

大理满江洱海入湖河道化学需氧量、溶解氧测定 及相互关系研究

马姣丽*

(云南省地质矿产勘查开发局中心实验室滇西测试所, 大理 671000)

摘要: 本研究旨在响应大理白族自治州生态环境局对洱海湖区及其主要河流加密监测的号召, 对大理满江洱海入湖河道的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 和溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 进行了长期、连续的监测。通过深入分析近 170 组监测数据, 并绘制 COD 与 DO 之间的关系图, 我们深入理解了这两个水质指标在大理满江洱海入湖河道中的相互关系。本研究不仅为洱海入湖河道的进一步监测与控制提供了有力的数据支持, 而且为推进洱海保护工作提供了科学依据。通过揭示 COD 与 DO 之间的关系, 得以更准确地评估洱海入湖河道的水质状况, 从而更有效地制定和实施环保措施, 为洱海生态环境的持续健康发展贡献力量。

关键词: 溶解氧; 化学需氧量; 河道; 关系

Determination and relationship study of COD and DO in the Manjiang and erhai rivers entering the lake in Dali

MA Jiao-Li*

(Yunnan Provincial Geological and Mineral Exploration and Development Bureau Central Laboratory Dianxi Testing Institute,
Dali 671000, China)

ABSTRACT: This study aims to respond to the call of the Dali Bai Autonomous Prefecture Ecological Environment Bureau to intensify monitoring of the Erhai Lake area and its main rivers, and conduct long-term and continuous monitoring of the chemical oxygen demand (COD) and dissolved oxygen (DO) in the river channel entering Erhai Lake in Dali Manjiang. By deeply analyzing nearly 170 sets of monitoring data and drawing a relationship diagram between COD and DO, we have a deep understanding of the relationship between these two water quality indicators in the river channel entering Erhai Lake in Dali Manjiang. This study not only provides strong data support for further monitoring and control of the river channel entering Erhai Lake, but also provides a scientific basis for promoting the protection of Erhai Lake. By revealing the relationship between COD and DO, it is possible to more accurately assess the water quality of the river channel entering Erhai Lake, so as to more effectively formulate and implement environmental protection measures and contribute to the sustainable and healthy development of the ecological environment of Erhai Lake.

KEY WORDS: dissolved oxygen; chemical oxygen demand; river channel; relationship

* 通信作者: 马姣丽, 中级工程师, 研究方向为化学、环境、地矿检测。E-mail: 418582609@qq.com

*Corresponding author: MA Jiao-Li, Middle Engineer, Yunnan Provincial Geological and Mineral Exploration and Development Bureau Central Laboratory Dianxi Testing Institute, Dali 671000, China. E-mail: 418582609@qq.com

0 引言

洱海作为大理的瑰宝,其水质的保护与监测工作至关重要。近年来,随着《云南省大理白族自治州洱海保护条例》的修订与公布,洱海保护的重要性愈发凸显。洱海治理的成功经验不仅为国内其他湖泊提供了参考,更在全球湖泊保护中具有重要意义。本文旨在探讨洱海入湖河道的COD和DO测定及其相互关系,以期进一步揭示洱海保护治理的内在机制,为全球湖泊保护贡献中国智慧^[1-2]。

1 研究背景和意义

20世纪80年代,洱海质量一直很高,但长期维持在贫营养阶段。2023年1~12月,全国监测的209个重点湖中,水质优良(I~Ⅲ类)湖库个数占比74.6%,同比上升0.8个百分点;劣V类水质湖库个数占4.8%,同比持平。其中滇池为轻度污染、中度富营养;洱海水质良好、中度富营养。随着洱海的社会经济发展、人员集聚以及人类生产活动环境的改变,对洱海水质生态的影响也愈来愈大,洱海已经经过了又一次从贫营养湖泊向高营养湖泊再向富营养湖泊的发展阶段,环境保护的任务也将相伴于此^[3]。

2023年以来,大理白族自治州生态环境局把生态环境监测工作摆在突出位置,当好深入打好污染防治攻坚战“的头道关”。生态环境局结合贯彻落实生态环境部和中国环境监测总站工作要求,启动了洱海湖区、主要河流加密监测工作。明确监测机制,制定工作流程^[4]。

通过2022年大理满江洱海入湖河道的水质监测工作,并大量连续长期监测COD、DO,并列出了相关的关系图来衡量水质受污染情况。在该工作中获得了大量有效的监测数据,进一步建立了洱海监测与控制的经验。

2 化学需氧量与溶解氧的监测方法及数据分析

通过HJ 828-2017重铬酸盐法测定化学需氧量,HJ 506-2009的电化学探头法监测数据^[5]。由定点野外采集水样点位图,如图1(每个月连续10天同时段、同地点采集,每天共监控17个点位)。



图1 水样点位图

Fig.1 Bitmap of water samples

以下测试资料中:COD的测定所使用的方法为HJ 828-2017重铬酸盐法测定化学需氧量;DO的测定使用的是HJ 506-2009的电化学探头法。

2.1 COD的测定原理

在有硫酸-硫酸银的强酸介质下的混匀水样中加入已知量的重铬酸钾溶液,经过2h的低温沸腾回流后用指示剂(试亚铁灵)、硫酸亚铁铵标准溶液滴定水样,由使用的滴定量计算出COD的质量浓度(mg/L)^[6]。

2.2 试剂

①硫酸:优级纯;②重铬酸钾:提前在105℃烘干并恒重的基准;③硫酸银;④硫酸汞(剧毒,注意防护和废液处理);⑤硫酸亚铁铵;⑥硫酸溶液(1+9);⑦重铬酸钾溶液: $c=0.0250\text{ mol/L}$;⑧硫酸银-硫酸溶液:准确称取5g硫酸银固体小心溶于500mL浓硫酸中,融化后摇匀;待用;⑨硫酸汞溶液100g/L:称取100g硫酸汞溶于900mL水中,再缓慢加入100mL浓硫酸^[7]。小心摇匀,待用;⑩试亚铁灵指示剂溶液:在提前配好的0.7g七水合硫酸亚铁溶于50mL水的溶液中加入1.5g邻菲罗啉试剂,并定容至100mL;⑪防爆沸玻璃珠;⑫七水合硫酸亚铁铵;⑬硫酸亚铁铵标准溶液: $c\approx 0.005\text{ mol/L}$ 。(每日临时用前必须标定,标定时做平行双样)。

硫酸亚铁铵标定方法:在锥形瓶中加入45mL实验用水,用移液管准确量取5mL重铬酸钾标准溶液,摇匀后缓慢加入15mL浓硫酸,摇匀冷却待测。在锥形瓶中加入3滴指示剂⑩,用标准溶液⑬滴定至溶液为红褐色,记录标准溶液使用量(mL)。用以下计算方式算出硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 $c\text{ (mol/L)}$ 。

$$c = \frac{5.00\text{ mL} \times 0.0250\text{ mol/L}}{V}$$

2.3 仪器设备

标准COD消解器。分析天平:量感为0.0001g;酸式滴定管:25mL;实验用水和一般实验常用仪器和设备^[8]。

2.4 样品采集和保存

采集的水样在玻璃瓶中,原则上尽快分析,如果不能尽快分析的加入硫酸①使 $\text{pH}<2$ 在4℃下保存,最长保存时间不超过5天。

2.5 样品测定

在提前加入不超过2mL硫酸汞溶液④的锥形瓶中加入10mL混匀的水样 V_2 ,依次准确加入5mL重铬酸钾标准溶液⑦、和少许防爆沸玻璃珠。

将锥形瓶放到COD标准消解器上,从冷凝管上端缓慢加入15mL硫酸-硫酸银溶液⑧稍后摇匀锥形瓶使溶液混匀,从开始沸腾算起回流2小时(注意微沸),冷却后从冷凝管上端缓缓加入45mL水,取下,冷却至室温。

冷却后加入2~3滴亚铁灵试剂⑩,用硫酸亚铁铵标准溶液⑬滴定,使溶液从黄色变为蓝绿色再到红褐色为终点,记录硫

酸亚铁铵使用的体积 V_1 (mL)。

空白试验：以 10 mL 实验用水代替试样以上述相同的步骤进行空白试验，记录空白滴定消耗的硫酸亚铁铵的体积 V_0 (mL)，做平行双样^[9-10]。

2.6 结果计算

$$\rho = \frac{c \times V_0 - V_1 \times 8000 \times f}{V_2}$$

样品中化学需氧量的质量浓度 ρ 表示：当 COD_{Cr} 结果小于 100 mg/L 时保留至整数；

当 COD_{Cr} 结果大于或等于 100 mg/L 时，保留三位有效数字。

2.7 DO 的测定

DO 为现场采样时测定的项目，用的是便携式水质多参数测定仪，以及溶解氧瓶^[11]。

3 结果与分析

9 月份定点连续 10 天监测数据，见图 2-6，表 1-5。

表 1 第 1 天同时间同点位监测结果

Table 1 Monitoring results at the same time and at the same point on the first day

点位	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
DO (mg/L)	6.56	9.44	8.24	6.87	7.06	6.04	6.52	5.61	5.94	4.97	6.08	6.04	5.74	6.78	6.19	6.40	6.35
COD(mg/L)	7	2	11	7	5	8	8	10	11	13	8	9	14	9	8	8	7

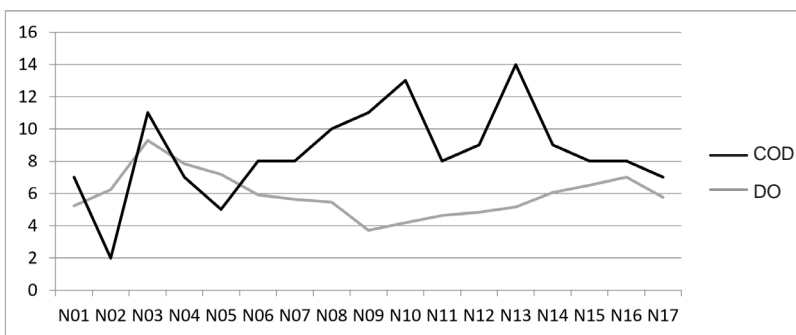


图 2 第 1 天同时间同点位监测图

Fig.2 Monitoring map at the same time and at the same point on the first day

点位数据显示，大部分区域 DO 值稳定，但 N08 和 N10、N09 和 N13，表明这些点位有机物污染较严重。需要针对这些点位较低，可能缺氧。COD 值在部分点位偏高，尤其是 N03、N09 和 N13 区域加强水质监测，并采取相应措施进行改善。

表 2 第 2 天同时间同点位监测结果

Table 2 Monitoring results at the same time and at the same point on the second day

点位	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
DO (mg/L)	6.56	9.44	8.24	6.87	7.06	6.04	6.52	5.61	5.94	4.97	6.08	6.04	5.74	6.78	6.19	6.40	6.35
COD (mg/L)	7	2	4	7	5	8	8	12	11	18	8	7	14	6	8	8	7

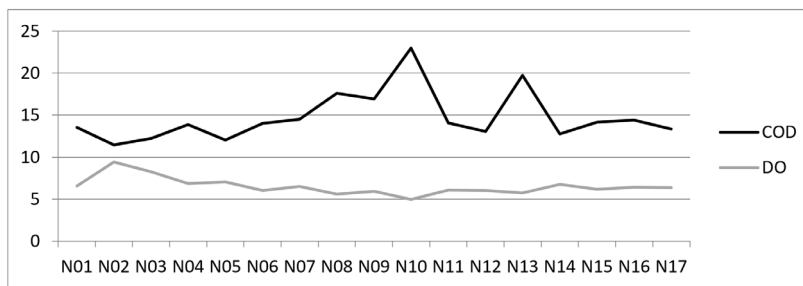


图 3 第 2 天同时间同点位监测图

Fig.3 Monitoring map at the same time and at the same point on the second day

整体来看，点位 DO 值较为稳定，但 N08、N09 和 N10 点位的 COD 值达到 18 mg/L，说明这些区域存在较严重的有机物污染。需密切关注这些点位的水质变化，加强污染源头管控，N03、N08、N09、N13 和 N10 的 COD 值较高，特别是 N10 点采取有效措施改善水质。

表3 第3天同时间同点位监测结果

Table 3 Monitoring results at the same time and at the same point on the third day

点位	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
DO (mg/L)	5.99	10.02	7.58	7.01	6.98	6.24	6.77	5.02	6.25	4.01	5.96	6.02	5.99	6.25	6.74	6.99	6.42
COD (mg/L)	9	1	5	5	6	6	7	11	8	18	16	12	14	9	8	9	8

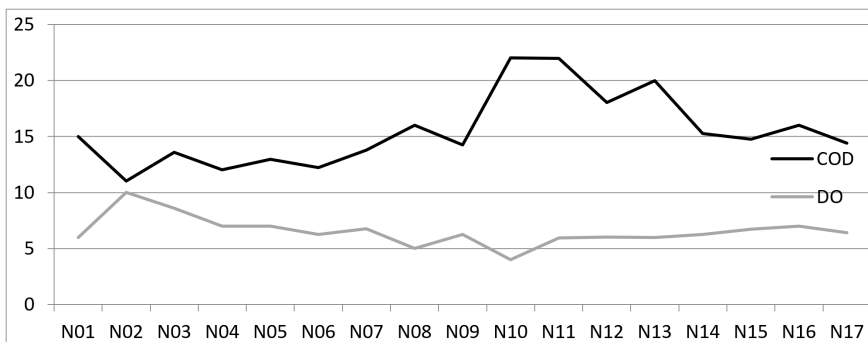


图4 第3天同时间同点位监测图

Fig.4 Monitoring map at the same time and at the same point on the third day

大部分点位 DO 值处于正常范围,但 N08 和 N10 点位较低, N13) 有机物污染较严重。需对这些点位加强监测,分析污染源,可能存在缺氧风险。COD 值显示部分点位(如 N08、N10 和 采取针对性的治理措施,以保障水质安全。

表4 第4天同时间同点位监测结果

Table 4 Monitoring results at the same time and at the same point on the fourth day

点位	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
DO (mg/L)	6.05	9.72	7.25	6.85	6.15	6.74	6.98	4.58	6.77	4.15	6.45	6.55	5.04	6.35	6.56	7.36	6.75
COD (mg/L)	9	2	8	6	6	7	6	13	9	19	8	9	12	8	7	6	8

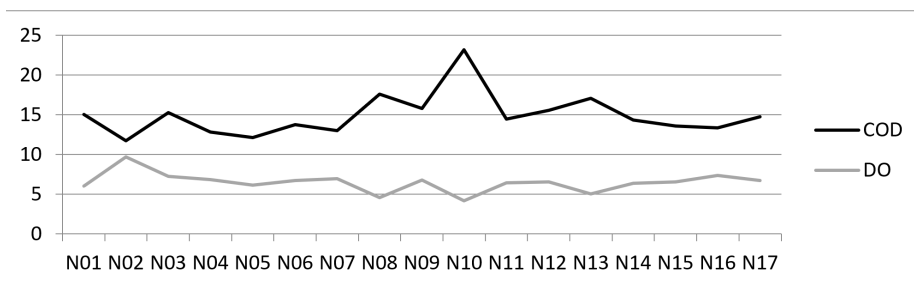


图5 第4天同时间同点位监测图

Fig.5 Monitoring map at the same time and at the same point on the fourth day

点位数据表明,大部分点位 DO 值处于正常范围,但 N08 和 N10 点位显著偏低,可能缺氧。COD 值在 N08 和 N10 点位显著偏高,表明有机物污染严重。需加强这两个点位的监测与治理,深入调查污染源,并采取措施降低 COD 值,提升 DO 水平,以保障整体水质安全。

表5 第5天同时间同点位监测结果

Table 5 Monitoring results at the same time and at the same point on the fifth day

点位	N01	N02	N03	N04	N05	N06	N07	N08	N09	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
DO (mg/L)	6.25	9.47	7.99	6.27	7.13	5.95	6.32	5.91	6.05	4.14	6.85	6.14	5.11	6.98	5.86	6.33	6.75
COD (mg/L)	6	1	3	7	4	10	5	4	8	19	8	8	11	6	9	7	6

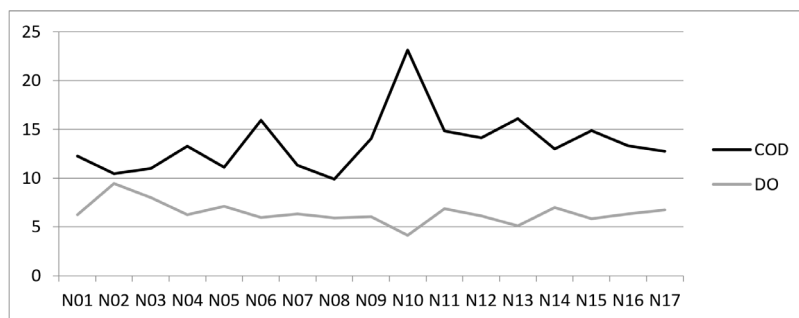


图6 第5天同时间同点位监测图

Fig.6 Monitoring map at the same time and at the same point on the fifth day

第5天点位数据表明, DO值整体正常, 但N08、N10和N13点位偏低, 需关注是否缺氧。COD值在N06、N10和N13点位偏高, 显示有机物污染较重。建议加强这些点位的水质监测, 查明污染来源, 采取相应措施降低COD值, 提升DO水平保障水质安全。

4 讨论

经过深入研究与分析, 我们全面概述了洱海入湖河道COD、DO的测定及相互关系。研究发现, 二者之间存在负相关关系, 这一重要观点为我们评价水质提供了新的视角。在实际应用中, 这些发现对保护洱海生态、制定治理策略具有重要意义。然而, 本研究仍存在不足之处, 如测定方法的进一步优化、数据处理的精准性等。未来, 我们期待在现有基础上深入探索, 为解决洱海水质问题贡献更多力量^[12-13]。

5 结论

通过以上方法测定出的多组数据可以较为明确的体现出, 大理满江洱海入湖河道水体同时间同地点同点位的每天变化不是很大, 呈现相对稳定的状态。但局部仍有较为突出的数值变化, 需落实引起变化原因。落实是否存在集中性季节降水、低量工业废水污染、不固定农村生活垃圾污染、农业污染、畜牧养殖业污染等情况。整理和统计监测方法及经验, 进一步推广至其他湖库监测工作。

参考文献

- [1] 耿宽, 吕宁, 赵彬宏, 等. 溶解氧多通道测量嵌入式系统的设计[J]. 控制工程, 2024, (04): 6.
- [2] 陶志勇, 胡启振, 任晓奎. 基于二层分解技术和改进神经网络的河流溶解氧预测研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2022, 44(02): 262-270.
- [3] 赵海超, 李艳平, 王圣瑞, 等. 洱海沉积物有色可溶性有机物

(CDOM) 三维荧光空间分布特性及指示意义[J]. 湖泊科学, 2019, 31(02): 507-516.

- [4] 何宗健, 蔡静静, 倪兆奎, 等. 洱海不同途径氮来源季节性特征及对水体氮贡献[J]. 环境科学学报, 2018, 38(05): 1939-1948.
- [5] 郑培超, 李成林, 王金梅, 等. 基于紫外-荧光特征级融合结合CARS-BO-LSSVM的水质COD检测方法[J]. 中国测试, 2024, (04): 11.
- [6] 奚满松, 沙凤兮, 刘艳萍, 等. 2015-2019洱海COD变化特征及影响因素研究[J]. 环境科学导刊, 2024, 43(01): 1-7, 21.
- [7] 李世汩, 陈文峰, 冯立辉, 等. 微污染湖泊水体植物-微生物协同修复技术[J]. 农业环境科学学报, 2024, (03): 12.
- [8] 林国辉. 一种溶解氧测定仪自动检定装置的研制[J]. 化学分析计量, 2023, 32(11): 104-108.
- [9] 苗雪杉, 王帆, 任志敏, 等. 水中溶解氧测定方法[J]. 科技创新与应用, 2023, 13(31): 150-153.
- [10] 管玉莹, 霍达, 吴兴元, 等. 洱海CDOM吸收光谱特征变化及其影响因素[J]. 水生生物学报, 2021, 45(04): 838-845.
- [11] 王永美. 洱海化学需氧量变化趋势及影响因素分析[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(01): 5-7.
- [12] 刘赟. 溶解氧测定仪计量过程常见问题讨论[J]. 中国计量, 2022, (07): 142-144.
- [13] 魏津. 在线溶解氧测定仪的示值误差测量结果不确定度评定[J]. 品牌与标准化, 2024, (01): 229-231.

作者简介



马姣丽, 中级工程师, 研究方向为化学, 环境, 地矿检测。