

به سوی TOC و فراتر از آن

عبداله مصطفائی^۱ ، علی تراویان^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری ، دانشکده محیط زیست ، دانشگاه تهران ، مربی پژوهش ، پژوهشگاه نیرو

۲- *استاد ، دانشکده محیط زیست ، دانشگاه تهران

* ایمیل نویسنده مسئول : atorabi@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش : ۹۹/۰۶/۰۱

تاریخ دریافت : ۹۹/۰۵/۰۱

چکیده

پارامتر بی او دی یکی از پارامترهای قدیمی برای سنجش ترکیبات آلی فاضلاب ها است که قدمتی بیش از صد سال دارد. اهمیت این پارامتر به حدی است که تقریباً تمامی سازمان های قانونگذار جهان از آن برای نظارت استفاده می کنند و این در حالی است که طی قرن گذشته ایرادات زیادی در خصوص محدودیت های این پارامتر بیان شده است. هرچند بعدها پارامتر سی او دی نیز معرفی شده و مورد استفاده قرار گرفت ولی امروزه با پیشرفت فناوری صحبت از جایگزینی تی او سی با بی او دی و سی او دی به میان آمده است. نظر به توسعه ابزار دقیق در همه جوانب زندگی و نیز گسترش شدید بکارگیری ابزار دقیق در زمینه های مختلف محیط زیست تصمیم سازان باید به دنبال شاخص هایی باشند که با تجهیزات مدرن سریعاً قابل حصول باشد چون زمانبر بودن آزمایشات از کارآیی آنها خواهد کاست. این مقاله سعی در مرور نقاط قوت و ضعف هر یک از این پارامترها و بررسی شرایط کنونی قانونگذاری، نظارت، طراحی و کنترل و پایش تصفیه خانه های فاضلاب و نیز آینده نگری در خصوص شاخص های جدید سنجش دارد.

کلمات کلیدی

"بی او دی" ، "سی او دی" ، "تی او سی" ، "طیف سنجی فلورسانس" ، "ارتباط پارامترها با هم"

Toward TOC and Beyond

Abdollah Mostafaei¹, Ali Torabiyan^{2,*}

1. PhD student Department of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

2* .Professor, Department of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

*Email Address: Atorabi@ut.ac.ir

Abstract

BOD or biochemical oxygen demand is one of the old parameters for organic contamination of wastewater that has over 100 years of oldness. It is important to the extent that all regulation organizations use it for inspection. BOD has some limitations that defined over the time. COD or Chemical Oxygen Demand introduced and used after BOD but with improvements in technology, replacement of TOC with BOD and COD was proposed. Considering the development of precision instruments in all aspects of life and the widespread deployment of instrumentation in various areas of the environment, decision makers should look for parameters that are rapidly obtainable with modern equipment as the timing of experiments will be ineffective. In addition, a general effort is needed to conduct this kind of research in universities so that the relationships between these parameters can be accurately investigated so that academic centers can be responsive to the needs of industry and society. This review paper wants to find the advantages and disadvantages of these parameters as well as to study the current situation of regulations, inspection, design, operations, control and monitoring of wastewater treatment plants and their future.

Keywords

"BOD", "COD", "TOC", "Fluorescence Spectroscopy", "Correlation"

۱- مقدمه

امروزه جهان شاهد پیشرفت های بزرگ در تمام زمینه های زندگی بشر است. پیشرفت های حاصل شده در قرن گذشته در زمینه فناوری، پزشکی و بهداشت باعث افزایش طول عمر و رشد جمعیت جهان شده است. در همین دوره صنایع دارویی، نفت و پالایش و ساخت و تولید نیز از توسعه خوبی برخوردار بوده اند. البته این صنایع با این رشد شدید موجب آلودگی آنها شده اند بنحوی که کیفیت آنها شدیداً تغییر کرده است. این فاضلاب های شهری و صنعتی تهدیدی برای بهداشت و محیط زیست بوده و می بایستی پیش از تخلیه به محیط زیست تصفیه شده و تحت پایش باشند. سازمان جهانی بهداشت (WHO) در سال ۲۰۱۷ تحقیقی را بر روی ۱۰۰ کشور و ۲۷۵ استاندارد ملی در خصوص الزامات کیفی فاضلاب های تخلیه شده به آنها و محیط زیست انجام داد (WHO, 2018). این مطالعه مشتمل بر پنج دسته اصلی از آلاینده های فاضلاب بود که عبارت بودند از مواد مغذی، مواد آلی، پاتوژن ها، ترکیبات شیمیایی و جامدات موجود در فاضلاب. از مطالعه فوق می توان دریافت که ترکیبات آلی یکی از اجزای اصلی در آلودگی فاضلاب بوده و حدود یک قرن است که در جوامع مختلف مورد پایش قرار می گیرد. معمول ترین روش برای اندازه گیری مواد آلی فاضلاب تعیین پارامتر اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی یا همان بی او دی است. البته با پیشرفت فناوری، در مقررات نیز صحبت از پارامترهای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (سی او دی) و کل کربن آلی (تی او سی) نیز به میان آمد.

۲- بی او دی^۱

در دهه اول ۱۹۰۰ در بریتانیا فاضلاب ها به همراه ترکیبات آلی شدیداً آلوده از طریق رودخانه تایمز (تیمز) پس از یک سفر پنج روزه وارد دریا می شدند و در این بین میکروارگانیسم ها با مصرف اکسیژن محلول در آب، مواد آلی را تجزیه می کردند ولی به حیات دریایی آسیب می رساندند. در اینجا بود که در سال ۱۹۰۸ تست بی او دی پنج روزه برای اندازه گیری ترکیبات آلی موجود در آب به وجود آمد. همه می دانند که بی او دی پنج روزه یکی از معمول ترین پارامترها برای تعیین آلودگی ترکیبات آلی در فاضلاب است. در این روش با اندازه گیری میزان اکسیژن مصرفی طی آنکوباسیون پنج روزه فاضلاب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد، به صورت غیرمستقیم می توان آلودگی آلی فاضلاب را تعیین نمود. البته باید به خاطر داشت که اکسیژن مورد نیاز در تست بی او دی تلفیقی از اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی کربنی^۲ و اکسیژن مورد نیاز نیتروژنی است که ناشی از تجزیه آمونیاک و دیگر ترکیبات نیتروژنی است و برای حذف این تداخل، از ترکیبات ممانعت کننده استفاده می شود (Rice, 2017). قابل ذکر است که به خاطر مقبولیت تاریخی پارامتر بی او دی پنج روزه تقریباً در تمامی مقررات جهانی مربوطه، ذکری از این پارامتر به میان آمده است. با این وجود این پارامتر مشکلاتی نیز دارد. اولین عیب آن در طولانی مدت بودن زمان پنج روزه آزمایش است که آن را برای عملیات کنترل فرآیند تقریباً بی اثر می نماید. یعنی تصفیه خانه فاضلاب و مسئولین محیط زیست زمانی متوجه نقض قوانین می شوند که مدت ها از تخلیه آن فاضلاب گذشته است. دیگر مشکل عمده تست بی او دی آن است که به رشد میکروارگانیسم ها وابستگی دارد. از این رو ترکیباتی که بتوانند مانع رشد بیولوژیکی شوند (مثل کلر، فلزات سنگین، قلیائیت یا اسیدیته)، باعث تاثیر بر نتایج خواهند شد. ضمناً بی او دی پنج روزه فقط ترکیباتی را سنجش

می کند که به صورت طبیعی قابل تجزیه بیولوژیکی باشند ولی بسیاری از ترکیبات آلی هستند که توسط میکروارگانیسم ها تجزیه نمی شوند یعنی این پارامتر قادر نیست همه آلودگی های آلی آب را مشخص نماید.

۳- سی او دی^۳

اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (سی او دی) یکی دیگر از روش های غیرمستقیم برای تعیین میزان آلودگی ترکیبات آلی موجود در فاضلاب است. در این تست از اکسیداسیون شیمیایی برای تجزیه آلاینده های موجود در آب و سنجش اکسیژن مصرف شده در این فرآیند استفاده می شود. در اینجا نیز همانند تست بی او دی هر قدر میزان اکسیژن مصرفی بیشتر باشد، میزان مواد آلی موجود در نمونه نیز بالاتر خواهد بود. قابل ذکر است که برای اندازه گیری سی او دی چندین روش تایید شده وجود دارد. در روش رفلاکس باز، نیاز است که نمونه در تماس با اسید قوی و دی کرومات پتاسیم رفلاکس داده شود. البته به دلیل کوتاه بودن زمان تماس ترکیبات فرار با مواد اکسید کننده، این ترکیبات به نحو مؤثری اکسیده نمی شوند. زمانی که نمونه حاوی میزان بالایی از مواد فرار است، روش رفلاکس بسته تیتراسیونی، به دلیل تماس بیشتر با اکسید کننده روش قابل قبولی است. معمولاً هر چیزی که بتواند نور مرئی را جذب کند می تواند باعث اختلال در نتایج گردد که از آن جمله می توان به جامدات معلق نامحلول و نیز ترکیبات رنگی اشاره کرد. باید متذکر شد که سی او دی نسبت به بی او دی پنج روزه دارای مزیت هایی است. مزیت اصلی آن کمتر بودن زمان آزمایش است چون بی او دی به پنج روز زمان نیاز دارد ولی سی او دی طی چند ساعت مشخص می گردد. مزیت بعدی این تست آن است که چون برای اکسیداسیون به رشد میکروبی وابسته نیست، جواب های آن قابل اعتمادتر بوده و قابلیت تکرار مجدد دارد. برخلاف روش تعیین بی او دی که فقط اکسیژن مورد نیاز برای تجزیه ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی را مشخص می کند، در سی او دی اکسیداسیون کاملتر بوده و اکثر ترکیبات آلی موجود در نمونه اکسیده می شود. از این رو روش سی او دی از دقت بالاتری در ارزیابی مواد آلی موجود در آب و فاضلاب برخوردار است. شرکت HACH جزوه ای (Wayne, 1997) را در خصوص جوانب مختلف این آزمایش منتشر نموده است که حاوی مطالب مفیدی برای محققین است. مهمترین مشکل تست سی او دی آن است که از ترکیبات شیمیایی سمی در آن استفاده می شود و در نتیجه دورریزهای خطرناک مثل نقره، کروم چند ظرفیتی و جیوه تولید خواهد شد. مضافاً اینکه اضافه نکردن یونهای نقره و جیوه، کلریدها و دیگر هالیدها باعث ایجاد اختلال در نتایج خواهند شد. بعلاوه مقاومت ترکیباتی مثل پریدین و ترکیبات آروماتیک مشابه باعث کم بودن اعداد قرائت شده خواهد گردید. محققین زیادی استفاده از پارامتر سی او دی را حتی برای طراحی تصفیه خانه های فاضلاب پیشنهاد داده اند که در این بین می توان به پروفیسور هنزه اشاره داشت (Henze, 2002).

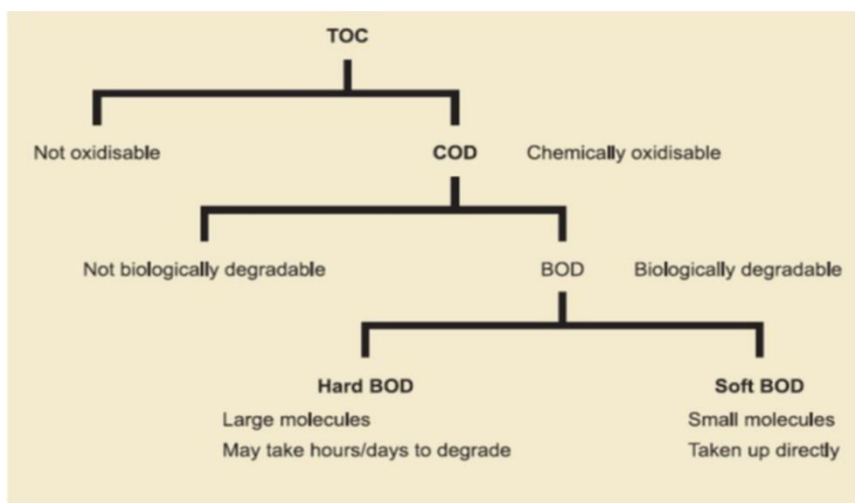
۴- تی او سی^۴

پیشرفت فناوری طی سالیان گذشته منجر به معرفی آنالایزهای سنجش کل کربن آلی یا همان تی او سی شده است که در آن از یک روش مستقیم برای سنجش مواد آلی موجود در آب و فاضلاب استفاده می شود. همانطور که بیان شد در پارامترهای بی او دی یا سی او دی (از تعیین اکسیژن مورد نیاز) برای سنجش غیرمستقیم میزان مواد آلی استفاده می شود. تمامی این آنالایزها از طریق اکسیداسیون مواد آلی به CO₂

3. chemical oxygen demand: COD
4. Total Organic Carbon

1. Biochemical Oxygen Demand: BOD
2. CBOD

شود. بالا بودن حساسیت یکی از مزایای اصلی در آنالیزهای تی او سی به شمار می‌رود که باعث می‌شود بتواند غلظت مواد آلی را بین ppb تا 0.3 تا $50000 ppm$ اندازه گیری نمایند و دیگر این که این آنالیزها قادرند ظرف چند دقیقه نتایج را ارائه دهند که این برخلاف پارامترهای بی او دی و سی او دی است که زمان بر هستند. ضمناً از آنجایی که این آنالیزها به دو صورت آزمایشگاهی و آنلاین ارائه می‌شوند می‌توان از آنها به عنوان ابزاری برای کنترل فرایند و نیز تطابق با مقررات مربوط به تخلیه فاضلاب‌ها استفاده نمود. در کتاب استاندارد متد آزمایش شماره ۵۳۱۰ (Rice, 2017) بیان شده است که تست کل کربن آلی روش ساده تر و مستقیم تری برای بیان ترکیبات آلی است. ضمناً بیان شده است که این تست برای راهبری تصفیه خانه های آب و فاضلاب بسیار حیاتی است. شکل ۱ نشان‌دهنده نحوه همپوشانی و ارتباط این سه پارامتر با یکدیگر است.



شکل ۱- میزان همپوشانی سه پارامتر در خصوص ترکیبات آلی فاضلاب (Davies, 2005)

مقدار مجاز بی او دی کربنی را $25 mg/l$ بیان داشته است و ذکر شده است که اپراتور باید به صورت منظم پارامتر بی او دی کربنی را در نمونه‌های فاضلاب خروجی اندازه گیری نماید. ولی تواتر زمانی آن با توجه به اندازه تصفیه خانه یا واحد صنعتی تفاوت می‌کند. در آمریکا افزایش نگرانی عمومی در خصوص آلوده شدن آب‌ها منجر به تصویب قانون آب پاک در ۱۹۷۲ گردید. این قانون باعث تقویت سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) به منظور تعیین استانداردهایی برای فاضلاب و ایجاد برنامه‌هایی برای کنترل آلودگی آن شد. سیستم ملی کاهش تخلیه آلودگی (NPDES) مجوزی است که تحت قانون آب پاک فراهم آمد تا بتوان منابع نقطه‌ای در تخلیه آلودگی را تحت لوای مقررات درآورد. این مجوزها تعیین کننده محدوده آلاینده‌ها و جزئیات مورد نیاز برای پایش و گزارش دهی است. در حال حاضر قانون آب پاک بخش (4)(a) 304 ، پارامتر بی او دی را به عنوان روش مرسوم برای سنجش آلودگی آلی فاضلاب بیان کرده است. با این که بر اساس نوع صنعت و مجوزهای NPDES الزامات تخلیه تفاوت می‌کند ولی کد قوانین فدرال به شماره 40CFR133.102، محدوده خروجی تصفیه خانه‌های فاضلاب متعلق به بخش عمومی را به صورت جدول زیر بیان داشته است و ذکر شده است که در صورت اجازه NPDES می‌توان به جای بی او دی طبق جدول از پارامتر بی او دی کربنی استفاده کرد. بد

هر چند در بعضی از کشورها پیشنهاد کرده‌اند که سنجشی او سی به عنوان "بهترین فن آوری قابل دسترس (BAT)" مورد استفاده قرار گیرد ولی بعضی دیگر محتاط‌تر بوده و خواستار آن شده‌اند که هر تخلیه کننده تمهیداتی فراهم نماید که ارتباط بین بی او دی و تی او سی در فاضلاب‌های آنها مشخص شود. علی‌رغم برتری‌های ذکر شده برای پارامتر بی او سی نسبت به بی او دی و سی او دی با این وجود بنظر می‌رسد که همه بیشتر به دنبال تامین نظر سازمان‌های قانونگذار هستند و از این رو در ادامه مقررات موجود در بعضی از نواحی جهان مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۵- مقررات مربوط به فاضلاب‌ها در آمریکای شمالی

در ۱۹۹۹ قانون حفاظت محیط زیست کانادا (CEPA) به تصویب رسید تا بتواند آلودگی‌ها و زائدات را مدیریت نماید. ضمناً ذیل قانون شیلات نیز مقررات مربوط به خروجی سیستم‌های فاضلاب منتشر شده است. به علاوه ذیل قانون 139-SOR/2012 محدوده‌های مربوط به فاضلاب‌های خروجی و جزئیات مورد نیاز برای پایش و گزارش دهی ذکر شده است. در حال حاضر محدودیت برای آلودگی آلی فقط با پارامتر بی او دی پنج روزه کربنی مورد پایش قرار می‌گیرد. قانون SOR بیان می‌دارد که مقداری او دی کربناته در فاضلاب می‌باید مطابق با تست پنج روزه فاضلاب به نحوی تست شود که از نیتروژن کاسیون اجتناب شود. این قانون

محیط زیست جنگل و تغییر اقلیم هند در سپتامبر ۱۹۷۴ اداره مرکزی کنترل آلودگی (CPCB) را برای کنترل آلاینده‌های هوا و آب تشکیل داد. در ۱۹۸۶ اداره استاندارد هند (BIS) انواع روش‌های قابل قبول تست و نیز استانداردهای مربوطه را ایجاد نمود. در استاندارد BIS 3025Part44 روش‌هایی برای تعیین بی‌اودی ذکر شده است. در این استاندارد ذکر شده است که در مناطق بسیار گرم به جای تعیین بی‌اودی در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد می‌توان بی‌اودی سه روزه را در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد انجام داد. در Part 58 این استاندارد، روش‌های قابل قبول برای تعیین سی‌اودی بیان شده است. این استاندارد تأکید می‌کند که تست سی‌اودی دقیق‌تر از بی‌اودی بوده و تداخلات آن را نیز ندارد. هرچند تأکید موجد مقررات هند بر روی پارامتر بی‌اودی استوار است ولی اداره CPCB دستورالعمل‌هایی برای سیستم‌های آنالیز پایش جریان‌های خروجی (OCESMs) انتشار داده است که تی‌اوسی نیز در آن بین قرار دارد. در بخش 4.6 این دستورالعمل بیان شده است که تی‌اوسی ابزار راحت‌تر و مستقیم‌تری برای بیان میزان کل مواد آلی نسبت به بی‌اودی یا سی‌اودی است. البته دستورالعمل‌های این کشور نیز مشابه آمریکا بوده و اجازه می‌دهد که اگر رابطه تجربی قابل تکراری بین بی‌اودی با سی‌اودی یا تی‌اوسی پیدا شد، این پارامترها را جایگزین نمایند. در استاندارد خروجی فاضلاب ایران نیز دو پارامتر بی‌اودی پنج روزه و سی‌اودی دارای نقش اصلی در تعیین ترکیبات آلی می‌باشند که بسته به منبع پذیرنده، مقادیر متفاوتی برای آن تعیین شده است. جدول ۳ گویای این مقادیر است. هر چند در کتاب مقررات سازمان حفاظت محیط زیست ایران، روش‌های کتاب استاندارد متد ملاک عمل می‌باشد ولی سازمان ملی استاندارد ایران نیز استانداردهای ملی به شماره ۷۳۷۹، ۸۳۹۶ و ۱۰۶۱۲ را به ترتیب برای اندازه‌گیری تی‌اوسی، بی‌اودی و سی‌اودی تعیین نموده است.

نیست بیان شود که هر چند در مقررات NPDES از پارامتر بی‌اودی استفاده شده است ولی کد قوانین فدرال به شماره 40CFR 133.104 می‌گوید در صورتی که در طولانی مدت نحوه ارتباط سی‌اودی با بی‌اودی و یا تی‌اوسی با بی‌اودی مورد بررسی قرار گرفته باشد می‌توان از پارامترهای سی‌اودی یا تی‌اوسی استفاده نمود. هم‌اکنون در آمریکا چندین واحد به مدت طولانی این ارتباط را بررسی کرده‌اند و توانسته‌اند که از پارامتر تی‌اوسی برای بیان میزان مواد آلی فاضلاب خود استفاده نمایند. مقررات مربوط به مشخصات پساب و میزان حذف در تصفیه‌خانه‌های آمریکا در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱ - مشخصات پساب خروجی و میزان حذف در تصفیه‌خانه‌های آمریکا (U. S. Government Printing Office, 2020)

پارامتر	متوسط ۷ روزه	متوسط ۳۰ روزه	درصد حذف
5-Day BOD	45 mg/L	30 mg/L	85
5-Day CBOD	40 mg/L	25 mg/L	85

۶- مقررات مربوط به فاضلاب‌ها در آسیا

وزارت حفاظت محیط زیست جمهوری خلق چین سیاست‌ها و مقررات محیط زیستی را تعیین می‌کند. از استاندارد تخلیه فاضلاب چین (GB 8978-1996) برای کنترل پارامترهای سلامتی و زیست محیطی هنگام آلودگی آب استفاده می‌شود. در سال ۲۰۰۲ وزارتخانه مذکور استاندارد GB 18918-2002 را مختص کنترل پارامترهای مرتبط با خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب منتشر نمود. این مقررات اجازه استفاده از پارامترهای بی‌اودی و سی‌اودی برای کنترل آلودگی را صادر کرده است مضافاً اینکه استاندارد GB 8978-1996 برای صنایع دارویی و پتروشیمی، فقط پارامتر سی‌اودی را می‌شناسد. البته از پارامتر تی‌اوسی نیز مختص صنایع اسید چرب سنتزی و چسب زدایی استفاده شده است که تمامی مقررات فوق در جدول ۲ نشان داده شده است. وزارت

جدول ۲- مشخصات پساب خروجی از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی در کشور چین (China Water Risk, 2011)

پارامتر	صنعت مورد نظر	(mg/L) دسته ۱	(mg/L) دسته ۲
BOD	شکر از نیشکر، شکر از چغندر، الکل سازی، دباغی	20	20
	خروجی تصفیه ثانویه در تصفیه‌خانه فاضلاب شهری	20	30
COD	صنایع دارویی	100	300
	صنایع نفت و پتروشیمی	60	120
TOC	خروجی تصفیه ثانویه در تصفیه‌خانه فاضلاب شهری	60	120
	صنعت اسید چرب مصنوعی	20	40
	Ramie Degluing صنعت چسب زدایی	20	60

جدول ۳- استاندارد خروجی فاضلاب ایران بر اساس منابع پذیرنده مختلف (Shaeri, 2012)

پارامتر	تخلیه به آب‌های سطحی	تخلیه به چاه جاذب	مصارف کشاورزی و آبیاری
BOD5	۳۰ (لحظه ای ۵۰)	۳۰ (لحظه ای ۵۰)	۱۰۰
COD	۶۰ (لحظه ای ۱۰۰)	۶۰ (لحظه ای ۱۰۰)	۲۰۰
TSS (مواد جامد معلق)	۴۰	-	۱۰۰
چربی و روغن	۱۰	۱۰	۱۰
pH	۶/۵-۸/۵	۵-۹	۶-۸/۵
دترجنت (ABS)	۵/۱	۵/۰	۵/۰
حداقل اکسیژن محلول (DO)	۲	-	۲
کلیفرم گوآرشی	۴۰۰ (تعداد در ۱۰۰ میلی لیتر)	۴۰۰	۴۰۰
کل کلیفرم‌ها	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰

۷- مقررات مربوط به فاضلاب در اروپا

اتحادیه اروپا در سال ۱۹۹۱ مقرراتی برای تصفیه فاضلاب شهری (UWWTD) منتشر نمود. این سند برای محافظت محیط زیست از اثرات منفی پساب خروجی از تصفیه خانه های فاضلاب شهری، صنایع غذایی و سیلابهای حاصل از بارندگی طراحی شده بود. در جدول ۴ مقادیر مجاز بی او دی و سی او دی برای تصفیه خانه های فاضلاب شهری ذکر شده است. به علاوه در این سند در خصوص پارامتر بی او دی آمده است که این پارامتر را در صورتی می توان با پارامترهای دیگری مثل تی او سی جایگزین نمود که رابطه بین بی او دی و آن پارامتر جایگزین مشخص شده باشد.

جدول ۴- مقادیر مجاز بی او دی و سی او دی برای تصفیه خانه های فاضلاب شهری اروپا و میزان حذف در آنها (Council of European Communities, 1991)

پارامتر	غلظت	حداقل درصد حذف
BOD در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بدون نیتروژن کاسیون	25 mg/L O ₂	70-90
COD	125 mg/L O ₂	75

این اتحادیه در سال ۲۰۰۰ دستورالعمل چارچوب آب [2000/60/EC] را به عنوان اهداف کیفیت آب و راهنما برای اعضای اتحادیه منتشر ساخت. در سال ۲۰۱۰ مقررات انتشار صنعتی [2010/75/EU] را با هدف کاهش انتشار صنایع به محیط زیست منتشر نمود. این سند صنایع را به صنایع انرژی، تولید فلزات، صنایع شیمیایی و صنایع مدیریت زائدات دسته بندی کرده است.

جدول ۵- میزان و ظرفیت مجاز تی او سی و سی او دی تخلیه شده به آب های پذیرنده (Council of European Communities, 2016)

پارامتر	BAT-AEL (متوسط سالانه)	وضعیت
TOC	10-30 mg/L	اگر میزان انتشار سالیانه بیش از 3,3 t/yr باشد از این رقم متوسط BAT-AEL استفاده شود
COD	30-100 mg/L	اگر میزان انتشار سالیانه بیش از 10 t/yr باشد از این رقم متوسط BAT-AEL استفاده شود

در سال ۲۰۱۶ سند 2016/902 تحت مقررات [2010/75/EU] منتشر شد تا بهترین فناوریها (BATs) و نیز محدوده انتشار (AELs) فاضلاب در بخش صنعت مشخص شود. فعالیت های مربوط به BAT-AEL می بایستی طی چهار سال بعد از آن تاریخ، اجرایی گردد. در این سند ذکر شده است که طبق روش های استاندارد EN می باید تی او سی یا سی او دی به صورت روزانه پایش شوند. به علاوه بیان شده است که روش EN1484 روشی استاندارد برای سنجش تی او سی است. جدول ۵ نشان دهنده میزان مجاز تی او سی و سی او دی تخلیه شده به آب های پذیرنده است. در این سند آمده است که معیارهای BAT-AEL جایگزین بی او دی نیستند و میزان متوسط سالیانه بی او

دی جریان خروجی از تصفیه خانه فاضلاب بیولوژیکی معمولاً باید کمتر یا مساوی ۲۰ mg/l باشد. به علاوه می توان به صورت موردی از تی او سی یا سی او دی استفاده کرد ولی ترجیحاً تی او سی بهتر است چون برای تعیین آن نیاز به استفاده از ترکیبات سمی نیست. البته نباید منکر تاثیر تلاشهای اروپا برای ممانعت استفاده از کروم شش ظرفیتی از سال ۲۰۱۷ شد که این ممانعت بسیاری از صنایع مانند صنایع چرم و حتی آب و فاضلاب را نیز شامل می شود.

۸- یافتن ارتباط تی او سی، بی او دی و سی او دی با یکدیگر

بنظر می رسد که با توجه به طبیعت غیردقیق تست بی او دی، بسیاری از سازمانهای قانون گزار هنوز جرأت جایگزین نمودن این پارامتر قدیمی را ندارند. البته حتی در این شرایط نیز کشورهایی مثل آمریکا و هند هستند که به ارزش دیگر پارامترهای جایگزین پی برده و اجازه داده اند که مسیر بررسی رابطه (Correlation) بین بی او دی و تی او سی در پیش گرفته شود. در بخش Standard Method 5310A (Rice, 2017) گفته شده است که اگر بتوان برای یک منبع آب خاص رابطه تجربی و قابل تکرار بین بی او دی و سی او دی یافت، آنگاه می توان از تی او سی برای برآورد بی او دی یا سی او دی استفاده کرد. پس باید به دنبال یافتن سه دسته رابطه بود: رابطه بی او دی و سی او دی، رابطه بی او دی و تی او سی و رابطه سی او دی و تی او سی. در کتاب Metcalf & Eddy (Metcalf & Eddy, 2014) ذکر شده است که اگر نسبت بی او دی به سی او دی در فاضلاب تصفیه نشده (خام) ۰/۵ یا بزرگتر از آن باشد بدان معنی است که با روش بیولوژیکی به راحتی می توان آنرا تصفیه کرد ولی اگر این نسبت به کمتر از ۰/۳ برسد احتمالاً در فاضلاب ترکیبات سمی وجود دارد. جدول ۶ گویای اعداد این کتاب در خصوص نسبت بی او دی به سی او دی و بی او دی به تی او سی برای فاضلاب تصفیه نشده، پس از ته نشینی اولیه و پساب تصفیه شده نهایی ذکر شده است. در مرجع (Dubber, 2010) به نقل از مرجع (Eckenfelder, 1980) این رابطه را با متاثر از کیفیت فاضلاب و میزان تصفیه دانسته اند. سابق بر این تحقیقات زیادی در مورد ارتباط بین بی او دی و سی او دی در انواع فاضلاب ها حتی در کشورمان (Abyaneh, 2014) انجام شده است. یافتن رابطه بین بی او دی و تی او سی معمولاً نیازمند تشریح مساعی با سازمان های قانون گزار برای انجام یک مطالعه طولانی مدت نیز می باشد. از آنجایی که بی او دی پنج روزه یک تست غیر دقیق محسوب می شود پس به تعداد زیادی نقاط برای یافتن اطلاعات دقیق در خصوص این مطالعه نیاز است تا این رابطه را یافته و منحنی رگرسیون مربوطه را به دست آورد. نهایتاً نیز این سازمان های قانون گزار هستند که بایستی بر این مطالعات صحنه گذارده و این رابطه را تایید نمایند.

جدول ۶- نسبت پارامترها برای فاضلاب های مختلف (Dubber, 2010)

نسبت	نسبت	نوع فاضلاب
BOD/TOC	BOD/COD	تصفیه نشده
1.2-2.0	0.3-0.8	پس از ته نشینی اولیه
0.8-1.2	0.4-0.6	پساب خروجی
0.2-0.5	0.1-0.3	

در یک تحقیق انجام شده (Eckenfelder, 1980) بر روی ۱۱ تصفیه خانه فاضلاب در منطقه دوبلین در ایرلند نمونه هایی از فاضلاب پس از

جزئیات، بیش از پیش دقت داشت چون اینکار فقط ورود اطلاعات و رسم نمودارها و بررسی پارامترهای آماری نیست و باید نحوه آزمایشها، دلیل مواد شیمیایی افزوده شده و چگونگی محاسبه اعداد از ابتدا از سوی چند خبره بررسی شود (Nutt,2013) این موضوع از آن جهت حائز اهمیت است که تقریباً در تمامی تصفیه خانه های فاضلاب، پارامترهایی مورد سنجش قرار می گیرند ولی شاید با آمار حاصل از این سنجش ها نتوان به نتایج مورد نظر دست یافت و علت عدم موفقیت بعضی از تحقیق ها در یافتن ارتباط نیز می تواند عدم دقت به همین ریزه کاریها باشد. بعنوان مثال شاید در اندازه گیری بی او دی از مواد شیمیایی برای جلوگیری از نیتریفیکاسیون استفاده نشده باشد و یافتن رابطه اصطلاحاً مستلزم کار با داده های مربوط به پارامتر بی او دی کربنی باشد.

۱۰- کاربرد های جدید تی او سی در تصفیه فاضلاب (SUEZ Water Technologies & Solution)

• در کنترل فرآیند

هر چند برای سازمان های قانونگذار و زیست محیطی فقط وضعیت پساب تخلیه شده به محیط زیست اهمیت دارد ولی پایش مواد آلی در ورودی تصفیه خانه و نیز در واحدهای فرآیندی آن اهمیت فراوانی دارد چون به عنوان ابزاری برای کنترل فرآیند بوده و می تواند از ایجاد ضرر و زیان به تاسیسات و دارایی های تصفیه خانه جلوگیری نماید. حال اگر تغییرات بار آلی تصفیه خانه زیاد باشد، این موضوع از اهمیت بسزایی برخوردار می شود.

• در تعیین نسبت بهینه F/M

تصفیه خانه های فاضلاب شهری از چندین بخش تشکیل شده اند. در تصفیه اولیه جداسازی فیزیکی جامدات با بکارگیری آشغالگیر و حوض ته نشینی انجام می شود. در ادامه، تصفیه ثانویه با هدف کاهش مواد آلی در فاضلاب ورودی اجرا می گردد. در این فرآیند از باکتری های هوازی موجود در لجن فعال برای تجزیه مواد آلی موجود در فاضلاب استفاده می شود. در این سیستم میزان مولکولهای آلی با پارامتر F/M بی او دی مشخص می شوند و نقش غذا (Food) برای باکتری ها را دارند. جهت اطمینان از وجود توازن بین این غذا و میکروارگانیسمهای موجود در فاضلاب، تصفیه خانه ها از پارامتری به نام F/M استفاده می کنند. اگر نسبت F/M پایین باشد یعنی غذا به میزان کافی وجود ندارد و این موضوع می تواند میکروارگانیسمهای مسئول تجزیه مواد آلی را به مشکل بیندازد. حال اگر میزان غذا به نسبت میکروارگانیسمها زیاد بوده و اصطلاحاً F/M زیاد باشد، راندمان حذف مواد اولیه مناسب نخواهد بود. در اینجا می توان بر خلاف روش های قبلی که از بی او دی پنج روزه برای اینکار استفاده می شد، از پارامتر تی او سی برای تعیین میزان کربن موجود در فاضلاب بهره جسته و اپراتورها عدد دقیقی را به عنوان Food در نسبت F/M قرار دهند. دیگر آنکه تست بی او دی پنج روزه غالباً برای اعمال کنترل بر فرآیند کند است به خصوص اگر تغییرات بار مواد آلی شدید باشد. از این رو تعدادی از تصفیه خانه ها برای پاسخگویی مناسب به تغییرات، از تی او سی استفاده می نمایند تا نسبت F/M را در مقادیر ایده آل آن کنترل نموده و از تصفیه بیولوژیکی اطمینان حاصل کنند. ضمناً لازم به ذکر است که پارامتر تی او سی برای سیستم های شهری و صنعتی که از غشاهای استفاده می کنند، حائز اهمیت است چون سریعاً می توان از ازدیاد بار آلی اطلاع یافته و گرفتگی غشاهای را کاهش داد که در این ارتباط نیز کاربرد های زیر قابل طرح است:

• بهینه سازی غشاهای UF و RO

ته نشینی اولیه و پساب تصفیه شده نهایی طی ماه های می تا اوت ۲۰۰۸ تهیه گردید تا ارتباط بین این پارامترها را مورد بررسی قرار دهند. از بین این تصفیه خانه ها، دوتصفیه خانه از فرآیند SBR، سه تصفیه خانه از سیستم PLUG FLOW ، سه تصفیه خانه از سیستم اختلاط کامل و سه تصفیه خانه نیز از سیستم هوادهی گسترده استفاده می کرده اند. یکی از نکات جالب در مورد این تحقیق آن است که نتیجه گیری شده است که اگر نمودار سی او دی فاضلاب ته نشین شده و نیز پساب خروجی، نسبت به تی او سی رسم گردد شیب هردو دسته، عدد ۳ است یعنی برای فاضلاب ته نشین شده $COD = 49.2 + 3TOC$ و برای پساب خروجی $COD = 7.25 + 2.99TOC$. دیگر نکته جالب این تحقیق آن است که بر روی یازده تصفیه خانه با سیستم های مختلف انجام شده است ولی دیگر تحقیق ها عموماً بر روی یک تصفیه خانه انجام می شود. در تحقیقی که در کشورمان ایران توسط آقای زارع ایبانه انجام شده است، ارتباط بین بی او دی و سی او دی مشخص گردیده است (Abyaneh,2014) قابل ذکر است که از این تحقیق در مطالعات بین المللی فراوانی استفاده شده است. همانگونه که ذکر شد در آمریکا چندین واحد توانسته اند یک چنین ارتباطی را بیابند و از تی او سی بعنوان پارامترکنترلی برای تخلیه فاضلاب استفاده نمایند. در منطقه سان برنادینوی آمریکا تصفیه خانه Inland Empire Utilities Agency از پارامتر تی او سی برای پایش استفاده می نماید. در مجوز NPDES و نیز مجوز تخلیه زائدات برای این تصفیه خانه ذکر شده است که این موسسه رابطه ای بین بی او دی و تی او سی پساب خروجی ارائه نموده است که برای افسر اجرایی مربوطه اطمینان بخش بوده است. این یعنی به تصفیه خانه اجازه داده می شود که از تی او سی به جای بی او دی استفاده کند. این مجوز نیاز دارد که پارامترهای بی او دی، تی او سی فاضلاب ورودی به صورت هفتگی و پساب خروجی و تصفیه ثالثیه به صورت روزانه گزارش شوند و در گزارش ذکر شود که آنها از رابطه تایید شده توسط شرکت آب منطقه ای محاسبه شده اند. البته شهر سانتا کروز کالیفرنیا نیز مطالعه طولانی مدت مربوط به یافتن رابطه تی او سی و بی او دی را به پایان رسانده است. تلاش های تصفیه خانه این شهر در مقاله ای (Babatola,2010) با عنوان “Faster and Smarter” بیان شده است. در این مقاله ذکر شده است که با جایگزینی تی او سی به جای بی او دی، راندمان عملیاتی و کنترل فرآیندها بهتر و نیز در مدت کوتاه تری انجام شده است. در مجوز NPDES تخلیه فاضلاب آن نیز آمده است که این موسسه رابطه متقنی در خصوص بی او دی و تی او سی ارائه نموده است و با جایگزینی تی او سی به جای بی او دی موافقت گردیده است و این رابطه به صورت زیر بیان شده است:

$$TOC = 0.4141(BOD) + 4.3937$$

بر این اساس نیز محدوده تی او سی مورد قبول، به ترتیب برای متوسط ماهانه و متوسط هفتگی اعداد ۱۷ و ۲۳ میلی گرم در لیتر تعیین شده است. قابل ذکر است که در سال ۲۰۱۴ تصفیه خانه ای در ایالت نوادا به نام Clark County Water Reclamation District مجوز جایگزینی پارامتر تی او سی با بی او دی را دریافت نمود و از مدارک بنظر می رسد تصفیه خانه های دیگری نیز در صف انتظار می باشند.

۹- ریزه کاری هایی برای اجرا

بنظر می رسد اگر تصمیم گرفته شود موضوع یافتن ارتباط بین تی او سی ، بی او دی و سی او دی در تصفیه خانه ای بررسی گردد، می بایستی به

و کنترل داشته باشند ولی بررسی مقالات نشان می دهد که محققان به طیف سنجی فلورسانس نیز به عنوان یکی از شاخص های جدید برای تصفیه خانه ها توجه نموده اند چون از قابلیت های مناسبی برخوردار بوده است (Christian, 2017). با این وجود روش طیف سنجی فلورسانس هنوز مورد تایید هیچیک از سازمان های قانونگذار قرار نگرفته است. همه این تلاش ها از آن رو انجام می شوند تا سریع تر و مطمئن تر بتوان در مورد وضعیت تصفیه خانه های فاضلاب اظهار نظر نمود و برای این کار نیاز است که آزمایشات به صورت Online باشد تا تصمیم گیری ها، راحت تر انجام شود. در یک چنین شرایطی که پارامترها به صورت آنلاین اندازه گیری می گردند احتمالاً می توان امور پایش تصفیه خانه ها را نیز به دست یک سیستم شبکه عصبی مناسب سپرد تا پیش بینی ها و تصمیم گیری های مقتضی را به بهره برداران پیشنهاد دهد.

۱۲- نتیجه گیری

در حال حاضر بی او دی پنج روزه معمول ترین پارامتر برای تعیین آلودگی مواد آلی موجود در فاضلاب ها به شمار می رود. با اینکه این پارامتر علاوه بر عدم دقت دارای تداخلات زیادی نیز می باشد ولی در سطح جهان مورد توجه سازمان های قانونگذار است. ضمناً هرچند سی او دی سریعتر و دقیقتر است ولی نیازمند استفاده از بعضی از ترکیبات سمی مثل کروم شش ظرفیتی است که بخصوص سازمان های اروپایی استفاده از آن را منع نموده اند. در این بین آنالایزهای تی او سی در حال عمومی تر شدن هستند چون جوابهای آن دقیق تر بوده و ظرف چند دقیقه به دست می آید. ضمناً پارامتر تی او سی بر خلاف بی او دی و سی او دی ، میزان مواد آلی را به صورت مستقیم بیان می دارد و از این رو بسیاری از سازمان های قانون گزار نیم نگاهی نیز به این پارامتر دارند. نظر به توسعه ابزار دقیق در همه جوانب زندگی و نیز گسترش شدید بکارگیری ابزار دقیق در زمینه های مختلف محیط زیست باید مسئولین کشورمان نیز به دنبال شاخص هایی باشند که با تجهیزات مدرن سریعاً قابل حصول باشد چون زمانبر بودن آزمایشات از کارایی آنها خواهد کاست. ضمناً به یک سعی همگانی برای انجام اینگونه پژوهشها در دانشگاهها نیاز است تا روابط مابین این پارامترها دقیقاً بررسی شود تا در هنگام نیاز صنعت و جامعه به این موضوع، مراکز دانشگاهی بتوانند پاسخگو باشند. بعلاوه در کشورمان نیز داشتن یک نقشه راه برای انجام این جایگزینی ها می تواند با ایجاد مسیرهای آغازین از قبیل دستورالعملهایی برای یکپارچه سازی نمونه برداری و آزمایشات و بخصوص نقاط نمونه گیری، مدیران عملیاتی و مدیران فناوری کشور را برای این موضوع آماده تر نماید. برای شروع این موضوع نیز می توان از آمار و اطلاعات اندازه گیری های انجام شده در پروژه ها و مقالات قبلی استفاده کرده و روابط بین این پارامترها را استخراج نمود که در این خصوص می توان به مرجع (Haddadi, 2018) اشاره نمود. ضمناً در صورت فقدان اطلاعات کافی باید سعی در رفع آنها داشت .

در مناطقی از جهان که با کمبود آب مواجهند، رشد شدیدی برای استفاده از سیستم های غشایی گزارش شده است تا بتوانند از انواع آب ها و فاضلاب ها برای استفاده مجدد بهره بگیرند. در سیستمهای غشایی آب آلوده عموماً از یک غشای نیمه تراوا عبور می کند تا جامدات معلق و مولکولهای درشت از آن جدا شوند. در این شرایط وجود میزان بالایی از آلاینده های آلی باعث ایجاد گرفتگی روی سطوح غشا شده و گاهی تخریب غشا را در پی دارد. افزایش گرفتگی غشاها باعث کاهش فلاکس عبوری از غشا شده و کاهش تصفیه را در پی دارد. شاید با افزایش فشار (TMP) بتوان میزان فلاکس را افزایش داد ولی این کار هزینه انرژی را افزایش می دهد. اگر بخواهید غشاهای مسدود شده را تعمیر و جایگزین نمایید نیز علاوه بر کاهش ظرفیت تصفیه خانه، هزینه هایی نیز در پی دارد. البته روش هایی برای شستشوی معکوس و نیز شستشوی شیمیایی غشاها وجود دارد ولی با افزایش مواد آلی در جریان ورودی، تواتر این شستشوها افزایش خواهد یافت. تمامی این فعالیت ها باعث کاهش زمان بهره برداری از واحد شده و حجم مواد شیمیایی و هزینه ها را افزایش می دهد و از عمر غشاها خواهد کاست. در اینجاست که برای افزایش عمر غشاها و نیز بهره برداری بهینه از آنها بهتر است به نحو مقتضی بار آلی قبل از غشاها مشخص شود و برای این هدف پارامتر تی او سی بهتر و سریعتر از بی او دی جواب خواهد داد و به نحو مقتضی می توان تصمیمات جبرانی و معقول اتخاذ نمود. ضمناً با نصب آنالایزهای آنلاین تی او سی برای جریان ورودی و خروجی از آن می توان اطلاعات بلادرنگی در خصوص کربن آلی و راندمان حذف غشاها طی زمان بدست آورد.

• بهینه سازی سیستم MBR

طی سالیان اخیر استفاده از سیستم بیوراکتورهای غشایی (MBR) رشد شدیدی در سطح جهان داشته است و تصفیه انواع فاضلاب های شهری و صنعتی را در بر گرفته است. این فرآیند را می توان تلفیقی از تصفیه بیولوژیک و فیلتراسیون غشایی با هدف کاهش مواد آلی فاضلاب دانست. منافع این سیستم به صورت کمتر بودن سطح اشغال شده نسبت به روشهای بیولوژیکی مرسوم، افزایش حذف پاتوژنها و بالاتر بودن کیفیت پساب خروجی از تصفیه خانه نمایان است. در اینجا نیز همانند تصفیه خانه های بیولوژیکی مرسوم، فاضلاب وارد تانک هوادهی شده و در تماس با لجن فعال قرار می گیرد تا میکروارگانیسم های موجود در آن را تجزیه نمایند و بعداً جریان وارد غشا (میکرو یا اولترا) می شود. آب پس از عبور از غشا نه تنها آلودگی های خود را از دست می دهد بلکه جامدات خود را نیز کاهش می دهد. بر این اساس پارامتر تی او سی دارای دو کاربرد است یکی در تعیین دقیق نسبت F/M و دیگری در جلوگیری از گرفتگی های غشاهای موجود در سیستم MBR که بهره برداران را قادر می سازد که راندمان عملیات را افزایش داده و از دارایی های تصفیه خانه بنحو مقتضی حفاظت نمایند و پسابی با کیفیتی حتی بالاتر از استانداردهای سازمان های قانونگذار وارد محیط نمایند.

۱۱- فراتر از تی او سی

هرچند به نظر می رسد که در آینده نزدیک، تصفیه خانه های فاضلاب گرایش به استفاده از تی او سی به عنوان شاخص برای طراحی، بهره برداری،

منابع

- World Health Organization, 2018, Progress of Wastewater Treatment.
- Rice, E. W., Baird, R. B., & Eaton, A. D., 2017, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Wayne, B., 1997, The Science of Chemical Oxygen Demand Technical Information Series. Hach Company, USA, 22.

- Henze, M., Harremoes, P., la Cour Jansen, J., & Arvin, E., 2002, Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed. Berlin: springer-verlag.
- Davies, P. S., 2005, The Biological Basis of Wastewater Treatment. Strathkelvin Instruments Ltd, 3.
- U. S. Government Printing Office, (2020), Code of Federal Regulations, Title 40, Protection of Environment.
- China Water Risk, 2011, Maximum Allowable Discharge Concentrations for Other Pollutants in China.
- Shaeri, A. M., & Rahmati, A. R., 2012, (in Persian) Human Environmental Laws, Regulation Criteria and Standards, Hak. Inc, Tehran.
- Council of European Communities, 1991, Directive Concerning Urban Wastewater Treatment (91/271/EEC). Official Journal, 135(30).
- Council of European Communities, 2016, COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2016/902. Official Journal, 152(23).
- Metcalf & Eddy, 2014, Aecom, Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery, Fifth Edition, Mc Graw Hill.
- Dubber, D., & Gray, N. F., 2010, Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste, Journal of Environmental Science and Health Part A, 45 (12), 1595-1600.
- Eckenfelder, W. W., 1980, Principles of Water Quality Management. CBI Publishing company, Boston.
- Abyaneh, H. Z., 2014, Evaluation of multivariate Linear Regression and Artificial Neural Networks in Prediction of Water Quality Parameters. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 12, (1), 40.
- Babatola, A.; Xu, T., 2010, Faster and Smarter: A BOD-to-TOC Conversion Enables Quick Response to Process Control Needs. Water Environ. Lab., 17, (5), 2-11.
- Nutt, S. G., Tran, J., Vriezen, C., Fuga, G., Zaleski, A., Miot, A., & Palmer, T., 2013, Addressing BOD5 Limitations through TOC Correlations- A International Investigation. Proceedings of the Water Environment Federation, (15), 2567-2577.
- SUEZ Water Technologies & Solution, Transforming Wastewater Monitoring Methods: A Shift to Total Organic Carbon, White Paper Report.
- Christian, E., Batista, J. R., & Gerrity, D., 2017, Use of COD, TOC, and Fluorescence Spectroscopy to Estimate BOD in Wastewater. Water Environment Research, 89(2), 168-177.
- Haddadi, L., Marandi, R., & Sajadi, N., 2018, Performance Evaluation of Wastewater Treatment Plant of Noosh Azar Company by Online Monitoring Station, Journal of Research in Environmental, 3, (4), 257-266.