

◆海洋科学◆

山东近海海水 COD 与 BOD 相关性研究*

王焕卿^{1,2},冯巍巍^{1,2,3**},蔡宗岐^{1,2},侯耀斌^{1,2,3},刘增东⁴

(1.中国科学院烟台海岸带研究所,中国科学院海岸带环境过程重点实验室,山东烟台 264003;2.中国科学院海洋大科学研究中心,山东青岛 266071;3.中国科学院大学,北京 100049;4.烟台市环境监测中心站,山东烟台 264000)

摘要:传统方法检测生化需氧量(BOD)的测量时间过长问题制约着该领域的发展,而寻求化学需氧量(COD)和BOD之间的相关性,可在使用光学方法测得水体COD值的同时获得BOD值。为研究海水中COD与BOD间的关系,对山东地区多个站点海水COD、BOD、溶解氧、温度等参数进行测定,并对实验数据进行数理统计分析。结果表明,COD与温度、溶解氧、BOD之间线性相关;进一步的多元回归分析得出相关系数在0.95以上。在上述多元回归分析基础上做简化,单独分析COD与BOD之间的相关性,得出COD与BOD的一元回归方程,其相关系数为0.9486。COD与BOD之间存在线性相关性,因此可以利用此相关性,在光谱法水质监测传感器上通过测定海水COD含量间接计算出BOD含量。

关键词:海水 COD BOD 相关性分析 最小二乘法 水质监测 山东近海

中图分类号:X834 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2021)02-0125-05

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20210609.006

0 引言

水体中的有机污染物对环境危害较大^[1]。这些有机污染物来源有两部分,一部分是天然有机污染物,另一部分来源于工业、生活等行业产生的多种有机污染物^[2]。这些有机污染物在对环境的影响和污染危害方面可分为易被生物降解的和不易被生物降解的;其中易被生物降解的有机污染物包括碳氢化合物、蛋白质、脂肪等;不易被生物降解的有机污染物

包括酚、苯、多环芳烃等。

水体中的化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)不仅是环境检测的重要指标,对预防、观测赤潮等水污染现象具有重要意义^[3],而且还是生化降解、生化反应以及生化处理流程设计和动力学研究等方面的重要参数^[4]。目前COD与BOD的检测方法大多停留在传统的化学方法上,虽然化学方法检测结果比较准确,但是仍然存在分析时间长、二次污染严重等缺点^[5]。尤其是BOD的测定,因为生化反应较为缓慢,所以完成测定需要较长的时间(一般为5

*国家重点研发计划项目(2016YFC1400601),中国科学院关键技术人才项目(科发人函字[2016]65号),烟台市重点研发计划项目(2016ZH071)和中国科学院STS项目(KFJ-STS-ZDTP-055)资助。

【作者简介】

王焕卿(1993—),男,工程师,主要从事环境工程研究,E-mail:hqwang@yic.ac.cn。

【**通信作者】

冯巍巍(1980—),男,研究员,主要从事环境工程研究,E-mail:wwfeng@yic.ac.cn。

【引用本文】

王焕卿,冯巍巍,蔡宗岐,等.山东近海海水COD与BOD相关性研究[J].广西科学,2021,28(2):125-129.

WANG H Q, FENG W W, CAI Z Q, et al. Study on Correlation between COD and BOD in the Coastal Seawater of Shandong Province [J]. Guangxi Sciences, 2021, 28(2): 125-129.

日), 具有较大的延迟性, 给水质环境检测中需要快速检测的场合带来了较大的不便。

一般来说, 在水体环境相对稳定的条件下, COD与BOD存在一定的相关性。但是在实际海水中, COD与BOD的相关性关系受环境、气候、地理位置、温度、溶解氧等多种因素影响。研究水体中COD含量与BOD含量的关系, 对通过水体的COD计算BOD有一定的指导意义^[6], 尤其对现场实时监测具有很大的应用价值。为此, 本研究以山东沿海不同地区实验站点的COD、BOD、溶解氧、温度数据为基础进行数学建模, 通过最小二乘法线性拟合找出COD与BOD关系模型。将此模型与COD光学传感器结合起来, 可以在得出被测水体COD的同时计算出BOD, 为海水水质环境BOD检测提供新的方法和手段。

1 模型建立

1.1 COD与BOD关系的数学模型

COD测定的水体有机物包含BOD测定的水体有机物, 因此从宏观方面分析水体中COD与BOD确实存在一定关系。水体中COD与BOD含量受多种因素的影响^[7], 在有机质成分组成相对稳定的水体中, COD与BOD的比例关系比较稳定^[8]。化学过程中消耗的溶解氧含量包含生化过程中所消耗的溶解氧数量^[9], 所以COD可以分为两部分, 一部分与BOD重叠, 另一部分不与BOD重叠^[10]。

上述分解过程可以用下式表达:

$$\text{COD} = \text{COD}_i + \text{COD}_e, \quad (1)$$

其中, COD_i 表示COD当中与BOD重叠的部分, COD_e 表示COD当中不与BOD重叠的部分。

BOD来源分为两个部分: 第一部分是在BOD反应过程, 微生物氧化所吸收有机物而使用的氧量, 用 O_A 代表; 第二部分是在BOD反应过程, 微生物自身的细胞物质在生长繁殖中参与氧化反应(内源呼吸)所使用的氧量, 用 O_B 代表。所以有机物完全生化需氧量 BOD_n 可以用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{BOD}_n &= O_A + O_B, \\ &= A \times \text{COD}_i + B \times C \times \text{COD}_i, \\ &= (A + B \times C) \times \text{COD}_i, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, A 为 O_A 在 COD_i 中所占比例; $B \times C$ 为 O_B 在 COD_i 中所占比例。

$$\text{BOD}_n = \text{BOD} \div E, \quad (3)$$

式中, E 为与耗氧有关的常数。

所以,

$$\text{COD}_i = \text{BOD} \div [E \times (A + B \times C)], \quad (4)$$

故

$$\text{COD} = \text{BOD} \div [E \times (A + B \times C)] + \text{COD}_e. \quad (5)$$

令

$K = 1/[E \times (A + B \times C)]$, 则可以导出COD与BOD关系的方程式

$$\text{COD} = K \times \text{BOD} + \text{COD}_e. \quad (6)$$

对于有机质成分组成相对稳定的水体, (6)式中的 K 值与 COD_e 值都具有确定性, 所以从数学理论上来说COD与BOD具有线性相关性^[11]。

1.2 最小二乘法拟合数学模型

最小二乘法用于计算拟合函数, 该算法通过求误差平方和的最小值来寻找数据的最佳函数匹配。最小二乘法的数学原理如下: 给定一组数据 (x_i, y_i) ($i = 1, 2, 3, \dots, n$), 令目标方程为 $f(x)$, 目标方程中的待定系数为 a_n 。将 (x_i, y_i) 代入方程求得误差 $(y_i - f(x_i))$, 因为需要考虑整个系统的误差, 还需防止正负误差直接相加相互抵消的情况, 所以用误差平方和的形式来表示优化程度, 记误差为 $e = \sum (y_i - f(x_i))^2$ 。通过求 e 的极小值从而求得 a_n , 即可求出目标方程。

将该算法应用于COD与温度、溶解氧、BOD相关性分析中, 能够快速、高效地求出拟合函数, 进行回归分析。具体计算步骤如下:

假设COD与温度(T)、溶解氧(DO)、BOD之间的函数关系式为

$$\text{COD} = a_1 T + a_2 \text{DO} + a_3 \text{BOD} + b_1, \quad (7)$$

则拟合误差

$$e = \sum_{i=1}^8 [\text{COD}_i - (a_1 T_i + a_2 \text{DO}_i + a_3 \text{BOD}_i + b_1)]^2. \quad (8)$$

若要找出最优拟合曲线, 只需找到 a_1, a_2, a_3 和 b_1 参数的组合, 使得 e 误差最小。

对误差 e 求偏导, 令其等于零:

$$\frac{\partial e}{\partial a_1} = 0, \frac{\partial e}{\partial a_2} = 0, \frac{\partial e}{\partial a_3} = 0, \frac{\partial e}{\partial b_1} = 0, \quad (9)$$

求解(9)式可得 a_1, a_2, a_3, b_1 , 将结果代入(7)式可得拟合函数。

1.3 实验数据来源

为实际说明BOD和COD的相关性, 选取山东沿海地区海水的COD和BOD数据深入分析。这些

实验数据来源于烟台市环境监测中心站,海水监测站点分布于招远、蓬莱、海阳等沿海地区。COD 的测量方法采用高锰酸钾氧化法^[12],BOD 的测定采用水质五日生化需氧量测定法^[12],溶解氧采用碘量法^[13],温度值用数字温度计测量。各站点的海水 COD、BOD、温度、溶解氧由烟台市环境监测中心站工作人员在同一时间多次测量,其中部分站点数据如表 1 所示。针对表 1 中的数据,以温度、溶解氧、BOD 作自变量,COD 作因变量,对 COD 与温度、溶解氧、BOD 做多元线性拟合。利用最小二乘法,找出最优拟合值和最优拟合参数,并进行多元回归分析。

表 1 山东沿海地区各实验站点温度、溶解氧、BOD、COD 测量数据

Table 1 Measurement data of temperature, dissolved oxygen, BOD and COD at experimental stations in Shandong coastal areas

站点 Site	温度 Temperature (°C)	溶解氧 DO (mg/L)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)
招远海域 1 Zhaoyuan sea area 1	23.4	8.33	1.78	1.5
招远海域 2 Zhaoyuan sea area 2	22.9	8.27	1.58	1.4
招远海域 3 Zhaoyuan sea area 3	22.5	8.78	1.43	1.4
泊子养殖场 Bozi farm	28.8	9.34	0.67	0.6
蓬莱新港 Penglai Newport	29.4	10.14	1.31	1.2
蓬莱阁东北 Penglai Pavilion northeast	28.6	8.49	0.25	0.1
海阳 2 Haiyang 2	28.2	8.77	0.34	0.3
海阳 3 Haiyang 3	29.6	7.53	0.16	0.1

2 结果与分析

对表 1 中的数据进行多元回归分析后,得出 COD 与温度、溶解氧、BOD 存在以下关系,其中 R^2 为 0.959 82。

$$BOD = -0.00414 \times T + 0.04438 \times DO + 0.92421 \times COD - 0.38244. \quad (10)$$

经多元回归分析后,可知 COD 与温度、溶解氧、BOD 存在线性关系。对得到的回归方程分别做 F 检验和残差分析,结果表明变量间线性相关关系较为

显著,所拟合的线性回归方程达到较高的置信度,残差随机分布在等于 0 的直线上下,拟合效果良好。

在以上分析结果基础上做简化,忽略掉温度、溶解氧的影响,只对 COD 与 BOD 用最小二乘法做一元线性拟合,并进行一元回归分析,得到 COD 与 BOD 的关系如下,其中 R^2 为 0.948 6。

$$BOD = 0.93727 \times COD - 0.06458. \quad (11)$$

上式中海水 COD 与 BOD 的相关系数为 0.948 6,说明 COD 单纯与 BOD 之间也存在较好的线性关系,可以满足实际应用。

利用建立的 COD 和 BOD 之间的一元回归方程,以及已有的 COD 和 BOD 数据,利用 COD 反演 BOD,得到每组 BOD 实测值与预测值之间的相对误差(图 1),29 组数据 BOD 实测值和预测值的相对误差最大不超过 35%,除去个别点位,相对误差基本在 15% 以下。因此,应用得到的模型可以很好地利用 COD 值来预测 BOD,进一步证明该方法的可行性及可靠性。

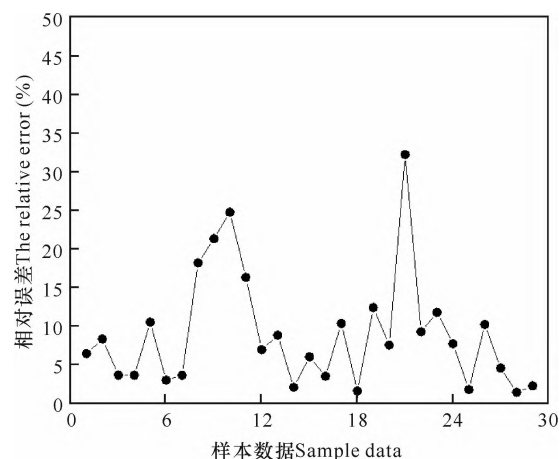


图 1 海水 BOD 实测值与预测值的相对误差

Fig.1 Relative error between the measured value and the predicted value of BOD in seawater

3 结论

根据上述一元回归分析可知,海水 COD 与 BOD 存在一元函数关系,该关系表明,在水质条件一定的情况下,上述区域海水 COD 与 BOD 存在较好的线性关系。因此,可以根据海水 COD 推算出海水 BOD,为水体 BOD 的快速检测提供新思路。

此关系可拓展应用范围,应用到相关的光学法 COD 检测设备上,在测得海水 COD 的同时,快速推算出该海水的 BOD。从应用层面讲,该类方法的准确性取决于实验数据的完备性。但是,由于不同地区

的地理环境、气象条件和水文情况存在差异,水中的有机物含量也存在一定改变,因此不同地区海水COD与BOD的关系可能存在差异。所以用海水COD推算BOD时,需要针对不同情况相应地修正系数,以适应实际情况,做出准确测量。

参考文献

- [1] KAYAALP N, ERSAHIN M E, OZGUN H, et al. A new approach for chemical oxygen demand (COD) measurement at high salinity and low organic matter samples [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(9):1547-1552.
- [2] NEGISA D, AZNI I, REZA F M H, et al. Modeling BOD and COD removal from Palm Oil Mill Secondary Effluent in floating wetland by *Chrysopogon zizanioides* (L.) using response surface methodology [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 181:343-352.
- [3] TSOUMANIS C M, GIOKAS D L, VLESSIDIS A G. Monitoring and classification of wastewater quality using supervised pattern recognition techniques and deterministic resolution of molecular absorption spectra based on multiwavelength UV spectra deconvolution [J]. *Talanta*, 2010, 82(2):575-581.
- [4] JIN X L, JING M, CHEN X, et al. A study on the relationship between BOD(5) and COD in a coastal seawater environment with a rapid BOD measurement system [J]. *Water Science and Technology*, 2010, 61(6):1499-1503.
- [5] MEYER D, PRIEN R D, RAUTMANN L, et al. *In situ* determination of nitrate and hydrogen sulfide in the Baltic sea using an ultraviolet spectrophotometer [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018, 5: 431. DOI: 10.3389/FMARS.2018.00431.
- [6] 张艳, 李秋芬, 赵俊, 等. 渤海中部 COD 的时空分布特征及其对富营养化的贡献分析[J]. *渔业科学进展*, 2016, 37(4):43-48.
- [7] DEVI R, DAHIYA R P. COD and BOD removal from domestic wastewater generated in decentralised sectors [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(2):344-349.
- [8] AKRATOS C S, PAPASPYROS J N E, TSIHRINTZIS V A. An artificial neural network model and design equations for BOD and COD removal prediction in horizontal subsurface flow constructed wetlands [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1/2/3):96-110.
- [9] BHATT A H, ALTOUQI S, KARANJEKAR R V, et al. Preliminary regression models for estimating first-order rate constants for removal of BOD and COD from landfill leachate [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2016, 5:188-198.
- [10] 金兴良, 刘丽, 赵英, 等. 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[J]. *海洋湖沼通报*, 2005(1):43-48.
- [11] 于西龙, 张学典, 潘丽娜, 等. COD 与 TOC、BOD 相关性的研究及其在水环境监测中的应用[J]. *应用激光*, 2014, 34(5):455-459.
- [12] 国家海洋局. 海洋环境监测规范 水质分析: HY003.4-1991 [S]. 北京: 国家海洋局, 1991-12-20.
- [13] 国家海洋局第三海洋研究所. 海洋调查规范 海水化学要素观测: GB/T 12763.4-1991 [S]. 北京: 国家技术监督局, 1991.

Study on Correlation between COD and BOD in the Coastal Seawater of Shandong Province

WANG Huanqing^{1,2}, FENG Weiwei^{1,2,3}, CAI Zongqi^{1,2}, HOU Yaobin^{1,2,3}, LIU Zengdong⁴

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong, 264003, China; 2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. Yantai Environmental Monitoring Center Station, Yantai, Shandong, 264000, China)

Abstract: The measurement time of Biochemical Oxygen Demand (BOD) by conventional method is too long,
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

which has restricted the development of this field. The search for the correlation between Chemical Oxygen Demand (COD) and BOD can achieve the optical process to measure the COD value in the water body and thus obtain the BOD value. In order to study the correlation between COD and BOD in seawater, the parameters of COD, BOD, dissolved oxygen and temperature in seawater of several stations in Shandong area were measured, and the experimental data were analyzed by mathematical statistics. The results show that there is a linear correlation between COD, temperature, dissolved oxygen and BOD. Further multiple regression analysis shows that the correlation coefficient is above 0.95. Based on the above multiple regression analysis, the correlation between COD and BOD was analyzed separately, and the univariate regression equation between COD and BOD was obtained. The correlation coefficient is 0.948 6. There is a linear correlation between COD and BOD. Therefore, this correlation can be used to indirectly calculate the BOD content by measuring the COD content of seawater on the spectral water quality monitoring sensor.

Key words: seawater, COD, BOD, correlation analysis, least square method, water quality monitoring, coastal area of Shandong

责任编辑:米慧芝



微信公众号投稿更便捷

联系电话:0771-2503923

邮箱:gxkx@gxas.cn

投稿系统网址:<http://gxkx.ijournal.cn/gxkx/ch>