

Вычисление **БИОХИМИЧЕСКОЙ ПОТРЕБНОСТИ** В КИСЛОРОДЕ и СКОРОСТИ БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ (НОВЫЕ ФОРМУЛЫ)

На основе аналитического решения модифицированной системы уравнений Стритера–Фелпса предложены формулы для вычисления биохимической потребности в кислороде и коэффициента скорости биохимического окисления.

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

До настоящего времени для вычисления биохимической потребности в кислороде и константы неконсервативности рекомендуются (например, [2]) формулы (условно назовём их «старыми»), выведенные на основе классической системы Стритера–Фелпса [3]:

$$БПК = L_0 = \frac{X_T^2}{2X_T - X_{2T}}, \quad (1)$$

$$k_1 = \frac{1}{T} \ln \frac{X_T}{X_{2T} - X_T}$$

Здесь T — время (период) инкубации пробы воды, помещенной в затемненную склянку с притертой пробкой при температуре 20 °С;

L_0 — БПК на начальный момент времени (т.е. на момент изъятия пробы из водного объекта);

k_1 — константа неконсервативности (в классической системе Стритера–Фелпса), характеризующая скорость процесса окисления;

X_T и X_{2T} — биохимическое потребление кислорода за периоды времени T и $2T$, соответственно (т.е. $БПК_T$ и $БПК_{2T}$).

Вывод формул (1), а также обсуждение возможности их применения в практике мониторинга водных объектов можно найти, например, в [4–6]. В работе [7] отмечен существенный недостаток классической системы Стритера–Фелпса, обусловленный отсутствием обратной связи между скоростью окисления ОВ и концентрацией РК. Было показано, что классическая система Стритера–Фелпса может приводить к физически некорректным решениям, в которых дефицит РК превышает концентрацию кислородного насыщения, а концентрация РК становится отрицательной величиной, что физически невозможно [7]. Для устранения этого недостатка была предложена «модифицированная система Стритера–Фелпса» [7]:

Введение

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) характеризует величину органических веществ (ОВ), содержащихся в единице объема воды, т.е. концентрацию ОВ. Особенность БПК в том, что ее физическая размерность равна размерности концентрации растворенного кислорода (РК), а ее величина не имеет ничего общего с реальной концентрацией РК. Действительно, максимально возможная концентрация растворенного в воде кислорода (концентрация насыщения) при атмосферном давлении не превышает 14,6 мг/л, в то время как БПК может принимать значения на порядок больше. Например, БПК сточных вод может составлять 200 мг O_2 /л и более. Величина БПК равна виртуальной концентрации кислорода, который требуется для полного окисления ОВ, содержащихся в единице объема воды. БПК следует рассматривать как универсальный измеритель степени загрязнения воды смесью ОВ, причем эта смесь может содержать одновременно десятки видов различных ингредиентов. Например, в источниках водоснабжения г. Москвы обнаружено более 120 видов ОВ [1]. Именно поэтому разработка новых, более точных способов определения БПК и скорости биохимического окисления становится особенно актуальной.

*Адрес для корреспонденции: gotov44@mail.ru

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L,$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 L + k_2 (C_s - C), \quad (2)$$

$$k_1 = k_0 \cdot \frac{C}{C_s}.$$

Здесь t – время; L – концентрация растворённого ОВ, выраженная в кислородных единицах (масса РК, которая потребовалась бы для полной нейтрализации содержащейся в единице объёма растворённой органики); C_s – концентрация РК при 100 % насыщении, C – текущая концентрация РК; k_0 и k_2 – константы, характеризующие скорость биохимического окисления и скорость реаэрации, соответственно.

Модифицированная система (2) получается из классической системы Стритера–Фелпса [3] добавлением третьего уравнения. Это уравнение отражает гипотезу, состоящую в том, что k_1 – не константа, а величина, пропорциональная безразмерной концентрации растворённого в воде кислорода.

В классической системе Стритера–Фелпса (т.е. при $k_1 \equiv k_0 = const$) решение имеет вид:

$$L(t) = L_0 e^{-k_1 t},$$

$$C(t) = \frac{-k_1 L_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + C_s (1 - e^{-k_2 t}) + C_0 e^{-k_2 t}$$

при $k_1 \neq k_2$

$$C(t) = C_0 e^{-k_1 t} + C_s (1 - e^{-k_1 t}) - L_0 k_1 t e^{-k_1 t}$$

при $k_1 = k_2$.

Здесь $L(0) = L_0$, $C(0) = C_0$ – начальные условия.

Отсутствие связи между скоростью окисления и концентрацией РК (3-е уравнение системы (2)) позволяет последовательно интегрировать вначале первое уравнение, а затем второе – после подстановки в него решения первого. Таким образом, недостаток классической системы Стритера–Фелпса оказался одновременно и достоинством, облегчающим получение простого аналитического решения, на основе которого были выведены формулы (1). Однако это «простое решение» имело ограниченную область применения, поскольку в некоторой области параметров, как было показано в [7], оно приводило к физически некорректному результату.

Добавление третьего уравнения усложняет решение системы, в частности, при определении БПК и k_1 . При выводе формул (1) на основе классической системы Стритера–Фелпса требовалось решение только первого уравнения (второе уравнение можно временно не учитывать). При добавлении третьего уравнения требуется уже решать всю систему.

Для вывода новых (более совершенных) формул по определению БПК и k_1 (альтернативных формулам (1)) необходимо найти решение системы (2) при $k_2 = 0$ (т.е. в отсутствии аэрации водного объёма). Такой режим биохимического окисления органики реализуется в водоеме или речном русле, покрытом льдом, а также в лабораторной колбе с притертой пробкой. При $k_2 = 0$ система (2) примет вид:

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L,$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 L, \quad (3)$$

$$k_1 = k_0 \cdot \frac{C}{C_s}.$$

Найдём её решение при начальных условиях

$$C(0) = C_s, L(0) = L_0, \quad (4)$$

Первое начальное условие соответствует полному насыщению воды растворённым кислородом, которое в соответствии с методикой [8] требуется выполнить перед герметизацией колбы с пробой воды, взятой на анализ биохимического потребления. Полное насыщение РК достигается тем, что колбу с водой несколько раз встряхивают, а затем некоторое время выжидают, пока выйдут пузырьки воздуха, иначе возможно перенасыщение объёма воды кислородом. Второе начальное условие отражает равенство начальной концентрации растворённой органики биохимической потребности в кислороде $L(0) = L_0 = \text{БПК}$. Величины L_0 и k_0 являются неизвестным – они находятся по двум измерениям концентраций РК $C(t_1)$ и $C(t_2)$.

Аналитическое решение системы (3)-(4) имеет вид:

$$L(t) = \frac{(L_0 - C_s)L_0}{L_0 - \exp(k_0 t (C_s - L_0)/C_s)} \text{ при } L_0 \neq C_s; \quad (5)$$

$$L(t) = \frac{C_s}{1 + k_0 t} \text{ при } L_0 = C_s. \quad (6)$$

$$C(t) = L(t) + C_s - L_0 \text{ при любом } L_0. \quad (7)$$

Напомним, что непосредственно измеряемой величиной в гидрохимическом анализе является $C(t)$ (концентрация РК). Величина L_0 (начальное значение БПК) и значение k_0 (коэффициент скорости биохимического окисления) являются априори неизвестными. Очевидно, что для определения двух неизвестных параметров (L_0 и k_0) требуются два значения $C(t)$ (два гидрохимических измерения), соответствующих двум различным промежуткам времени t_1 и t_2 . С математической точки зрения задача может быть решена при произвольной паре значений t_1, t_2 , однако в вычислительном плане удобно, когда отношение этих величин кратно целому числу, не равному единице – например, 2. Тогда удобно обозначить $t_1 = T, t_2 = 2T$, и вынести переменную в нижний индекс:

$$\begin{aligned} C(t_1) &= C(T) = C_T, \\ C(t_2) &= C(2T) = C_{2T}, \\ L(t_1) &= L(T) = L_T, \\ L(t_2) &= L(2T) = L_{2T} \end{aligned} \quad (8).$$

Значение $БПК_T$ (т.е. биохимического потребления кислорода за период времени T) определяется как разность между концентраций растворённого кислорода на начальный и конечный моменты времени:

$$БПК_T = X_T = C_0 - C_T. \quad (9)$$

Наиболее распространённой в практике гидрохимического анализа вод является период инкубации $T = 5$ сут. Соответствующая этому периоду величина обозначается как X_5 или $БПК_5$ (в англоязычной литературе BOD_5).

Следует отметить, одна и та же аббревиатура «БПК» (« BOD ») в зависимости от наличия или отсутствия нижнего индекса обозначает различные понятия. Нижний индекс, обозначаемый символом или числом, указывает на продолжительность периода биохимического потребления. Если есть нижний индекс при аббревиатуре «БПК» (« BOD »), то имеем дело с биохимическим потреблением кислорода за указанный период. Если нижнего индекса при аббревиатуре «БПК» (« BOD ») нет, то имеем дело с биохимической потребностью, которая никак не ограничена во времени.

К сожалению, в научных статьях по мониторингу водных объектов часто происходит путаница в обозначениях (и понятиях), когда пишут $БПК$ (BOD), что обозначает «потребность в кислороде», а подразумевают $БПК_5$

(BOD_5), что обозначает «потребление кислорода за 5 сут). Подобная «небрежность» недопустима о чём уже упоминалось в наших публикациях [4–6].

Биохимическое потребление кислорода и концентрация органического вещества связаны балансовым соотношением:

$$БПК_T = X_T = L_0 - L_T. \quad (10)$$

С использованием обозначений (8) и учетом соотношений (9)-(10) решение (5) преобразуем к виду:

$$\frac{(C_s - X_T) \cdot L_0}{(L_0 - X_T) \cdot C_s} = \exp\left(\frac{k_0 \cdot (C_s - L_0) \cdot T}{C_s}\right). \quad (11)$$

Составим систему уравнений для нахождения двух неизвестных величин L_0 и k_0 .

С этой целью в дополнение к уравнению (11), представляющему решение (5) при аргументе T , запишем для момента времени $2T$:

$$\frac{(C_s - X_{2T}) \cdot L_0}{(L_0 - X_{2T}) \cdot C_s} = \exp\left(\frac{k_0 \cdot (C_s - L_0) \cdot 2T}{C_s}\right). \quad (12)$$

Для нахождения значения L_0 исключим из системы уравнений (11)-(12) переменную k_0 . С этой целью возведем обе части равенства (11) в квадрат и разделим на (12):

$$\frac{(C_s - X_T)^2 (L_0 - X_{2T}) \cdot L_0}{(L_0 - X_T)^2 (C_s - X_{2T}) \cdot C_s} = 1.$$

После несложных преобразований получаем квадратное уравнение относительно L_0 :

$$L_0^2 (X_T^2 - 2X_T + X_{2T}) - L_0 (X_T^2 \cdot X_{2T} - 2X_T + X_{2T}) + X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_s) = 0. \quad (13)$$

Нетрудно убедиться, что одним из арифметических корней квадратного уравнения (13) является $L_0 = C_s$. Действительно, подстановка значения $L_0 = C_s$ в равенство (13) обращает его в тождество. Подчеркнём, что этот корень в данном случае не является физическим, поскольку использованное при выводе этого уравнения соотношение (5) получено в предположении $L_0 \neq C_s$. Тем не менее, наличие известного арифметического корня $L_0 = C_s$ позволяет понизить степень уравнения, используя теорему Виета, разделив левую часть уравнения (13) на двучлен $(L_0 - C_s)$:

$$L_0 (X_T^2 - 2X_T + X_{2T}) - X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_s) = 0. \quad (14)$$

Разрешая равенство (14) относительно L_0 получим:

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_S)}{X_T^2 - 2X_T C_S + X_{2T} C_S}. \quad (15)$$

Из равенства (5) выразим k_0 как функцию L_0

$$k_0 = \frac{C_S}{T(C_S - L_0)} \ln \left(\frac{L_0(C_S - X_T)}{L_0 - X_T} \right).$$

С учетом (15) имеем:

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_S X_T + C_S X_{2T})}{T \cdot (C_S - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_S - X_{2T})}{C_S \cdot (X_{2T} - X_T)} \right) \quad (16)$$

Напомним, что формулы (15) и (16) выведены на основе решения (5), справедливо при $L_0 \neq C_S$.

Найдём теперь значения k_0 и соотношение между аргументами X_T и X_{2T} в частном случае, когда $L_0 = C_S$ (решение (6)). С этой целью запишем решение (6) для двух дискретных значений L_T и L_{2T} , имея в виду, что

$$L_T = L_0 - X_T, \quad L_{2T} = L_0 - X_{2T}, \quad L_0 = C_S :$$

$$C_S - X_T = \frac{C_S}{1 + k_0 T},$$

$$C_S - X_{2T} = \frac{C_S}{1 + k_0 2T}.$$

Разрешая оба равенства относительно k_0 и приравнявая их правые части, получим соотношение между аргументами X_T и X_{2T} , которые должны выполняться при $L_0 = C_S$

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} = 0. \quad (17)$$

Таким образом, если в результате гидрохимического анализа окажется, что выполняется равенство (17), то биохимическая потребность в кислороде и коэффициент скорости биохимического потребления, соответственно, равны:

$$L_0 = C_S, \quad k_0 = \frac{X_T}{T(C_S - X_T)} \quad \text{при}$$

$$X_T X_{2T} (C_S + X_T) - 2C_S X_T = 0 \quad (18)$$

Если же равенство (17) не выполняется, то следует использовать следующие формулы:

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_S)}{X_T^2 - 2X_T C_S + X_{2T} C_S},$$

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_S X_T + C_S X_{2T})}{T \cdot (C_S - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_S - X_{2T})}{C_S \cdot (X_{2T} - X_T)} \right) \quad (19)$$

(соотношения (19) справедливы при

$$X_{2T}(C_S + X_T) - 2C_S X_T \neq 0).$$

Выполнение условия

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} = 0$$

означает, что концентрация легкорастворимой органики в исходной пробе воды равна (в кислородных единицах) концентрации кислородного насыщения, т.е. $L_0 = C_S = 9$ мг/дм³, что соответствует температуре воды 20° С (как положено по методике [2]).

Нетрудно проверить, что соотношения (19) переходят в (18) при

$$X_T X_{2T} - 2C_S X_T + C_S X_{2T} \rightarrow 0.$$

В завершение следует отметить, что формулы (18) (19) могут быть обобщены на случай произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода следующим образом

$$L_0 = C_0, \quad k_0 = \frac{X_T}{T \cdot (C_0 - X_T)}$$

$$\text{при } X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T} = 0. \quad (20)$$

$$L_0 = \frac{X_T^2 \cdot (X_{2T} - C_0)}{X_T^2 - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T}},$$

$$k_0 = \frac{C_S \cdot (X_T^2 - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T})}{T \cdot (C_0 - X_T) \cdot (X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T})} \ln \left(\frac{X_T \cdot (C_0 - X_{2T})}{C_0 \cdot (X_{2T} - X_T)} \right)$$

$$\text{при } X_T X_{2T} - 2C_0 X_T + C_0 X_{2T} \neq 0. \quad (21)$$

Действительно, те же рассуждения, которые были использованы при выводе формул (18)-(19) для случая $C_0 = C_S$, справедливы и для произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода C_0 . Формулы (20)-(21) могут быть использованы в случаях, когда по технологическим условиям удобней непосредственно измерить начальную концентрацию растворённого кислорода, чем искусственно доводить её до концентрации полного насыщения. Одним из возможных объектов приложения формул (20)-(21) является устройство для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления [9].

Заключение

Полученные на основе решения модифицированной системы уравнений Стритера-Фелпса формулы (18)-(19) для вычисления биохимической потребности в кислороде и

коэффициента скорости биохимического окисления воды предлагаются в качестве альтернативы формулам (1), выведенным на основе классических уравнений Стритера–Фелпса. Новый способ вычисления БПК и k_0 с помощью формул (18)–(19) не требует дополнительных гидрохимических анализов — в качестве аргументов используются те же самые результаты гидрохимического анализа, а именно, значения биохимического потребления кислорода БПК_т и БПК_{зт} как и в «старых» формулах (1). Вычисления БПК и k_0 по новым формулам позволят расширить диапазоны измеряемых параметров и существенно упростить процесс подготовки проб воды в процессе инкубации (во многих случаях отпадёт необходимость разбавлять пробы чистой водой). Новые формулы гарантируют более точные значения БПК и k_0 , поскольку модифицированная система Стритера–Фелпса, предложенная в [7], более адекватно описывает процесс биохимического окисления, чем классическая, изложенная в [3].

Формулы (20) — (21) представляют интерес для случая произвольного значения начальной концентрации растворённого кислорода и могут быть использованы, в частности, в устройстве для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления [9].

Автор благодарит А.А. Атавина, Л.В. Боеву, В.И. Данилова-Данильяна и А.М. Никанорова за ценные замечания и полезные обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-06-00002).

Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Новые методы оценки биологической активности ксенобиотиков в водных объектах / В.И. Данилов-Данильян, С.В. Храменков, М.А. Чиганова, Г.М. Баренбойм и др. // Мат. конф. «Методы анализа и контроля качества воды»,

М.: Науч. совет РАН по аналит. химии, Эколого-аналитическая организация «Экоаналитика», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2012. С. 5.

2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши // Под ред. канд. хим. наук Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: Росгидромет; Государственное учреждение «Гидрохимический институт», 2009. Ч. 1. 1044 с.

3. 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.

4. Готовцев А.В. О методике математической обработки результатов химического анализа вод // Вода: химия и экология», 2009. № 7. С. 30–34.

5. Готовцев А.В. БПК: как понимать, вычислять, применять / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Методы оценки соответствия. 2010. №9. С. 10–15.

6. Готовцев А.В. Проблемы мониторинга БПК / А.В. Готовцев, В.И. Данилов-Данильян, А.М. Никаноров // Водные ресурсы. 2012. Т. 39. №5. С. 510–520.

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

8. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Руководящий документ «РД 52.24.420-2006». Внесён в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора за номером ФР. 1.31.2006.02517 // Ростов-на-Дону: ГХИ, 2006. 19 с.

9. Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М. Заявка на изобретение 201210307/15 МПК G01N33/16 «Способ и устройство для непрерывного измерения биохимического потребления кислорода, биохимической потребности в кислороде и скорости биохимического окисления». Дата подачи Заявки 30.01.2012. Дата публикации — 20.10.2012 на сайте ФИПС: <http://www.fips.ru>, раздел «Информационные ресурсы».

A.V. Gotovtsev

NEW FORMULAS FOR CALCULATIONS OF BIOCHEMICAL OXYGEN REQUIREMENT AND RATE COEFFICIENT OF BIOCHEMICAL OXIDATION

Formulas for calculations of biochemical oxygen requirement and rate coefficient of biochemical oxidation were proposed based on modified simultaneous equations of Streeter-Phelps.

Key words: biochemical oxygen requirement, biochemical oxygen consumption, rate coefficient of biochemical oxidation, water quality, mathematical modelings