着耗时长、操作烦琐等缺陷^[22]。将细菌包埋在胶体中制成的BOD生物传感器^[23-24]在一定程度上可以克服这些缺点,给BOD的现场快速监测提供了技术基础。近来一种基于氧二次传感的可逆、荧光型光纤BOD生物传感器^[25]已被报道,该法主要利用微生物消耗一定体积中的溶解氧,其过程中氧浓度的变化被光纤氧传感器监测,只需10余分钟即可得到水体中的BOD浓度。然而,现有的这些BOD测定方法,在海洋环境中依然受温度、pH、盐度等因素的影响,距离现场应用还有一段距离。

碱性高锰酸钾法^[1]是测定海水COD的经典方法,该法中COD的测定是在一定实验条件下的分析结果,是一个相对值,实验对试剂用量与加入顺序、加热温度和时间等都有严格的要求,且存在着时间过长、操作烦琐、试剂消耗较大等缺陷。微波炉技术^[26]被应用于COD测定中水样的消解,消解时间仅需7分钟,而且仍有缩短消解时间的空间,这大大减少了COD监测时间。根据检测加入氧化剂反应前后的吸光度而间接得到COD值的比色法^[27],被应用来减少样品的用量。而流动注射方法广泛应用于COD监测中^[28-29],使得其分析监测自动化程度显著提高。随着电子技术、新材料、新工艺、新的光学器件的发展,光催化法^[30]、臭氧氧化法^[31]等技术被应用到COD的测定中,这些氧化性物质将水体中的有机污染物氧化后,用氧传感器测定溶解氧浓度的变化,可以间接得到COD的浓度信息。随着COD自动监测技术的发展,必将推动COD现场监测仪器的商品化。

由于光纤等光学材料的应用与成熟,光化学传感器在环境监测方面的研究与应用受到国内外研究者的关注^[32],DO、BOD、COD的监测技术面临更广阔的发展空间。BOD、COD监测技术的发展趋势,是采用监测样品处理过程中溶解氧浓度变化的信息来获得BOD或COD的值,可以简单的概括为溶解氧的监测,由此以减少分析时间、提高监测自动化程度。目前,YSI等仪器公司尚未向市场推出商品化的BOD和COD现场快速监测仪器,随着光纤溶解氧传感器的快速发展,有望实现集三者功能于一体的光纤传感器集成技术,将有着广阔的市场需求与发展空间。

2 DO、BOD与COD三者关系探讨

已有研究提出了湖水中DO与BOD之间的数学模型并进行了模拟实验^[33],污水中可沉

淀物与可溶解物质的 BOD 对其中溶解氧的影响^[34], 通过数学模型表达出来, 并可由此评价河流的健康状况; 人工神经网络的模拟研究^[35] 也被用于研究 BOD 与 DO 之间的相互关系, 探讨 DO 的分布与 COD 的变化规律^[36], 分析这三项参数在污染水体中的相关性。研究^[37] 表明城市污水中 BOD 与 COD 之间有显著的线性相关性, 而水体中 DO 浓度的减少与 COD 值有一定关系^[38]。

BOD 和 COD 的浓度信息通过 DO 的测定而获得, 故溶解氧是这三个参数的联系纽带, 起着相当关键的作用。DO 与 BOD、COD 之间相互影响、相互关联, 而 BOD、COD 的变化将影响水体中 DO 的分布。关于 BOD 与 COD 之间的相互关系, 已经有了许多论述。一般认为^[37], 两者可以根据微生物对有机物的生物化学降解过程加以分析。COD 可以分为不能被微生物降解的物质如无机物等 (COD_{NB}) 和能被微生物降解的有机物质 (COD_B)。由于 COD_{NB} 主要由不可被生物降解的有机物和不能被生物所利用的还原性无机盐组成, 对于某一地区的海水而言, 由于底质、海况、海洋生物结构等变化不大或基本稳定, 故 COD_{NB}/COD 的比值应该还是比较稳定的。假定:

$$\text{COD}_{\text{NB}} = k \text{COD} \quad (1)$$

则能被微生物降解的有机物质 COD_B 与 COD 之间亦建立起了一种对应关系:

$$\text{COD}_{\text{B}} = (1 - k) \text{COD} \quad (2)$$

不难理解, COD_B 与 BOD 都是表达能被微生物降解的有机物质这个信息, 两者之间必然以一定关系存在。已有的研究表明, 总生化需氧量 BOD_U 与 COD_B 有如下关系:

$$\text{BOD}_{\text{U}} = (A + B \times C) \times \text{COD}_{\text{B}} \quad (3)$$

式中 A 为呼吸代谢氧化有机物的比例系数, B 为合成代谢氧化有机物的比例系数, C 为内源呼吸氧化细胞物质的比例系数。以五日生化需氧量 BOD₅ 来表示总生化需氧量 BOD_U, 根据一级降解动力学模式, COD 与 BOD 关系可以表达为:

$$dC/dt = -K_c \times C \quad (4)$$

$$dL/dt = -K_L \times L \quad (5)$$

式中 C 为 COD_B 浓度, L 为 BOD₅ 的浓度, t 为时间。综合以上各式可以得出:

$$\text{BOD}_5 = K' \text{COD} \quad (6)$$

式中 K' 为一常量, 该式表明, COD 与 BOD 之间的存在着一定的相关性。

3 DO, BOD, COD 相互关系在海洋监测中的应用

对于城市污水中的 DO, BOD 和 COD 之间关系的探讨, 已有较多研究^[39-44]。然而, 关于海洋环境中的 DO, BOD, COD 之间关系的研究工作, 目前开展的相对很少。对于复杂多变的海洋环境, 其水体中溶解氧和污染有机物浓度在不同海区、同一海区的不同时间和深度有不同的分布。由于海洋环境中的温度、压力、pH 以及高浓度离子的影响, 这三项参数之间的关系更为复杂, 尤其是 BOD 与 COD 两个参数之间的变化因素更多。以深圳西部海域为研究对象, 对其 BOD₅ 和 COD 监测数据进行研究, 所得结果如表 1 所示。

表1 深圳西部海域BOD₅和COD监测数据Table 1 The monitoring results of BOD₅ and COD in the western sea area of Shenzhen

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
COD _{OH}	1.64	1.94	1.45	2.18	1.66	1.20	0.965	2.06	1.47	1.77	1.71	1.48
BOD ₅	2.13	1.90	1.52	1.24	1.48	1.34	1.68	2.80	1.57	1.65	2.66	2.41

* 数据引自 2001、2002 年深圳市海洋与渔业环境监测年报。

设 BOD₅ 为 y , COD 为 x , \bar{x} 、 \bar{y} 分别为 COD 和 BOD 的均值, 则可得到: $\bar{x} = 1.627$, $\bar{y} = 1.865$ 。假设 y 与 x 两者存在线性关系, 可得到一元线性回归方程^[45]:

$$y = b \times x + a \quad (7)$$

式中, b 为曲线斜率, a 为截距, a 、 b 又称为回归系数。令测量值的偏差平方和为 Q , 则有:

$$Q = \sum_{i=1}^{12} (y_i - a - b x_i)^2 \quad (8)$$

为使 Q 得到最小值, 对 a 、 b 求偏导并令其等于零, 可求得:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{12} (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

$$a = \bar{y} - b + \bar{x} \quad (10)$$

从表 1 数据可得:

$$b = 0.3566, a = 1.285。$$

因为回归方程的线性相关系数 有如下关系:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{12} (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^{12} (y_i - \bar{y})^2}} \quad (11)$$

由表 1 数据计算得: $r = 0.237$

查相关系数的临界表, 则 $r_{0.05} = 0.5760$, 且 $0 < r < 0.05$ 。结果表明, 该海区水体中的 COD 与 BOD₅ 之间依然存在一定的线性关系但不显著。

该海区海水中 COD 与 BOD 关系不象其在城市污水中所具有的明显线性关系, 其原因有如下几种可能: (1) COD 是在一定实验条件下的分析结果, 受实验试剂类型、用量与加入顺序、加热温度和时间等实验条件的影响。在 COD 值较高的水体如城市污水的分析中, 常采用重铬酸钾法, 而海水中则常用高锰酸钾法, 当 BOD 测定方法相同时, 不同的 COD 测定方法将给两者的比例系数带来差异。(2) 在海上现场采集 BOD₅ 与 COD 测定样品的工作中, 很难准确地保证两者来自同一地点或同一地点的同一深度。受水体中浮游植物等影响, 在不同深度所采集的水样, 经漫长的五日培养后, 其 BOD₅ 值将产生一定的差异, 从而使 BOD₅ 与 COD 之间的线性相关性不显著。(3) 在海流等动力作用下, 复杂的海洋环境很难在较长时间里保持平衡状态, 从而使多次 BOD₅ 与 COD 测定数据之间呈离散性, 造成两者之间线性相关性不显著。这些原因表明, 如果将 DO、BOD 与 COD 现场测定仪器有效地耦合成整机, 使其从仪器结构上保证其准确、快速地在现场采集并测定样品, 可以在一定程度上消除复杂多变的海洋环境所带来的负面影响, 可以连续动态监测海水中这三个量的值, 所得数据经计算机快速处理后, 很有希望得出三者之间所客观存在的相互关系。

这些初步研究表明,在海洋环境中,BOD,COD 以及 DO 三项参数之间以一定的相互关系存在着。以集 DO,BOD,COD 三者功能于一体的现场快速监测仪器为手段,以其监测结果为基本信息,通过其相互关系的研究,总结出三者相互影响的机制,最终可以建立一个较为详尽的信息资料库,构造出合理的数学模型,对所研究海域的 DO,BOD,COD 进行预测,将对海洋有机物污染预警、污染来源判断及其防治有相当重要的作用。

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局编. 海洋监测规范第 4 部分:海水分析[M]. 北京:中国标准出版社,1998:139 - 148.
- [2] Technical Supervision Bureau of China(国家技术监督局). The State Criterion of China (中华人民共和国国家标准) GB12763.4-91[S]. 1991: 1 - 13.
- [3] 简新立. 环境科学与技术[J]. 1992, (4): 27 - 29.
- [4] Wittkamp M, G C Chemnitius. , Sensors and Actuators B-Chemical. 1997, 43 (1-3): 40 - 44.
- [5] Tornowski D.J, E.J. Bekos. , Anal. Chem. 1995, 67(9):1546 - 1552.
- [6] 李洪兴. 海洋科学. 1992, (1): 69-70.
- [7] 郑瑞芝, 张钊, 王键. 海洋通报. 1996, 15(3): 69-73.
- [8] 郜洪文. 石油化工. 1994, 23(8): 540-543.
- [9] 王宅中, 马俊, 等. 分析化学. 1992, 20(11): 1355-1358.
- [10] 向蓝翔, 张仲生. 传感器技术. 1997, 16(6): 46-47.
- [11] 滕怀德, 龚德俊, 李维森, 等. 海洋科学. 1995, (5): 57-59.
- [12] 王玉江, 董峰, 吕翔宇, 等. 分析化学. 1997, 25(1): 10-14.
- [13] 曹扬庆. 电子技术应用. 1993, (7): 14-17.
- [14] 徐永平. 海洋科学. 1992, (2): 33-36.
- [15] 钱俊峰. 分析仪器. 1991, (1): 36-39.
- [16] 于家贵, 冯光易, 陈芙蓉. 海洋技术. 1990, 9(4): 6-11.
- [17] Philip Y. F. Li, Ramaier N. , Analyst. 1989, 114(6): 663-666.
- [18] Plillip Y. F. Li, Ramaier Narayanaswamy. , Analyst. 1989, 114(8): 1191-1195.
- [19] Sang- Kyuang Lee, Ichiro Okura. , Analyst. 1997, 122(1): 81-84.
- [20] Paul Hartmann. , Anal. Chem. 1996, 68(5): 2615-2620.
- [21] Demas J. N. , B. A. De Graff. , Anal. Chem. , 1991, 63(16/ 17): 829A-837A.
- [22] 胡国强等. 环境科学从刊. 1985, 12: 8.
- [23] Zhenrong Qian, T. C. Tan. , Chemical Engineering Science. 1998, 53(18): 3281-3294.
- [24] DunCan J. Barker, David C. Stuckey. , Wat. Res. , 1999, 33(14): 3063-3082.
- [25] 戴媛静, 钟振明, 陈曦, 等. 环境科学学报. 2003, 23(5): 683-688.
- [26] 杨先锋, 但德忠. 重庆环境科学. 1997, 19(04): 55-59.
- [27] Purnendu K. , Dasgupta and Kaj petersen. , Anal. Chem. 1990, 62(04): 395-402.
- [28] Korenaga T. , Anal. Lett. 1980, 13(A11): 1001-1011.
- [29] Korenaga T. , Ikatsu H. , Anal. Chim. Acta. , 1982, 141: 301-309.
- [30] Yoon-Chang Kim, et al. Analyst. 2000, 125(11): 1915-1918.
- [31] Bruening W. , Concha F. J. M. , J. Chromatography. 1975, 112: 253-265.
- [32] 范世福. 化学传感器. 1997, 17(4): 248-251..

- [33] 毛荣生,夏 军,王真荣. 环境科学. 1995,16(4):26-31.
- [34] Babita Tyagi, et al., Environmental Modelling & Software. 1999, 14: 461-471.
- [35] 郭劲松,霍国友,龙腾瑞. 环境科学学报. 2001,21(2):140-143.
- [36] 王德安. 化工环保. 1996,16(1):53-54.
- [37] 郭劲松,龙腾瑞. 中国给水排水. 1994,10(4):17-20.
- [38] Yoon-Chang Kim, et al., Analytica Chimica Acta. 2001,432:59-66.
- [39] 宋在兰. 四川环境. 2000,19(2):53-57.
- [40] 王聪亮,胡龙兴. 上海大学学报(自然科学版). 2000,6(4):329-332.
- [41] 廖清州,宁 艳. 广西化工. 2000,29(4):48-49.
- [42] 温 俨,武果香,崔桂芬. 科技情报开发与经济. 1999,3:21-22.
- [43] Stefan R. Weijers, Wat. Sci. Tech. 1999, 39(4): 177-184.
- [44] 于沛芬,张艳冰,王丽华,等. 水产学杂志. 1995,8(1):52-54.
- [45] 武汉大学主编. 分析化学(第三版)[M]. 北京:高等教育出版社,1995,443-446.

THE RELATION OF DO, BOD AND COD AND ITS APPLICATION TO OCEAN ENVIRONMENT MONITORING

JIN Xingliang^{1,2}, LIU Li³, ZHAO Ying¹, ZHOU Kai², JING Miao⁴,
ZHUANG Zhixia¹, WANG Xiaoru^{1,4}

- (1. The Key Laboratory of Analytical Sciences of MOE and Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
2. Shenzhen Marine and Fishery Environment monitoring station, Shenzhen 518049, China;
3. Shenzhen Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;
4. First Institute of Oceanography, QingDao 266061, China)

Abstract: The paper reviewed the monitoring methods for DO, BOD and COD, indicating the optical fiber sensors integrated with those three functions as a new development to measure them on-line. Emphasis was given to discuss the relation between DO, BOD and COD, which was interpreted with an example from Shenzhen sea area. The precaution mechanism against the organic pollutant in ocean would probably be constituted with the investigation about the relation.

Key words: DO; BOD; COD; relation; oceanic monitoring