

# 烟台新夹河大桥国控断面 夏季高锰酸盐指数相关性研究

陈晓红<sup>1</sup> 杨建荣<sup>2</sup>

(1.烟台市芝罘环境监控中心,山东 烟台 264000; 2.烟台大学 生命科学学院,山东 烟台 264000)

**摘要:**通过收集整理新夹河大桥国控断面水质自动监测站2021年夏季监测数据,对其中水温(WT)、pH、高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)、总磷(TP)、总氮(TN)五项指标进行相关性分析,具体讨论了COD<sub>Mn</sub>与其余四项指标之间的线性关系和内在原因。结果表明:COD<sub>Mn</sub>与其余四项指标之间存在着显著的相关性。其中,COD<sub>Mn</sub>与pH、TP呈现正相关,与WT呈现负相关,与TN总体呈负相关,当TN浓度低于2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,COD<sub>Mn</sub>与TN呈正相关;当TN浓度超过2.0 mg·L<sup>-1</sup>时,COD<sub>Mn</sub>与TN呈负相关。针对四项指标分别对COD<sub>Mn</sub>时的影响并提出相应水质改善建议。

**关键词:**新夹河大桥国控断面;高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>);相关性;改善建议

**中图分类号:**X832 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2022)04-0296-05

化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)为一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗的氧化剂的量,以氧的质量浓度(mg·L<sup>-1</sup>)来表示,它在一定程度上反映了水体受到有机物污染的程度,是综合评价水体污染程度的重要指标之一<sup>[1]</sup>。COD值越大,说明水体中有机污染越严重<sup>[2]</sup>。研究显示,COD较其它任一水质指标都更能反映出水体环境综合状况<sup>[3]</sup>。由于COD含量过高,会出现水体缺氧、环境恶化、水质显著下降的状况,目前水环境评价方法中,几乎都将COD指标纳入其中<sup>[4]</sup>。当前,在国内外诸多河流生态环境监测和污染调查中,COD已被列为重要的环境监测指标之一<sup>[5-7]</sup>。水体COD的测定方法可分为铬法和锰法,分别以COD<sub>Cr</sub>和COD<sub>Mn</sub>表示。

大沽夹河地处烟台市中北部,属季风雨源型河流,由外夹河、内夹河两大支流汇合而成,交汇处上溯200 m处设有新夹河大桥国控断面,并建有水质自动监测站纳入国家水质自动监测网,由国家统一运行管理,监测结果作为国家考核山东省、烟台市的依据。本文基于自动监测站在线监测数据和现场调查,通过分析水质指标的相互关系,并结合数据演变趋势及藻类自身生长和代谢规律,综合分析断面水体COD<sub>Mn</sub>与各指标相关性,

并提出有针对性的水质改善建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

大沽夹河干流总长140 km,流域面积2296 km<sup>2</sup>,其中外夹河为大沽夹河主河道,流经海阳市、栖霞市、牟平区、福山区、莱山区、芝罘区等6个区市,流域面积1072 km<sup>2</sup>;内夹河流经栖霞市和福山区,流域面积1224 km<sup>2</sup>。两支流汇合后,经福山区、芝罘区和经济技术开发区,由南向北注入黄海。目前,大沽夹河干流下游建有9座拦河闸坝,水体流动性差,枯水期河道断流情况严重,芝罘区境内大沽夹河长25 km,河道平均宽度200 m,流域面积99 km<sup>2</sup>。本文选取干流外夹河芝罘段新夹河大桥国控断面为研究对象。

### 1.2 数据来源与分析方法

数据来源于2021年6—8月新夹河大桥国控断面实时在线监测数据,监测的频率是4 h检测一次。对水温(WT)、pH、COD<sub>Mn</sub>、总磷(TP)、总氮(TN)5项常规监测数据进行了相关性分析,采用

收稿日期:2022-04-10;修回日期:2022-06-20

基金项目:山东省省级地表水生态补偿资金资助项目(SDWZ2021-031)

第一作者简介:陈晓红(1969—),女,江苏淮安人,高级工程师,研究方向为环境监测。E-mail: chxh8907@163.com

Pearson 相关系数法分析探讨了 5 项常规指标数据之间的相关性及数据之间存在的联动变化。

Pearson 相关系数计算公式:

$$\rho_{xy} = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{E(xy) - E(x)E(y)}{\sqrt{E(x^2) - E^2(x)} \sqrt{E(y^2) - E^2(y)}} \quad (1)$$

式中:  $\rho_{xy}$  为  $x, y$  之间的 Pearson 相关系数;  $E$  为数学期望;  $\text{cov}(x, y)$  为  $x, y$  间的协方差;  $x, y$  之间任意两个指标;  $\sigma_x, \sigma_y$  对应为方差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水质指标相关性分析

新夹河大桥断面为国考断面,执行标准为《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类标准,该断面 2021 年度水质考核结果为达标。Pearson 相关系数是一种度量两个变量间的相关程度的方法,本文选取的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、pH、WT、TP、TN 等 5 项指标中任意两个变量的观测值为成对、相互独立的连续数据,且总体呈现正态分布或接近正态的单峰分布,符合 Pearson 相关系数的约束条件,各指标间相关性结果分析见表 1,采用双尾 T 检验检测结果显著性。由表 1 可知, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 pH、TP 成呈现正相关,而与 WT、TN 呈现负相关。通过讨论不同指标与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的关联性,探索相关性的原因和变化规律。

表 1 各水质指标 Pearson 相关性分析结果

Tab.1 Pearson correlation analysis results of water quality indicators

指标	WT	pH	$\text{COD}_{\text{Mn}}$	TP	TN
WT	1.000				
pH	0.242 **	1.000			
$\text{COD}_{\text{Mn}}$	-0.592 **	0.617 **	1.000		
TP	-0.611 **	-0.239 **	0.833 **	1.000	
TN	0.500 **	-0.195 **	-0.498 **	-0.231 **	1.000

注: \*\* 表示  $P < 0.01$ ; \* 表示  $P < 0.05$ 。

### 2.2 水温对高锰酸盐指数的影响

根据 253 组  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和 WT 的监测数据进行线性回归分析,二者存在如下线性关系:

$$y = 14.654 - 0.314x \quad r^2 = 0.3508,$$

二者散点图见图 1。由图 1 可见,当 WT 超过 22

℃时,随着 WT 升高, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度呈下降趋势。影响藻类繁殖的因素主要是水体营养盐含量以及光照和 WT 等理化因素,气温、WT 的变化是藻类水华发生不可忽视的诱因。汤宏波等曾报道,武汉东湖发生严重的藻类水华时 WT 为 20 ℃<sup>[8]</sup>。随着 WT 的增加,当超出藻类生长的最适宜温度范围时,不会成为长时间持续性水华,超过最适宜 WT 时,藻类的增殖速度有减少趋势,水温升高对藻类还是有一定的抑制作用<sup>[9]</sup>。本研究时段的 WT 均介于 21.4~34.6 ℃,藻类生长受到一定限制,因此藻类释放的有机物质则会减少,该断面  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度与 WT 呈负相关。

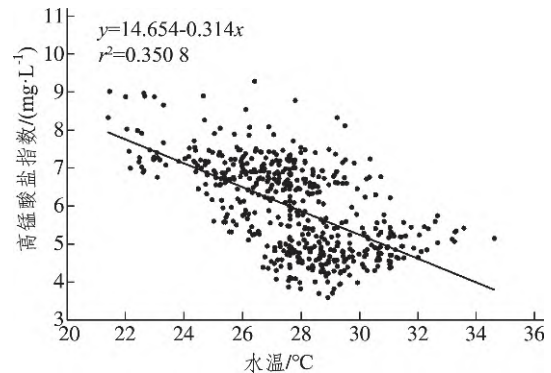


图 1 WT 与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  之间的关系

Fig.1 The relationship between WT and  $\text{COD}_{\text{Mn}}$

### 2.3 pH 对高锰酸盐指数的影响

根据 253 组  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和 pH 的监测数据进行线性回归分析,二者存在如下线性关系:

$$y = -1.021 + 0.818x \quad r^2 = 0.381,$$

二者散点图见图 2。由图 2 可见, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  和 pH 的散点分布较为均匀且分散,虽然相关性较好,但同一 pH 值对应的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  值范围较大,当  $\text{pH} > 9.0$  时, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  值范围收窄。这主要是 pH 在水体中主要受  $\text{CO}_2$  含量的影响,但是  $\text{CO}_2$  的含量受水体中微生物种类以及数量、水温等多种因素的影响<sup>[10]</sup>。有研究报道,从机理上藻类在进行光合作用时释放出  $\text{OH}^-$ ,光合作用方程式如下:



pH 值升高主要是藻类在光合作用中吸收  $\text{CO}_2$ 、释放  $\text{O}_2$  影响  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{OH}^-$  平衡的结果<sup>[11]</sup>。据报道,烟台市夹河流域水体中 pH 升高均与藻类生长相关<sup>[12]</sup>。进入 6 月后,阳光充足,水生植物和

藻类通过光合作用吸收水体大量二氧化碳,从而造成水体碱性离子增多,造成 pH 升高,碱性条件有利于藻类生长,富营养化程度加剧。生物竞争作用造成大量水草死亡,腐败后增加了  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  负荷。同时,已经有大量研究表明,碱性水体可以加快底泥中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的释放,pH 为 10 时的  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  释放速率是 pH 为 8.5 时的 1.2~1.3 倍,因此控制水体 pH 也有利于降低水体  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度<sup>[13-14]</sup>。

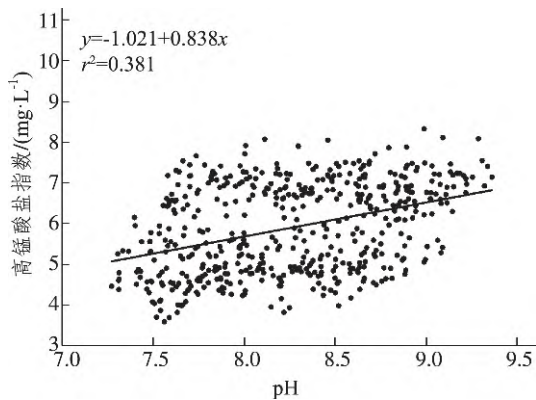


图 2 pH 与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  之间的关系

Fig.2 The relationship between pH and  $\text{COD}_{\text{Mn}}$

#### 2.4 总磷对高锰酸盐指数的影响

根据 253 组 TP 和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的监测数据进行线性回归分析,二者存在如下线性关系:

$$y = 3.065 + 38.475x \quad r^2 = 0.694$$

并且显著相关,二者散点图见图 3。由图 3 可知, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度随着 TP 浓度的增加而增加的趋势明显,这主要是一方面由于作为夹河支流的勤河段有生活污水汇入,存在氮、磷点源输入;另一方面河道两侧和堤坡存在一定数量的农田,雨季之前,农作物种植会施加大量的有机肥和农药,随着夏季降雨的增多,氮、磷等面源污染随雨水入河;加之河道水体交换频率相对较低、流速较慢,水体中颗粒态氮、磷元素发生沉降,促进河道藻类的生长繁殖,藻类细胞的代谢过程会分泌胞外聚合物(EPS),EPS 主要是由多聚糖和蛋白质组成,EPS 的分泌程度和分泌量在藻类不同生长时期呈现差异<sup>[15-16]</sup>。当藻细胞处于生长后期时,EPS 会随藻细胞的衰老而释放到水体中。当藻类在适宜的条件暴发水华现象,EPS 的分泌量会随之上升,在藻类竞争过程中,衰亡的藻类分泌的胞外有机物释放到河道水中,导致水体中的有机物含量升高,

$\text{COD}_{\text{Mn}}$  随之升高。

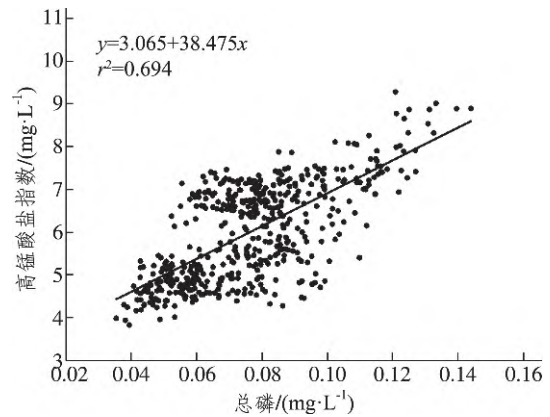


图 3 TP 与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  之间的关系

Fig.3 The relationship between TP and  $\text{COD}_{\text{Mn}}$

#### 2.5 总氮对高锰酸盐指数的影响

根据 253 组 TN 和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的监测数据进行线性回归分析,当 TN 浓度低于  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,二者存在如下线性关系:

$$y = 5.850 + 0.397x \quad r^2 = 0.2536$$

当 TN 浓度大于  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,二者存在如下线性关系:

$$y = 7.239 - 0.355x \quad r^2 = 0.3772$$

二者散点图见图 4。由图 4 可见,当 TN 浓度低于  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度呈现上升趋势;当 TN 浓度超过  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度逐渐降低。这主要是因为,通常情况下限制浮游植物生长的主要营养元素为 N、P。有研究表明,氮磷比率直接影响藻类生长、细胞组成及其对营养的摄取能力<sup>[17]</sup>。适当的营养盐可以控制藻类的生长,N/P 是藻类生长的限制因子,但目前尚无一致结论。由 A.C.Redfield 提出的藻类健康生长及生理平衡所需的 16:1 的适宜氮磷比(N/P)已经在很多文献中提到,并已经被广大学者所接受<sup>[18-20]</sup>。藻类细胞的组成主要为  $\text{C}_{106}\text{H}_{181}\text{O}_{45}\text{N}_{16}\text{P}$ ,Wynne 等<sup>[21]</sup>认为,藻类的氮磷吸收比例基本上是遵循 Redfield 比值 16:1,因此常用此比值来判断藻类受营养盐的相对限值情况。当 N/P 偏离 16:1 时,藻类的生长会受到相对低含量营养要素的限制。研究时段数据分析显示,6—8 月考核断面 TP 平均浓度为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,如果按照 N/P=16:1,理论上 TN 浓度为  $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,N/P 达到最佳,此时最适宜藻类生长繁殖,释放的有机质最

多,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度最大, 虽然实际情况为 TN 浓度为  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度达到峰值, 但该浓度与 TN 理论浓度值仍较为接近。因此, 当 TN 浓度过  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 且 TN 浓度如果持续升高, N/P 将进一步拉大, 藻类生长会被限制, 故 TN 浓度与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  浓度呈现负相关性。

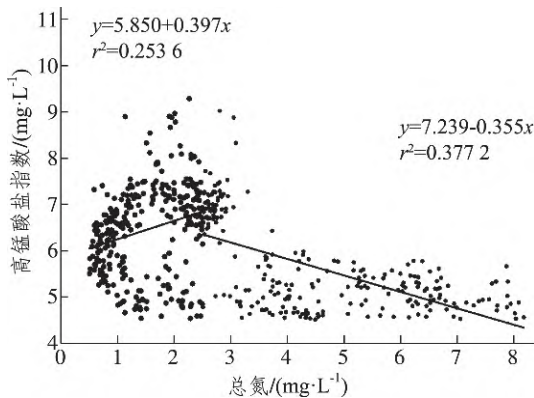


图4 TN与 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 之间的关系

Fig.4 The relationship between TN and  $\text{COD}_{\text{Mn}}$

### 3 结论与对策

通过对2021年6—8月新夹河大桥国控断面实时在线监测数据分析得出以下结论:  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 pH、TP 呈正相关, 而与 WT 呈负相关, 当 TN 浓度低于  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 TN 呈正相关, 当 TN 浓度超过  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  与 TN 呈负相关。根据上述各水质指标对  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的影响, 结合河道现状, 提出以下水质改善建议。

1) 加强河道水环境综合治理。针对数据分析与现场调研初步判断的问题, 建议开展河道水草打捞和部分水生植被清除工作, 改善水体酸碱度; 识别河道底泥污染状况, 针对性提出河道内源修复治理措施; 打通河道水体连接通道, 改善水动力条件和水质状况。

2) 实施大沽夹河缓冲带生态保护修复。考虑到国控断面所在的外夹河右岸未修建生态岸坡, 容易导致汛期面源和泥沙直接随径流入河, 以恢复河湖缓冲带栖息地和拦截净化作用等生态功能为目的, 拟在外夹河右岸划定缓冲带(守), 退出不合理人类活动(退), 并对缓冲带内受损区域实施生态保护和修复(补), 减少降雨径流和人类活动对水质的影响。

3) 大沽夹河水动力提升工程。实现河流水

体的长治久清, 截污是前提, 清淤是基础, 活水是灵魂。增强水动力, 实现流水不腐, 是对河道水质进一步提升和夯实巩固的有效措施。考虑流域的整体性, 通过建设活动溢流堰, 水系连通等工程, 协同上下游、同域支流, 因势利导, 有序引排, 实现河道水动力重构。

### 参考文献:

- [1] 冯嘉豪. 化学需氧量测定方法的对比分析[J]. 现代盐化工, 2021, 48(6): 37-38.
- [2] 杨晓平, 阎美静, 张亮. 快速消解分光光度法测定化学需氧量改进研究[J]. 化学分析计量, 2011, 20(2): 86-88.
- [3] 刘乾甫, 赖子尼, 李跃飞, 等. 2017—2018年西江干流水体高锰酸盐指数的变化特征及环境质量评价[J]. 中国水产科学, 2019, 26(6): 1194-1204.
- [4] 刘干甫, 赖子尼, 高原, 等. 珠三角地区密养淡水鱼塘浮游植物群落结构分析[C]//中国水产学会渔业资源与环境分会. 2014年度中国水产学会渔业资源与环境分会学术年会论文集. 宜昌: 2014年度中国水产学会渔业资源与环境分会学术年会, 2014.
- [5] 胡成, 苏丹. 综合水质标识指数法在浑河水质评价中的应用[J]. 生态环境学报, 2011, 20(1): 186-192.
- [6] 李祚泳, 汪嘉杨, 郭淳. 富营养化评价的对数型幂函数普适指数公式[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 664-672.
- [7] Sakai N, MOHAMAD Z F, NASARUDDIN A, et al. Eco-Heart Index as a tool for community-based water quality monitoring and assessment [J]. Ecological Indicators, 2018, 91: 38-46.
- [8] 汤宏波, 胡圣, 胡征宇, 等. 武汉东湖甲藻水华与环境因子的关系[J]. 湖泊科学, 2007, 19(6): 632-636.
- [9] 边归国, 陈宁, 胡征宇, 等. 福建某河流甲藻水华与污染指标的关系[J]. 湖泊科学, 2010, 22(3): 405-410.
- [10] 游亮, 崔莉凤, 刘载文, 等. 藻类生长过程中 DO、pH 与叶绿素相关性分析[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 42-44.
- [11] 刘春光, 金相灿, 孙凌, 等. pH 值对淡水藻类生长和种类变化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(2): 294-298.
- [12] 林影, 徐明家, 张广谱, 等. 烟台市夹河流域 PH 值偏高的原因分析[J]. 山东环境, 1995(2): 12-13.
- [13] 雷晓玲, 韩亚鑫, 冉兵, 等. 环境因子对三峡库区底泥污染物释放的影响研究[J]. 环境工程, 2016, 34

- (1): 47-50.
- [14] 朱健,李捍东,王平.环境因子对底泥释放 COD、TN 和 TP 的影响研究[J].水处理技术,2009,35(8): 44-49.
- [15] 王华,陈华鑫,徐兆安,等.2010—2017 年太湖总磷浓度变化趋势分析及成因探讨[J].湖泊科学,2019,31(4): 919-929.
- [16] 杨琛,李强.北方中小河流春季 pH 值和高锰酸盐指数超标情况分析对策[J].中国新技术新产品,2020(17): 134-135.
- [17] 张欢,刘德富,张佳磊,等.两种不同氮磷比下的藻类生长曲线[J].湖北工业大学学报,2017,32(4): 75-79.
- [18] Redfield A C.The biological control of chemical factors in the environment [J]. Science Progress,1960,11(11): 150-170.
- [19] KLAUSMEIER C A ,LITCHMAN E ,DAUFRESNE T , et al.Optimal nitrogen-to-phosphorus stoichiometry of phytoplankton [J].Nature,2004,429: 171-174.
- [20] 周兵飞.氮磷比对浮游藻类生长竞争的影响[J].河北渔业,2013(4): 54-55.
- [21] WYNNE D ,RHEE G Y.Effects of light intensity and quality on the relative N and P requirement ( the optimum N: P ratio) of marine planktonic algae [J]. Journal of Plankton Research,1986,1: 91-103.

## Correlation of Permanganate Index of State Controlled Section of Yantai Xinjiahe Bridge in Summer

CHEN Xiaohong<sup>1</sup>, YANG Jianrong<sup>2</sup>

(1.Yantai Zhifu Environmental Monitoring Center ,Yantai 264000 ,China;  
2.College of Life Sciences ,Yantai University Shandong ,Yantai 264000 ,China)

**Abstract:** By collecting and sorting out the monitoring data of the water automatic monitoring station of the Xinjiahe Bridge State Controlled Section in Summer in 2021 ,the correlation analysis of the five indicators of water temperature( WT) ,pH ,permanganate index(  $COD_{Mn}$ ) ,total phosphorus( TP) and total nitrogen( TN) was conducted and the linear relationship and internal causes between  $COD_{Mn}$  and the other four indicators were discussed in detail.The results show that there is a significant correlation between  $COD_{Mn}$  and the other four indicators.Among them , $COD_{Mn}$  was positively correlated with pH and TP; negatively correlated with WT; When TN concentration is lower than  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  , $COD_{Mn}$  is positively correlated with TN; when TN concentration is higher than  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  , $COD_{Mn}$  is negatively correlated with TN and corresponding treatment measures are put forward.

**Keywords:** state controlled section of Xinjiahe Bridge; permanganate index (  $COD_{Mn}$ ) ; relevance; suggestions for improvement

(责任编辑 李维卫)