

POBOLJŠANJE METODE ZA ODREĐIVANJE
BIOKEMIJSKE POTROŠNJE KISIKA (BPK)
JAKO ONEČIŠĆENIH VODA

N. ŠOŠTARIĆ

Hidrometeorološki zavod SR Hrvatske, Zagreb

Iskustva s određivanjem biokemijske potrošnje kisika (BPK) pokazala su slijedeće: 1. ako se pripremljenom uzorku vode odredi petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) u više bočica, neke od njih pokazuju znatna odstupanja; 2. variranjem odnosa otopljenog kisika i BPK_5 u bočici mijenja se i veličina BPK_5 ; 3. uslijed razrjeđivanja na veličinu BPK_5 utječe i BPK_5 vode za razrjeđivanje.

Odstupanje veličine BPK_5 od prosjeka može se smatrati zadovoljavajućim ako ne prelazi $\pm 10\%$. Uzrok tom odstupanju je u razlici hrapavosti unutarnje površine bočica i mogućoj prisutnosti mikroelemenata na površini, koji inhibiraju ili stimuliraju mikrobiološke procese.

Da bi se dobila što bolja interpretacija BPK, potrebno ga je određivati s istim omjerom O_2/BPK_5 . Indikator za relativno točno razrjeđenje je veličina utroška $KMnO_4$ i omjer $KMnO_4/BPK_5$. Omjer O_2/BPK_5 prema iskustvu treba da iznosi $1,5 \pm 12\%$, tj. 1,34—1,68. Što je veće razrjeđenje originalnog uzorka vode, to više utječe BPK vode za razrjeđivanje na veličinu BPK originalnog uzorka, što se pri izračunavanju treba uzeti u obzir.

Principijelno mogu se razlikovati dva načina određivanja biokemijske potrošnje kisika (BPK) u zagađenoj vodi:

statičko određivanje BPK: u bočicama bez miješanja ili mućkanja kod $20^\circ C$;

dinamičko određivanje BPK: u tikvicama uz miješanje ili mućkanje kod $20^\circ C$.

U nas se u većini slučajeva primjenjuje statičko određivanje BPK, kod kojeg važnu ulogu igra razrjeđenje jako onečišćenih voda i prijedlog za poboljšanje određivanja BPK odnosi se na tu metodu.

Kod dinamičkog određivanja BPK prema Warburgu ili Sierp-Fränsemeieru dolazi u obzir razrjeđivanje samo kod ekstremnih onečišćenja, kao što je to na primjer kod gustog crnog luga iz proizvodnje celuloze.

Iskustva pri statičkom određivanju BPK pokazala su slijedeće:

1. Ako se istovjetno pripremljenom uzorku vode odredi petodnevna biokemijska potrošnja kisika (BPK_5) uz iste uvjete u više bočica, neke od njih pokazivat će znatna odstupanja od prosječnog BPK_5 .

2. Variranjem odnosa otopljenog kisika i BPK_5 u pripremljenoj vodi mijenja se i veličina BPK_5 (1).

3. Kod većeg razrjeđenja na veličinu BPK_5 utječe i BPK_5 vode za razrjeđivanje.

Odstupanje u veličini BPK_5 koje se očekuje pri statičkom određivanju iznosi $\pm 5\%$. Pri serijskom određivanju BPK iskustvo je pokazalo da se može smatrati zadovoljavajućim ako odstupanja između rezultata dviju ili više bočica ne prelaze $\pm 10\%$. Da se to postigne, potrebno je izvršiti rektifikaciju svih bočica za određivanje BPK i odijeliti one bočice, koje pokazuju veće odstupanje.

Razlog tom većem odstupanju kod nekih bočica može se tumačiti utjecajem hrapavosti unutarnje površine bočica i prisutnosti mikroelemenata, koji mogu katalitički utjecati kao promotori ili inhibitori na biokemijsku razgradnju prisutne organske tvari.

Rektifikacija se vrši sa svim bočicama istodobno i uz iste uvjete određivanja BPK_5 .

Uvjeti koje treba zadovoljavati voda za rektifikaciju bočica jesu:

- | | |
|--|------------|
| a) koncentracija suspendiranih čestica | do 10 mg/l |
| b) koncentracija kisika kod 20 °C | 8—9 mg/l |
| c) veličina BPK | 5—6 mg/l |

Voda te kvalitete može se naći u prirodi (npr. neke rijeke II klase), a može se pripremiti otapanjem 150 mg/l glukoze i 150 mg/l glutaminske kiseline u destiliranoj vodi, zasićenoj kisikom (2). Koeficijent k_1 tako pripremljene vode iznosi 0,16—0,19. Za određivanje BPK_5 pripremljena otopena razrijedi se 50 puta s vodom za razrjeđivanje.

Odnos otopljenog kisika i BPK_5 utječe na veličinu izmjerene BPK_5 , ovisno o osobinama organske tvari. Opaženo je da se povećanjem tog odnosa kod prirodnih voda BPK_5 povećava, a kod otpadnih voda organske kemijske industrije smanjuje. Da se mogu uspoređivati veličine BPK_5 raznorodnih voda, potrebno je taj odnos držati konstantnim u odgovarajućim granicama. Prema iskustvu taj odnos treba iznositi $1,5 \pm 12\%$, tj. između 1,34 i 1,68.

Najprikladniji parametar za postizanje tog odnosa je utrošak $KMnO_4$ (mg/l) uzorka vode i poznati odnos $KMnO_4/BPK_5$. Kod serijskih analiza je različit za razne vrste voda, ali pokazuje relativno malo odstupanja kod voda iste vrste. Kod otpadnih voda iz pogona sulfatne celuloze on iznosi 8—10, kod otpadnih voda sulfitne celuloze 10—12, a kod gradskih otpadnih voda 4—6. Zbog toga može se uzeti utrošak $KMnO_4$ i odnos $KMnO_4/BPK_5$ kao mjerilo za dobivanje traženog razrjeđenja pri određivanju BPK_5 . Pri izračunavanju razrjeđenja, potrebno je uzeti u obzir i BPK_5 vode za razrjeđivanje, pa taj podatak treba biti poznat.

Volumen uzorka vode koji treba odmjeriti zbog razrjeđivanja, da se dobije 1000 ml razrijeđene otopine, čija veličina BPK_5 iznosi oko 70% otopljenog kisika — dobiva se prema izrazu:

$$a = \frac{1000 \cdot y}{1,5 \frac{KMnO_4}{Z} + (y-x)}$$

$$\Delta \text{ml} = \frac{1000 \cdot y}{1,5(KMnO_4/Z) + (y-x)}$$

gdje znače:

- a — volumen uzorka vode u ml, koji se razrjeđuje vodom za razrjeđivanje na 1000 ml
- y — koncentracija kisika mg/l vode za razrjeđivanje
- x — koncentracija kisika mg/l uzorka vode i
- Z — odnos $KMnO_4/BPK_5$ uzorka vode

Primjer 1:

	$KMnO_4$	$KMnO_4$	O_2
	(mg/l)	BPK_5	(mg/l)
Analitičke karakteristike uzorka vode	80	6	6,0
Analitičke karakteristike vode za razrjeđivanje		O_2	BPK_5
		(mg/l)	(mg/l)
		9,0	0,5

Volumen a uzorka vode, koji treba odmjeriti:

$$a = \frac{1000 \cdot 9,0}{1,5 \frac{80}{6} + (9,0 - 6,0)} = 390$$

$$a = \frac{100 \cdot 9,0}{1,5(80/6) + (9,0 - 6,0)} = 390$$

Odabire se a = 400 ml, pa će razrijeđenje r iznositi

$$r = \frac{1000}{400} = 2,5$$

Kontrola koncentracije O_2 i BPK_5 nakon razrjeđenja (računska):

$$O_2 = \frac{400 \cdot 6,0 + 600 \cdot 9,0}{1000} = 7,8 \text{ mg/l}$$

$$BPK_5 = \frac{400 \cdot \frac{80}{6} + 600 \cdot 0,5}{1000} = 5,6 \text{ mg/l}$$

Odnos $O_2/BPK_5 = 7,8/5,6 = 1,39$, tj. nalazi se unutar raspona dopuštene pogreške.

Primjer 2:

	$KMnO_4$	$KMnO_4$	O_2
	(mg/l)	BPK_5	(mg/l)
Analitičke karakteristike uzorka vode	320000	10	0,0
		O_2	BPK_5
		(mg/l)	(mg/l)
Analitičke karakteristike vode za razrjeđivanje		9,0	0,6

Volumen a uzorka vode, koji treba odmjeriti:

$$a = \frac{1000 \cdot 9,0}{1,5 \cdot \frac{320000}{10} + (9,0 - 0,0)} = 0,187 \text{ ml}$$

Odabire se $a = 0,180$ ml, pa će razrjeđenje r iznositi

$$r = \frac{1000}{0,18} = 5555$$

Budući da je taj volumen vrlo malen, bolje je izvršiti razrjeđenje na dva puta:

Prvo razrjeđenje vrši se u omjeru 1:100, tj. odmjeri se 10,0 ml i dopuni vodom za razrjeđivanje na 1000 ml;

Drugo razrjeđenje izvrši se tako da se otpipetira 18,0 ml homogenizirane vode prvog razrjeđenja i dopuni vodom za razrjeđivanje na 1000 ml.

Kontrola koncentracije O_2 i BPK_4 nakon razrjeđenja (računska):

$$O_2 = \frac{0,180 \cdot 0,0 + 999,82 \cdot 9,0}{1000} = 8,998 \text{ ml}$$

$$BPK_5 = \frac{0,180 \cdot 320000 + 999,82 \cdot 0,6}{1000} = 6,36 \text{ mg/l}$$

Odnos $O_2/BPK_5 = 9,0/6,36 = 1,42$, tj. nalazi se unutar raspona dozvoljene greške.

Izračunavanja BPK_5 originalnom uzorku vode nakon određivanja BPK_5 razrjeđenom uzorku vode vrši se prema izrazu:

$$BPK_5 \text{ mg/l} = r[K_0 - 0,5(K_1 + K_2) - K_b]$$

gdje znače:

- r — razrjeđenje originalnog uzorka vode
- K_0 — koncentracija kisika pripremljenog uzorka vode na početku
- K_1 — koncentracija kisika nakon 5 dana u prvoj bočici
- K_2 — koncentracija kisika nakon 5 dana u drugoj bočici
- K_b — BPK_5 vode za razrjeđivanje

Primjer 1a:

Analitički podaci pripremljenog uzorka vode ($r = 2,5$) kod određivanja BPK_5 bili su:

K_0 mg/l	K_1 mg/l	K_2 mg/l	K_b mg/l
8,25	2,2	1,8	0,50

pa će BPK_5 (mg/l) originalnog uzorka vode biti:

$$2,5 [8,25 - 0,5 (2,2 + 1,8) - 0,50] = 14,38 \text{ mg/l}$$

Primjer 2a:

Analitički podaci razrijeđenog uzorka vode ($r=5555$) kod određivanja BPK_5 bili su:

K_0 mg/l	K_1 mg/l	K_2 mg/l	K_b mg/l
8,90	3,10	2,80	0,60

pa će BPK_5 (mg/l) originalnog uzorka vode biti:

$$5555 [8,90 - 0,5 (3,10 + 2,80) - 0,60] = 29719 \sim 29700 \text{ mg/l}$$

Ako se vrši određivanje $BPK_{1,2,3,4,5}$, tada se korekcija K_b vrši pod pretpostavkom da on linearno raste, pa će se kod BPK_1 na primjer uzeti $1/5 K_b$, jer odstupanje od linearne korekcije leži unutar mogućih analitičkih grešaka.

Predložena metoda razrjeđivanja na osnovi $KMnO_9$ olakšava točno određivanje BPK_5 u otpadnim vodama industrije, čije je onečišćenje jako promjenjivo, štetno se u našim uvjetima proizvodnje češće događa. Prema iskustvu BPK_5 otpadnih voda tvornice celuloze može na primjer varirati od 30 mg/l do 1250 mg/l.

Predložena metoda razrjeđivanja isto se tako s uspjehom može primijeniti pri određivanju BPK u uzorku nečiste riječne vode, nepoznatim odnosom $KMnO_4/BPK_5$. U tom slučaju načine se tri razrjeđenja koja se pripreme s odnosom $KMnO_9/BPK_5 = 5, 10$ i 15 i ono razrjeđenje kod kojeg je odnos O_2/BPK_5 između $1,34$ i $1,68$ daje traženi BPK_5 .

Izuzetak čine otpadne vode škrobara kod kojih odnos $KMnO_4/BPK_5$ varira između $1,2$ i $2,5$ te ukoliko se očekuje u nečistoj riječnoj vodi prisutnost škroba razrjeđenja se pripremaju s odnosom $KMnO_4/BPK_5 = 1,4$ i 8 .

Literatura

1. Malešenko, K. F.: Predupreždenie zagrjaznenija vodoemov stočnimi vodami predpriyatii sintetičeskoji himii, 1971, str. 99.
2. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, New York, 1965, str. 419.

Summary

IMPROVEMENT OF THE METHOD FOR THE DETERMINATION OF BOD IN HIGHLY POLLUTED WATERS

The experience with the determination of the biochemical oxygen demand (BOD) has shown the following: 1. In a prepared sample of water put into several flasks an appreciable deviation in the BOD_5 values was found. 2. If the ratio of dissolved oxygen to BOD_5 in the flask is changed, the BOD_5 value also changes. 3. The BOD_5 of the water used for dilution, changes the BOD_5 value of the sample.

A deviation of $\pm 10\%$ from the average BOD value can be considered satisfactory. The deviation is due to the roughness of the inside surface of the flask and to the possible presence of microelements on the surface which inhibit or stimulate microbiological processes. It is therefore necessary to maintain the same ratio of O_2 to BOD_5 in order to obtain the best possible interpretation. The indicator of the relatively exact dilution is the amount of $KMnO_4$ used and the ratio of $KMnO_4$ to BOD_5 . From experience the ratio O_2 to BOD_5 should be $1.5 \pm 12\%$, i. e. 1.34 to 1.68. The greater the dilution of the original sample, the stronger the influence of the BOD value of the water used for dilution. This must be taken into consideration when making calculations.

*Institute of Hydrometeorology of Croatia,
Zagreb*