

УДК 551.464.621 (261)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО БИОХИМИЧЕСКОМУ ПОТРЕБЛЕНИЮ КИСЛОРОДА ДЛЯ КОРРЕКТНОЙ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД

А. В. Леонов<sup>1</sup>, П. А. Лозовик<sup>2</sup>, О. И. Икко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН»,  
Петрозаводск, Россия

Решение включить описание методов обработки БПК-данных, полученных в длительных экспериментах, появилось после ряда статей А. В. Готовцева, в которых предложен расчет кинетических констант по двум срокам измерения БПК (за время экспозиции  $t$  и  $2t$ ) без учета характерного для БПК мультистадийного развития процесса. Рассмотрены основные сведения о механизме процесса, полученные при обобщении результатов гидрохимических и микробиологических исследований процесса БПК. Показаны возможности оценки кинетических параметров БПК на примере анализа экспериментов длительностью 126 сут с пробами воды, отобранными из разных водоемов Карелии в разные сезоны года, и проводимых при 10 и 20 °С. Обработка 33 экспериментов выявила наличие четырех типов мультистадийных БПК-кривых: EL – экспоненциально-линейный, AL – автокаталитически-линейный, EAL – экспоненциально-автокаталитически-линейный и AAL – полиавтокаталитически-линейный. Развитие I стадии БПК проходило за первые 14–25 сут, II стадия обнаружена в трети экспериментов на 30–60 сут, а стационарная (или линейная) стадия фиксировалась во всех экспериментах. Приведены и обсуждаются полученные значения кинетических параметров БПК, оцененные по результатам отдельных экспериментов и осредненные по всей серии работ по отдельным стадиям, сезонам отбора проб воды и режимам их экспозиции. Зависимость от температуры экспозиции проб воды обнаруживается в значениях кинетических параметров БПК –  $[O_2]'$  (предельные величины БПК I стадии),  $v$ , и  $\omega_s$  (соответственно скорости БПК на I и линейной стадиях). Показаны возможности использования значений кинетических параметров для оценки скоростей БПК при температурах воды *in situ* в естественных условиях.

Ключевые слова: БПК (механизм, кинетика процесса); типы БПК-кривых; кинетические параметры БПК; водоемы Карелии.

**A. V. Leonov, P. A. Lozovik, O. I. Ikko. USING EXPERIMENTAL DATA ON  
BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND FOR CORRECT ASSESSMENT OF THE  
STATUS OF WATER BODIES AND THE QUALITY OF NATURAL WATERS**

The decision to include a description of the methods used for processing BOD data obtained in long-term experiments appeared after some articles by Gotovtsev A. V., where it was suggested to calculate kinetic constants from BOD measurements on two dates

(over exposure time  $t$  and  $2t$ ) without taking into account the multistage development (characteristic for the BOD process). The basic information is about the mechanism of the process obtained by summarizing the results of hydrochemical and microbiological studies of the BOD process is considered. The possibilities of estimating BOD kinetic parameters are shown by analyzing 126 days long experiments with water samples taken from different water bodies of Karelia in different seasons of the year at 10 and 20 °C. Having processed 33 experiments we revealed four types of multistage BOD-curves: EL – exponential-linear, AL – autocatalytic-linear, EAL – exponential-autocatalytic-linear, and AAL – poly-autocatalytic-linear. BOD stage I developed in the first 14–25 days of the experiments, stage II was observed in 1/3 of the experiments on the 30<sup>th</sup>–60<sup>th</sup> days, and the stationary (or linear) BOD stage was recorded in all the experiments. The obtained values of the BOD kinetic parameters estimated using the results of individual experiments and averaged over the entire set of activities for individual stages, water sampling seasons and exposure modes are presented and discussed. A dependence on the exposure temperature of water samples was found for the BOD kinetic parameters  $[O_2]'$  (BOD threshold values at stage I),  $v_1$  and  $\omega_s$  (BOD rates at stage I and linear stage, respectively). The possibilities of using the values of kinetic parameter for estimating BOD rates at water temperatures *in situ* under natural conditions are demonstrated.

**Key words:** BOD (mechanism and kinetics of the process); types of BOD curves; kinetic parameters of BOD; water bodies of Karelia.

Применительно к статье о биохимическом потреблении кислорода (БПК) [Готовцев, 2016] уместно вспомнить популярный в научных кругах афоризм «новое – это хорошо забытое старое». Отметим погрешности в [Готовцев, 2016] в интерпретации и рекомендованном расчете параметров БПК:

– приведен оперативный метод оценки параметров процесса БПК, полного или предельного (БПК<sub>n</sub>), и константы скорости процесса БПК ( $k_0$ ) на основе значений БПК за время  $t$  и  $2t$  (или по значениям БПК за 5 (БПК<sub>5</sub>) и 10 (БПК<sub>10</sub>) сут). Следует пояснить, что это означает, учитывая известную о процессе БПК информацию [Леонов, 1974а].

1. Ориентир на БПК<sub>5</sub> означает, что исследуется I стадия процесса БПК, которая развивается по экспоненте. Однако развитие процесса по экспоненте не доказывается. Далее, к 10-м сут может начаться развитие следующей стадии процесса, а это означает, что два значения БПК (за время  $t$  и  $2t$ ) характеризуют разные стадии и такой расчет для характеристики первой стадии процесса некорректен. Очевидно, что два значения БПК должны «попадать» в первые 8 сут эксперимента, чтобы характеризовать только I стадию процесса БПК, при этом должны быть приведены доказательства развития БПК по экспоненциальной зависимости.

2. Нет сравнения значений констант скорости  $k_0$  процесса БПК, которые вычислены двумя методами – классическим кинетическим [Леонов, 1974а] и по табличным данным [Готовцев, 2016]. Это можно было бы сделать, проведя обработку конкретной экспериментальной

БПК-кривой (с учетом ограничений – до значений БПК = 6 мг O<sub>2</sub>/л – предела, выше которого постановка тестов не рекомендована). Если оба метода дадут близкие значения констант скорости БПК, это может служить доказательством возможности применения предлагаемого метода оценки констант скорости по табличным значениям [Готовцев, 2016] и снять ряд вопросов.

3. Оцениваются значения констант  $k_0$ , однако это не подкреплено сведениями, что полученные оценки действительно характеризуют I стадию процесса (должны быть приведены расчетные значения БПК в сроки  $t$  и  $2t$  по оцененным значениям  $k_0$ ).

4. Нет доказательств, что сведенные в таблицах в [Готовцев, 2016] цифровые данные характеризуют развитие процесса БПК по экспоненте (анализ по двум точкам возможен только в случае развития БПК по экспоненте);

– в практике экспериментального развития БПК встречаются такие S-образные кривые, которые показывают задержку развития процесса в начальный период инкубации проб воды до нескольких суток (или за существенно больший период, чем 0,25 сут – такой период указан на рис. 3 и 4 в [Готовцев, 2016]). Период 0,25 сут может вообще быть опущен, так как характерный для БПК начальный шаг по времени выполнения измерений, как правило, составляет 1 сут;

– при высоком содержании органического вещества (ОВ) исследуемую воду разбавляют, чтобы имеющегося в воде O<sub>2</sub> хватило на окисление ОВ. Иначе оценка развития БПК в такой

воде невозможна из-за полного исчерпания  $O_2$  в процессе опыта. Две таблицы (из трех) в [Готовцев, 2016] содержат цифровые данные, которые включают значения БПК  $> 6$  мг  $O_2$ /л (с учетом ограничений по методике такие значения не могут использоваться для расчетов);

– не ясно, как построены таблицы в [Готовцев, 2016], на основе которых производятся вычисления констант скорости I стадии БПК. Пояснений по этому поводу нет.

На практике используется похожий метод расчета констант I стадии по двум точкам (также соответствующим времени определений за  $t$  и  $2t$ ), но этот метод расчета учитывает значение предельного БПК I стадии  $[O_2]'$ , которое оценивается по результатам эксперимента («снимается» с экспоненциальной БПК-кривой). Если такая БПК-кривая в опыте не получена, то расчет константы выполнить нельзя. В этом случае  $[O_2]'$  оценивают «экспертным путем» (перебором значений, которые можно принять за  $[O_2]'$ ).

Имеющиеся в [Готовцев, 2016] противоречия, касающиеся информации о БПК, фактически исключают возможность применения рекомендуемого метода оценки кинетических параметров БПК в практике исследований водных объектов, а тем более при мониторинге состояния водоемов. При подготовке рукописи статьи [Готовцев, 2016] к печати ответов на такие вопросы от автора получено не было.

Напомним известные о БПК факты на основе специальных исследований процесса [Леонов, 1974а] и натуральных БПК-наблюдений [Лозовик, 2016], чтобы более четко охарактеризовать те погрешности в представлениях о БПК, которые имеются в [Готовцев, 2016].

Растворенный  $O_2$  и БПК – общепринятые интегральные параметры, которые в ряде случаев оцениваются при исследовании состояния природных вод и их качества. Поэтому нельзя забывать об особенностях динамики, методах их измерений, обработки, получения количественных данных и интерпретации имеющейся информации об этих показателях. Под БПК понимается процесс, в котором  $O_2$  расходуется за определенное время на окисление ОВ: водная микрофлора использует ОВ в качестве пищи и энергию для развития извлекает в процессе БПК. Изменения концентрации растворенного  $O_2$  в исследуемой воде оцениваются при постановке лабораторного БПК-теста: вода инкубируется в течение определенного периода при стандартных условиях (20 °С, темные склянки – для предотвращения возможности пополнения запасов  $O_2$  в воде при фотосинтезе). В основе БПК-теста лежит предположение о пропорциональности БПК в воде и содержанию в ней ОВ:

при биохимическом окислении микрофлорой ОВ расходуется вполне определенное количество  $O_2$  и существует прямая зависимость между значением формирующегося в воде дефицита  $O_2$  от содержания в воде ОВ (или от загрязнения воды компонентами ОВ). Это означает, что БПК (или расход  $O_2$  на окисление/деструкцию ОВ) служит косвенной мерой содержания в воде ОВ [Леонов, 1974а]. Экспериментальный метод исследования БПК назван «методом склянок».

Сначала БПК-тест применялся для оценки загрязнения промышленно-бытовых сточных вод (результаты исследований выражали в количестве  $O_2$ , которое потребовалось бы для естественного окисления ОВ сточных вод в аэробных условиях). Позднее БПК-тест стали использовать и для изучения речных вод, характеризующихся относительно бедным в сравнении со сточными водами содержанием ОВ [Базякина, 1933; Скопинцев, 1933; Stones, 1970], а затем – и для исследования морских вод, в которых содержание ОВ еще примерно на порядок ниже [Скопинцев, 1948а, 1949, 1950а, б].

Естественно, что скорость утилизации растворенного  $O_2$  не одинакова при исследовании процесса в сточных и природных водах, так как первые имеют более разнообразный качественный и количественный состав ОВ и их большая часть сравнительно легко поддается биохимической деструкции. Именно эти формы ОВ определяют темп развития БПК на начальных этапах процесса. Частичная дегградация и дальнейшая трансформация ОВ также осуществляется под действием организмов. Таким образом, в зависимости от степени устойчивости ОВ к биохимическому разложению выделяют его нестойкие и сравнительно стойкие формы [Скопинцев, 1949, 1950а, б].

При удовлетворительном разбавлении среды в отношении ОВ (в ходе БПК-теста среда остается аэробной), при pH 6–8, 20 °С и отсутствии в воде токсичных веществ за 5 сут разлагается ~ 70 % лабильного ОВ [Алекин и др., 1973]. Значение БПК<sub>5</sub> на практике – косвенный показатель содержания в воде лабильного биохимически легко окисляемого ОВ, а значение БПК<sub>10</sub> при этом составляет 0,9 БПК<sub>5</sub>, расходуемого на окисление всего лабильного ОВ. Однако следует учесть, что на ~7–10-е сут БПК-теста в исследуемой воде может наступить активизация II стадии БПК – окисления аммонийного N. Таким образом, при оценке значений БПК на окисление C-содержащего ОВ следует учитывать, что обычные определения БПК<sub>5</sub> могут не отражать истинных значений потребления  $O_2$  при наличии в воде ОВ [Леонов, 1974а].

При окислении лабильного ОВ, входящего в состав сточных вод, а также ОВ планктонного происхождения в природной воде в целом не достигается его конечная минерализация и образуются стойкие к биохимической деградации формы органических соединений, так называемый «водно-растворимый гумус» исследуемых вод. Окисление этих веществ происходит с существенно меньшими скоростями, чем лабильных фракций ОВ [Скопинцев, 1950а].

Удлинение сроков инкубации проб воды с частыми аналитическими определениями остаточных концентраций  $O_2$  (или БПК) при изучении кинетики процесса показали, что БПК развивается в разных водах по-разному (но, как правило, в несколько стадий в зависимости от химико-биологических свойств исследуемых вод). Так как процесс БПК развивается главным образом за счет активности микрофлоры, утилизирующей имеющееся в воде ОВ, то важна информация об изменении интенсивности дыхания микроорганизмов в связи с наличием в водной среде субстрата питания (или ОВ) [Винберг, 1946]. Выделено три типа дыхания микроорганизмов: 1) в условиях культуры, 2) в суспензиях в присутствии субстрата, но при отсутствии в среде источников азотного питания (при этом подавлено размножение микроорганизмов) и 3) в среде без субстрата (названо «эндогенным дыханием») [Леонов, 1974а].

Любая водная химико-биологическая система, в которой метаболические продукты контролируют скорость процесса и которая лишена внутренних источников N, но имеет субстрат для дыхания (лабильное ОВ), обнаруживает интенсивное развитие микрофлоры. В начале инкубационного периода потребление микрофлорой  $O_2$  происходит с постепенной стабилизацией, а при исчерпании субстрата (то есть в фазе «эндогенного дыхания») – с замедлением скорости БПК. Развитие БПК с индукцией (начальным запаздыванием) имеет место в водных системах при низкой биомассе микроорганизмов или при наличии в водной среде реагентов, подавляющих рост биомассы, а также при относительно низких температурах воды. Отчетливая двустадийность в БПК наблюдается при лимитировании источников питания: сначала оно развивается интенсивно (или с некоторой начальной задержкой), а по мере достижения определенного времени – линейно. При наличии в системе некоторого количества ОВ может развиваться II стадия БПК, причем более интенсивно по сравнению с фазой «эндогенного дыхания» (и не обязательно линейно).

Часто I и следующие стадии БПК отделены друг от друга – на графиках имеются четко выраженные плато.

Особенности мультистадийности БПК и наличия плато на БПК-кривых объясняют следующие гипотезы, которые обоснованы и теоретически, и экспериментально [Bhatla, Gaudy, 1965; Gaudy et al., 1965; Bhide, 1967]:

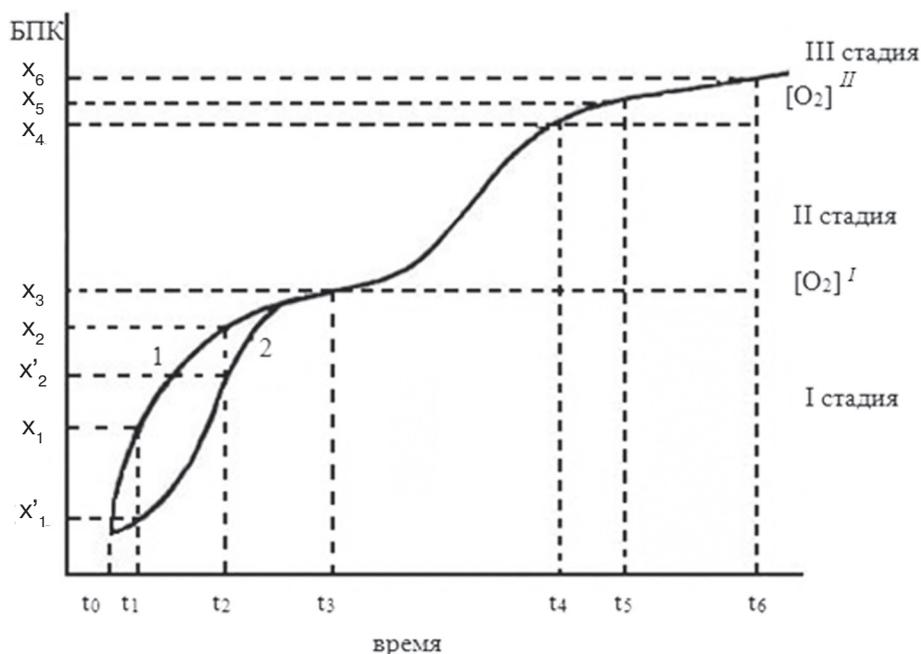
*Гипотеза 1* – во время БПК-теста происходит изменение в видовом составе микрофлоры (или требуется некоторое время для смены доминирующей популяции, что дает образование плато на БПК-кривых). По окончании I стадии БПК и исчерпании исходного экзогенного субстрата происходит изменение указанной популяции. Новые доминирующие клетки могут быть либо бактериями, либо консументами (например, простейшими).

*Гипотеза 2* – изменение доминирующего вида может и не происходить, но часть клеток, выросших на I стадии, могут отмирать, и в среду поступают продукты распада этих клеток. После соответствующего периода адаптации, обнаруживаемого по плато на БПК-кривых, жизнеспособные популяции далее утилизируют эти продукты распада клеток.

*Гипотеза 3* – по окончании I стадии БПК и истощении экзогенного субстрата условия могут стать неблагоприятными для дальнейшего роста микрофлоры, но клетки продолжают жить и дышать. Для синтеза новых ферментативных систем, необходимых для осуществления эндогенного метаболизма клеточных материалов (углеводов, липидов, белков и др.), может требоваться адаптационный период, отражаемый плато на БПК-кривых.

Таким образом, начальный участок БПК-кривых показывает утилизацию  $O_2$  при синтезе организмами клеточной протоплазмы из легко разлагающегося (C-содержащего) ОВ; плато на БПК-кривой ( $[O_2]'$  или  $BPK_n$ ) характеризует полное обращение субстрата в клеточную протоплазму; при истощении энергетических источников питания микрофлора переключается на имеющиеся внутренние ресурсы, образованные на I стадии развития.

Дифференцированность скоростей дыхания микрофлоры характеризует подразделение ОВ на фракции – нестойкие и относительно стойкие к биохимической деградации: I стадия БПК (окисление лабильных C-содержащих ОВ) развивается довольно быстро (следует экспоненциальному уравнению) при температурах 18–25 °C; II стадия (окисления стойкого ОВ) развивается в пробах природных вод медленно (как правило, линейно); интенсификация II стадии, часто отмечаемой в пробах исследуемых



Типичная мультстадийная БПК-кривая  
Representative multistage BOD-curve

вод, означает активизацию окисления  $OB$  [Скопинцев, 1948б, 1949, 1950а, б]. Таким образом, регистрируемое БПК в длительных тестах – важная интегральная характеристика биохимического состояния природных и разбавленных сточных вод, отражает многообразие происходящих в водной среде процессов с последовательной биохимической трансформацией  $OB$  природного и антропогенного происхождения, а также стадии трансформации биогенных веществ, в частности, окисление форм  $N$  (нитрификация) [Рыжаков и др., 2010] и органического  $P$  (щелочная и кислая фосфатазы превращают его в минеральный  $P$ , потребляемый живыми организмами) [Леонов, 1974а].

#### Химико-кинетические методы обработки БПК-кривых, учитывающие многообразие их типов

При обобщении значительного количества данных по БПК выявлено 12 характерных типов БПК-кривых, как моностадийных ( $A$  – автокаталитический,  $E$  – экспоненциальный,  $P$  – параболический), так и мультстадийных ( $L_a$  – линейный с конечной акселерацией,  $EA$  – экспоненциально-автокаталитический,  $PL$  – параболически-линейный,  $AL_a$  – автокаталитически-линейный с конечной акселерацией,  $EAL$  – экспоненциально-автокаталитически-линейный,  $AL$  – автокаталитически-линейный,

$EL_a$  – экспоненциально-линейный с конечной акселерацией,  $EL$  – экспоненциально-линейный,  $A_n$  – полиавтокаталитический). Они получили свои названия в соответствии с функциями, которые описывают кинетику отдельных стадий процесса [Леонов, 1974б].

Обработка разных типов БПК-кривых [Леонов, 1974а, б] основывается на методологии определения по данным экспериментов кинетических констант химических реакций и процессов [Эммануэль, Кнорре, 1984]. При обработке и анализе экспериментальных БПК-кривых с учетом их классификации следует соблюдать следующую последовательность [Леонов, 1974а, б]: построить по экспериментальным данным кинетическую БПК-кривую; подобрать кинетическое уравнение, соответствующее типу БПК-кривой; рассчитать константы уравнения; проверить соответствие выбранного уравнения экспериментальным данным путем подстановки значений вычисленных констант в интегральное уравнение.

Последовательность вычислений кинетических констант БПК покажем на примере анализа условной БПК-кривой, включающей три возможных стадии (I–III) развития БПК (рис.). При этом к любому моменту времени суммарное значение  $BPK_n$  составит

$$BPK_n = BPK(I) + BPK(II) + BPK(III), \quad (1)$$

где  $BPK(I)$ ,  $BPK(II)$ ,  $BPK(III)$  – предельные значения БПК соответственно для I, II и III стадий,

их количественный вклад в общее БПК<sub>п</sub> следует оценивать отдельно.

Сначала анализируется линейный участок БПК-кривой, или БПК(III), представляемый уравнением прямой:

$$\text{БПК(III)} = \omega_s \cdot t, \quad (2)$$

где  $t$  – время,  $\omega_s$  – скорость БПК(III) на линейном участке БПК-кривой, мг  $O_2$ / (л·сут), и

$$\omega_s = (x_6 - x_5) / (t_6 - t_5), \quad (3)$$

где  $x_i$  – снимаемые с итоговой БПК-кривой промежуточные значения БПК<sub>i</sub> в соответствующие значения времени  $t_i$  (рис.).

Когда  $\omega_s$  известно, надо рассчитать значения БПК(III) для моментов времени от  $t_0$  до  $t_6$  и исключить полученные значения ( $\omega_s \cdot t_i$ ) из отдельных значений БПК<sub>i</sub>, по которым построена суммарная БПК-кривая. Это исключение дает плато между I и II стадиями БПК, которое является предельным значением I стадии ( $[O_2]'$ , мг  $O_2$ /л). Для II стадии предельное значение представляется разностью (рис.):

$$[O_2]'' = x_4 - x_3. \quad (4)$$

Общее выражение для II стадии БПК может быть дано в виде уравнения S-образной кривой

$$\text{БПК(II)} = [B_{02}(e^{\omega_2 t} - 1)] / (1 + h_{02}e^{\omega_2 t}), \quad (5)$$

$$\text{где } B_{02} = k_{12} / k_{22}; \quad (6)$$

$$\omega_2 = k_{22} \cdot ([O_2]'' + B_{02}); \quad (7)$$

$$h_{02} = B_{02} / [O_2]''; \quad (8)$$

где  $k_{12}$  – константа скорости 1-го порядка, сут<sup>-1</sup>;  $k_{22}$  – константа скорости 2-го порядка, (мг  $O_2$ /л)<sup>-1</sup> · (сут<sup>-1</sup>). Скорость БПК –  $v = k_{12} \cdot [O_2]''$  мг  $O_2$ / (л·сут). Размерность  $B_{02}$  – мг/л,  $[O_2]''$  – мг  $O_2$ /л.

Введем обозначения  $h_i = x_i / [O_2]''$  (где  $x_i$  – количество потребленного  $O_2$  к моменту времени  $t_i$ ) и вычислим значения  $h_i$  в интервале времени ( $t_3 \dots t_4$ ), в котором развивается II стадия БПК. Тогда на графике  $\lg\{h_i / (1 - h_i)\} - t_i$  по наклону полученной прямой можно определить  $0,434 \cdot k_{22} \cdot [O_2]''$  и, следовательно, значение  $k_{22}$ , а по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, –  $\lg h_{02}$  и, значит,  $h_{02}$ , а затем и  $B_{02} = h_{02} \cdot [O_2]''$  и  $\omega_2$ . Этот метод определения констант применим, если  $B_{02} \ll [O_2]''$ .

Теперь по известным значениям констант по уравнению (5) вычисляются значения БПК(II). Исключение значений БПК(II) и БПК(III) из экспериментальных значений БПК<sub>i</sub> на общей БПК-кривой позволяет получить точные значения на I стадии БПК(I).

Если I стадия развивается по экспоненте (кривая 1, рис.), то БПК(I) описывается уравнением 1-го порядка:

$$\text{БПК(I)} = [O_2]' (1 - e^{-kt}), \quad (9)$$

где  $k$  – константа скорости 1-го порядка, сут<sup>-1</sup>.

Строим зависимость  $\lg$  БПК<sub>i</sub> –  $t_i$  в диапазоне времени ( $t_0 \dots t_3$ ), когда развивается I стадия, и получаем прямую линию. Далее вычисляем тангенс ее наклона и значение  $k = \text{tg } \alpha / 0,434$ . Выражение для скорости БПК(I) –  $v = k \cdot [O_2]'$  мг  $O_2$ / (л·сут).

Если I стадия развивается S-образно (кривая 2, рис.), то БПК(I) описывается уравнением, аналогичным для БПК(II):

$$\text{БПК(I)} = [B_{01}(e^{\omega_1 t} - 1)] / (1 + h_{01}e^{\omega_1 t}), \quad (10)$$

$$\text{где } B_{01} = k_{11} / k_{21}, \quad (11)$$

$$\omega_1 = k_{21} \cdot ([O_2]' + B_{01}) \quad (12)$$

$$h_{01} = B_{01} / [O_2]' \quad (13)$$

$k_{11}$  – константа скорости 1-го порядка, сут<sup>-1</sup>;  $k_{21}$  – константа скорости 2-го порядка, (мг  $O_2$ /л)<sup>-1</sup> · (сут<sup>-1</sup>). Определение констант  $B_{01}$ ,  $k_{21}$  и  $h_{01}$  проводят так же, как описано выше для уравнения (5) при  $B_{01} \ll [O_2]'$ . Если последнее соотношение не выполняется, расчет констант проводится иначе. Для этого в диапазоне времени, когда развивается I стадия, выбирают два значения времени  $t_1$  и  $t_2$ , чтобы  $t_2 = 2t_1$ , и для этих моментов времени оценивают значения  $h_1 = x_1 / [O_2]'$  и  $h_2 = x_2 / [O_2]'$  соответственно. Тогда выражения для  $h_1$  и  $h_2$  можно записать в виде системы двух уравнений, каждое из которых представляет модификацию уравнений (10):

$$h_1 = \frac{h_{01}(\exp\{k_{21}[O_2]'(1+h_{01})t_1\} - 1)}{1 + h_{01}(\exp\{k_{21}[O_2]'(1+h_{01})t_1\})}$$

$$h_2 = \frac{h_{01}(\exp\{k_{21}[O_2]'(1+h_{01})t_2\} - 1)}{1 + h_{01}(\exp\{k_{21}[O_2]'(1+h_{01})t_2\})}. \quad (14)$$

Обозначая экспоненту через

$$y = \exp\{k_{21}[O_2]'(1+h_{01})t_1\}, \quad (15)$$

можно привести систему уравнений (14) к виду:

$$h_1 = h_{01}(y - 1) / (1 + h_{01} \cdot y)$$

$$h_2 = h_{01}(y^2 - 1) / (1 + h_{01} \cdot y^2). \quad (16)$$

Отсюда следует, что

$$h_{01} = \frac{h_1}{y - 1 - h_1 \cdot y} = h_2 / (y^2 - 1 - h_2 \cdot y^2) \quad (17)$$

и значение  $y$  определяется из квадратного уравнения:

$$(1 - h_2) \cdot h_1 \cdot y^2 - (1 - h_1) \cdot h_2 \cdot y - (h_2 - h_1) = 0. \quad (18)$$

Зная  $y$  из уравнения (18), находим  $h_{01}$ , а потом и  $k_{21}$ , для которого из уравнения (15) можно записать:

$$k_{21} = \ln y / \{[O_2]'(1 + h_{01})t_1\}. \quad (19)$$

При соответствующих величинах констант уравнение (10) может описать экспоненциальную кривую. Это важно учесть и использовать в тех случаях, когда одна и та же вода при разных экспериментальных условиях показывает изменение кинетических кривых БПК от S-образной до экспоненциальной.

Значения скоростей БПК [размерность мг  $O_2$ /(л·сут)] могут быть сопоставлены независимо от того, на каком участке по времени процесс рассматривается. Суммирование этих скоростей дает информацию о скорости процесса в целом.

Таким образом, уравнение (1), включающее сумму составляющих БПК нескольких стадий, может быть применимо практически к любому набору экспериментальных данных, независимо от того, на каком типе вод эти данные получены, для выявления кинетических закономерностей развития процесса. При кинетическом анализе данных долгосрочных экспериментов по БПК оцениваются параметры: I стадии процесса, с экспоненциальной кривой ( $k_1$ ,  $[O_2]'$ ,  $v_1$ ) или по типу автокатализа ( $w_1$ ,  $B_{01}$ ,  $[O_2]'$ ), II стадии процесса – по типу автокатализа ( $w_2$ ,  $B_{02}$ ,  $[O_2]''$ ) и III стационарной стадии – по линейному типу ( $\omega_s$ ). БПК<sub>n</sub> за весь период эксперимента составляет сумму предельных значений БПК на всех выявленных стадиях ( $[O_2]'$  +  $[O_2]''$  +  $\omega_s \cdot t$ ). Когда процесс изучается за короткий период (например,  $\leq 20$  сут), то за БПК<sub>n</sub> принимается предельное значение  $[O_2]'$ , которое достигнуто для окисления C-содержащего ОВ за 20 сут.

Приведенная выше методика анализа БПК-кривых была использована при обработке значительного набора БПК-экспериментов, выполненных для изучения особенностей сезонных изменений условий трансформации ОВ в водах на разных участках Можайского водохранилища [Леонов, Бердавецца, 1986, 1990], а также при обобщении данных разных БПК-экспериментов, выполненных с морской водой [Леонов, 1977]. В 2012–2017 гг. были проведены современные исследования кинетики процесса БПК для изучения условий трансформации ОВ в водах разных водоемов Карелии, и часть обработанных экспериментальных БПК-данных приведена и обсуждается далее в этой статье.

## Объекты и методы исследования

Для выяснения общих закономерностей развития БПК в природных водах Карелии ставились эксперименты по кинетике процесса при двух температурах (10 и 20 °С) продолжительностью 126 сут. Пробы воды отбирались из разнотипных водоемов Карелии в 2012–2017 гг. Всего за указанный период было выполнено 107 опытов по БПК на 30 водных объектах в разные сезоны года. В этой работе приведены результаты обработки первичных БПК-данных в пробах воды, отобранных из озер Яндомозеро, Онежское, Ладожское (на выходе из Сортавальских шхер, вблизи о. Валаам, зал. Хиденселькя), Петрозаводской и Сортавальской губ, а также из р. Шуя (всего по 33 экспериментам).

После доставки проб в лабораторию проводилась их аэрация в термостатах при соответствующих температурах для достижения равновесного распределения  $O_2$ . Предварительная аэрация воды способствовала тому, что в кислородных склянках за время их экспозиции не образовывались пузыри газа. Затем вода разливалась по склянкам, они термостатировались в темноте при 10 и 20 °С. При отборе проб ставилась кислородная склянка для определения БПК за время транспортировки пробы в лабораторию. В дальнейшем эта величина добавлялась к оцененному значению полного БПК<sub>n</sub>. Определения  $O_2$  проводили по Винклеру [РД 52.24.420..., 2006]. В исходной воде также оценивались значения ХПК [РД 52.24.421..., 2012].

В опытных склянках  $O_2$  фиксировался в начальный момент и спустя 3, 7, 14, 21, 35, 49, 70, 91 и 126 сут инкубации проб. В опытах, где происходило значительное снижение  $O_2$ , проводилась повторная их постановка: для этого использовали ту порцию исходной воды, которая хранилась в термостатах параллельно с экспериментальными склянками. Это усовершенствование методики постановки экспериментов позволило получить полную картину кинетики БПК. Постановка опытов применялась для водоемов, в которых отмечалось цветение воды (в них нельзя оценить кратность разведения исходной пробы).

## Характеристика полученных типов экспериментальных БПК-кривых

В экспериментах с водой, отбираемой в разные сезоны из водоемов Карелии и выдерживаемой 126 сут при 10 и 20 °С, получены четыре типа БПК-кривых:

1) экспоненциально-линейный (EL); 2) автокаталитически-линейный (AL); 3) экспоненциально-автокаталитически-линейный (EAL); 4) полиавтокаталитически-линейный (AAL). В табл. 1 приведена сводка кинетических уравнений, используемых при обработке первичных данных по БПК (всего по 33 экспериментам): AL-тип кривой БПК в анализируемой серии экспериментов встречался 10 раз (30,3%), EAL-тип – 9 раз (27,3%), типы AAL и EL – по 7 раз (по 21,2%). Развитие I стадии БПК осуществляется за первые 14–25 сут, II стадия обнаруживалась не во всех экспериментах, а когда ее фиксировали (в 11 экспериментах из 33) – это происходило на 30–60-е сут. Во всех экспериментах отмечено наличие стационарной (или линейной) стадии БПК.

Различные типы экспериментальных БПК-кривых – свидетельство возможного влияния температурных условий проведения экспериментов, присутствия в испытываемой воде разных компонентов в составе окисляемых веществ, а также характерных тенденций изменения состава ОВ в течение года (или в разные сезоны) в исследуемых водах. При этом можно выделить ряд особенностей развития БПК в долгосрочных экспериментах с водой из:

– Яндомозеро – при 20 °С в пробах воды, отобранных в разные сезоны (зима, весна и лето), БПК развивалось с формированием разных типов кривых: в зимней воде выявлен EAL-тип БПК-кривой, в весенней воде – AAL-тип, в летней воде – AL-тип. I стадия в зимней пробе воды развивается по экспоненте, а в весенней и летней пробах – по типу автокатализа. Развитие II стадии обнаружено в зимних и весенних пробах воды;

– Ладожское оз. (интегральная проба) – в пробах осенней воды при 10 и 20 °С БПК на I стадии развивается по-разному – с формированием соответственно EL- и AL-типов БПК-кривых;

– Ладожское оз. (Валаам) – в воде, отобранной осенью (2015 и 2016 гг.) и весной (2016 г.), при 10 °С БПК развивается по AL-типу, а при 20 °С – по-разному: в пробах осенней воды – по EL-типу; в пробах весенней воды – по AAL-типу. Развитие II стадии БПК фиксируется лишь при 20 °С в воде, отобранной весной 2016 г.;

– Ладожское оз. (зал. Хиденселькя) – в пробах воды, отобранных весной и осенью 2016 г., обнаружены разные типы развития БПК: при 10 и 20 °С в пробах весенней воды выявлен EAL-тип, в пробах осенней воды – AL-тип. Развитие II стадии БПК зафиксировано в пробах весенней воды при 10 и 20 °С;

– Петрозаводская губа – в воде, отобранной зимой и весной 2016 г., при 10 °С БПК

развивается соответственно по EL- и AL-типу, при 20 °С – по единому EAL-типу. Однако в воде, отобранной осенью 2016 г., и при 10, и при 20 °С развитие БПК следует по единому EL-типу. II стадия БПК обнаружена при 20 °С в водах, отобранных зимой и весной 2016 г.;

– р. Шуя – в воде, отобранной зимой и весной 2016 г., соответственно при 10 и 20 °С развитие БПК следует по EAL-типу, этот тип сменяется на AAL-тип – при режимах 20 и 10 °С соответственно в опытах с зимними и весенними пробами воды. Во всех этих экспериментах независимо от сезона отбора проб воды и режима их экспозиции фиксируется II стадия БПК;

– Онежское оз. – в пробах воды, отобранных весной 2016 г., развитие БПК при 10 и 20 °С происходит по AL-типу; в осенней воде при 10 и 20 °С обнаружена II стадия (по AAL-типу);

– Сортавальская губа – развитие БПК в пробах воды, отобранных весной 2016 г., при 10 и 20 °С следует соответственно по EL- и EAL-типам; в пробах воды, отобранных осенью 2016 г., при 10 °С БПК развивается по AAL-типу, а при 20 °С – по EAL-типу. II стадия БПК не фиксировалась лишь в весенней пробе воды при 10 °С.

В серии экспериментов с водой, отобранной осенью из разных районов Ладожского озера и Петрозаводской губы, развитие БПК обнаруживало только I и линейную стадии.

Нет сомнения в том, что типы опытных БПК-кривых в первую очередь определяются составом имеющихся компонентов ОВ в исследуемых водах. Их состав в водах разных объектов может существенно отличаться и претерпевать в течение года трансформацию. На данном этапе анализа полученной информации по БПК можно дать общую характеристику полученным типам БПК-кривых в зависимости от двух существенных факторов – температуры, при которой экспонировались пробы воды в ходе эксперимента, а также от сезона отбора проб исследуемых объектов. В итоге в зависимости от этих факторов получим информацию о частоте встречаемости в экспериментах следующих типов БПК-кривых:

– при 10 °С – AL-тип отмечен 6 раз (40,0%); EL – 4 раза (26,7%); AAL – 3 раза (20,0%); EAL – 2 раза (13,3%);

– при 20 °С – EAL-тип – 7 раз (38,9%); AAL – 4 раза (22,2%); AL – 4 раза (22,2%); EL – 3 раза (16,7%).

Таким образом, в экспериментах при 10 °С чаще фиксируется развитие БПК с формированием I и линейной стадий (10 раз, или 66,7%), а при 20 °С помимо указанных стадий чаще

Таблица 1. Результаты обработки БПК-данных и кинетические уравнения, описывающие динамику БПК в пробах вод, отобранных в разные сезоны из водоемов Карелии

Table 1. Results of BOD-data processing and kinetic equations describing BOD dynamics in the water samples taken from water bodies of Karelia at different seasons

Сезон Season	T, °C	Кинетическое уравнение Kinetic equations		
1	2	3		
Яндомозеро Yandomozero				
09.XI.12	20 °C	$\text{БПК} = 1.70(1 - e^{-0.0872t}) + \frac{0.110(e^{0.0847t} - 1)}{1 + 0.0562e^{0.0847t}} + 0.033t$		
15.III.13	20 °C	$\text{БПК} = \frac{0.0648(e^{0.267t} - 1)}{1 + 0.0162e^{0.267t}} + \frac{0.0335(e^{0.0665t} - 1)}{1 + 0.0524e^{0.0665t}} + 0.0167t$		
18.VII.13	20 °C	$\text{БПК} = \frac{0.0229(e^{0.379t} - 1)}{1 + 0.0282e^{0.379t}} - +0.0136t$		
Ладожское озеро (на выходе из Сортавальских шхер) Lake Ladoga (at the way out of the Sortavala skerries)				
Осень 2015 г. Autumn	10 °C	$\text{БПК} = 0.54(1 - e^{-0.0922t}) - +0.0026t$		
	20 °C	$\text{БПК} = \frac{0.113(e^{0.142t} - 1)}{1 + 0.142e^{0.142t}} - +0.00539t$		
Ладожское озеро (вблизи о. Валаам) Lake Ladoga (near Valaam island)				
Осень 2015 г. Autumn	10 °C	$\text{БПК} = \frac{0.168(e^{0.140t} - 1)}{1 + 0.316e^{0.140t}} - +0.0045t$		
	20 °C	$\text{БПК} = 0.9(1 - e^{-0.0922t}) - +0.00943t$		
Весна 2016 г. Spring	10 °C	$\text{БПК} = \frac{0.0681(e^{0.352t} - 1)}{1 + 0.159e^{0.352t}} - +0.0118t$		
	20 °C	$\text{БПК} = \frac{1.238(e^{0.468t} - 1)}{1 + 0.159e^{0.468t}} + \frac{1.895 \cdot 10^{-6}(e^{0.401t} - 1)}{1 + 1.047 \cdot 10^{-5}e^{0.401t}} + 0.0162t$		
Осень 2016 г. Autumn	10 °C	$\text{БПК} = \frac{0.644(e^{0.116t} - 1)}{1 + 1.288e^{0.116t}} - +0.0131t$		
	20 °C	$\text{БПК} = 0.88(1 - e^{-0.203t}) - +0.0146t$		
Ладожское озеро (зал. Хиденселькя) Lake Ladoga (Khidenselkya Bay)				
Весна 2016 г. Spring	10 °C	$\text{БПК} = 0.75(1 - e^{-0.0993t}) + \frac{0.0271(e^{0.0976t} - 1)}{1 + 0.0324e^{0.0976t}} + 0.00143t$		
	20 °C	$\text{БПК} = 0.75(1 - e^{-0.102t}) + \frac{9.92 \cdot 10^{-8}(e^{0.578t} - 1)}{1 + 1.778 \cdot 10^{-7}e^{0.578t}} + 0.0105t$		
Осень 2016 г. Autumn	10 °C	$\text{БПК} = \frac{0.0948(e^{0.134t} - 1)}{1 + 0.0832e^{0.134t}} - +0.00667t$		
	20 °C	$\text{БПК} = \frac{0.0689(e^{0.314t} - 1)}{1 + 0.0792e^{0.314t}} - +0.015t$		

фиксируется образование II стадии (11 раз, или 61,1 %). При этом развитие I стадии БПК при 10 °C чаще происходит по типу автокатализа (9 раз, или 60,0 %), а при 20 °C – по экспоненте (10 раз, или 55,6 %). Следовательно, есть основание предполагать, что тип фиксируемых БПК-кривых в значительной степени зависит от температуры экспозиции проб воды.

Формирование экспоненциального типа БПК-кривых означает активное окисление и трансформацию имеющихся в воде компонентов ОВ. Такие условия чаще отмечены при стандартных условиях хранения проб воды (при 20 °C). Эксперименты показывают, что развитие БПК по экспоненте при 10 °C происходит реже, и в начальные сроки в этом

Продолжение табл. 1  
Table 1 (continued)

1	2	3	
Петрозаводская губа Petrozavodsk Bay			
Зима 2016 г. Winter	10 °C	БПК = $0.5(1 - e^{-0.091t})$	– +0.0142t
	20 °C	БПК = $3.4(1 - e^{-0.156t}) + \frac{0.0349(e^{0.094t} - 1)}{1 + 0.0224e^{0.094t}}$	+0.0228t
Весна 2016 г. Spring	10 °C	БПК = $\frac{2.114(e^{0.527t} - 1)}{1 + 2.818e^{0.527t}}$	– +0.0192t
	20 °C	БПК = $1.00(1 - e^{-0.0988t}) + \frac{0.00206(e^{0.231t} - 1)}{1 + 0.00251e^{0.231t}}$	+0.0254t
Осень 2016 г. Autumn	10 °C	БПК = $1.044(1 - e^{-0.184t})$	– +0.013t
	20 °C	БПК = $1.514(1 - e^{-0.0691t})$	– +0.0279t
Р. Шуя Shuya River			
Зима 2016 г. Winter	10 °C	БПК = $0.68(1 - e^{-0.189t}) + \frac{0.000716(e^{0.224t} - 1)}{1 + 0.000955e^{0.224t}}$	+0.0201t
	20 °C	БПК = $\frac{0.0468(e^{0.352t} - 1)}{1 + 0.0234e^{0.352t}} + \frac{0.00224(e^{0.170t} - 1)}{1 + 0.00112e^{0.170t}}$	+0.0327t
Весна 2016 г. Spring	10 °C	БПК = $\frac{0.402(e^{0.430t} - 1)}{1 + 0.447e^{0.430t}} + \frac{0.0183(e^{0.123t} - 1)}{1 + 0.00955e^{0.123t}}$	+0.00714t
	20 °C	БПК = $2.75(1 - e^{-0.0829t}) + \frac{0.0146(e^{0.116t} - 1)}{1 + 0.00324e^{0.116t}}$	+0.00657t
Онежское озеро, центральная часть Lake Onego, central part			
Весна 2016 г. Spring	10 °C	БПК = $\frac{0.0403(e^{0.341t} - 1)}{1 + 0.0575e^{0.341t}}$	– +0.00751t
	20 °C	БПК = $\frac{0.071(e^{1.405t} - 1)}{1 + 0.229e^{1.405t}}$	– +0.0143t
Осень 2016 г. Autumn	10 °C	БПК = $\frac{0.00229(e^{0.216t} - 1)}{1 + 0.00661e^{0.216t}} + \frac{1.612 \cdot 10^{-5}(e^{0.148t} - 1)}{1 + 3.311 \cdot 10^{-5}e^{0.148t}}$	+0.00371t
	20 °C	БПК = $\frac{0.894(e^{0.469t} - 1)}{1 + 0.813e^{0.469t}} + \frac{0.00267(e^{0.190t} - 1)}{1 + 0.00501e^{0.190t}}$	+0.00928t
Сортавальская губа Sortavala Bay			
Весна 2016 г. Spring	10 °C	БПК = $0.50(1 - e^{-0.0876t})$	– +0.012t
	20 °C	БПК = $0.95(1 - e^{-0.162t}) + \frac{0.00362(e^{0.232t} - 1)}{1 + 0.00724e^{0.232t}}$	+0.010t
Осень 2016 г. Autumn	10 °C	БПК = $\frac{0.0333(e^{0.361t} - 1)}{1 + 0.0589e^{0.361t}} + \frac{4.099 \cdot 10^{-13}(e^{0.802t} - 1)}{1 + 7.943 \cdot 10^{-13}e^{0.802t}}$	+0.00974t
	20 °C	БПК = $0.87(1 - e^{-0.138t}) + \frac{1.831 \cdot 10^{-7}(e^{0.429t} - 1)}{1 + 2.884 \cdot 10^{-7}e^{0.429t}}$	+0.0125t

Примечание. Прочерк – стадия БПК не выделена.

Note. Dash line indicates that BOD stage has not been determined.

режиме имеется некоторая задержка в активном БПК (его развитие идет с формированием S-образной кривой, характерной для автокаталитических реакций).

В зависимости от сезона отбора проб встречаемость типов БПК-кривых следующая:

– **зима**: с экспозицией при 10 °C, 2 отбора проб – развитие БПК по EL и EAL типам

(по 50,0 %), один раз отмечено развитие II стадии;

– с экспозицией при 20 °С, 3 отбора проб – EAL-тип – 2 раза (66,7 %), AAL – 1 раз (33,3 %); дважды фиксируется развитие II стадии;

– **весна:** с экспозицией при 10 °С, 6 отборов проб – AL-тип – 3 раза (50,0 %); типы EL, AAL и EAL – по 1 разу (по 16,7 %); дважды фиксируется развитие II стадии;

– с экспозицией при 20 °С, 7 отборов проб – тип EAL – 4 раза (57,1 %); AAL – 2 раза (28,6 %) и AL – 1 раз (14,3 %); шесть раз фиксируется развитие II стадии;

– **лето:** экспозиция 20 °С, 1 отбор пробы – AL-тип (100,0 %);

– **осень:** с экспозицией при 10 °С, 7 отборов проб – AL-тип – 3 (42,8 %), EL и AAL – по 2 раза (по 28,6 %); дважды фиксируется развитие II стадии;

– с экспозицией при 20 °С, 7 отборов проб – EL-тип – 3 раза (42,9 %), AL – 2 раза (28,6 %), EAL и AAL – по 1 разу (по 14,3 %); дважды фиксируется развитие II стадии.

Опыты с зимними и летними пробами (все-го 1–3 отбора) дали мало информации для выявления каких-либо закономерностей по развитию БПК, а результаты опытов с весенними и осенними пробами характеризуются следующими особенностями:

– в весенних пробах воды развитие БПК при 10 °С происходит в основном по AL-типу (50,0 %), а при 20 °С – по EAL-типу (57,1 %). Очевидно, при более высокой температуре экспозиции воды в процесс окисления имеющих в воде ингредиентов вовлекается более разнообразный ассортимент веществ, и поэтому вероятно фиксация II стадии;

– в осенних пробах воды при 10 и 20 °С чаще встречаются соответственно AL-тип (42,8 %) и EL-тип (42,9 %) БПК-кривых. Типы БПК-кривых показывают, что окисление имеющих в осенней воде ОВ активнее осуществляется при 20 °С. Доминирование случаев отсутствия II стадии БПК – свидетельство того, что основной запас окисляемых веществ в водах Карелии истощается за летний период. Иные типы БПК-кривых на I стадии в осенний период встречаются редко, а II стадия БПК фиксируется лишь в пробах воды из Онежского оз. и Сортавальской губы, что также недостаточно для каких-либо обобщений.

### **Характеристика значений кинетических параметров процесса БПК**

Получение какой-либо количественной информации о БПК по результатам обработки экспериментальных данных вовсе не означает,

что оцененные кинетические параметры соответствуют условиям *in situ*. Метод экспериментальной оценки БПК – это качественный метод; информация о динамике и кинетике процесса, которую извлекают при аналитической обработке экспериментальных данных по БПК, весьма относительная и характеризует лишь условия развития окислительных процессов в конкретном БПК-эксперименте. При количественной обработке данных по БПК принимается во внимание последовательность стадий расходования O<sub>2</sub> (или развития окислительных процессов) в соответствии с классификацией типов БПК-кривых и уравнений, их описывающих [Леонов, 1974б]. Результат такой обработки – выделение отдельных стадий БПК в соответствии с формой конкретно рассматриваемых экспериментальных БПК-кривых и последовательный анализ каждой выделенной стадии. «Расшифровка» особенностей развития БПК в экспериментах возможна лишь при проведении параллельных микробиологических и гидрохимических анализов воды. На основе анализа экспериментальных БПК-кривых оцениваются значения кинетических параметров каждой выделяемой стадии процесса [Леонов, 1974а, б].

Перечень значений этих параметров, оцененных при обработке экспериментальных БПК-кривых (табл. 2), показывает, что нельзя получить исчерпывающей картины развития БПК в каждом обследованном водном объекте по одной серии экспериментов для отдельных сезонов. Поэтому было решено составить обобщенную сводку информации по возможным значениям кинетических параметров процесса БПК в природных водах Карелии на основе анализа некоторых экспериментальных данных в зависимости от выявленных особенностей развития БПК за продолжительный (126 сут) период экспозиции проб воды.

При этом обращалось внимание на два фактора (сезон отбора и условия экспозиции проб воды – 10 и 20 °С), которые потенциально могут оказывать влияние на кинетику процесса и на тип регистрируемых БПК-кривых. Выделение стадий в зависимости от характера развития процесса позволяет более точно охарактеризовать его особенности в пробах исследуемых вод, что непосредственно связано с составом присутствующих в воде ОВ, подверженных биохимическому окислению.

Развитие процесса БПК в отобранных зимой пробах воды при 10 °С воспроизводят типы кривых EA (50,0 %) и EAL (50,0 %), а при 20 °С – EAL (66,7 %) и AAL (33,3 %). Значения констант скорости I стадии БПК,  $k_1$ , при 10 °С менялись

в пределах 0,091–0,189 (среднее 0,140) сут<sup>-1</sup>, предельных величин  $[O_2]'$  – 0,50–0,68 (0,59) мг O<sub>2</sub>/л, скоростей процесса на I стадии,  $v_1$ , – 0,0455–0,1285 (0,0870) мг O<sub>2</sub>/(л·сут) и скоростей БПК  $\omega_s$  на линейной (или стационарной) стадии – в пределах 0,0142–0,0201 (0,0172) мг O<sub>2</sub>/(л·сут). Значения указанных параметров при 20 °С менялись в пределах:  $k_1$  – 0,0872–0,156 (0,122) сут<sup>-1</sup>,  $[O_2]'$  – 1,70–3,40 (2,367) мг O<sub>2</sub>/л,  $v_1$  – 0,148–0,5304 (0,3392) и 0,033 мг O<sub>2</sub>/(л·сут) соответственно при развитии процесса по EAL- и AAL-типу; значения  $\omega_s$  независимо от условий развития I стадии менялись в узких пределах 0,0228–0,0300 (0,0264) мг O<sub>2</sub>/(л·сут). Сопоставление средних значений кинетических параметров, описывающих динамику БПК в экспериментах с зимними пробами воды, показывает, что средние значения  $k_1$  были одного порядка при 10 и 20 °С (0,140 и 0,122 сут<sup>-1</sup>), значения  $[O_2]'$  были выше в 4 раза при 20 °С, скорости БПК на I и на стационарной стадиях,  $v_1$  и  $\omega_s$ , при 20 °С превышали значения, полученные при 10 °С, соответственно в 3,9 и 1,5 раза.

Весной было обследовано больше водоемов и больше БПК-опытов проведено с пробами весенней воды. Соответственно, при обработке данных опытов получен большой ассортимент значений кинетических параметров. Развитие БПК в пробах с весенней водой показывает, что при 10 °С диапазон значений констант скорости I стадии,  $k_1$ , меняется в пределах 0,0876–0,0993 (средняя 0,0935) сут<sup>-1</sup>,  $w_1$  – 0,341–0,527 (0,413) сут<sup>-1</sup>,  $[O_2]'$  – 0,43–0,90 (0,67) мг O<sub>2</sub>/л,  $B_{01}$  – 0,0403–2,114 (0,6561) мг/л. При развитии БПК по экспоненте и автокатализу скорость  $v_1$  на I стадии составляла соответственно 0,0438–0,0745 (0,0592) и 0,0096–0,8356 (0,2528) мг O<sub>2</sub>/(л·сут), а скорость БПК на стационарной стадии  $\omega_s$  была в пределах 0,00143–0,0192 (0,00985) мг O<sub>2</sub>/(л·сут). Оцененные значения кинетических параметров II стадии БПК:  $w_2$  – 0,0976–0,123 (0,110) сут<sup>-1</sup>,  $B_{02}$  – 0,0183–0,0271 (0,0227) мг/л;  $[O_2]''$  – 0,837–1,920 (1,019) мг O<sub>2</sub>/л.

Изменения кинетических параметров БПК при 20 °С составляют:  $k_1$  – 0,0829–0,162 (0,117),  $w_1$  – 0,267–1,405 (0,7133) сут<sup>-1</sup>,  $B_{01}$  – 0,0648–1,238 (0,4579) мг/л;  $[O_2]'$  – 0,31–2,75 (0,977) мг O<sub>2</sub>/л.

Скорость на I стадии БПК,  $v_1$ , при развитии по экспоненте была в пределах 0,00657–0,228 (0,0173) и при автокатализу – 0,0069–0,3940 (0,1439) мг O<sub>2</sub>/(л·сут). На стационарной стадии скорость БПК  $\omega_s$  составляла 0,00657–0,0254 (0,0132) мг O<sub>2</sub>/(л·сут). Диапазон значений кинетических параметров II стадии БПК составляет:  $w_2$  – 0,0665–0,578 (0,271) сут<sup>-1</sup>,

$B_{02}$  – 9,92·10<sup>-8</sup>–0,0335 (0,009) мг/л;  $[O_2]''$  – 0,50–4,508 (1,201) мг O<sub>2</sub>/л.

Таким образом, в опытах с весенней водой при 10 и 20 °С средние значения  $k_1$  при экспоненциальном развитии I стадии БПК отличаются мало и составляют соответственно 0,0935 и 0,1170 сут<sup>-1</sup>, а при автокатализу – значения  $w_1$  в 1,7 раза выше при 20 °С, чем при 10 °С, а  $B_{01}$  – выше в 1,4 раза при 10 °С, чем при 20 °С. Значения  $[O_2]'$  при 20 °С превышают в 1,5 раза значения при 10 °С; средние скорости  $v_1$  на I стадии БПК, развивающейся по экспоненте, в 2,53 раза выше при 20 °С, а при развитии БПК по автокатализу они были выше в 1,8 раза при 10 °С. Скорость БПК  $\omega_s$  на стационарном участке в 1,3 раза выше при 20 °С. Средние значения кинетических параметров II стадии БПК  $w_2$  и  $[O_2]''$  выше при 20 °С соответственно в 2,5 и 1,2 раза, а  $B_{02}$  – напротив, выше в 2,5 раза при 10 °С.

Осенью число обследований водоемов было почти таким же, как и весной, поэтому также в экспериментах был получен большой спектр кинетических параметров БПК. Оцененные в опытах при 10 °С значения констант скорости БПК I стадии,  $k_1$ , менялись в пределах 0,0922–0,1840 (среднее 0,138) сут<sup>-1</sup>, а  $w_1$  – 0,116–0,361 (0,193) сут<sup>-1</sup>,  $B_{01}$  – 0,00229–0,644 (0,1885) мг/л; значения  $[O_2]'$  для всех типов кривых на I стадии менялись в пределах 0,346–1,14 (0,667) мг O<sub>2</sub>/л, скоростей  $v_1$  I экспоненциальной стадии – 0,050–0,192 (0,121) и при автокатализу – 0,0002–0,0373 (0,0143) мг O<sub>2</sub>/(л·сут), скоростей БПК  $\omega_s$  на стационарной стадии – в пределах 0,00371–0,0131 (0,00762) мг O<sub>2</sub>/(л·сут).

Значения кинетических параметров БПК при 20 °С составляют:  $k_1$  в пределах 0,0691–0,203 (0,126) сут<sup>-1</sup>,  $w_1$  – 0,142–0,469 (0,308) сут<sup>-1</sup>;  $B_{01}$  – 0,0689–0,894 (0,359) мг/л;  $[O_2]'$  – 0,80–1,514 (0,991) мг O<sub>2</sub>/л,  $v_1$  – 0,083–0,1786 (0,122) и 0,0125–0,4612 (0,164) мг O<sub>2</sub>/(л·сут) при развитии БПК соответственно по экспоненте и по автокатализу; скоростей  $\omega_s$  на стационарной стадии БПК – 0,00539–0,0279 (0,0135) мг O<sub>2</sub>/(л·сут).

Таким образом, в экспериментах с осенней водой при развитии I стадии БПК по экспоненте средние значения  $k_1$  при 10 и 20 °С были близки и составляли соответственно 0,138 и 0,126 сут<sup>-1</sup>, значения  $w_1$ ,  $B_{01}$  и  $[O_2]'$  были выше соответственно в 1,6; 1,9 и 1,5 раза при 20 °С, чем при 10 °С. При экспоненциальном развитии I стадии БПК при 10 и 20 °С скорости  $v_1$  оказываются практически одинаковыми (0,121 и 0,122 мг O<sub>2</sub>/(л·сут)), а при развитии этой стадии по типу автокатализу средние скорости  $v_1$  выше в 1,2 раза при 20 °С, чем при 10 °С. Также выше в 1,8 раза при 20 °С скорость БПК на стационарной стадии  $\omega_s$ .

Таблица 2. Значения коэффициентов, описывающих кинетические БПК-кривые, полученные в результате обработки данных экспериментов с водой из водоемов Карелии

Table 2. Coefficients describing kinetic BOD-curves obtained as a result of processing the data of the experiments with the water from water bodies of Karelia

Сезон Season	Т°С	Тип кривой БПК* BOD-curve type	I стадия I stage					II стадия II stage			Линейная стадия Linear stage
			$k$ , сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup>	$[O_2]'$ мг O <sub>2</sub> /л mg O <sub>2</sub> /l	$w_1$ , сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup>	$B_{01}'$ , мг/л mg/l	$v_1$ , мг O <sub>2</sub> /л·сут mg O <sub>2</sub> /l·day	$w_2$ , сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup>	$B_{02}$ , мг/л mg/l	$[O_2]''$ мг O <sub>2</sub> /л·сут mg O <sub>2</sub> /l·day	$\omega_s$ , мг O <sub>2</sub> /л·сут mg O <sub>2</sub> /l·day
Яндомозеро Yandomozero											
09.XI.12	20	EAL	0,0872	1,70	-	-	0,148	0,0847	0,110	1,95	0,0330
15.III.13	20	AAL	-	0,400	0,267	0,0648	0,0069	0,0665	0,0335	0,64	0,0167
18.VII.13	20	AL	-	0,813	0,379	0,0229	0,0071	-	-	-	0,0136
Ладожское оз. (район 1) Lake Ladoga (area 1)											
Осень Autumn	10	EL	0,0922	0,540	-	-	0,0500	-	-	-	0,0026
2015 г.	20	AL	-	0,800	0,142	0,113	0,0125	-	-	-	0,00539
Ладожское оз. (Валаам) Lake Ladoga (Valaam)											
Осень Autumn	10	AL	-	0,533	0,140	0,168	0,0125	-	-	-	0,00450
2015 г.	20	EL	0,0922	0,900	-	-	0,0830	-	-	-	0,00943
Весна Spring	10	AL	-	0,430	0,352	0,0681	0,0103	-	-	-	0,0118
2016 г.	20	AAL	-	0,680	0,468	1,238	0,3940	0,401	$1,895 \times 10^{-6}$	0,181	0,0162
Осень Autumn	10	AL	-	0,500	0,116	0,644	0,0373	-	-	-	0,0131
2016 г.	20	EL	0,203	0,880	-	-	0,1786	-	-	-	0,0146
Ладожское оз. (зал. Хиденселькя) Lake Ladoga (Khidenselkya)											
Весна Spring	10	EAL	0,0993	0,750	-	-	0,0745	0,0976	0,0271	0,837	0,00143
2016 г.	20	EAL	0,102	0,750	-	-	0,0765	0,578	$9,92 \times 10^{-8}$	0,562	0,0105
Осень Autumn	10	AL	-	1,140	0,134	0,0948	0,0145	-	-	-	0,00667
2016 г.	20	AL	-	0,870	0,314	0,0689	0,0188	-	-	-	0,0151
Петрозаводская губа Petrozavodsk Bay											
Зима Winter	10	EL	0,091	0,500	-	-	0,0455	-	-	-	0,0142
2016 г.	20	EAL	0,156	3,400	-	-	0,5304	0,0941	0,0349	1,560	0,0228
Весна Spring	10	AL	-	0,750	0,527	2,114	0,8356	-	-	-	0,0192
2016 г.	20	EAL	0,0988	1,000	-	-	0,0988	0,231	0,00206	0,820	0,0254
Осень Autumn	10	EL	0,184	1,044	-	-	0,1921	-	-	-	0,013
2016 г.	20	EL	0,0691	1,514	-	-	0,1046	-	-	-	0,0279
Шуя Shuya											
Зима Winter	10	EAL	0,189	0,680	-	-	0,1285	0,224	$7,16 \times 10^{-4}$	0,750	0,0201
2016 г.	20	AAL	-	2,00	0,352	0,0468	0,0330	0,170	0,0024	3,90	0,0327
Весна Spring	10	AAL	-	0,90	0,430	0,4020	0,1556	0,1230	0,0183	1,920	0,00714
2016 г.	20	EAL	0,0829	2,750	-	-	0,2280	0,1160	0,0146	4,508	0,00657

Окончание табл. 2

Table 2 (continued)

Сезон Season	Т°С	Тип кривой БПК* BOD-curve type	I стадия I stage					II стадия II stage				Линейная стадия Linear stage
			$k_1$ , сут <sup>-1</sup>	$[O_2]'$ , мг O <sub>2</sub> /л	$w_1$ , сут <sup>-1</sup>	$B_{01}$ , мг/л	$v_1$ , мг O <sub>2</sub> /л·сут	$w_2$ , сут <sup>-1</sup>	$B_{02}$ , мг/л	$[O_2]''$ , мг O <sub>2</sub> /л·сут	$\omega_s$ , мг O <sub>2</sub> /л·сут	
Онежское оз. (центральная часть) Lake Onego (central part)												
Весна Spring	10	AL	–	0,700	0,341	0,0403	0,0096	–	–	–	0,00751	
2016 г.	20	AL	–	0,310	1,405	0,071	0,0309	–	–	–	0,00714	
Осень Autumn	10	AAL	–	0,346	0,216	0,00229	0,0002	0,148	$11,612 \times 10^{-5}$	0,487	0,00371	
2016 г.	20	AAL	–	1,100	0,469	0,894	0,4612	0,190	0,00267	0,532	0,00928	
Сортавальская губа Sortavala Bay												
Весна Spring	10	EL	0,0876	0,500	–	–	0,0438	–	–	–	0,012	
2016 г.	20	EAL	0,162	0,950	–	–	0,1539	0,232	0,0036	0,50	0,010	
Осень Autumn	10	AAL	–	0,566	0,361	0,0333	0,0068	0,802	$4,099 \times 10^{-13}$	0,516	0,00974	
2016 г.	20	EAL	0,138	0,870	–	–	0,1201	0,429	$1,831 \times 10^{-7}$	0,635	0,0125	

Примечание. \*Типы БПК-кривых: EL – экспоненциально-линейный; AL – автокаталитически-линейный; EAL – экспоненциально-автокаталитически-линейный; AAL – полиавтокаталитически-линейный.

Note. \*Types of BOD-curves: EL – exponential-linear, AL – autocatalytic-linear, EAL – exponential-autocatalytic-linear, and AAL – poly-autocatalytic-linear.

### Рекомендации по применению БПК-теста для характеристики состояния водных ресурсов

Что дают полученные результаты изучения кинетики БПК в пробах воды из водоемов Карелии для понимания того, как следует использовать этот метод оценки состояния водных ресурсов, учитывая замечания по работе [Готовцев, 2016], сформулированные в начале статьи? В настоящее время для оценки состояния природных вод методология применения БПК-теста не служит примером регламентированного использования, а кинетические параметры БПК не являются строго фиксированными параметрами для подобных работ. Если такие работы проводятся, то чаще всего они факультативны и не предполагают строгой отчетности по получаемым результатам, а наиболее распространенным измеряемым параметром для характеристики БПК служат значения БПК<sub>5</sub>. Однако отдельные оцененные значения БПК<sub>5</sub> малоинформативны, по сути, они ничего не характеризуют и часто дают противоречивые сведения о состоянии водоемов и качестве исследуемых водных ресурсов.

Проведенные экспериментальные исследования по долгосрочному изучению кинетики

БПК в пробах воды из водоемов Карелии показали, что значения кинетических параметров БПК определяются многими факторами, из которых главным, очевидно, является состав компонентов ОВ, имеющих в водной среде. Несомненно, их состав может существенно изменяться в течение года, и поэтому оцениваемые значения кинетических параметров БПК зависят от сезона постановки опытов по БПК (или от времени отбора проб воды для исследования). В табл. 3 приведены осредненные значения оцененных кинетических параметров для выделенных двух и трех стадий процесса БПК для характеристики изменения оцененных показателей по сезонам.

Средние значения констант скорости I экспоненциальной стадии БПК,  $k_1$ , показывают наименьшие отличия при разных режимах хранения проб воды (10 и 20 °С). Они характеризуют небольшие отличия в значениях  $k_1$  при исследовании БПК в пробах воды, отобранных в разные сезоны. Общий диапазон изменчивости значений  $k_1$  с учетом разных режимов экспозиции и сезонов отбора проб воды составляет 0,105–0,132 сут<sup>-1</sup> (табл. 3).

Развитие I стадии БПК по типу автокатализа, характеризуемое значениями константы скорости  $w_1$ , показывает превышения его значений

в 2,1–2,3 раза в зимних пробах воды в сравнении с осенними и превышение в 1,6–1,7 раза при 20 °С в сравнении с 10 °С.

Проследим далее отличия оцененных значений  $[O_2]'$ . На I экспоненциальной стадии БПК в сравнении с температурой 10 °С значения  $[O_2]'$  при 20 °С возрастают в зимних, весенних и осенних пробах воды соответственно в 4,3; 2,2 и 1,3 раза. Обратная тенденция обнаруживается при сравнении изменений значений  $[O_2]'$  в зимних, весенних и осенних пробах воды в разных условиях: при 10 °С они возрастают в ~1,1–1,3 раза соответственно при переходе от зимних проб воды к весенним и от весенних к осенним, а при 20 °С отмечено снижение значений  $[O_2]'$  в 1,9 раза при переходе от зимних проб воды к весенним и в 1,3 раза при переходе от весенних проб воды к осенним. При развитии I стадии БПК по типу автокатализа при 10 °С в весенних и осенних пробах воды отмечены близкие средние значения  $[O_2]'$  (0,695 и 0,625 мг  $O_2$ /л), при 20 °С при переходе от зимних проб к весенним значения  $[O_2]'$  снижаются в 4,3 раза (от 2 до 0,463 мг  $O_2$ /л), а летом-осенью обнаруживается возрастание  $[O_2]'$  в 1,8–1,9 раза (до 0,813–0,923 мг  $O_2$ /л).

Суммарные средние  $[O_2]'$  I стадии (развивается и по экспоненте, и по автокатализу) при переходе от зимних проб к весенним и далее к осенним при 10 °С возрастают от 0,59 до 0,672–0,667 мг  $O_2$ /л, и обратная картина наблюдается при 20 °С: значения  $[O_2]'$  снижаются в 2,4 раза (от 2,367 до 0,997 мг  $O_2$ /л), а для лета и осени – значения  $[O_2]'$  меняются мало (табл. 3).

Что-то примечательное выделить в изменении кинетических параметров II стадии (в частности, значений  $w_2$  и  $B_{02}$ ) в зависимости от режима хранения и сезона отбора проб сложно, а параметр  $[O_2]''$  изменяется в зависимости от указанных факторов практически так же, как и параметр  $[O_2]'$  на I стадии, развивающейся по типу автокатализа: в зимних и осенних пробах воды отмечены возрастания  $[O_2]''$  при увеличении температуры от 10 до 20 °С, только в весенних пробах  $[O_2]''$  было в 1,6 раза выше при 10 °С, чем при 20 °С (табл. 3).

Оцененные параметры скоростей БПК зависят от условий эксперимента, и в частности от температуры экспозиции проб воды. Скорости БПК I экспоненциальной стадии  $v_1$ , оцененные при анализе зимних и весенних проб воды, при 20 °С выше соответственно в 3,9 и 2,4 раза скоростей при 10 °С. В осенних пробах воды скорости БПК  $v_1$  этой стадии при 10 и 20 °С практически идентичны (0,121–0,122 мг  $O_2$ /(л·сут)). Скорости БПК при развитии процесса на I стадии по типу автокатализа

в весенней воде оказались в 1,8 раза выше при 10 °С, чем при 20 °С, а в осенней воде – наоборот, в 11,5 раза выше при 20 °С.

Наконец, вполне предсказуемые изменения в зависимости от режима экспозиции и сроков отбора проб воды обнаруживают изменения скорости БПК  $\omega_s$  на линейной стадии: в зимних, весенних и осенних пробах воды они возрастают при увеличении температуры воды от 10 до 20 °С соответственно в 1,7; 1,3 и 1,8 раза. При экспозиции проб при 10 °С значения скорости БПК  $\omega_s$  снижаются в 1,8 и 1,3 раза соответственно при переходе от зимних проб к весенним и от весенних проб к осенним. При 20 °С подобное (но более существенное) изменение происходит только при переходе от зимних проб к весенним: при этом значение скорости  $\omega_s$  падает в 2,2 раза (от 0,0295 до 0,0132 мг  $O_2$ /(л·сут)), а при анализе летних и осенних проб воды средние значения  $\omega_s$  практически не меняются – составляют соответственно 0,0136 и 0,0135 мг  $O_2$ /(л·сут) (табл. 3).

В естественных условиях перепад температур *in situ* и инкубации проб воды должен влиять на значения кинетических параметров, в частности скоростных параметров БПК. Как показал анализ средних значений, могут изменяться в первую очередь параметры скоростей БПК. На практике учет влияния температур для корректировки скорости БПК проводится с помощью либо коэффициента Ван-Гоффа ( $Q_{10}$ ), либо эмпирических зависимостей [Леонов, 1977]. При изучении дыхания организмов в биологических исследованиях для температурных поправок используется «нормальная кривая Крога»:  $r_2/r_1 = Q_{10}^{(T_2-T_1)/10}$ , где  $r_1$ ,  $r_2$  – значения скоростей БПК при температурах  $T_1$  и  $T_2$  °С соответственно;  $Q_{10}$  – эмпирический коэффициент Ван-Гоффа, величины которого различны и оценены Г. Г. Винбергом в разных диапазонах температур [Леонов, 1977]:

$T$ °С	0–5	5–10	10–15	15–20	20–25
$Q_{10}$	10,9	3,5	2,9	2,5	2,3

Для температурной коррекции скоростей БПК используется также модифицированное уравнение Аррениуса  $r_2/r_1 = \theta^{\frac{T_2-T_1}{10}}$ , где температурный коэффициент  $\theta = \exp(E/R \cdot T_2 \cdot T_1) \approx \exp(E/R \cdot 293^2)$ ; здесь  $E$  – энергия активации, равная для процесса БПК 17300 кал/моль;  $R$  – газовая постоянная, равная 1,986 кал/(моль·град);  $T_1$ ,  $T_2$  – значения температур в °К. Указанным значениям  $E$  и  $R$  при пересчете отвечает значение  $\theta = 1,107$  [Леонов, 1974а].

По долгосрочным экспериментам с БПК можно корректно оценить не только то количество

Таблица 3. Сводная таблица средних значений кинетических параметров БПК, оцененных по экспериментальным данным с пробами воды, отобранными в разные сезоны из водоемов Карелии

Table 3. Summary table of average kinetic parameters of BOD estimated according to the experimental data on the water samples taken from different water bodies in Karelia at different seasons

Параметр Parameter	Размерность Dimension	$T, ^\circ\text{C}$	Зима Winter	Весна Spring	Лето Summer	Осень Autumn
$k_1$	сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup> – « –	10	0,140	0,0935	–	0,138
		20	0,122	0,117	–	0,126
$w_1$	сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup> – « –	10	–	0,413	–	0,193
		20	0,352	0,713	0,379	0,308
$B_{01}$	мг/л mg/l – « –	10	–	–	–	–
		20	0,0468	0,4579	0,229	0,3586
[O <sub>2</sub> ] <sup>'</sup> экспонента exponent	мг O <sub>2</sub> /л mg O <sub>2</sub> /l – « –	10	0,59	0,625	–	0,792
		20	2,55	1,363	–	1,041
[O <sub>2</sub> ] <sup>'</sup> автокатализ autocatalysis	мг O <sub>2</sub> /л mg O <sub>2</sub> /l – « –	10	–	0,695	–	0,621
		20	2,00	0,463	0,813	0,923
[O <sub>2</sub> ] <sup>'</sup> суммарно sum	мг O <sub>2</sub> /л mg O <sub>2</sub> /l – « –	10	0,59	0,672	–	0,667
		20	2,367	0,997	0,813	0,991
$v_1$ экспонента exponent	мгO <sub>2</sub> /(л·сут) mg O <sub>2</sub> /(l·day) – « –	10	0,087	0,0592	–	0,121
		20	0,339	0,1393	–	0,122
$v_1$ автокатализ autocatalysis	мгO <sub>2</sub> /(л·сут) mg O <sub>2</sub> /(l·day) – « –	10	–	0,253	–	0,0143
		20	0,033	0,1439	0,0071	0,1642
$w_2$	сут <sup>-1</sup> day <sup>-1</sup> – « –	10	0,224	0,1103	–	0,475
		20	0,088	0,2708	–	0,3095
$B_{02}$	мг/л mg/l – « –	10	$7,16 \times 10^{-4}$	0,0227	–	$8,06 \times 10^{-6}$
		20	0,0483	0,0134	–	$1,32 \times 10^{-3}$
[O <sub>2</sub> ] <sup>''</sup>	мг O <sub>2</sub> /л mg O <sub>2</sub> /l – « –	10	0,75	1,92	–	0,5015
		20	2,47	1,202	–	0,5835
$\omega_s$	мгO <sub>2</sub> /(л·сут) mg O <sub>2</sub> /(l·day) – « –	10	0,0172	0,00985	–	0,00762
		20	0,0295	0,0132	0,0136	0,0135

O<sub>2</sub>, которое затрачивается на окисление в первые ~20 сут лабильного ОВ, но и которое может расходоваться за длительный промежуток времени (например, за ~100 сут) на окисление других компонентов на всех выявляемых стадиях процесса. Эти оцененные значения представляются суммой значений БПК на отдельных стадиях (т. е. [O<sub>2</sub>]<sup>'</sup> + [O<sub>2</sub>]<sup>''</sup> +  $\omega_s \cdot t$ ) для периода общей продолжительностью от начала эксперимента до времени  $t$ . Эти суммарные значения БПК,

устанавливаемые по кинетическим параметрам БПК, могут быть в несколько раз (как минимум в 2–3 раза) выше значений БПК<sub>20</sub>, которые во многих случаях условно принимают за БПК<sub>n</sub>. Для объяснения наблюдаемых в экспериментах особенностей развития БПК должны быть проведены соответствующие химические и микробиологические анализы исследуемой воды, по результатам которых будут идентифицированы концентрации веществ, подвергающихся окислению,

и биомасса микрофлоры, определяющие основные закономерности кинетики процесса БПК.

## Выводы

Постановка БПК-тестов для анализа природных и загрязненных вод позволяет получить полезную информацию о состоянии водной среды и качестве исследуемых вод. Такую информацию часто пытаются получить на основе отдельных оценок БПК (например, за 5 или 20 сут). Однако возможность таких оценок должна быть подтверждена детальными предварительными кинетическими исследованиями механизма развития окислительных процессов в водной среде. Информация об особенностях кинетики окислительных процессов может быть получена при анализе подробных БПК-кривых, построенных по результатам продолжительных опытов с детальными измерениями промежуточных остаточных концентраций  $O_2$  в исследуемой воде. Пример анализа долгосрочных экспериментов по БПК в пробах воды из водных объектов Карелии приведен в данной работе.

В долгосрочных экспериментах (продолжительность 126 сут) с пробами воды, отбираемыми в разные сезоны из разных карельских водоемов, были получены четыре типа БПК-кривых с мультстадийным развитием БПК (с выраженными двумя или тремя стадиями процесса). Согласно классификации, полученные в экспериментах БПК-кривые имеют свои обозначения (двустадийные: EL – экспоненциально-линейный и AL – автокаталитически-линейный; и трехстадийные: EAL – экспоненциально-автокаталитически-линейный, AAL – полиавтокаталитически-линейный). Названы эти типы БПК-кривых в соответствии с функциями, которые использованы для описания кинетики процесса БПК.

В экспериментах при 10 °C чаще фиксировались двустадийные БПК-кривые (типы кривых AL и EL отмечены 10 раз (66,7 %) и реже трехстадийные кривые (AAL и EAL типы кривых встречались 5 раз (33,3 %)). В экспериментах при 20 °C ситуация обратная: чаще в развитии БПК фиксировали три стадии – типы кривых EAL и AAL встречались 11 раз (61,1 %), а две стадии БПК (типы кривых AL и EL) фиксировались 7 раз (38,9 %).

Развитие БПК (I стадия) на начальном участке БПК-кривых (в первые несколько суток инкубации проб воды) служит показателем исходных условий окисления  $OB$  в инкубируемой воде: экспоненциальное развитие БПК означает благоприятные условия его окисления (косвенный показатель лабильности  $OB$  и способности микрофлоры к его активному окислению),

а задержка в активном потреблении  $O_2$  (или развитие БПК по типу автокатализа с формированием S-образной БПК-кривой), напротив, служит характеристикой неблагоприятных исходных условий окисления  $OB$ , которые являются следствием свойств самих  $OB$  или присутствия в воде компонентов, токсичных для микрофлоры, а также условий выполнения эксперимента. Несколько выраженных стадий в развитии БПК связано с последовательностью окисления микрофлорой разных субстратов. Между этими стадиями могут быть участки с очень низкими скоростями БПК – так называемые плато, а конечный линейный участок на БПК-кривых (стационарная стадия) означает в соответствии с микробиологическим объяснением развитие «эндогенного дыхания» микрофлоры с использованием ею внутриклеточных ресурсов для своего развития и жизнедеятельности.

По форме экспериментальных БПК-кривых устанавливается тип уравнения, которое следует использовать для оценки кинетических параметров процесса БПК. Рассмотрен пример анализа выявленных типов БПК-кривых для определения значений кинетических констант, описывающих долгосрочную динамику БПК, зафиксированную в проведенной серии экспериментов. Выполнен анализ полученных значений кинетических параметров БПК для общей характеристики окислительных условий  $OB$  в водоемах Карелии по данной серии экспериментов в зависимости от сезона отбора и экспозиции проб воды (10 и 20 °C).

В пробах воды, отобранных зимой, средние значения констант скорости I стадии БПК, развивающейся по экспоненте,  $k_1$ , были одного порядка при 10 и 20 °C (0,140 и 0,122 сут<sup>-1</sup>). Оцененные предельные значения БПК I экспоненциальной стадии, скоростей процесса на I и стационарной стадиях ( $[O_2]'$ ,  $v_1$  и  $\omega_s$ ) были выше соответственно в 4,0; 3,9 и 1,5 раза при 20 °C, чем при 10 °C.

В пробах весенней воды при 10 и 20 °C средние значения  $k_1$  при развитии БПК по экспоненте отличались мало (0,0935 и 0,117 сут<sup>-1</sup>), а значения  $[O_2]'$  были в 1,5 раза выше при 20 °C. Значения констант скорости  $w_1$  при развитии БПК по автокатализу были в 1,7 раза выше при 20 °C, чем при 10 °C, а  $B_{01}$  – напротив, выше в 1,4 раза при 10 °C. Значения скоростей  $v_1$  на I экспоненциальной стадии БПК были в 2,5 раза выше при 20 °C, а при развитии по автокатализу – в 1,8 раза выше при 10 °C. Скорость БПК  $\omega_s$  на стационарном участке была в 1,3 раза выше при 20 °C. Значения кинетических параметров II стадии БПК ( $w_2$  и  $[O_2]''$ ) выше при 20 °C соответственно в 2,5 и 1,2 раза, а  $B_{02}$  – выше в 2,5 раза при 10 °C.

В пробах воды, отобранных осенью, на I экспоненциальной стадии БПК средние значения  $k_1$  при 10 и 20 °С были близки (0,138 и 0,126 сут<sup>-1</sup>), а значения  $w_1$ ,  $V_{01}$  и  $[O_2]'$  были выше соответственно в 1,6; 1,9 и 1,5 раза при 20 °С. Значения скоростей  $v_1$  I экспоненциальной стадии БПК при 10 и 20 °С оказались одинаковыми (0,121 и 0,122 мг O<sub>2</sub>/(л·сут)), а при развитии этой стадии по автокатализу средние скорости  $v_1$  были выше в 1,2 раза при 20 °С. На стационарной стадии скорость  $\omega_s$  была в 1,8 раза выше при 20 °С.

Серия проведенных продолжительных экспериментов по БПК с водой из водоемов Карелии показывает многообразие возможных вариантов развития процесса в природных водах. Его кинетические особенности нельзя исследовать на основе упрощенного подхода (кратковременных экспериментов или на основе дискретных значений БПК, например по БПК<sub>5</sub>). Именно поэтому нельзя ориентироваться на рекомендации по изучению БПК на основе упрощенных приемов оценки кинетических параметров процесса: такие приемы анализа сложных природных процессов могут дать неверные количественные данные о важнейшем природном процессе и об условиях окисления компонентов ОВ различного состава и происхождения. Такие вещества имеются в природных водах, они способны разлагаться, и при участии природной микрофлоры они подвержены трансформации и окислению. Процесс этот, как правило, развивается в несколько стадий, которые можно выявить только при долгосрочных кинетических исследованиях свойств воды и развития в ней процессов БПК. На основе именно длительных экспериментальных исследований можно получить достаточно полное представление о развитии и кинетических особенностях исследуемых вод, когда проявляется мультистадийность процесса БПК (характерная черта этого процесса, связанная с последовательным включением микрофлоры в процессы окислительной трансформации различных по природе и происхождению компонентов ОВ). Целесообразно совмещать постановку длительных БПК-экспериментов с анализом исследуемых проб воды на содержание в ней различных трансформирующихся компонентов ОВ для выявления закономерностей их окисления с корректной оценкой потерь растворенного O<sub>2</sub> на развитие окислительных процессов.

*Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания ИО РАН (тема № 0149-2018-0004) и КарНЦ РАН (Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН).*

## Литература

- Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоиздат, 1973. 269 с.
- Базякина Н. А. Значение констант скорости потребления кислорода при определении биохимической потребности в кислороде // Санитарная техника. 1933. № 2. С. 31–37.
- Винберг Г. Г. Интенсивность дыхания бактерий // Успехи современной биологии. 1946. Т. 21, № 3. С. 401–413.
- Готовцев А. В. Определения БПК и коэффициента скорости биохимического потребления кислорода: мониторинг, прямая и обратная задачи, формулы, расчеты и таблицы // Водные ресурсы. 2016. Т. 43, № 6. С. 510–520.
- Леонов А. В. Особенности кинетики биохимического потребления кислорода в природных и сточных водах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГОИН, 1974а. 240 с.
- Леонов А. В. Обобщение, типизация и кинетический анализ кривых потребления кислорода по данным БПК-опытов // Океанология. 1974б. Т. 14, вып. 1. С. 82–87.
- Леонов А. В. Изучение кинетики биохимического потребления кислорода в пробах атлантической воды // Океанология. 1977. Т. 17, вып. 2. С. 243–252.
- Леонов А. В., Бердавцева Л. Б. Оценка процессов разложения органического вещества по кинетическим параметрам БПК (на примере Можайского водохранилища) // Водные ресурсы. 1986. № 4. С. 111–127.
- Леонов А. В., Бердавцева Л. Б. Органическое вещество в воде Можайского водохранилища: оценка его трансформации по кинетическим параметрам БПК // Водные ресурсы. 1990. № 3. С. 63–80.
- Лозовик П. А. Трансформация лабильных веществ и продукционно-деструкционные процессы в озерных экосистемах // Озерные экосистемы: биологические процессы, антропогенная трансформация, качество воды: Мат-лы V Междунар. науч. конф. (Минск-Нарочь, 12–17 сент. 2016 г.). Минск: БГУ, 2016. С. 158–160.
- РД 52.24.420–2006. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. Ростов-на-Дону: ГХИ, 2006. 19 с.
- РД 52.24.421–2012. Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2012. 19 с.
- Рыжаков А. В., Кукконен Н. А., Лозовик П. А. Определение интенсивности аммонификации и нитрификации в природных водах кинетическим методом // Водные ресурсы. 2010. Т. 37, № 1. С. 70–74.
- Скопинцев Б. А. К изучению естественного самоочищения рек // Санитарная техника. 1933. № 6. С. 40–46.
- Скопинцев Б. А. Об изменении содержания азота (N) и фосфора (P) в терригенных взвешенных частицах в водной среде // Изв. Акад. наук.

Сер. географич. и геофизич. 1948а. Т. 12, № 2. С. 107–121.

Скопинцев Б. А. Результаты применения некоторых методов определения органического вещества в морской воде // Тр. ГОИН. 1948б. Вып. 4(16). С. 3–17.

Скопинцев Б. А. О потреблении кислорода в природных водах стойкими органическими веществами // Гидрохим. материалы. 1949. Т. 16. С. 61–78.

Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Тр. ГОИН. 1950а. Вып. 17(29). 290 с.

Скопинцев Б. А. Изменение некоторых химических и физических свойств природных вод при их длительном хранении // Гидрохим. материалы. 1950б. Т. 17. С. 108–122.

Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 224 с.

## References

Alekin O. A., Semenov A. D., Skopintsev B. A. *Ruководство по khimicheskomu analizu vod sushi* [Manual on chemical analysis of land waters]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1973. 269 p.

Bazyakina N. A. *Znachenie konstant skorosti potrebleniya kisloroda pri opredelenii biokhimicheskoi potrebnosti v kislorode* [The role of constants of oxygen consumption rate in determining biochemical demand in oxygen]. *Sanitarnaya tekhnika* [Sanitary Engineering]. 1933. No. 2. P. 31–37.

Emmanuel' N. M., Knorre D. G. *Kurs khimicheskoi kinetiki* [Chemical kinetics]. Moscow: Vysshaya shkola, 1984. 224 p.

Gotovtsev A. V. *Opredeleniya BPK i koeffitsienta skorosti biokhimicheskogo potrebleniya kisloroda: monitoring, pryamaya i obratnaya zadachi, formuly, raschety i tablitsy* [BOD and speed ratio of biochemical oxygen demand: monitoring, direct and inverse problems, formulas, calculations, and tables]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 2016. Vol. 43, no. 6. P. 510–520.

Leonov A. V. *Osobennosti kinetiki biokhimicheskogo potrebleniya kisloroda v prirodnykh i stochnykh vodakh* [Kinetics of biochemical oxygen demand in natural and waste waters]: DSc (Cand. of Chem.) thesis. Moscow: GOIN, 1974a. 240 p.

Leonov A. V. *Obobshchenie, tipizatsiya i kineticheskii analiz krivyykh potrebleniya kisloroda po dannym BPK-opytov* [The generalization, typification, and kinetic analysis of the curves of oxygen consumption according to the BOD-experiments]. *Okeanologiya* [Oceanology]. 1974b. Vol. 14, iss. 1. P. 82–87.

Leonov A. V. *Izuchenie kinetiki biokhimicheskogo potrebleniya kisloroda v probakh atlanticheskoi vody* [The study of the kinetics of biochemical oxygen demand in samples of Atlantic water]. *Okeanologiya* [Oceanology]. 1977. Vol. 17, iss. 2. P. 243–252.

Leonov A. V., Berdavsseva L. B. *Organicheskoe veshchestvo v vode Mozhaiskogo vodokhranilishcha: otsenka ego transformatsii po kineticheskim parametram BPK* [Assessment of decomposition processes of organic matter from the BOD kinetic parameters on the example of the Mozhaisk reservoir]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1986. No. 4. P. 111–127.

Bhatla M. N., Gaudy A. F. *Role protozoa in the diphasic exertion of BOD* // *J. San. Eng. Div. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng.* 1965. Vol. 91, no. SA3. P. 63–88.

Bhide A. D. *The concept of TOD and kinetics and nature of carbonaceous BOD reaction curve* // *Vishwakarma*. 1967. Vol. 8, no. 7. P. 36–45.

Gaudy A. F., Bhatla M. N., Follett R. H., Abu-Niaaj F. *Factors affecting the existence of the plateau during the exertion of BOD* // *J. Water Poll. Contr. Fed.* 1965. Vol. 37, no. 4. P. 444–456.

Stones T. *A study of the biochemical oxidation of carbonaceous matter* // *Wat. Poll. Contr. Fed.* 1970. Vol. 69, no. 6. P. 699–706.

Поступила в редакцию 30.10.2017

Leonov A. V., Berdavsseva L. B. *Organicheskoe veshchestvo v vode Mozhaiskogo vodokhranilishcha: otsenka ego transformatsii po kineticheskim parametram BPK* [Organic matter in the water of the Mozhaisk reservoir: an evaluation of its transformation from the kinetic parameters of BOD]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 1990. No. 3. P. 63–80.

Lozovik P. A. *Transformatsiya labil'nykh veshchestv i produktsionno-destruktsionnye protsessy v ozernykh ekosistemakh* [Transformation of labile substances and production and destruction processes in lake ecosystems]. *Ozernye ekosistemy: biologicheskie protsessy, antropogennaya transformatsiya, kachestvo vody: materialy V Mezhdunar. nauch. konf. (Minsk-Naroch', 12–17 sent. 2016 g.)* [Lake Ecosystems: Biol. Processes, Anthropogenic Transformation, Water Quality: Proceed. V Int. Sci. Conf. (Minsk-Naroch, September 12–17, 2016)]. Minsk: BGU, 2016. P. 158–160.

RD 52.24.420–2006. *Biokhimicheskoe potreblenie kisloroda v vodakh. Metodika vypolneniya izmerenii sklyanochnym metodom* [Biochemical oxygen consumption in waters. The light-and-dark-bottle measurement procedure]. Rostov-na-Donu: GKhl, 2006. 19 p.

RD 52.24.421–2012. *Khimicheskoe potreblenie kisloroda v vodakh. Metodika izmerenii titrimetricheskim metodom* [Chemical consumption of oxygen in waters. The measurement procedure by titrimetric method]. Rostov-na-Donu: Rosgidromet, 2012. 19 p.

Ryzhakov A. V., Kukkonen N. A., Lozovik P. A. *Opredelenie intensivnosti ammonifikatsii i nitrifikatsii v prirodnykh vodakh kineticheskim metodom* [The determination of the intensity of ammonification and nitrification in natural water by kinetic method]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 2010. Vol. 37, no. 1. P. 70–74.

Skopintsev B. A. *K izucheniyu estestvennogo samoochishcheniya rek* [On the study of rivers self-purification]. *Sanitarnaya tekhnika* [Sanitary Engineering]. 1933. No. 6. P. 40–46.

Skopintsev B. A. *Ob izmenenii sodержaniya azota (N) i fosfora (P) v terrigennykh vzveshennykh chas-titsakh v vodnoi srede* [On the change of nitrogen (N) and phosphorus (P) in terrigenous suspended particles

in aquatic environment]. *Izv. Akad. nauk. Ser. geogra-  
fich. i geofizich.* [Bull. Acad. of Sciences. Geogr. Geo-  
phys. Ser.]. 1948a. Vol. 12, no. 2. P. 107–121.

*Skopintsev B. A.* Rezul'taty primeneniya nekotorykh  
metodov opredeleniya organicheskogo veshchestva  
v morskoi vode [The results of the application of some  
methods for the determination of organic substances  
in seawater]. *Tr. GOIN* [SOI Proceed.]. 1948b. Iss. 4(16).  
P. 3–17.

*Skopintsev B. A.* O potreblenii kisloroda v prirod-  
nykh vodakh stoikimi organicheskimi veshchestvami  
[The consumption of oxygen in natural waters, persist-  
ent organic substances]. *Gidrokhim. materialy* [Hydro-  
chem. Mat.]. 1949. Vol. 16. P. 61–78.

*Skopintsev B. A.* Organicheskoe veshchestvo  
v prirodnykh vodakh (vodnyi gumus) [Organic mat-  
ter in natural waters (water humus)]. *Tr. GOIN* [SOI  
Proceed.]. 1950a. Iss. 17(29). 290 p.

*Skopintsev B. A.* Izmenenie nekotorykh khimi-  
cheskikh i fizicheskikh svoystv prirodnykh vod pri ikh  
dlitel'nom khraneniі [The variation of some chemical  
and physical properties of natural waters at their long

storage]. *Gidrokhim. materialy* [Hydrochem. Mat.].  
1950b. Vol. 17. P. 108–122.

*Vinberg G. G.* Intensivnost' dykhanii bakterii [In-  
tensity of bacteria respiration]. *Uspekhi sovremennoi  
biologii* [Biol. Bull. Reviews]. 1946. Vol. 21, no. 3. P. 401–  
413.

*Bhatla M. N., Gaudy A. F.* Role protozoa in the di-  
phasic exertion of BOD. *J. San. Eng. Div. Proc.  
Amer. Soc. Civ. Eng.* 1965. Vol. 91, no. SA3. P. 63–88.

*Bhide A. D.* The concept of TOD and kinetics and na-  
ture of carbonaceous BOD reaction curve. *Vishwakar-  
ma.* 1967. Vol. 8, no. 7. P. 36–45.

*Gaudy A. F., Bhatla M. N., Follett R. H., Abu-  
Niaaj F.* Factors affecting the existence of the plateau  
during the exertion of BOD. *J. Water Poll. Contr. Fed.*  
1965. Vol. 37, no. 4. P. 444–456.

*Stones T.* A study of the biochemical oxidation  
of carbonaceous matter. *Wat. Poll. Contr. Fed.* 1970.  
Vol. 69, no. 6. P. 699–706.

Received October 30, 2017

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### **Леонов Александр Васильевич**

главный научный сотрудник, д. х. н., проф.  
Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН  
Нахимовский проспект, 36, Москва, Россия, 117997  
эл. почта: leonov@ocean.ru

### **Лозовик Петр Александрович**

зав. лабораторией гидрохимии и гидрогеологии, д. х. н.  
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,  
ФИЦ «Карельский научный центр РАН»  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030

### **Икко Ольга Игоревна**

аспирант  
Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,  
ФИЦ «Карельский научный центр РАН»  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030  
эл. почта: vos-olga-zenia@yandex.ru

## CONTRIBUTORS:

### **Leonov, Aleksander**

Shirshov Institute of Oceanology,  
Russian Academy of Sciences  
36 Nakhimovsky Pr., 117997 Moscow  
e-mail: leonov@ocean.ru

### **Lozovik, Pyotr**

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 Al. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia

### **Ikko, Olga**

Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 Al. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: vos-olga-zenia@yandex.ru