

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БПК

Изложены вопросы, касающиеся несоответствия существующей практики организации мониторинга биохимической потребности в кислороде (БПК) накопленным научным знаниям, причем не только в России, но и в мире – об этом свидетельствуют, в частности, материалы, публикуемые UNEP GEMS/WATER [1].

Авторы уже обращались к этой теме [2, 3], указывая на путаницу в определениях БПК, ошибки в формулах и методических рекомендациях, допущенные как в отечественных, так и в зарубежных публикациях. Так, например, из анализа многих Интернет-источников следует, что часто пишут "BOD", а подразумевают "BOD₅". Т.е. имеют в виду «величину биохимического потребления кислорода за 5 сут» (Biochemical Oxygen Consumption for 5 day incubation period), а пишут «биохимическая потребность в кислороде» (Biochemical Oxygen Demand).

В качестве иллюстрации сошлемся на интернет-презентацию "Unlocking the Secrets of C-BOD" – автор Amy F. Fuller [4]. В презентации приводится место и год рождения БПК (Великобритания, 1908 г.) и предыстория его рождения, связанная с решением проблемы загрязнения р. Темза в районе Лондона с начала XIX века. Приводится разъяснение причины выбора 5-ти суточного интервала измерения: "Why not 4 days, or 6? There is no scientific reasoning behind a 5 day incubation period. It was estimated that it took 5 days for river estuaries in London to reach the Thames River and empty into the sea". Из презентации следует, что автор не разделяет (или отождествляет) понятия BOD₅ и BOD. В Глобальной системе мониторинга водных объектов (GEMS/WATER) [14] также нет четкости: в публикациях приводят данные по «потреблению» BOD₅, а в заголовках разделов пишут "BOD" (см., например, рис. 1). При этом определение BOD¹ дается верное. В Российских ежегодниках также приводят значения лишь БПК₅ [53]. В мировой

практике мониторинг БПК₅ выполняется на реках, водохранилищах и сточных коллекторах. Результаты этих измерений публикуются в национальных периодических изданиях (для России см., например, [3]) и обобщаются в публикациях GEMS (Global Environmental Monitoring System) [14].

Величина БПК₅ является важным показателем качества воды, однако недостаточно информативным, поскольку не позволяет определить такие важнейшие характеристики качества воды, как биохимическая потребность в кислороде и скорость биохимического окисления. Данное утверждение справедливо для всех случаев, кроме тех, когда состав органического загрязняющего вещества априори известен.

Впрочем, даже для известного состава органического загрязняющего вещества не так все просто, как может показаться на первый взгляд. Например, принято считать, что для бытовых стоков значение БПК₅ составляет около 70 % от значения БПК_∞ (полного, БПК_∞ ≈ БПК), а коэффициент скорости распада k_1 при этом принимает следующее значение: $k_1 = 0,1$ (сут)⁻¹ для десятичного основания; $k_1 = 0,23$ для экспоненты.

Очень часто эти числа (и представления) экстраполируются и на другие виды органических загрязняющих веществ, что является грубой ошибкой (недопустимость подобного подхода подробно рассмотрена в работах [2, 3]). Дело в том, что даже для бытовых стоков приведенные числа имеют ограниченное применение, поскольку они справедливы лишь при «стандартизованном» составе загрязнителей и, что крайне важно – в отсутствие токсинов, подавляющих работу микроорганизмов по окислению (минерализации) органических веществ. Проблемы оценки биологической активности затронуты в [6]. Наличие токсинов снижает скорость окислительных процессов; возможны случаи, когда даже для органически мягких бытовых стоков вместо значения $k_1 = 0,23$

А.В. Готовцев*,
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

В.И. Данилов-Данильян,
член-корреспондент РАН, директор, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

А.М. Никаноров,
член-корреспондент РАН, директор, Гидрохимический институт Росгидромета и Российской академии наук, Ростов-на-Дону

¹ Biochemical Oxygen Demand (BOD)

* Адрес для корреспонденции: gotov44@mail.ru

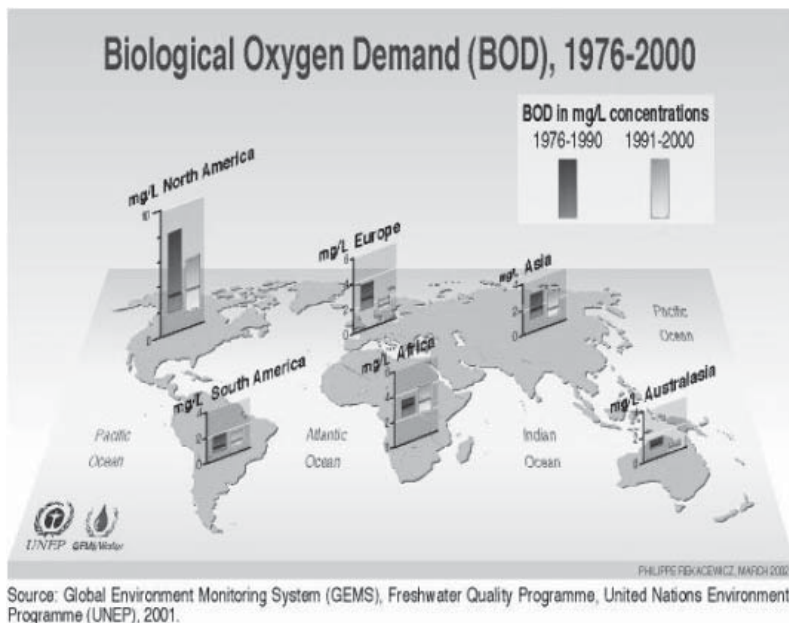


Рис. 1. Пример небрежности в обозначениях: написано "BOD", а подразумевается "BOD₅". Ниже будет показано, что эта небрежность не столь безобидна, как может показаться на первый взгляд.

получим $k_1 \leq 0,04$ (сут)⁻¹. Очевидно, что в такой ситуации измеренное значение БПК₅ будет составлять не 70 % от значения БПК_П, а около 20 % [2]. А это, в свою очередь, означает, что «удовлетворительному» (по критерию ПДК²) значению БПК₅ = 2 мг/л будет соответствовать значению БПК_П ≥ 11 мг/л вместо допустимого БПК_П ≤ 3 мг/л [2].

Поэтому крайне важно знать не только и не столько БПК₅, а два других, гораздо более важных и информативных показателя, а именно – БПК и k_1 , которые могут быть вычислены по формулам:

$$БПК = BOD = \frac{BOD_T^2}{2BOD_T - BOD_{2T}}, \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{T} \ln \frac{BOD_T}{BOD_{2T} - BOD_T}, \quad (2)$$

где BOD_T и BOD_{2T} – биохимическое потребление кислорода за периоды времени T и 2T сут (или других временных единиц измерения), соответственно. Вывод этих формул можно найти, например, в работах [2, 3].

Вернемся к рис. 1. Из приведенных на нем диаграмм следует существенное снижение BOD в Европе и Северной Америке за период 1991-2000 гг. (по сравнению с периодом 1976-1990 гг.). Если бы эти диаграммы дей-

² ПДК – предельно допустимая концентрация. Для водного объекта рыбохозяйственного назначения обычно принимают: ПДК = 2 мг/л, – при оценке БПК₅; и 3 мг/л – при оценке БПК.

ствительно соответствовали BOD, а не BOD₅ (как выясняется из контекста), то можно было бы отметить улучшение качества воды в реках Европы и Северной Америки. Действительно, BOD характеризует концентрацию органического загрязнения воды. Уменьшение BOD свидетельствует об улучшении качества воды. Однако на рис. 1 представлено уменьшение BOD₅, из чего вовсе не следует вывод об обязательном уменьшении BOD. Такой вывод мог иметь место, если бы имелась информация о том, что коэффициент k_1 , характеризующий скорость окисления органики, остался прежним. К сожалению, в отчетах GEMS/WATER данные по k_1 не приводятся. Можно попытаться сделать лишь косвенные оценки тенденции изменения величины k_1 . Так, из приведенного в отчетах GEMS/WATER (рис. 2) следует значительное увеличение концентрации CaCO₃ в реках Европы и Северной Америки за исследуемый период, на основании чего можно сделать предположение об уменьшении k_1 .

В частном случае для T=5 сут из (1)-(2) получим:

$$БПК = BOD = \frac{BOD_5^2}{2BOD_5 - BOD_{10}}, \quad (1^*)$$

$$k_1 = \frac{1}{5} \ln \frac{BOD_5}{BOD_{10} - BOD_5}. \quad (2^*)$$

Чтобы оценить динамику биохимического окисления, интересно было бы вычислить значения БПК и k_1 еще для одного инкубационного периода, например, для T=2,5 сут:

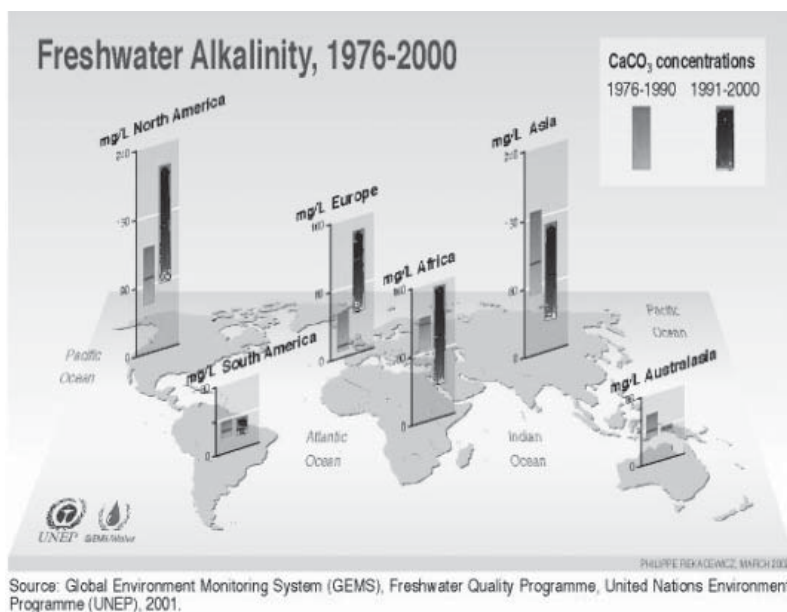


Рис. 2. Из увеличения концентрации CaCO₃ в реках Европы и Северной Америки можно сделать предположение об уменьшении k_1 и возможном увеличении BOD.

$$БПК = BOD = \frac{BOD_{2,5}^2}{2BOD_{2,5} - BOD_5}, (1^{**})$$

$$k_1 = \frac{2}{5} \ln \frac{BOD_{2,5}}{BOD_5 - BOD_{2,5}}. (2^{**})$$

Сравнение значений БПК и k_1 , вычисленных по формулам (1*)-(2*) и (1**)-(2**), позволит оценить динамику биохимического окисления и сделать качественно новые выводы о состоянии водного объекта.

В идеале желательно было бы иметь непрерывный ряд измерений биохимического потребления кислорода

$$BOD_T(t) = X(t;T), (3)$$

где t – дата изъятия из водного объекта пробы на анализ; T – длительность инкубационного периода при определении биохимического потребления кислорода.

Наличие ряда натуральных измерений (3) позволит оперировать с функциональными зависимостями:

$BOD(t;T)$ – биохимическая потребность в кислороде, (4)

$k_1(t;T)$ – коэффициент скорости биохимического окисления. (5)

В принятых обозначениях формулы (1)-(2) примут вид:

$$BOD(t;T) = \frac{X^2(t;T)}{2X(t;T) - X(t;2T)}, (1^0)$$

$$k_1(t;T) = \frac{1}{T} \ln \frac{X(t;T)}{X(t;2T) - X(t;T)}. (2^0)$$

Здесь $X(t;T)$ и $X(t;2T)$ – биохимическое потребление кислорода за T и $2T$ сут (или других временных единиц измерения) соответственно.

Наличие функциональных зависимостей (10), (20), вычисленных на основе ряда натуральных измерений (3), открывает новые горизонты для анализа и прогноза качества воды, которые невозможно увидеть, обладая лишь знаниями о БПК₅.

Так, например, в условиях «благоприятной» информации по БПК₅ (т.е. при БПК₅ (t) ≤ 2 мг/л) наличие функциональных зависимостей (10), (20) позволит своевременно выявить следующие возможные ситуации (как благоприятные, так и опасные).

Ситуация 1 (благоприятная). Функция $k_1(t;T)$ (т.е. скорость разложения органики, она же скорость минерализации, она же скорость окисления) убывает с увеличением времени инкубации

$$\frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) < 0$$

Ключевые слова:

математическое моделирование, качество воды, биохимическая потребность в кислороде (БПК), биохимическое потребление кислорода, коэффициенты скорости биохимического потребления кислорода, мониторинг БПК

Это означает, что численность микроорганизмов и их активность была достаточной. Поэтому вначале была окислена (минерализована) легко окисляемая «мягкая»³ органика, а затем стала «осваиваться» более «жесткая» – в результате скорость процесса окисления падает.

Ситуация 2 (потенциально опасная). Функция $k_1(t;T)$ возрастает с увеличением времени инкубации:

$$\frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) > 0.$$

Это означает, что концентрация микроорганизмов в водном объекте (или их активность) была недостаточной для эффективной минерализации органики, поэтому вначале был период размножения (или восстановление их активности). Возможно, произошел залповый сброс органики и/или микроорганизмы не успели восстановить активность после предшествующего воздействия токсинов.

Ситуация 3 (опасная). Одновременное увеличение $BOD(t;T)$ и уменьшение $k_1(t;T)$ в некоторый момент времени $t=t^*$:

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} BOD(t;T) \right|_{t=t^*} > 0$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} k_1(t;T) \right|_{t=t^*} < 0.$$

При этом $BOD(t^*;T)$ может существенно превысить допустимый предел, а BOD_5 оставаться в норме: $BOD(t^*;T) \gg 3$ при $BOD_5 < 2$. **Ситуация 4 (крайне опасная).** Резкое снижение величины $k_1(t;T)$ в некоторый момент времени $t=t^*$: $k_1(t;T) \approx 0$.

Это может быть следствием несанкционированного сброса токсичных стоков в водный объект. В этом случае надо срочно проводить дополнительные гидрохимические анализы на предмет поиска токсинов.

Самое парадоксальное, что при сбросе токсинов, подавляющих деятельность микроорганизмов по окислению органики, традиционный (он же «классический», он же «архаичный») показатель БПК₅ покажет «улучшение», поскольку при снижении скорости окисления снизится и значение этого показателя. В предельно неблагоприятном (по токсинам) случае БПК₅ может снизиться до нуля – $BOD_5(t^*) \approx 0$. Т.е. формально вроде бы «хорошо» (органические загрязнения в воде вроде бы отсутствуют), а по сути

³ По скорости распада органические вещества принято делить на биологически мягкие ($k_1 \geq 0,3 \text{ сут}^{-1}$), промежуточные ($0,06 \leq k_1 < 0,3 \text{ сут}^{-1}$) и жесткие ($k_1 < 0,06 \text{ сут}^{-1}$). Не следует путать с мягкостью и жесткостью воды.

– экологическая катастрофа: токсины подавили деятельность микроорганизмов, они не успевают восстановиться за 5 сут, в результате измерения покажут $BOD_5(t^*) \approx 0$.

Заключение

Корректная оценка качества вод в современных условиях требует расширения информационной базы натуральных измерений биохимического потребления кислорода для вычисления биохимической потребности в кислороде БПК ($t;T$) и коэффициента скорости биохимического окисления $k_1(t;T)$.

Необходимы дополнения существующих методических указаний по ведению мониторинга водных объектов рекомендациями по дополнительным (помимо принятых БПК₅) измерениям.

В заключении необходимо отметить, что при выводе формул (1)-(2) использовалось предположение, что процесс биохимического окисления можно описать с помощью системы уравнений Стритера-Фелпса [7]. Как было показано в работе [8], эта система имеет ограниченную область применения, поэтому в дальнейшем предполагается уточнение формул (1)-(2) на основе модифицированной системы уравнений Стритера-Фелпса, изложенной в [8].

Литература

1. United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System/Water Programme. website: <http://www.gemswater.org>
2. Готовцев А.В. БПК: как понимать, вычислять и применять / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Методы оценки соответствия. Водный контроль в русле инноваций. 2010. № 9. С. 10-15.

3. Готовцев А.В. Проблема создания информационной базы для оценки биохимической потребности в кислороде / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Известия КБНЦ РАН. 2011. № 1 (39). С. 86-91.

4. Amy F. Fuller. Unlocking the Secrets of C-BOD. A Brief History of B.O.D. Practical Manual of Wastewater Chemistry by Hauser. May 2008 For ОТСО.

5. Государственный водный кадастр. Ресурсы поверхностных и подземных вод, их использование и качество (ежегодное издание). Л.: ГГИ, 1982, 80 с.; 1983, 116 с.; 1984, 116 с.; 1985, 138 с.; 1986, 134 с.; 1987, 140 с.; 1988, 152 с.; 1989, 152 с.; 1990, 136 с.; 1991, 136 с.; 1992, 64 с.; 1993, 86 с.; 1994, 90 с.; 1995, 92 с.; 1996, 96 с.; 1997, 96 с.; 1998, 92; 1999, 94 с.; 2000, 104 с.; 2001, 112 с.; 2002, 114 с.; 2003, 144 с.; 2004, 164 с.; 2005, 166 с.; 2006, 174 с.; 2007, 154 с., 2008, 154; 2009, 166.

6. Баренбойм Г.М., Веницианов Е.В., Чиганова М.А., Кирпичникова Н.В., Авандеева О.П., Савека А.Ю. Мониторинг органических ксенобиотиков, включая лекарства, на водных объектах (проблемы оценки биологической активности) // Сборник трудов всероссийской научной конференции «Устойчивость водных объектов, водосборных и прибрежных территорий; риски их использования», Калининград, 2011 г., с. 16-24

7. Streeter H.W. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River / Streeter H.W., Phelps E.B. // U.S. Publ. Health Service Bull. 1925. № 146. P. 1-75.

8. Готовцев А.В. Модификация системы Стритера-Фелпса с целью учёта обратной связи между концентрацией растворённого кислорода и скоростью окисления органического вещества // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 2. С. 250-256.



A.V. Gotovtsev, V.I. Danilov-Danil'yan, A.M. Nikanorov

BOD – NEW HORIZONS

The paper provides a practical approach dealing with mathematical processing results of chemical analysis of continental water under evaluation of the value

of the total biochemical oxygen demand (BOD), as well as the kinetic BOD rate constant.

Key words: mathematical modeling, water quality, biochemical oxygen demand (BOD), biochemical oxygen consumption, speed of biochemical oxygen consumption, BOD monitoring