

ПРОБЛЕМЫ МОНИТОРИНГА БПК

© 2012 г. А. В. Готовцев, В. И. Данилов-Данильян, А. М. Никаноров*

Институт водных проблем РАН

119333 Москва, ул. Губкина, 3

E-mail: gotov44@mail.ru, vidd@land.ru

** Гидрохимический институт Росгидромета и РАН*

344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 198

E-mail: ghi@aanet.ru

Поступила в редакцию 15.03.2011 г.

Проанализированы проблемы несоответствия российской и мировой практик организации Мониторинга биохимической потребности в кислороде современным теоретическим и экспериментальным достижениям. Приведены предложения по улучшению организации измерений биохимического потребления кислорода в водных объектах и математической обработки полученных результатов наблюдений.

Ключевые слова: математическое моделирование, качество воды, биохимическая потребность в кислороде, биохимическое потребление кислорода, коэффициенты скорости биохимического потребления кислорода, мониторинг биохимической потребности в кислороде.

Биохимическая потребность в кислороде (БПК), а именно — ее статические и динамические характеристики, — это важнейший показатель качества воды. Анализ и прогноз БПК в поверхностных водах применяются для оценки характеристик качества воды, которые используются при разработке научных основ мониторинга качества вод, а также при обосновании стратегий управления водными ресурсами [12, 13, 20, 21].

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, величина БПК считается эквивалентной количеству окисляемого лабильного ОВ и поэтому может принимать весьма большие значения. Например, БПК сточных вод может составлять 200 мг O_2 /л и более, в то время как максимально возможная концентрация растворенного в воде кислорода (концентрация насыщения) при атмосферном давлении не превышает 14.6 мг/л. Величина БПК равна виртуальной концентрации кислорода, который требуется для полного окисления ОВ, содержащихся в единице объема воды. Подобно тому, как деньги в экономике — универсальный измеритель стоимости, БПК — универсальный измеритель степени загрязнения воды смесью ОВ, причем эта смесь может содержать одновременно десятки видов различных ингредиентов.

Вопросам экспериментального исследования и математического моделирования процессов биохимического потребления кислорода посвящено много работ отечественных и зарубежных авторов [2–4, 6, 14–19, 21–25].

Следует выделить работы [15, 16], в которых проведена систематизация типов кривых биохимического потребления кислорода, а также [21–22], где представлены данные анализа изменчивости кинетических параметров биохимического потребления кислорода параллельно с изменением значений косвенных показателей — перманганатной окисляемости и численности бактерио- и фитопланктона.

В то же время реальное состояние дел в организации мониторинга БПК как в России, так и в мировой практике не соответствуют теоретическим и экспериментальным результатам, опубликованным к настоящему времени. Например, в публикациях Global Environment Monitoring System/Water Programme (GEMS/WATER) [26], как и в Российских ежегодниках “Ресурсы поверхностных и подземных вод, их использование и качество” [5], приводят лишь данные по биохимическому потреблению кислорода за 5 сут (BOD_5), хотя в заголовках разделов пишут “BOD”. Анализ многих десятков Интернет-источников по БПК (BOD) приводит к вопросу: а известно ли авторам, что помимо BOD_5 , существует еще BOD? Действительно, пишут “BOD”, а подразумевают “ BOD_5 ”.

ПРОБЛЕМА 1: КАК ПОНИМАТЬ АББРЕВИАТУРУ БПК

Исторически так сложилось в русскоязычной научно-технической литературе, что одной и той же аббревиатурой БПК обозначают два следующих (различных!) понятия:

биохимическую потребность в кислороде;

биохимическое потребление кислорода.

В результате иногда возникает терминологическая путаница. В англоязычной литературе ситуация не лучше, поскольку одной и той же аббревиатурой BOD также обозначают два различных понятия:

biological oxygen demand;

biological oxygen consumption (uptake).

Помимо BOD, в англоязычной литературе используется аббревиатура AOU (apparent oxygen uptake – кажущееся (очевидное) потребление кислорода), которая применяется в биоокеанологии. В результате терминологической неопределенности часто возникает ситуация, когда только при внимательном изучении контекста публикации можно понять, что имеется в виду под аббревиатурой БПК (в английской транскрипции BOD) – биохимическая потребность в кислороде (biological oxygen demand) или биохимическое потребление кислорода (biological oxygen consumption). Иногда в публикациях встречаются не просто нечеткие, а ошибочные трактовки термина БПК, например, отождествляются два совершенно различных понятия – БПК и БПК₅ (в английских публикациях BOD и BOD₅).

В [14] используется аббревиатура “бпк” для обозначения биохимического потребления кислорода, однако такой подход не получил распространения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ

БПК – биохимическая потребность в кислороде, обозначаемая в математических уравнениях как L , характеризует концентрацию растворенного ОВ, выраженную в кислородных единицах. БПК – теоретическая величина, рассчитываемая с помощью гидрохимических анализов (как минимум двух) и системы уравнений, описывающих процесс распада ОВ. Таким образом, БПК (т.е. L) определяет массу РК, которая потребовалась бы для полного (в идеале) окисления содержащейся в единице объема воды органики.

Можно считать, что биохимическая потребность в кислороде представляет собой кислородный эквивалент некоторой части органического субстрата, выраженный в специфических (кислородных) единицах. При этом L_t характеризует содержание этой части органического субстрата в воде (т.е. ее загрязненность) на момент времени t ;

L_0 – значение биохимической потребности в кислороде в начальный момент времени.

Другими словами, “биохимическая потребность в кислороде” – это характеристика состояния (мгновенная “фотография”) качества воды, определяющая количество кислорода, необходимого для полного биохимического окисления содержащихся в воде ОВ.

БПК_t – биохимическое потребление кислорода за период времени t (сут), обозначаемое в математических уравнениях как X_t или $X(t)$. Например, БПК₅, БПК₁₀ и БПК₂₀ обозначают биохимическое потребление кислорода единичным объемом воды за 5, 10 и 20 сут соответственно.

Для получения сопоставимых величин биохимического потребления кислорода его определение проводится в некоторых стандартных условиях: температура (20 ± 1)°C, отсутствие доступа света и воздуха.

Показатель X_t определяет количество уже окисленного вещества (уже удаленного из воды) за период времени t . Таким образом, биохимическое потребление кислорода – это характеристика процесса, имеющего начало и конец на временной оси, причем длина отрезка времени, соответствующая этому процессу, – неотъемлемая характеристика процесса.

Из приведенных выше определений следует, что на какой-то момент времени t биохимическая потребность в кислороде L_t характеризует загрязненность воды, а биохимическое потребление кислорода X_t – насколько вода стала чище к моменту t , т.е. насколько снизилась первоначальная БПК, равная L_0 . Между величинами L_t и X_t имеется балансовое соотношение

$$L_t + X_t = L_0. \quad (1)$$

БПК_п – полное биохимическое потребление кислорода – количество кислорода, израсходованное единичным объемом воды до начала процесса нитрификации.

Термин БПК_п – эквивалентный, но не вполне тождественный по смыслу термину БПК. В идеале значения БПК_п и БПК должны совпадать, однако на практике имеем лишь приближенное равенство этих величин. Дело в том, что БПК – теоретическая величина, вычисляемая на основе двух измерений БПК_{t1} и БПК_{t2}, а БПК_п – экспериментальная величина, определяемая на основе анализа потребления кислорода за достаточно длительный, но конечный период времени (который может достигать 20, 30 сут или даже более). Длительность этого эксперимента нельзя установить априори. Необходимые условия эксперимента следующие:

по возможности полное окисление ОВ (растворенного и нерастворенного), способного подвергаться биохимическому окислению;

окончание опыта до того, как начался процесс нитрификации.

К сожалению, при проведении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши определение БПК_п, как правило, не выполняют, но при проведении исследовательских работ или решении каких-либо специальных задач может потребоваться определение полного БПК и в природных водах. В этом случае инкубацию проводят до наступления стадии нитрификации либо в присутствии добавок, подавляющих деятельность бактерий-нитрификаторов, но не влияющих на другие микроорганизмы.

Альтернатива длительному и трудоемкому эксперименту по определению БПК_п – выполнение двух “коротких” экспериментов по определению БПК_t и БПК_{2t} (где t может не превышать 5 сут) с последующим вычислением БПК по формуле (9), приведенной далее.

k_1 – **константа неконсервативности (или константа скорости БПК)** характеризует скорость процесса окисления, сут⁻¹. Следует оговориться, что скорость биохимического окисления k_1 лишь в простейшем случае полагается константой, например в классической системе Стритера–Фелпса. В более общем случае k_1 может быть функцией концентрации РК, а также концентрации микроорганизмов, потребляющих ОВ. Модели могут быть разными по степени сложности, но все они идеализируют, упрощают исследуемый процесс. Поэтому на практике не получается точного совпадения значений модельной величины БПК и экспериментальной величины БПК_п.

Скорость биодеградации загрязняющих ОВ зависит от множества факторов. К таким факторам, прежде всего, относится химическая природа ОВ, присутствующих в воде, температура, исходные концентрации ОВ и кислорода, адаптированность микрофлоры к веществам, находящимся в воде. Константы скорости биохимического окисления k_1 для разных веществ различаются на порядки: от 1.4 до 0.001 сут⁻¹. По скорости распада ОВ принято делить на биологически мягкие, промежуточные и жесткие. В качестве примера приведем скорости биохимического окисления k_1 некоторых ОВ (по данным В.Т. Каплина, опубликованным в [22]):

биологически мягкие ОВ ($k_1 \geq 0.3$ сут⁻¹) – например, формальдегид ($k_1 = 1.4$), глюкоза ($k_1 = 0.72$), стиральный порошок “Новость” ($k_1 = 0.59$), метиловый спирт ($k_1 = 0.57$), этиловый спирт ($k_1 = 0.50$), фенол ($k_1 = 0.38$), синтанол ВТ-7 ($k_1 = 0.3$);

промежуточные ОВ ($0.06 \leq k_1 < 0.3$ сут⁻¹) – например, синтанол ВТ-15В ($k_1 = 0.29$), синтанол

ВН-7 ($k_1 = 0.22$), адипиновая кислота ($k_1 = 0.18$), пирокатехин ($k_1 = 0.14$), алкисульфонат керосиновый ($k_1 = 0.12$), лигносульфонаты ($k_1 = 0.06$);

биологически жесткие ОВ ($k_1 < 0.06$ сут⁻¹) – например, карвакрол ($k_1 = 0.05$), гидрохинон ($k_1 = 0.04$), сероводород ($k_1 = 0.03$ сут⁻¹), сульфанол ($k_1 = 0.02$), капролактамы ($k_1 = 0.01$), препарат ОП-10 ($k_1 = 0.006$), циклогексаноксим ($k_1 = 0.002$), циклогексанол ($k_1 = 0.001$).

Из приведенных выше веществ особо следует отметить синтанол ВН-7, поскольку константа k_1 этого вещества приблизительно равна константе скорости биохимического окисления смеси ОВ, содержащихся в коммунально-бытовых стоках (0.23 сут⁻¹).

ПРОБЛЕМА 2: КАК ВЫЧИСЛЯТЬ БПК

В отличие от величины БПК_п, для определения которой требуется один (хотя и достаточно продолжительный) эксперимент по измерению биохимического потребления кислорода X_t (где t может превышать 10, 20 и даже 30 сут), для определения величины БПК требуются как минимум два измерения и гипотеза о виде кривой биохимического потребления кислорода. В [15, 16] приводятся результаты систематизации различных типов кривых биохимического потребления кислорода. Из гипотез о сути БПК наиболее известна теория Стритера–Фелпса [25], с опубликованием которой фактически началось развитие экологического моделирования. Эта теория, несмотря на свои недостатки, отмеченные в [7, 14], имеет несомненное достоинство – возможность аналитического решения, что позволяет с помощью двух гидрохимических анализов определить БПК и константу неконсервативности. Согласно Стритеру и Фелпсу, содержание РК в водотоке определяется двумя процессами – биохимическим потреблением кислорода в результате бактериального окисления ОВ и поступлением кислорода в воду из атмосферы (атмосферная аэрация). Предполагается, что скорость окисления ОВ (т.е. скорость убывания его концентрации) прямо пропорциональна текущей концентрации вещества и не зависит от концентрации РК. Это предположение не всегда справедливо [7], но удобно тем, что при расчете концентрация ОВ дает возможность рассматривать только первое уравнение (и соответствующее ему граничное условие) из классической системы Стритера–Фелпса

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L, \quad L(0) = L_0. \quad (2)$$

Здесь t – время; L – концентрация ОВ (т.е. биохимическая потребность в кислороде), выраженная в кислородных единицах и показывающая, какое

количество кислорода потребуется для полного окисления ОВ, оставшегося в воде на момент времени t ; L_0 – начальная концентрация ОВ.

Для удобства изложения запишем значения аргументов в виде нижних индексов при зависимых переменных.

Интегральная запись системы (2) имеет вид

$$-\int_{L_0}^{L_t} \frac{dL}{L} = k_1 \int_0^t dt. \quad (3)$$

Особенность решаемой задачи в том, что в ней – две неизвестные величины: нижний предел интегрирования L_0 в левой части равенства и коэффициент k_1 – в правой.

Действительно, величина L_0 (начальная концентрация ОВ) не известна, поскольку само ОВ представляет неизвестную органическую смесь в пробе воды, взятой на анализ БПК. Именно поэтому ее измеряют универсальным измерителем – количеством кислорода, необходимого для полного окисления ОВ, и поэтому $L_0 = \text{БПК}$ – искомая величина. Входящая в правую часть уравнения константа неконсервативности k_1 – также не определена, поскольку неизвестен состав органической смеси.

Напомним, что непосредственно измеряемая в результате гидрохимического анализа пробы воды величина X_t – биохимическое потребление кислорода за период времени t . Таким образом, L_0 и k_1 – не измеряемые, а вычисляемые величины, причем для их вычисления необходимы результаты как минимум двух измерений биохимического потребления кислорода, а именно – X_{t_1} и X_{t_2} , мг/л, где t_1 и t_2 – периоды экспозиции проб (измеряемые, как правило, в сутках).

Решение (3) с учетом балансового соотношения (1) имеет вид

$$\ln \frac{L_0}{L_0 - X_t} = k_1 t. \quad (4)$$

Потенцируя (4), получим

$$\frac{L_0}{L_0 - X_t} = e^{k_1 t}. \quad (5)$$

В этом уравнении – две неизвестные величины: L_0 и k_1 , для нахождения которых составим систему уравнений, используя результаты двух гидрохимических анализов X_{t_1} и X_{t_2} , выполненных для одной и той же пробы воды

$$\begin{aligned} \frac{L_0}{L_0 - X_{t_1}} &= e^{k_1 t_1}, \\ \frac{L_0}{L_0 - X_{t_2}} &= e^{k_1 t_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

В дальнейших выкладках для определенности будем полагать, что $t_1 < t_2$.

Возведем в степень $\left(\frac{t_2}{t_1}\right)$ левую и правую части первого равенства системы (6), после чего разделим его на второе равенство

$$\frac{\left(\frac{L_0}{L_0 - X_{t_1}}\right)^{\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}}{\left(\frac{L_0}{L_0 - X_{t_2}}\right)} = 1. \quad (7)$$

Уравнение (7) при произвольных значениях отношения $\left(\frac{t_2}{t_1}\right)$ – трансцендентное и может быть решено численным методом. Особый интерес представляет частный случай $\left(\frac{t_2}{t_1}\right) = 2$, когда (7) допускает аналитическое решение. Для удобства обозначим $t_1 = t$, тогда $t_2 = 2t$.

$$\frac{\left(\frac{L_0}{L_0 - X_t}\right)^2}{\left(\frac{L_0}{L_0 - X_{2t}}\right)} = 1. \quad (8)$$

Нетрудно убедиться, что решение (8) –

$$L_0 = \frac{X_t^2}{2X_t - X_{2t}}. \quad (9)$$

Из решения (4) с учетом (9) следует, что

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{X_t}{X_{2t} - X_t}. \quad (10)$$

Напомним, что L_0 – БПК на начальный момент времени.

ПРОБЛЕМА 3: КАК ПРИМЕНЯТЬ БПК

Биохимическая потребность в кислороде и скорость биохимического потребления кислорода – важнейшие интегральные показатели качества воды. Определение БПК в поверхностных водах используется с целью оценки содержания биохимически подвижных ОВ, условий обитания гидробионтов и характеристики качества воды. Знание величин БПК важно при контроле эффективности работы очистных сооружений, при определении скорости аэрирования и времени выдерживания сточных вод перед выпуском их в природные водные объекты. Ретроспективный анализ и прогнозные сценарии изменения этих важнейших показателей используются при обосновании стратегий управления водными

ресурсами, а также при разработке научных основ мониторинга качества вод [12, 13, 20, 21].

Показатели БПК_t, БПК и k_1 – некоторая условная мера загрязнения вод ОБ, достаточно легко поддающимся биохимической деградации.

Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельная допустимая концентрация (ПДК) для БПК_п равна 3 мг/л, а для БПК₅ – 2 мг/л

$$\text{БПК}_5 \leq 2 \text{ мг/л}, \quad (11)$$

$$\text{БПК}_п \leq 3 \text{ мг/л}. \quad (12)$$

Поскольку в большинстве публикаций по мониторингу качества вод в водных объектах (например, в ежегодных изданиях Государственного водного кадастра [5]) содержатся лишь данные по БПК₅, а данные по k_1 и БПК_п отсутствуют, то обычно ограничиваются проверкой первого неравенства системы (11)–(12). Однако использование в качестве критерия лишь одного неравенства (11) может оказать “плохую услугу”, создав иллюзию благополучия, если загрязняющие вещества органически более жесткие, чем коммунально-бытовые стоки.

Одним и тем же значениям БПК₅ могут соответствовать различные величины БПК (следовательно, и БПК_п) в зависимости от значений k_1 . В системе неравенств (11)–(12) критическое значение – $k_1 = 0.23 \text{ сут}^{-1}$, соответствующее коммунально-бытовым стокам. Действительно, в бытовых стоках, не содержащих таких токсичных веществ, которые подавляют деятельность микрофлоры, при рН от 6 до 8 в аэробных условиях при температуре 20°C за 5 сут окисляется ~70% соединений, за 10 и 20 сут – соответственно 90 и 99% [1]. Описанным выше условиям соответствует значение $k_1 = 0.23 \text{ сут}^{-1}$ [6]. Таким образом, для коммунально-бытовых стоков выполнение неравенства (11) как равенства влечет за собой превращение (12) в равенство, а также наоборот: если как равенство выполнено (12), то это же относится к (11). Именно для коммунально-бытовых стоков были сформулированы ограничения на БПК₅ и БПК_п, регламентирующие качество воды в водных объектах рыбохозяйственного назначения.

Для более мягких веществ ($k_1 > 0.23$) в системе (11)–(12) лимитирующее – первое неравенство (если оно выполняется, то второе неравенство выполняется автоматически). Для веществ более жестких, чем коммунально-бытовые стоки ($k_1 < 0.23$), лимитирующее – второе неравенство.

Из вышесказанного следует, что ценность данных по БПК₅ при отсутствии соответствующих им данных по k_1 и БПК резко снижается. Действительно, одним и тем же значениям БПК₅, вычисленным в разных створах, могут соответствовать различные значения БПК, которые, как извест-

но, определяют концентрацию ОБ, а следовательно, и поток этого вещества в створе при известном расходе воды в створе.

В доказательство этого утверждения рассмотрим табл. 1, где представлена расчетная зависимость БПК_t от k_1 и L_0 при условии

$$L_0(k_1) = \frac{2}{1 - e^{-5k_1}}. \quad (13)$$

Нетрудно убедиться, что равенство (13) эквивалентно условию БПК₅ = 2.

Из соотношения (1) следует, что значения биохимического потребления кислорода при $t \rightarrow \infty$ стремятся к первоначальной биохимической потребности

$$\text{БПК}_t \rightarrow \text{БПК} = L_0 \text{ при } t \rightarrow \infty. \quad (14)$$

Последняя строка табл. 1 соответствует предельным значениям БПК_t при $t \rightarrow \infty$ и при условии БПК₅ = 2 мг/л (соответствующая зависимость $L_0(k_1)$ определяется равенством (13)).

Из последней строки табл. 1 следует, что соответствующие одному и тому же значению БПК₅ = 2 мг/л (“хорошему” с точки зрения рыбохозяйственного ПДК) расчетные величины БПК могут различаться более чем на 2 порядка. Так, для формальдегида и циклогексанола различие – в 200 раз! Действительно, для формальдегида имеем БПК ≈ 2 мг/л, а для циклогексанола БПК = 401 мг/л (катастрофа с точки зрения рыбохозяйственного ПДК!).

Этот пример – хорошая иллюстрация недостаточности одного лишь критерия БПК₅ ≤ 2 мг/л, поскольку при формальном его выполнении может оказаться, что концентрация растворенной органики (БПК) катастрофически нарушает ограничение БПК_п ≤ 3 мг/л. Например, для органического загрязнителя циклогексанола имеем БПК_п ≈ 400 ≫ 3 мг/л при условии, что БПК₅ = 2 мг/л. Как указывалось выше, при проведении мониторинга загрязнения поверхностных вод суши определение БПК_п, как правило, не выполняют, ограничиваясь измерением БПК₅. Поскольку формулы (9)–(10) пока еще “не работают” из-за отсутствия необходимой базы измерений X_t и X_{2t} (биохимического потребления кислорода за периоды t и $2t$ сут соответственно), то проверка одного лишь критерия (11) может оказать плохую услугу. Утешение (правда, слабое) – возможность того, что на практике такой экзотический случай может быть определен в результате анализа химической потребности в кислороде (ХПК). Однако во многих пограничных случаях знание величины ХПК может оказаться недостаточным.

В табл. 2 представлены результаты расчета биохимической потребности воды в кислороде

Таблица 1. Зависимость X_t (БПК_t – биохимического потребления кислорода, мг/л) от k_1 при БПК₅=2 мг/л

t , сут	Загрязняющее вещество					
	формальдегид	метиловый спирт	коммунально-бытовые стоки	хлорный сульфанол	гидрохинон	циклогексанол
	k_1 , сут ⁻¹					
	1.4	0.57	0.23	0.13	0.04	0.001
0	0	0	0	0	0	0
1	1.505	0.922	0.6	0.5	0.4	0.4
2	1.880	1.444	1.1	1.0	0.9	0.8
3	1.972	1.750	1.5	1.4	1.3	1.2
4	1.994	1.906	1.8	1.7	1.6	1.6
5	2.000	2.000	2.0	2.0	2.0	2.0
6	2.001	2.053	2.2	2.3	2.3	2.4
7	2.002	2.084	2.3	2.5	2.7	2.8
8	2.002	2.101	2.4	2.7	3.0	3.2
9	2.002	2.110	2.5	2.9	3.3	3.6
10	2.002	2.116	2.6	3.1	3.6	4.0
11	2.002	2.119	2.7	3.2	3.9	4.4
12	2.002	2.120	2.7	3.3	4.2	4.8
13	2.002	2.121	2.8	3.4	4.5	5.2
14	2.002	2.122	2.8	3.5	4.8	5.6
15	2.002	2.122	2.8	3.6	5.0	6.0
16	2.002	2.123	2.8	3.7	5.2	6.4
17	2.002	2.123	2.8	3.7	5.4	6.8
18	2.002	2.123	2.9	3.8	5.7	7.2
19	2.002	2.123	2.9	3.8	5.9	7.6
20	2.002	2.123	2.9	3.9	6.1	7.9
...
∞	2.002	2.123	3.0	4.2	11.0	401.0

Примечание. В таблице приведены не экспериментальные, а расчетные значения биохимического потребления водой кислорода, которые могут соответствовать реальным величинам только в той степени, в которой модель распада органического вещества, основанная на дифференциальном уравнении первого порядка (2), соответствует реальному гидрохимическому процессу. Большое число значащих цифр в мантиссе расчетных величин формальдегида и метилового спирта дают возможность показать, что и для органически “мягких” ОВ биохимическое потребление – монотонно возрастающая функция.

Таблица 2. Зависимость L_t (БПК – биохимической потребности в кислороде, мг/л) от k_1 при БПК₅ = 2 мг/л

t , сут	Загрязняющее вещество					
	формальдегид	метиловый спирт	коммунально-бытовые стоки	хлорный сульфанол	гидрохинон	циклогексанол
	k_1 , сут ⁻¹					
	1.4	0.57	0.23	0.13	0.04	0.001
0	2.00	2.12	2.93	4.18	11.03	401.0
1	0.49	1.20	2.33	3.67	10.6	400.6
2	0.12	0.68	1.85	3.23	10.19	400.2
3	0.03	0.38	1.47	2.83	9.79	399.8
4	0.01	0.22	1.17	2.49	9.40	399.4
5	0	0.12	0.93	2.18	9.03	399.0
6	0	0.07	0.74	1.92	8.68	398.6
7	0	0.04	0.59	1.68	8.34	398.2
8	0	0.02	0.46	1.48	8.01	397.8
9	0	0.01	0.37	1.30	7.70	397.41
10	0	0.01	0.29	1.14	7.40	397.01
11	0	0	0.23	1.00	7.11	396.61
12	0	0	0.19	0.88	6.83	396.22
13	0	0	0.15	0.77	6.56	395.82
14	0	0	0.12	0.68	6.30	395.42
15	0	0	0.09	0.60	6.06	395.03
16	0	0	0.07	0.52	5.82	394.63
17	0	0	0.06	0.46	5.59	394.24
18	0	0	0.05	0.40	5.37	393.85
19	0	0	0.04	0.35	5.16	393.45
20	0	0	0.03	0.31	4.96	393.06

Таблица 3. Отношение X_t/L_0 , %, при $БПК_5 = 2$ мг/л

t , сут	Загрязняющее вещество					
	формальдегид	метиловый спирт	коммунально-бытовые стоки	хлорный сульфанол	гидрохинон	циклогексанол
	k_1 , сут ⁻¹					
	1.4	0.57	0.23	0.13	0.04	0.001
0	0	0	0	0	0	0
1	75.34	43.45	20.55	12.19	3.92	0.1
2	93.92	68.02	36.87	22.89	7.69	0.2
3	98.5	81.91	49.84	32.29	11.31	0.3
4	99.63	89.77	60.15	40.55	14.79	0.4
5	99.91	94.22	68.34	47.80	18.13	0.5
6	99.98	96.73	74.84	54.16	21.34	0.6
7	99.99	98.15	80.01	59.75	24.42	0.7
8	100	98.95	84.12	64.65	27.39	0.8
9	100	99.41	87.38	68.96	30.23	0.9
10	100	99.67	89.97	72.75	32.97	1.0
11	100	99.81	92.03	76.07	35.60	1.09
12	100	99.89	93.67	78.99	38.12	1.19
13	100	99.94	94.97	81.55	40.55	1.29
14	100	99.97	96.00	83.8	42.88	1.39
15	100	99.98	96.83	85.77	45.12	1.49
16	100	99.99	97.48	87.51	47.27	1.59
17	100	99.99	98.00	89.03	49.34	1.69
18	100	100	98.41	90.37	51.32	1.78
19	100	100	98.73	91.54	53.23	1.88
20	100	100	98.99	92.57	55.07	1.98
...
∞	100	100	100	100	100	100

Таблица 4. Зависимость периодов 50- и 99%-ного распада, сут, от k_1 при $БПК_5 = 2$ мг/л

t , сут	Загрязняющее вещество					
	формальдегид	метиловый спирт	коммунально-бытовые стоки	хлорный сульфанол	гидрохинон	циклогексанол
	k_1 , сут ⁻¹					
	1.4	0.57	0.23	0.13	0.04	0.001
$T_{50\%}$	0.5	1.2	3	5.3	17	693
$T_{99\%}$	3.3	8.1	20	35	115	4605

L_t , мг/л, на момент времени t в зависимости от вида ОВ. Значения начальных величин L_0 (БПК) для каждого из веществ получены из (13), гарантирующего выполнения условия $БПК_5 = 2$ мг/л.

Сравнивая соответствующие одинаковым веществам и моментам времени результаты табл. 1 и 2, нетрудно убедиться в справедливости балансового соотношения $L_t + X_t = L_0$, утверждающего, что для любого вещества любого момента времени t сумма биохимической потребности в кислороде L_t и биохимического потребления кислорода X_t есть величина постоянная, равная первоначальной БПК, т.е. L_0 .

Табл. 3 – производная от табл. 1. В ней приведены безразмерные характеристики, а именно – отношение биохимического потребления кислорода на каждый момент времени к первоначальной биохимической потребности, %, для каждого вида ОВ при выполнении условия $БПК_5 = 2$ мг/л.

В табл. 4 для каждого вещества приведены значения периодов полураспада и 99%-ного распада. Эти величины определяют количество суток, которое потребуется для того, чтобы биохимическое потребление кислорода достигло соответственно 50 и 99% от значения первоначальной биохимической потребности

$$БПК_t \geq 0.5 БПК = 0.5 L_0 \quad \text{при } t \geq T_{50\%},$$

$$БПК_t \geq 0.99 БПК = 0.99 L_0 \quad \text{при } t \geq T_{99\%}.$$

Нетрудно проверить, что величины $T_{50\%}$ и $T_{99\%}$ находятся из соотношений

$$T_{50\%} = \frac{\ln(2)}{k_1}, \quad T_{99\%} = \frac{\ln(100)}{k_1}. \quad (15)$$

Интересно отметить, что для такого “мягкого” ОВ, как формальдегид, период полураспада составляет половину суток, а 99% распада – 3.3 сут, в то время как для “жесткого” гидрохинона эти периоды равны соответственно 17 и 115 сут. Для коммунально-бытовых стоков период полураспада составляет 3 сут, а 99% распада – 20 сут (что совпадает с данными, приведенными в [1]).

Вторая опасность упрощенного подхода к трактовке БПК – это возможность возникновения иллюзии мнимого благополучия на основании выполнения условий неравенств (11)–(12). Дело в том, что в нормальных условиях (в отсутствие ксенобиотиков) находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворенный в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. Количество аэробных микроорганизмов зависит от РК и содержания ОВ: чем больше в воде РК и ОВ, тем больше микроорганизмов. Однако может оказаться, что результат гидрохимического анализа величины БПК₅ и вычисленное по формуле (9)

значение БПК удовлетворяют системе неравенств (11)–(12), но результаты расчетов, как и сами гидрохимические измерения, – недостаточные условия для признания состояния водного объекта благополучным. Действительно, расчетная концентрация растворенного ОВ (т.е. БПК, вычисленная по формуле (9)) может удовлетворять неравенству (12). При этом измеренное значение БПК₅ и вычисленная по формуле (10) константа k_1 могут оказаться пренебрежимо малыми величинами, что также может трактоваться как хороший признак. Однако эти малые величины могут объясняться не малой концентрацией и большой органической жесткостью ОВ, а присутствием в водной среде ксенобиотиков, подавляющих деятельность находящихся в воде микроорганизмов.

Еще одна опасность получения неверных результатов возникает при моделировании процессов переноса загрязняющих веществ в водных объектах. Математики-модельеры, не получая от гидрохимиков реальных величин БПК_п и k_1 по речным створам, вынуждены восстанавливать их по имеющимся значениям БПК₅. При этом, как правило, используются рекомендации для идеальных модельных условий, утверждающих, что для бытовых сточных вод при 20°C значение БПК₅ составляет 70% от значения БПК [1]. На основании этих рекомендаций значения БПК в створах рек вычисляются по опубликованным в ежегодных изданиях государственного водного кадастра [5] значениям БПК₅ в предположении, что последние составляют 70% от первых. Использование такого алгоритма для определения величин БПК может приводить к ошибкам большим чем на порядок.

Грубая ошибка допускается, когда авторы в дифференциальном уравнении переноса и трансформации органики используют вместо переменной БПК переменную БПК₅ (к сожалению, это встречается).

Использование неадекватных значений k_1 и БПК в имитационных моделях качества вод, а также в моделях выбора водоохраных мероприятий (управления качеством) может приводить к ошибочным управленческим решениям. Цена этих ошибок тем больше, чем крупнее моделируемый водный объект, чем больше антропогенная нагрузка и чем сложнее гидрохимические условия на этом объекте.

Из вышесказанного следует вывод о необходимости дополнения существующих методических указаний по ведению мониторинга водных объектов рекомендациями о дополнительных измерениях биохимического потребления кислорода, которые позволят получить информационную базу для вычисления k_1 и БПК. Первый шаг в этом направлении уже сделан. После опублико-

вания [6] соответствующий раздел “Интегральные показатели содержания органических веществ в воде” документа [24] (с. 669–674) дополнен вышеприведенными формулами (9) и (10).

Тем не менее проблема адекватности информационной базы БПК при оценке качества вод и теоретические и практические аспекты мониторинга БПК остаются по-прежнему актуальными. Подтверждение этому – интерес, проявленный к докладам авторов на недавних конференциях [8, 10, 11]. Необходимо подготовить и выпустить новые редакции методических указаний и руководящих документов по проведению отбора проб БПК, выполнению дополнительных гидрохимических анализов и математической обработке. Дополнительные измерения дадут возможность, во-первых, вычислять значения k_1 и БПК – важнейшие, как показано выше, интегральные характеристики качества воды; во-вторых, – развить изложенную в [7] теорию биохимического потребления кислорода, что, в свою очередь, может быть использовано при совершенствовании научных основ мониторинга качества вод [21] и экономического механизма управления водным хозяйством [12].

В идеале желательно иметь измерения биохимического потребления кислорода за несколько сроков экспозиции проб исследуемой воды вплоть до выхода “на плато”. Представляет интерес параллельное измерение биохимического потребления кислорода сразу в нескольких пробах. С этой целью датчики из сосудов с пробами воды (отдельные склянки) должны подключаться к соответствующему прибору, на самописце которого для каждой склянки выписывается кривая изменения концентрации кислорода во времени. С помощью такого прибора можно исследовать непрерывную кинетику биохимического потребления кислорода (в индивидуальной склянке) в нужной повторности (в разных склянках), в требуемом количестве проб из одного водоема или изучать кинетику процесса сразу в нескольких пробах воды из разных водных объектов.

Авторы выражают благодарность А.В. Леонову (ИО РАН) за ценные замечания и полезные обсуждения.

ВЫВОДЫ

В существующие методические указания по ведению мониторинга водных объектов необходимо включить рекомендации по проведению дополнительных (помимо принятых БПК₅) измерений.

Расширение информационной базы натуральных измерений биохимического потребления кислорода даст возможность для вычисления биохимической потребности в кислороде (БПК) и коэффициента скорости биохимического окисления k_1 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоздат, 1973. 269 с.
2. *Бреховских В.Ф., Вольнян Г.В.* Моделирование кислородного режима реки Сухона с учетом антропогенного воздействия // Вод. ресурсы. 1991. № 4. С. 198–201.
3. *Вавилин В.А.* Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках. М.: Наука, 1983. 158 с.
4. Водные ресурсы и качество вод. Состояние и проблемы управления / Под ред. Данилова-Данильяна В.И., Пряжинской В.Г. М.: ИВП РАН, 2010. 414 с.
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 с.; 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. 152 с.
6. *Готовцев А.В.* О методике математической обработки результатов химического анализа вод // Вода: химия и экология. 2009. № 7. С. 30–34.
7. *Готовцев А.В.* Модификация системы Стритера-Фелпса с целью учета обратной связи между концентрацией растворенного кислорода и скоростью окисления органического вещества // Вод. ресурсы. 2010. Т. 37. № 2. С. 250–256.
8. *Готовцев А.В.* Опасность упрощенного подхода к трактовке БПК при оценке качества вод // Всерос. науч. конф. “Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России”. Краснодар, 2010. С. 71–82.
9. *Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М.* БПК: как понимать, вычислять, применять // Методы оценки соответствия. 2010. № 9. С. 10–15.
10. *Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М.* Проблема адекватности информационной базы БПК при оценке качества вод // Матер. I Междунар. конф. “Автоматизация управления и интеллектуальные системы и среды”. Терскор, 2010. Т. III. С. 91–98.
11. *Готовцев А.В., Данилов-Данильян В.И., Никаноров А.М.* Теоретические и практические аспекты мониторинга БПК. Матер. III Всерос. конф. с междунар. участием “Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов”. Барнаул, 2010. С. 78–81.
12. *Данилов-Данильян В.И.* Экономический механизм управления водным хозяйством // Обоснование стратегий управления водными ресурсами. М.: Науч. мир, 2006. С. 29–50.
13. *Данилов-Данильян В.И., Болгов М.В.* О водной стратегии Российской Федерации на период до 2020 года // Водные проблемы крупных речных бассейнов и пути их решения. Сб. науч. тр. Барнаул: Агентство рекламных технологий, 2009. С. 59–81.

14. Дружинин Н.И., Шишкин А.И. Математическое моделирование и прогнозирование загрязнения поверхностных вод суши // Л.: Гидрометеоздат, 1989. 392 с.
15. Леонов А.В. Обобщение, типизация и кинетический анализ кривых потребления кислорода. Океанология. 1974. Т. 14. Вып. 1. С. 82–87.
16. Леонов А.В. Особенности кинетики биохимического потребления кислорода в природных и сточных водах. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОИН, 1974. 240 с.
17. Леонов А.В., Айзатуллин Т.А. Динамика закрытой БПК-системы: опыт портретного математического моделирования. Тр. ГОИН. 1975. Вып. 127. С. 5–45.
18. Леонов А.В., Бердавцева Л.Б. Оценка процессов разложения органического вещества по кинетическим параметрам БПК (на примере Можайского водохранилища). Вод. ресурсы. 1986. № 4. С. 111–127.
19. Леонов А.В., Бердавцева Л.Б. Органическое вещество в воде Можайского водохранилища: оценка его трансформации по кинетическим параметрам БПК. Вод. ресурсы. 1990. № 3. С. 63–80.
20. Никаноров А.М. Научные основы мониторинга качества вод. СПб.: Гидрометеоздат, НОК, 2005. 569 с.
21. Никаноров А.М. Гидрохимия // Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 462 с.
22. Родзиллер И.Д. Прогноз качества воды водоемов – приемников сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 265 с.
23. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеоздат, 1977. 338 с.
24. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Боевой Л.В. Ростов-на-Дону: Гидрохим. ин-т, 2009. Ч. 1. 1044 с.
25. Streeter H.W., Phelps E.B. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River // U.S. Publ. Health Service Bull. 1925. № 146. P. 1–75.
26. United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System / Water Programme. <http://www.gemswater.org>