

INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raporty serii PRE nr /2002

WPŁYW ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH NA STĘŻENIE JONÓW WAPNIA I MAGNEZU W WODACH POWIERZCHNIOWYCH

Praca doktorska

mgr inż. Agnieszka **Kolanek**

Promotor:

dr hab. inż. Tadeusz **Kowalski**, prof. nadzw. w Politechnice Wrocławskiej

Słowa kluczowe:

wapń, magnez

biokoagulacja

stosunek molowy Ca/Mg

substancje humusowe

biochemiczne utlenianie

Badania finansowane były ze środków KBN
Grant promotorski Nr 6 PO4G 098 19

SPIS TREŚCI

1.	CZĘŚĆ TEORETYCZNA	4
1.1.	Występowanie związków wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych	4
1.1.1.	Pochodzenie jonów wapnia i magnezu w wodach	4
1.1.2.	Formy występowania wapnia i magnezu w wodach	7
1.1.3.	Rola wapnia i magnezu w środowisku	7
1.2.	Stan czystości rzek w Polsce	9
1.3.	Zanieczyszczenia wód powierzchniowych	12
1.3.1.	Proces samooczyszczania	15
1.3.2.	Rola komórek bakteryjnych w mobilności metali	18
1.3.2.1.	Występowanie zjawiska biokoagulacji	19
1.3.3.	Rola tlenu w procesie samooczyszczania	20
1.3.4.	Przemiany biochemiczne zachodzące w wodzie	21
1.3.5.	Procesy zachodzące w strefie osadu dennego	24
1.4.	Rola substancji humusowych	26
1.4.1.	Pochodzenie substancji humusowych	27
1.4.2.	Budowa substancji humusowych	27
1.4.3.	Wpływ substancji humusowych na skład fizyczno-chemiczny gleby	32
1.4.4.	Wpływ substancji humusowych na skład fizyczno-chemiczny wody	33
1.4.4.1.	Wodne układy koloidalne	33
1.4.4.2.	Układy kompleksowe metalo-humusowe	36
1.4.4.3.	Równowaga wapniowo-magnezowa kompleksu humusowego	37
1.4.4.4.	Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizyczno-chemiczne kompleksu humusowego	40
1.4.5.	Wpływ zanieczyszczeń organicznych na stężenie wapnia i magnezu	41
2.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
2.1.	Cel pracy	42
2.2.	Zakres badań	42
2.3.	Metodyka badań	43
2.3.1.	Charakterystyka stosowanych substancji humusowych	43
2.3.2.	Właściwości fizyczno-chemiczne badanych wód	45
2.3.3.	Właściwości fizyczno-chemiczne badanych ścieków miejskich	47

2.3.4.	Opis podstawowego testu badawczego	48
2.3.5.	Wykonywane oznaczenia	49
2.4.	Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna	50
2.5.	Wykonane serie pomiarowe	52
2.6.	Wyniki badań	54
2.6.1.	Procesy fizyko-chemiczne i biochemiczne przebiegające w czasie napowietrzania prób	54
2.6.1.1.	Procesy biochemicznego utleniania zanieczyszczeń	54
2.6.1.2.	Przemiany związków azotu	54
2.6.1.3.	Procesy fizyczno-chemiczne	55
3.	Dyskusja wyników	56
3.1.	Wpływ zanieczyszczeń organicznych i substancji humusowych na zmianę stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie	56
3.1.1.	Zmiany stężenia wapnia i magnezu w przypadku, gdy stosunek molowy wapnia do magnezu jest mniejszy od wartości równowagowej w kompleksie	56
3.1.2.	Zmiana stężenia wapnia i magnezu w warunkach, gdy stosunek molowy wapnia do magnezu jest większy od wartości równowagowej w kompleksie	58
3.2.	Wpływ procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń na intensywność barwy i potencjał elektrokinetyczny ζ	62
3.3.	Wpływ dawkowania wapnia i magnezu na przebieg zmian stężenia kationów wapnia i magnezu w napowietrzanych próbach	63
3.4.	Wpływ dawkowania substancji humusowych na przebieg zmian stężenia wapnia i magnezu	64
3.5.	Biokoagulacja	64
3.5.1.	Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące procesowi biokoagulacji	70
3.5.2.	Wpływ procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń na właściwości fizyczno-chemiczne kompleksu organicznego	72
3.6.	Analiza zmienności stężeń wapnia i magnezu w wybranych rzekach	74
3.7.	Podsumowanie	78
4.	Literatura	80
5.	Spis tabel	89

6.	Spis rysunków	91
7.	Załącznik I – Tabele wyników	95
8.	Załącznik II – Wykresy uzupełniające	124

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Występowanie związków wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych.

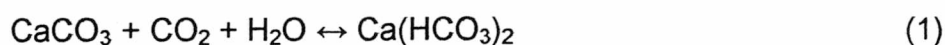
Jony wapnia i magnezu w wodach naturalnych należą do grupy najczęściej występujących metali ziem alkalicznych, stanowią 20% ogólnej masy substancji zawartych w wodzie [1]. Stężenie tych kationów w wodach jest zależne od wielu czynników. Należą do nich między innymi: budowa geologiczna zlewni, stopień jej zagospodarowania, warunki meteorologiczne i hydrologiczne, dopływy ze zlewni oraz zachodzące w wodzie procesy, w tym biochemiczne.

W porównaniu do wód morskich, gdzie magnez występuje średnio w ilości 1300 mg Mg/dm³, a wapń 400 mg Ca/dm³, w wodach rzecznych stwierdza się ponad stukrotnie mniejsze zasolenie, a dominującym kationem jest wapń [2, 3]. Stężenie magnezu w wodach powierzchniowych zazwyczaj nie przekracza 40 mg Mg/dm³, natomiast stężenie wapnia może wynosić nawet kilkaset mg Ca/dm³. Ilość wapnia ograniczona jest rozpuszczalnością siarczanu i węglanu wapnia, która nie przekracza 1000 mg Ca/dm³ [1]. W wodach podziemnych stwierdza się stężenia tych kationów na poziomie zależnym od stopnia mineralizacji [4]. Najniższe stężenia jonów wapnia i magnezu występują w wodzie opadowej. Opady nad kontynentami zawierają około 0.05-0.5 mg Mg/dm³ oraz 0.2-4.0 mg Ca/dm³, natomiast opady nad morzami i regionami przybrzeżnymi: 0.4-1,5 mg Mg/dm³, 0.2-1,5 mg Ca/dm³ [5].

Ze względu na stężenie wapnia i magnezu, a właściwie na twardość wywołaną obecnością między innymi tych kationów, wyróżniamy następujące rodzaje wód: od miękkich (0-50 mg CaCO₃/dm³) przez średnio twarde (150-200 mg CaCO₃/dm³) do bardzo twardych (powyżej 300 mg CaCO₃/dm³) [1].

1.1.1. Pochodzenie jonów wapnia i magnezu w wodach.

Wapń i magnez pochodzi głównie z procesów rozpuszczania minerałów np.: dolomitów (CaCO₃*MgCO₃), magnezytów (MgCO₃) czy gipsu (CaSO₄*2H₂O), przez wody opadowe wnikaające w grunt. Jednak podstawowym źródłem są wapienie (np. CaCO₃), które rozpuszczają się pod wpływem dwutlenku węgla występującego w wodzie [6] według reakcji (1):



Kationy wymienne wapnia stanowią około 65-75 % wszystkich kationów w glebach niekwaśnych [7]. Oszacowano, że wapń wymywany jest z gruntu w ilości 100-250 kg, natomiast magnez - 20-40 kg z 1 ha na rok. Kationy te do wody przechodzą głównie w postaci węglanów, siarczanów, chlorków i azotanów [8, 9]. W zależności od rodzaju podłoża magnez w skałach magmowych występuje w ilości od 0,2-24,5 %, a w osadowych- 0,7-8,2 %, najmniejsze ilości stwierdza się w glebach lekkich, a największe w ciężkich glebach ilastych. Niedobór magnezu występuje najczęściej w glebach lekkich oraz nadmiernie zakwaszonych, jak również przenawożonych potasem. Wapń występuje w skałach magmowych w ilości 0,6-9,0 %, natomiast w osadowych- 2,2-32,5 % [2].

Na terenach upraw rolnych, które są zazwyczaj zasilane nawozami zawierającymi wapń i magnez, wody opadowe będą wzbogacane w te kationy, a w przypadku terenów nie wykorzystywanych rolniczo (tzw. nieużytków), wzbogacanie występuje w mniejszym stopniu. Będzie tu miała miejsce postępująca degradacja gruntów polegająca na ich np. bielcowaniu w wyniku stopniowego wypłukiwania przez kwaśne opady wapnia, magnezu, jak również substancji humusowych [10]. Stwierdzone minimalne zapotrzebowanie na nawozy odkwaszające określono na poziomie 2,8 mln t wapnia (150 kg/ha), natomiast rzeczywiste zużycie wynosi 2,0 mln t wapnia (108 kg/ha). Straty wapnia w wyniku wymywania wynoszą około 100 kg Ca/ 1ha [9].

Wapń i magnez pochodzą również z zanieczyszczeń ściekami komunalnymi i przemysłowymi (między innymi powstającymi w przemyśle metalurgicznym, przy produkcji kauczuku, sody, celulozy, nawozów sztucznych oraz w garbarniach) [11, 12]. Ścieki z przemysłu metalurgicznego powstałe po trawieniu metalu zawierają podwyższoną ilość wapnia np.: 541 mg Ca/dm³- Huta im. Cedlera w Sosnowcu, 961 mg Ca/dm³ Huta Warszawy w Warszawie [11]. Wprowadzanie takiej ilości wapnia wraz ze ściekami do odbiornika wpływa na środowisko wodne [9].

Stosunkowo niewielki wpływ na zmianę stężenia wapnia ma bezpośrednie zapotrzebowanie na ten składnik przez organizmy występujące w środowisku wodnym. Lokalnie może mieć to znaczenie w przypadku kumulacji przez mięczaki i niektóre skorupiaki. Natomiast istotnym jest proces sedymentacji węglanu wapnia, który wytrąca się w zależności od stężenia dwutlenku węgla w wodzie, a następnie sedymentuje na powierzchni glonów i makrofitów [13].

1.1.2. Formy występowania wapnia i magnezu w wodach.

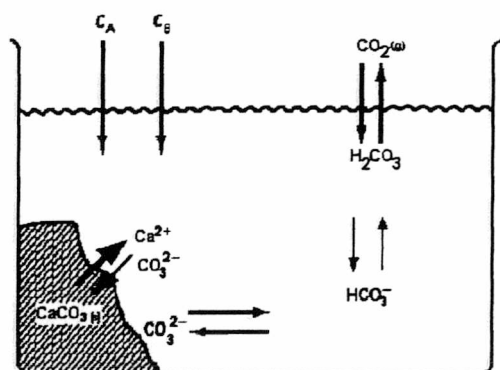
W wodach naturalnych wapń i magnez występuje najczęściej w postaci wodorowęglanów, węglanów, siarczanów jak również chlorków.

Pierwiastki te występują przede wszystkim w formie wolnych jonów wapnia Ca^{2+} i magnezu Mg^{2+} , mogą też znajdować się w wodzie w postaci kompleksów. Zarówno wapń i magnez tworzą je z grupami siarczanowymi, węglanowymi, wodorowęglanowymi, wodorotlenowymi ($[\text{CaSO}_{4(\text{aq})}]^0$, $[\text{MgHCO}_3]^+$). W wodach słabo zmineralizowanych magnez występuje w formie kompleksów w 10%, a w wodach silnie zmineralizowanych w 40% całkowitej zawartości. Stwierdzono też formę kompleksową jako dominującą (60%) w wodach jeziora Altlach (Niemcy). Podobnie zachowuje się wapń: w wodach słabo zmineralizowanych występuje w postaci kompleksów w zakresie od 5 do 10%, w wodach silnie zmineralizowanych - do 40% całkowitej zawartości [1, 14].

Woda wykazuje własności buforowe, które zależą od zawartości węglanów, wodorowęglanów, fosforanów oraz substancji humusowych [1]. Natomiast zmiana składu wody może nastąpić w wyniku naruszenia między innymi równowagi węglanowo-wapniowej występującej w środowisku wodnym, jak to ma miejsce w przypadku zachodzącego w wodzie procesu fotosyntezy. W efekcie procesu zmniejsza się ilość dwutlenku węgla w wodzie, który następnie może być pobierany z węglanów według reakcji (2, 3):



Powoduje to obniżenie zasadowości i podwyższenie odczynu wody. W przypadku napowietrzania wody zachodzi również wydzielanie się dwutlenku węgla z wody



Rys.1. Przemiany w układzie otwartym [16].

z jednoczesnym wzrostem pH, co może powodować wytrącanie się węglanu wapnia czy nawet wodorotlenku magnezu. Istotnym jest, że przemiany te są odwracalne [1, 15]. W układzie otwartym, gdzie następuje wymiana gazowa między wodą, glebą i powietrzem, w wyniku dodania silnego kwasu lub zasady, czy też w wyniku powstawania jonów wodorowych (w efekcie

utleniania amoniaku ze ścieków) zachodzą przemiany, co przedstawiono na rysunku 1, w wyniku których, węglan wapniowy może być rozpuszczany bądź wytrączany w zależności od warunków [16, 17].

1.1.3. Rola wapnia i magnezu w środowisku.

Wapń występujący w glebie w postaci węglanu wapniowego, jak również w formie wymiennej w kompleksie sorpcyjnym decyduje o zdolności buforowej gleby. Dzięki zdolnościom buforowym odczyn gleby może być utrzymywany na stałym poziomie i wstrzymany może być proces zarówno alkalizacji jak i zakwaszania. Zdolność ta oparta jest na równowadze węglanowo-wapniowej, wg reakcji (1). Wodorowęglan ulega w glebie hydrolizie i wykazuje działanie alkalizujące. W przypadku kompleksu sorpcyjnego gleby, w którym następuje wymiana jonów wapniowych na jony wodorowe, w efekcie następuje utrata wolnych jonów wapnia. Obniżenie stężenia zachodzi w wyniku wymywania tych jonów z gleby. Na podstawie badań określono ilość wymywanych kationów i stwierdzono, że przeciętne stężenia wapnia i magnezu w wodach różnego pochodzenia są następujące: w wodach lizymetrycznych- 146 mg Ca/dm³ i 16,9 mg Mg/dm³, w wodach drenarskich z gospodarstw indywidualnych- 93,0 mg Ca/dm³ i 17,0 mg Mg/dm³, natomiast w wodach rzecznych stężenie to określono na poziomie 85,0 mg Ca/dm³ oraz 15,0 mg Mg/dm³ [8, 18].

W przypadku roślin rola fizjologiczna wapnia polega na stabilizowaniu struktur półprzepuszczalnych błon cytoplazmatycznych, jak również niezbędny jest przy podziałach i wzroście komórek stożków wzrostu. Natomiast magnez występujący w cząsteczce chlorofilu bierze udział w asymilacji dwutlenku węgla. Odgrywa też rolę w procesach fosforylacji oraz w syntezie kwasów nukleinowych i białek [2].

Wapń w glebie wpływa między innymi na mobilizację azotu glebowego z próchnicy oraz na rozwój bakterii wiążących azot z powietrza glebowego [18].

Wapń i magnez należą do podstawowych pierwiastków występujących w ciele człowieka. Stanowią odpowiednio 1,5% i 0,04% masy ciała. Są niezbędnym makroelementem w diecie człowieka. Pełnią rolę aktywatorów enzymów. Magnez zawarty w wodzie jest około 30-krotnie łatwiej wchłaniany niż z pokarmów stałych. Właściwy stosunek molowy wapnia do magnezu w wodzie i pokarmach pozwala na odpowiednie wchłanianie tych jonów z przewodu pokarmowego. Gdy stosunek ten

wynosi koło jeden pierwiastki te wykazują działanie synergistyczne, więc zwiększenie ilości przyjmowanego wapnia może spowodować wzrost zapotrzebowania na magnez. Niedobór magnezu powoduje zaburzenia gospodarki wodno-elektrolitowej u człowieka oraz zaburzenia w systemie enzymów, a niedobór wapnia powoduje między innymi osłabienie kości [19, 20, 21]. Jednakże źródłem wody pitnej w wielu przypadkach są wody powierzchniowe, które choć zawierają właściwe ilości wapnia i magnezu, lecz są w większości wodami zanieczyszczonymi.

1.2. Stan czystości rzek w Polsce.

Rzeki w Polsce należą do rzek zanieczyszczonych, na co wskazują wyniki badań wykonanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska [22].

W celu wykonania oceny jakości zasobów wód płynących przyjęto podział na trzy klasy czystości [23]. Wody klasy I są przeznaczone do zaopatrywania ludności w wodę do picia, jak również dla zakładów przemysłowych wymagających wody o jakości wody do picia i bytowania ryb łososiowatych. Klasa II to wody przeznaczone do bytowania w warunkach naturalnych ryb innych niż łososiowate, chowu i hodowli zwierząt gospodarskich, celów rekreacyjnych: uprawiania sportów wodnych i urządzania zorganizowanych kąpielisk. W klasie III mieszczą się wody przeznaczone do zaopatrzenia zakładów innych niż wymagających wody do picia oraz wody do nawadniania terenów rolniczych, ogrodniczych oraz upraw pod szkłem i osłonami z innych materiałów. Stwierdza się też wody nie mieszczące się w wyżej wymienionych klasach i określa je się mianem wód pozaklasowych. Wybrane dopuszczalne wartości wskaźników dla klas czystości zawiera tab. 1.

Tab. 1. Dopuszczalne wybrane wartości wskaźników zanieczyszczeń śródlądowych wód powierzchniowych w poszczególnych klasach czystości [23, 24].

Wskaźnik	Jednostka	Klasy czystości		
		I	II	III
Barwa	g Pt/m ³	naturalna		
Twardość og.	val/m ³	7 i poniżej	11 i poniżej	14 i poniżej
BZT ₅	g O ₂ /m ³	4 i poniżej	8 i poniżej	12 i poniżej
Azot amonowy	g NH ₄ /m ³	1,0 i poniżej	3,0 i poniżej	6,0 i poniżej
Żelazo og.	g Fe/m ³	1,0 i poniżej	1,5 i poniżej	2,0 i poniżej
Miano <i>coli</i> typu kałowego	-	1,0 i powyżej	0,1 i powyżej	0,01 i powyżej

Jakość wód płynących w Polsce jest nie zadowalająca, ale ulega stopniowej poprawie. Wpływ na to ma między innymi zmniejszająca się ilość ścieków nieoczyszczonych odprowadzanych do rzek dzięki zwiększającej się ilości oczyszczalni ścieków oraz zmniejszającej się liczbie uciążliwych zakładów przemysłowych, uszczelnieniu systemów kanalizacyjnych. Jednakże, według kryterium fizykochemicznego i biologicznego, 70% długości rzek jest pozaklasowa.

Natomiast w przypadku parametrów obligatoryjnych, do których należą następujące wskaźniki: tlen rozpuszczony, BZT₅, ChZT_{Mn}, fenole, chlorki, siarczany, substancje rozpuszczone i zawiesiny, normom klasowym nie odpowiada według oceny statystycznej ponad 20% długości rzek. Ogólnie jednak stwierdza się poprawę jakości wody. W okresie porównawczym 1992-1999 zaobserwowano zwiększenie długości odcinków o I klasie czystości (z 11.2 % do 21.9 %) i zmniejszenie się ilości wód nadmiernie zanieczyszczonych (z 23.6 % do 12.4 %) [22].

W przypadku rzeki Odry, której dorzecze na terenie Polski wynosi 106,1 tys. km³, co stanowi 89,7 % całkowitej powierzchni [25], średni roczny ładunek zanieczyszczeń odprowadzanych do M. Bałtyckiego z obszaru tego dorzecza, w punkcie ujściowym, np. w roku 1990 wynosił: BZT₅- 56300 tO₂/r, N_{og}- 23800 t N/r, P_{og}- 6600 t P/r, metale ciężkie- 914 t/r.

Stwierdzono istotny wpływ procesów samooczyszczania na wielkość ujściowego ładunku zanieczyszczeń organicznych (80% zmniejszenie BZT₅), związków azotowych (87% zmniejszenie ładunku N_{og}), fosforu ogólnego (77% P_{og}) oraz metali ciężkich (43%). Metale przechodzą do osadów dennych i podlegają kumulacji, co ma miejsce przede wszystkim na obszarze Zalewu Szczecińskiego i wpływa na gospodarkę rybacką na tym akwenie. W przypadku związków powodujących zasolenie, ładunek pozostaje bez zmian, niezależnie od przebiegu procesów samooczyszczania oraz wpływu rozcieńczenia [25].

Na terenie byłego województwa wrocławskiego długość rzeki Odry wynosi 215 km. Teren ten leży w centralnej części Niziny Śląskiej i charakteryzuje się niekorzystnymi warunkami kształtującymi zasoby wodne zarówno wód powierzchniowych, jak i podziemnych (m.in.: mała deniwelacja terenu, niskie opady atmosferyczne – roczny wskaźnik wynosi ok. 600 mm) [26].

Jakość wody rzeki Odry w przekroju Wrocławia (249 km) w roku 1999 oceniono jako nadmiernie zanieczyszczoną. Tylko w 4% badań stwierdzono, co najwyżej III klasę czystości. Normy I klasy spełniły między innymi parametry: tlen rozpuszczony, siarczany, twardość ogólna, żelazo. Norm II klasy nie przekroczyły między innymi następujące parametry: pH, BZT₅, ChZT_{Cr}, amoniak, azotany, natomiast w normach III klasy mieściły się substancje rozpuszczone. Wybrane parametry dla trzech przekroi reperowych zestawiono w tabeli 2 [22].

Tab. 2. Zestawienie średnich wartości stężeń wybranych parametrów jakości wody w przekrojach reperowych Odry w 1999 roku [22].

Lp	Parametr	Jednostka	ODRA		
			CHAŁUPKI	WROCŁAW	KRAJNIK
1	Barwa	g Pt/m ³	16,6	14,5	31,0
2	pH	-	7,5	7,9	8,3
3	Tlen rozpuszczony	g O ₂ /m ³	9,2	10,9	10,9
4	BZT ₅	g O ₂ /m ³	4,9	4,7	3,9
5	ChZT _{Mn}	g O ₂ /m ³	6,3	7,7	9,4
6	ChZT _{Cr}	g O ₂ /m ³	20,5	20,5	39,8
7	Twardość ogólna	gCaCO ₃ /m ³	163,3	235,1	252,2
8	Wapń	g Ca/m ³	47,0	64,6	81,6
9	Magnez	g Mg/m ³	10,2	17,5	11,6
10	Żelazo ogólne	g Fe/m ³	0,87	0,095	0,01
11	Azot amonowy	g N/m ³	0,65	0,626	0,068
12	Miano coli	ml/bakt.	0,008	0,0175	0,18

1.3. Zanieczyszczenia wód powierzchniowych.

Wody powierzchniowe zanieczyszczone są zarówno związkami nieorganicznymi jak i organicznymi pochodzenia naturalnego oraz obcego, głównie antropogenicznego. Ilość domieszek i zanieczyszczeń występujących w wodach waha się w bardzo szerokim zakresie [1, 4]. Związki pochodzenia obcego uznawane są za zanieczyszczenie i ze względu na jego rozmiar wyróżnić można: zanieczyszczenia obszarowe (rolnictwo, opady atmosferyczne, leśnictwo), zanieczyszczenia liniowe (trasy komunikacyjne), zanieczyszczenia punktowe (miasta, przemysł) [27].

Zanieczyszczenia nieorganiczne występujące w wodach powierzchniowych to najczęściej chlorki, siarczany, związki azotu oraz metale ciężkie [4]. Stwierdza się też lokalnie zwiększoną obecność pewnych związków, jak to ma miejsce np.: w jeziorach po wyrobiskowych, gdzie występuje podwyższone stężenie pirytu powodującego zakwaszenie zbiornika [28]. W rzekach stwierdzano przekroczone dopuszczalne ładunki roczne nawet dla III klasy czystości. W przypadku rzeki Wisły w przekroju Krakowa w okresie pomiarowym 1998/1999 stwierdzono te przekroczenia w przypadku chlorków, sodu, azotu azotynowego oraz cynku [22].

Związki organiczne w wodzie występować mogą w postaci rozpuszczonej, koloidalnej oraz jako zawiesina [4]. Podstawowymi związkami organicznymi pochodzenia naturalnego w wodach powierzchniowych i osadach dennych są substancje humusowe (SH). W rzekach i bagniskach SH mogą stanowić nawet 60-80% całkowitej masy substancji organicznych, a w wodach morskich do 20% [1, 29]. Do tej grupy należą również białka, węglowodany, oleje, woski czy celuloza oraz związki powstające w wyniku działalności życiowej organizmów wodnych, np.: produkty metabolizmu sinic, promieniowców [30].

Natomiast źródłem związków organicznych pochodzenia obcego mogą być między innymi ścieki bytowo-gospodarcze. W przypadku ścieków biologicznie oczyszczonych są one źródłem substancji humusowych, które stanowić mogą nawet 40-50 % składników organicznych obecnych w tych ściekach [31]. Pozostałe źródła zanieczyszczeń organicznych to: ścieki przemysłowe odprowadzane do wód powierzchniowych, jak również spływy powierzchniowe wód opadowych między innymi z terenów zagospodarowanych rolniczo, z dróg. W zależności od źródła mogą do wód przedostawać się między innymi następujące związki: wielopierścieniowe, chlorowane związki organiczne, fenole, alkohole, produkty przeróbki ropy naftowej,

substancje powierzchniowo czynne. Zakres zmienności stężeń zanieczyszczeń pochodzących z poszczególnych źródeł jest dość szeroki.

Wraz z wodami opadowymi do rzek transportowane mogą być między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB_s) oraz chlorowane związki organiczne (ChZO) i metale ciężkie. W analizowanej wodzie deszczowej w Koblencji stwierdzono zawartość benzo(a)pirenu na poziomie 4-80 ng/dm³ i innych WWA w ilości 200-400 ng/dm³ [30]. Natomiast analiza wody odpadowej na terenie Dolnego Śląska wykazała bardzo wysokie stężenia między innymi miedzi (dochodzące do 1840 mg/dm³ na obszarze przemysłowym Głogów-Legnica), cynku (osiągające stężenie nawet 3750 mg/dm³ na terenie byłego woj. legnickiego) czy niklu [31].

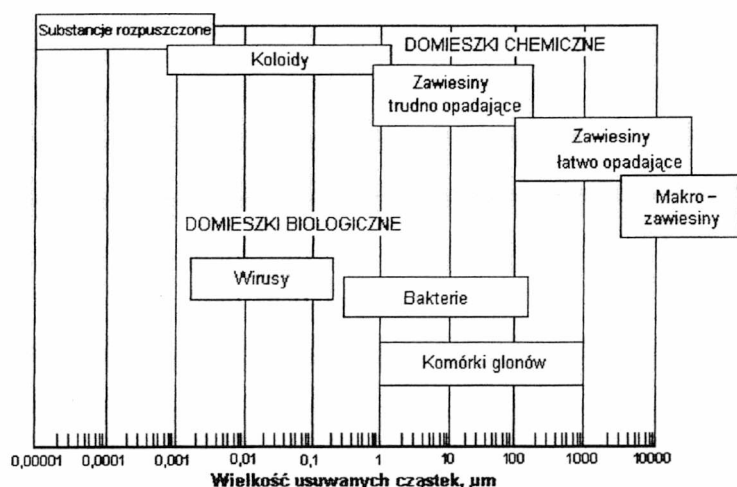
W wyniku spływów powierzchniowych z terenów upraw rolniczych do wód przedostają się głównie pestycydy, natomiast spływy z dróg i terenów zurbanizowanych zawierają węglowodory aromatyczne, alifatyczne, a przede wszystkim produkty przeróbki ropy naftowej [4]. Badania wykazują regionalne, bądź lokalne skażenia środowiska wodno-glebowego ropopochodnymi, co jest szczególnie niebezpieczne w obrębie stref ochronnych ujęć wód. Maksymalne, stwierdzone stężenie produktu naftowego w gruncie wynosiło 270 g/kg sm, a w wodach podziemnych 250 g/dm³ [32].

Ścieki komunalne są źródłem związków powierzchniowo czynnych (SPC), fenoli, alkoholi, WWA (fluoranten - w ściekach surowych występuje w ilości 3,23÷45,3 µg/m³, natomiast w ściekach oczyszczonych - 0,27 µg/m³, benzo(a)piren – odpowiednio - 0,15÷34,5 µg/m³ oraz 0,045 µg/m³, perylen – 0,12÷3,0 µg/m³, a w ściekach oczyszczonych nie występuje [33]), jednakże najwięcej zanieczyszczeń zarówno organicznych, jak i nieorganicznych mogą zawierać ścieki przemysłowe [4].

Na podstawie badań przeprowadzonych w Polsce określono przedziały zmienności składu ścieków komunalnych, w przypadku wybranych wskaźników mieszczą się w następujących przedziałach wartości [34]:

- BZT₅ 21 -1480 g O₂/m³,
- zawiesiny ogólne 4 -1708 g/m³,
- azot ogólny 5,4 -128 g N/m³,
- azot amonowy 0,5 -90 g N/m³,
- fosfor ogólny 0,9 -19,7 g P/m³.

W ściekach bytowo-gospodarczych związki organiczne występują w postaci zawiesin (ok. 57 % ChZT), związków rozpuszczonych (21,5 % ChZT, w tym 2 % to



Rys. 2. Wielkości cząstek znajdujących się w ściekach bytowo-gospodarczych [34].

bakteryjne (autotrofy, w tym bakterie nityfikacyjne, stanowią około 2%, a resztę stanowią heterotrofy, które odpowiedzialne są między innymi za proces denitryfikacji) [34]. Różnorodność zanieczyszczeń występujących w ściekach bytowo-gospodarczych przedstawia rysunek 2.

W wyniku poddania ścieków procesowi biologicznego oczyszczania następuje zmiana ich składu zarówno w przypadku związków mineralnych, jak i organicznych. W efekcie przemian wzrasta m.in. ilość związków trudno podatnych na biochemiczny rozkład, (tab. 3) [35].

Tab. 3. Skład ścieków biologicznie oczyszczonych wyrażony przez procentowy udział w ogólnym ChZT [35].

Składnik	Procentowy udział, %
Białka	24,6 - 23,1
Węglowodany	4,6 - 5,9
Ligniny i taniny	1,01 - 1,30
Detergenty anionowe	ok. 16,0
Kwasy fulwowe	ok. 25,0
Kwasy huminowe	6,10 - 12,5
Kwasy hymatomelanowe	4,8 - 7,7

związki obojętne, a 19,5 % to związki podlegające bezpośredniej przemianie) oraz koloidów (21 % ChZT, w tym 2 % to związki obojętne a 19,5 % to związki szybko ulegające rozkładowi). Stwierdzono, że około 18 % wszystkich związków organicznych nie ulega przemianom biochemicznym, a około 20 % to żywe komórki

Substancje znajdujące się w wodzie, w tym związki organiczne takie jak: kwasy organiczne, węglowodany czy aminokwasy należące do grupy substancji łatwo rozkładalnych, podlegają procesom fizyko- i biochemicznym w czasie przepływu wzdłuż biegu rzeki. Zmniejszenie stężenia tych substancji w wodzie w warunkach nie zmienionego przepływu nazwano procesem samooczyszczania wód [36, 37]. Stwierdzono, że część związków organicznych nie podlega żadnym przemianom i zaliczono je do grupy związków refrakcyjnych [35].

W wodach o przeważającej ilości zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład panują dogodne warunki do rozwoju bakterii oraz innych mikroorganizmów i występuje ich duża ilość, natomiast w przypadku wód trudno podatnych na biochemiczny rozkład - liczebność organizmów jest mała [35].

Związki organiczne mogą też kumulować się w warstwie przydennej, w strefie osadów, gdzie panują najczęściej warunki beztlenowe [1].

Proces biochemicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych jest istotnym elementem procesu samooczyszczania wód obok sedimentacji i adsorpcji. Szybkość biodegradacji związana jest z wielkością rozwoju mikroorganizmów oraz dostępnością tlenu rozpuszczonego, podatnością substratów organicznych na rozkład biochemiczny, charakterystyką hydrologiczną odbiornika oraz warunkami klimatycznymi.

1.3.1. Proces samooczyszczania.

Przy określonym stężeniu zanieczyszczeń organicznych wody naturalne posiadają zdolność do samoistnego obniżania stężenia zanieczyszczeń w procesie samooczyszczania, który przebiegać może zarówno w warunkach aerobowych, jak i anaerobowych. Proces ten oparty jest na przemianach fizyczno-chemicznych oraz biologicznych. Wyróżnia się: przede wszystkim rozcieńczanie zanieczyszczeń wodami odbiornika z wymieszaniem, biodegradację (biologiczne usuwanie zanieczyszczeń, w tym: biosorpcja, mineralizacja, biokumulacja i immobilizacja), sedimentację zawiesin, która polega na stałym osadzaniu się zawiesiny na dnie zbiornika w postaci osadów oraz adsorpcję, gdzie cząsteczki związków chemicznych oraz gazów przylegają do drobnych zawiesin w wodzie. W niektórych przypadkach pewne znaczenie ma też fotoliza, parowanie z powierzchni wody oraz wymiana substancji między dnem i wodą [1, 38, 39, 40, 41]. Czynniki wpływającymi na

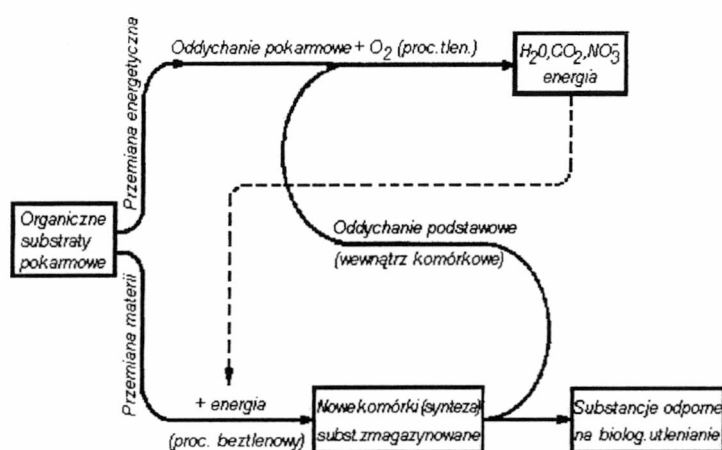
przebieg procesu samooczyszczania są również temperatura, odczyn, występowanie związków toksycznych oraz mikrozanieczyszczeń w postaci radionuklidów. Podwyższona temperatura przyspiesza procesy rozkładu, powoduje polepszenie warunków dla rozwoju bakterii, jednakże możliwe są niedobory tlenu wynikające z faktu, że rozpuszczalność gazów w wodzie maleje wraz ze wzrostem temperatury. Optymalny odczyn, w którym rozwijać się będą mikroorganizmy biorące udział w procesie rozkładu, to odczyn obojętny. Drastyczne zmiany pH wpływają niekorzystnie na biocenozę, co może wyraźnie wpłynąć na przebieg procesu. Występowanie w wodach substancji toksycznych i radionuklidów powoduje wykształcenie się biocenozy odpornej na oddziaływanie tych substancji, ale przede wszystkim może stanowić zagrożenie dla większości organizmów występujących w środowisku wodnym [31, 37, 42, 46].

Istotnymi czynnikami wpływającymi na szybkość procesu samooczyszczania oprócz wielkości ładunku zanieczyszczeń i intensywności poszczególnych procesów są warunki hydrologiczne, w tym zmienność natężenia i prędkości przepływu, głębokość i ukształtowanie koryta oraz budowle hydrotechniczne, które mogą zarówno spowalniać jak i przyspieszać proces [40]. Na szybkość rozkładu zanieczyszczeń wpływać będzie przede wszystkim rozcieńczenie wód zanieczyszczonych wodami odbiornika, co spowoduje nie tylko obniżenie wskaźników zanieczyszczenia, lecz zwiększenie zawartości tlenu, tym samym poprawienie warunków prowadzenia procesu samooczyszczania, ale nastąpi też rozcieńczenie produktów metabolizmu drobnoustrojów. Podstawowym czynnikiem gwarantującym przywrócenie warunków pierwotnych, w wyniku przebiegu procesu samooczyszczania jest odpowiednie stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie oraz obecność mikroorganizmów. Mineralizacja materii organicznej, która ma miejsce w tym procesie, jest procesem tlenowym. Tlen spełnia rolę akceptora wodoru podczas utleniania substratów organicznych oraz zredukowanych form azotu, siarki itp.

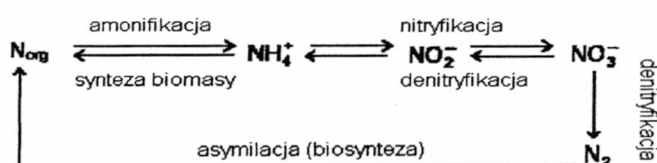
Biodegradacja związków organicznych jest podstawowym procesem zachodzącym przy samooczyszczaniu się wody, gdzie w wyniku biochemicznego rozkładu powstają związki nieorganiczne - rys. 3, rys. 5. Prowadzona jest przez drobnoustroje saprofityczne razem z licznymi mikroskopowymi organizmami zwierzęcymi i glonami.

Biosorpcja ma miejsce na powierzchni komórki i jest etapem wstępnym do właściwego rozkładu substratu. W przypadku pewnej grupy organizmów stwierdzono gromadzenie metali w ilości około 30% masy komórki [44]. Gromadzenie odbywa się w cytoplazmie, w błonach komórkowych lub w specjalnie wydzielanych poza komórkę polimerach, w których wiązane są jony metali.

Mineralizacja polega na enzymatycznym rozkładzie związków organicznych przez drobnoustroje, wykorzystaniu energii i pierwiastków biogenych oraz



Rys. 3. Rozkład związków organicznych w procesie biochemicznego utleniania [45].



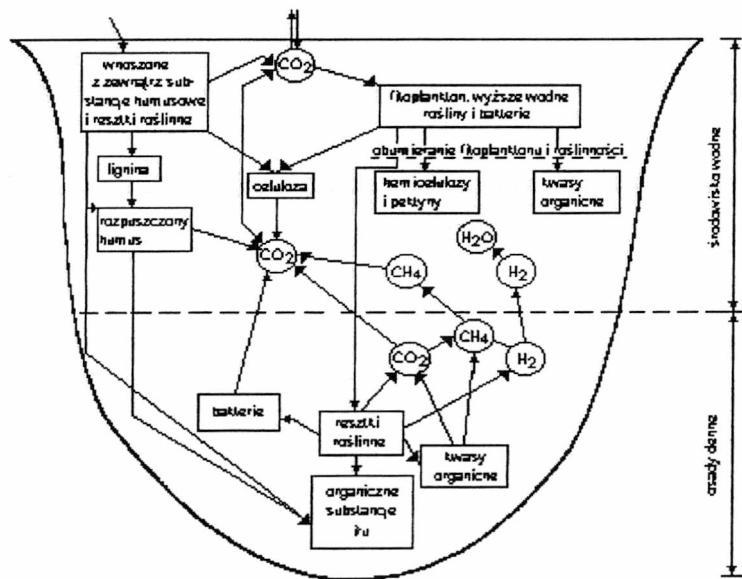
Rys. 4. Przemiany związków azotu [6]

wydaleniu prostych produktów mineralnych. Przebiega w dwóch etapach. W pierwszym następuje właściwy rozkład substancji organicznej i utlenienie z wydzieleniem dwutlenku węgla i wody. W przypadku białek powstaje również amoniak. W etapie drugim następuje utlenienie mineralnych produktów biodegradacji (np.: amoniak → azotyny → azotany, rys. 4 [6, 46, 47]). W przypadku wystąpienia deficytu tlenu rozkład ten

może zachodzić na drodze beztlenowej w procesie gnicia lub fermentacji. Produktami rozkładu beztlenowego są kwasy organiczne, aminy, amoniak, metan, siarkowodór i inne. Immobilizacja jest procesem przeciwnym do mineralizacji, ponieważ opiera się na przekształcaniu nieorganicznych form pierwiastków w struktury organiczne i wbudowania ich w składniki komórkowe.

Biokumulacja polega na pobieraniu pewnych związków lub jonów i gromadzenia ich w komórce. Procesowi temu podlegają związki niepodatne na rozkład biologiczny oraz jony, które nie ulegają metabolizacji przez komórkę. Jest to tymczasowe usunięcie pewnych związków, gdyż po obumarciu komórki są one ponownie uwalniane do środowiska [38, 39].

Do wód wraz ze ściekami dostawać się mogą obok saprofitów również bakterie chorobotwórcze. Analiza bakteriologiczna może stanowić jeden ze wskaźników zanieczyszczenia, jak również pozwala określić intensywność procesu



Rys. 5. Cykl biochemiczny węgla [35].

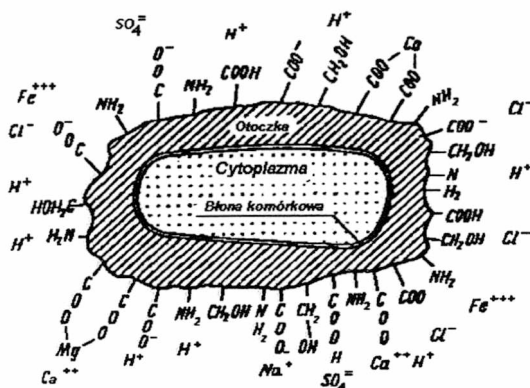
samooczyszczania [48].

Bakterie scharakteryzowano między innymi wg optymalnej temperatury rozwoju i wyróżniono bakterie mezofilne i psychrofilne. Bakterie psychrofilne różnią się od mezofilnych między innymi budową błony komórkowej, która w ich przypadku zawiera liczne nienasycone rozgałęzione kwasy tłuszczowe,

w większości są to bakterie gram ujemne [44].

1.3.2. Rola komórek bakteryjnych w mobilności metali.

Podstawową rolę w procesie samooczyszczania pełnią komórki bakteryjne, które są odpowiedzialne za przebieg biodegradacji.



Rys. 6. Budowa komórki bakteryjnej [45]

Z komórek tych złożone są występujące w wodzie biopolimery, które zachowują się podobnie jak substancje humusowe występujące w środowisku wodno-glebowym i mogą przyłączać między innymi hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne czy też metale [49, 50, 51].

Bakterie rozwijające się w zanieczyszczonych wodach mają

polisacharydową otoczkę o zmiennej zawartości grup karboksylowych, fosforanowych, aminowych oraz hydroksylowych i charakteryzują się ujemnym ładunkiem powierzchniowym, rys. 6 [45, 52].

Wysokie wartości stałych dysocjacji poszczególnych grup funkcyjnych pKa (3.4-5.0) [53], w przypadku mikroorganizmów występujących w wodzie, wskazują na duże powinowactwo do szerokiego zakresu metali. W wyniku tego istnieje możliwość mobilności metali poprzez ich interakcje z materiałem biologicznym. W efekcie wiązania kationów (między innymi wapnia i magnezu) przez grupy funkcyjne błony komórkowej ma miejsce zmiana ładunku powierzchniowego bakterii [45, 52, 54]. Następuje ubytek wolnych kationów z wody w efekcie tworzenia połączeń z grupami karboksylowymi przy niższych odczynach, a z fosforanowymi przy wyższych. Dysocjacja podstawowych grup funkcyjnych przebiega według poniższych reakcji:



Następnie następuje interakcja pomiędzy metalami i komórkami bakteryjnymi:



Według badań laboratoryjnych [55, 56] proces adsorpcji w przypadku kadmu i wapnia na powierzchni *B. subtilis* (bakterie występujące w środowisku wodnym) był gwałtowny i całkowicie odwracalny, co może tłumaczyć zmiany stężenia jonów wapnia w wodzie.

Oprócz połączeń chemicznych występuje też zjawisko sorpcji, który zmienia właściwości, a przede wszystkim ładunek komórki na dodatni. Sumaryczna pojemność wymienna i sorpcyjna komórki bakteryjnej przy pH 8 dochodzić może nawet do 1 mval/g [54].

1.3.2.1. Występowanie zjawiska biokoagulacji.

Pojęcie biokoagulacji występuje w literaturze w przypadku oczyszczania ścieków, natomiast nie występuje jako pojęcie w przypadku fizykochemii wód. Termin biokoagulacja występuje przy oczyszczaniu ścieków osadem czynnym [45]. Dotyczy powstania kłaczków osadu w wyniku neutralizacji ładunku ujemnego komórki bakteryjnej poprzez przyłączanie kationów ze ścieków przede wszystkim wapnia i magnezu. Na podstawie danych przedstawionych w punkcie 1.3.2. wynika, że komórka bakteryjna może mieć ładunek dodatni na skutek sorpcji kationów wapnia

i magnezu. W efekcie prowadzi to będzie do łączenia się bakterii, kolonii bakterii z substancjami humusowymi występującymi w wodzie i ściekach oraz zanieczyszczeniami organicznymi, a następnie do tworzenia się kłaczków osadu czynnego w przypadku procesu oczyszczania ścieków oraz osadów w wodach zanieczyszczonych. Kłaczek zbudowany jest z pojedynczych bakterii i kolonii bakterii, otoczony i powiązany ze sobą materiałem o charakterze polimerycznym takim jak, np.: substancje humusowe.



Rys. 7. Schemat zmian struktury kłaczków osadu czynnego [57].

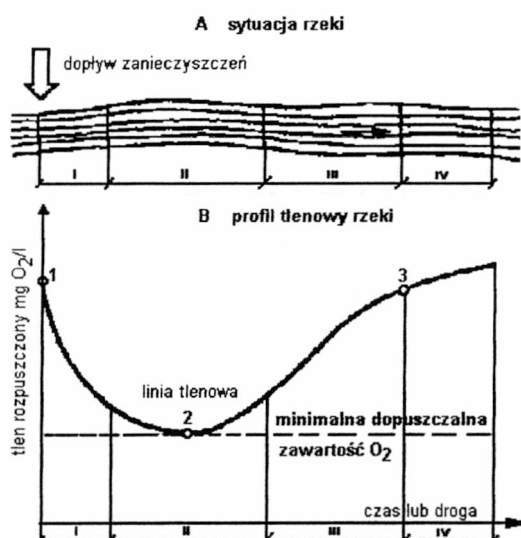
wiązania zewnątrz-komórkowej substancji polimerycznej (EPS) z kationami wapnia i magnezu. Potencjał ζ wewnątrz kłaczków jest ujemny i zależy od stężenia wyżej wymienionych kationów. Zmiana stężenia wapnia i magnezu w cieczy prowadzi do zmiany trwałości kłaczków, a w przypadku np.: spadku stężenia kationów dwuwartościowych w wodach lub ściekach prowadzi do

rozpadu kłaczków i uwolnienia spolimeryzowanej materii organicznej - rys. 7, czego efektem będzie wtórny wzrost zanieczyszczenia, co spowoduje np.: wzrost intensywności barwy [57].

1.3.3. Rola tlenu w procesie samooczyszczania.

Jak już wspomniano w rozdziale 1.3.1. tlen pełni istotną rolę w procesie samooczyszczania. Jest związany z procesem oddychania i uzyskiwania wolnej energii [38]. Pochodzi przede wszystkim z dyfuzji z powietrza oraz z fotosyntezy roślin. Zwiększenie poboru tlenu z atmosfery możliwe jest pod wpływem wiatru i wywołanego nim falowania, jak również warunków hydraulicznych rzeki, natomiast procesy dysymilacyjne mogą doprowadzać do wyraźnego ubytku tlenu rozpuszczonego z wody, a nawet do całkowitego jego wyczerpania. Jednoczesne oznaczanie zużycia tlenu przez mikroorganizmy (np.: bakterie nitryfikacyjne zużywają $4,19 \text{ g O}_2/\text{g N-NH}_4^+$) oraz wielkość poboru tlenu przez wodę do uzyskania stanu nasycenia pozwala na określenie warunków tlenowych w wodzie w postaci bilansu

tlenowego. Na podstawie linii tlenowej określić można, w jakim punkcie na rzece występuje najmniejsza ilość tlenu, a tym samym można oszacować dopuszczalny ładunek zanieczyszczeń [37, 58].



Rys. 8. Kształt linii tlenowej dla wód zanieczyszczonych wg Mańczaka [40].

I - strefa polisaprobowa, II- strefa α -mezosaprobowa, III -strefa β -mezosaprobowa, IV - strefa oligosaprobowa; 1 - punkt początkowy linii tlenowej, 2 - punkt krytyczny, wyznaczający największy deficyt tlenowy, 3 – punkt przegięcia wyznaczający powrót do cech wody czystej [37, 40].

Podstawą do obliczeń zużycia tlenu jest równanie (10) Phelps'a z 1944, które zwane jest równaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu,

$$-k_1 t = \log \frac{L_t}{L} \quad (10)$$

gdzie: L_t BZT wody po czasie t , mg O_2/l , L - BZT całkowite (20 dniowe), mg O_2/l , t - czas przebiegu procesu, doba. Zawarty w nim współczynnik k_1 (stała szybkości biochemicznego zużycia tlenu przez zanieczyszczenia wody) waha się w przedziale $0,01 \div 3,0$ i jest zależny od temperatury wody, aktywności mikroorganizmów, jak również ulega zmianie w miarę postępu procesu mineralizacji.

Przekształcając równanie (10) można

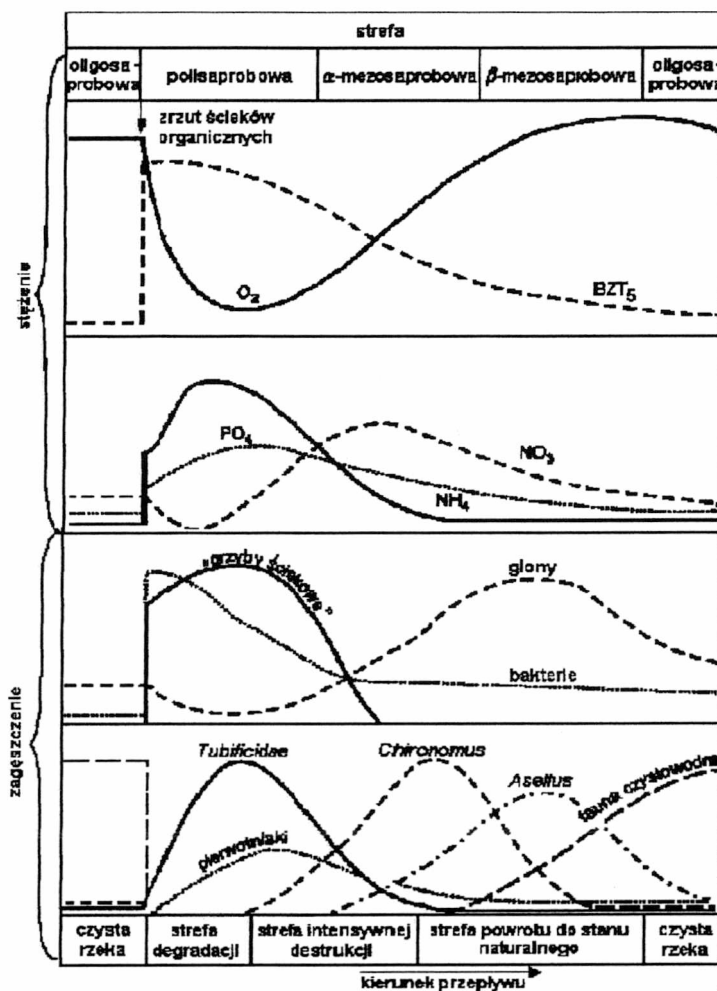
wyznaczyć wartość współczynnika k_1 dla konkretnego odcinka rzeki, co przedstawia równanie (11) [37, 40]

$$-k_1 t = \log \frac{L_A}{L_B} \quad (11)$$

gdzie: L_A - BZT wody w próbce pobranej w przekroju A, mg O_2/l , L_B - BZT wody w próbce pobranej w przekroju B, mg O_2/l . Zmiany stężenia tlenu w postaci linii tlenowej przedstawione są na rys. 8 [38].

Na podstawie zależności pomiędzy stopniem zanieczyszczenia wody, ilością mikroorganizmów, rodzajem roślinności oraz zawartością tlenu rozpuszczonego, dwutlenku węgla Kolkwitz i Marsson (1908-1910) opracowali system saprobowy [40], gdyż w efekcie procesu samooczyszczania w wodach płynących wyróżnić można strefy, rys. 9, o wyraźnie zróżnicowanym zanieczyszczeniu i odmiennej biocenozie. W zależności od stopnia saprobowości, gdzie saprobowość jest określona jako suma wszystkich procesów rozkładu materii dostarczających wolnej energii, wyróżniono

następujące strefy: polisaprobową (największego zanieczyszczenia), α -, β -



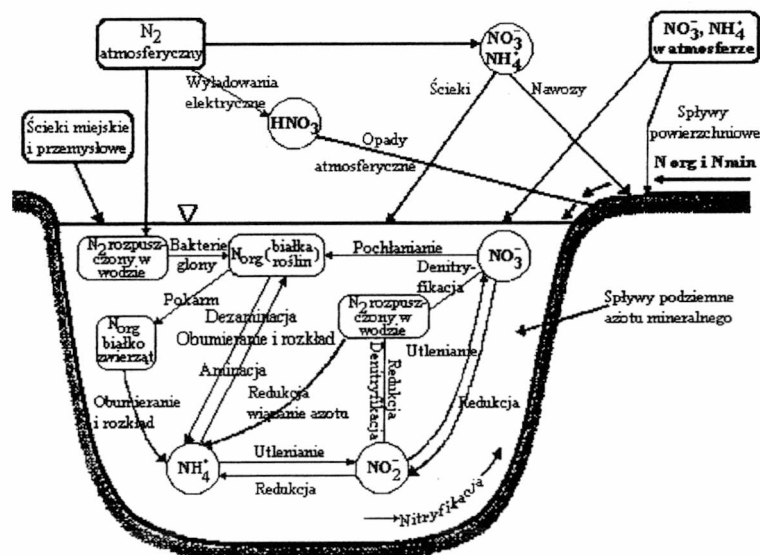
Rys. 9. Przebieg procesu samooczyszczania w rzece [13].

pojawiają się okrzemki i sinice. W strefie α -mezosaprobowej następuje rozkład aminokwasów do amoniaku, dwutlenku węgla oraz kwasów organicznych, zmniejsza się ilość siarkowodoru, a w wyniku intensywnych procesów biologicznego utleniania stwierdza się wysoką wartość BZT₅. Ilość tlenu jest wystarczająca, choć mogą się utrzymywać warunki beztlenowe przy dnie. W strefie β -mezosaprobowej następuje całkowity rozkład aminokwasów oraz utlenianie kwasów tłuszczowych, następuje proces utleniania amoniaku do azotanów, obniża się stężenie dwutlenku węgla i maleje BZT₅, ze względu na zmniejszenie intensywności procesów utleniania, występuje bogaty skład biocenozy. Natomiast strefa wód czystych charakteryzuje się licznymi gatunkami glonów (przeważają okrzemki i sinice), niską ilością bakterii, zwiększoną ilością związków powstałych w wyniku mineralizacji, stwierdza się też związki, które nie uległy rozkładowi, np.: substancje humusowe [13, 37, 39, 59].

mezosaprobowe (średniego zanieczyszczenia) oraz oligosaprobową (wody czyste) [37, 39]. W wodach mocno zanieczyszczonych związkami organicznymi dominują bakterie siarkowe oraz bakterie heterotroficzne, nie ma roślin zielonych, co w konsekwencji ogranicza źródło tlenu do dyfuzji z powietrza. Rozkładowi podlegają, obok węglowodanów, białka, peptony i peptydy, co powoduje powstanie dużej ilości aminokwasów. Natomiast w wodach średnio zanieczyszczonych, gdzie liczba bakterii maleje

1.3.4. Przemiany biochemiczne zachodzące w wodzie.

W środowisku wodnym dominują procesy produkcji (asymilacji) oraz rozkładu (dysymilacji) i są procesami biochemicznymi z udziałem organizmów żywych, w określonych warunkach [1]. W wyniku przemian biochemicznych zachodzących w wodach zanieczyszczonych związkami organicznymi następuje zmiana składu fizyczno-chemicznego wody, tj.: spadek zawartości zanieczyszczeń organicznych,



Rys. 10. Obieg azotu [1].

czego wyrazem jest obniżenie BZT₅, utlenialności i OWO oraz utlenianie związków azotu w procesie nityfikacji, bądź ich redukcja w warunkach beztlenowych, w strefie przydennej w procesie denityfikacji [1]. Rozwój biomasy organicznej, w wyniku przebiegających procesów biochemicznego utleniania, wiązać się będzie z poborem azotu

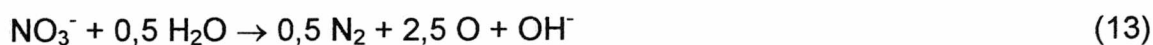
amonowego z wody. Związanie (inkorporacja) azotu w biomase oraz nityfikacja zużywają, natomiast amonifikacja i denityfikacja wytwarzają pojemność kwasową. Jednocześnie wszystkie te zjawiska będą wpływać na zasadowość wody, powodując zmianę jej wartości oraz wiązać się będą z poborem tlenu:

- nityfikacja przebiegająca zgodnie z równaniem (12) [60]



spowoduje spadek zasadowości w ilości 0,142 mval na 1 mg $\text{N}_{\text{NH}_4^+}$, natomiast zużycie tlenu jest wg reakcji (12) 4,57 g $\text{O}_2/\text{g N-NH}_4^+$, jednakże po uwzględnieniu wykorzystania tlenu z wodorowęglanów wartość ta jest niższa i wynosi 4,19 g $\text{O}_2/\text{g N-NH}_4^+$,

- denityfikacja zgodnie z równaniem



spowoduje wzrost zasadowości w ilości 0,071 mval na 1mg $\text{N}_{\text{NO}_3^-}$,

- amonifikacja zgodnie z równaniem

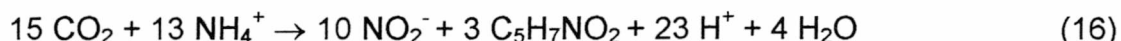


spowoduje wzrost zasadowości w ilości 0,071 mval na 1mg $N_{org.}$

- inkorporacja (wiązanie azotu amonowego przez wytwarzającą się biomasę bakterii) zgodnie z równaniem



spowoduje spadek zasadowości w ilości 0,071 mval na 1mg $N_{NH_4^+}$, a przyrost biomasy następuje zgodnie z równaniem:



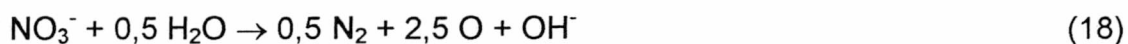
Przyrost biomasy występuje też w trakcie procesu utleniania azotynów wg reakcji:



Przemiany biochemiczne uwarunkowane są wzajemnymi relacjami pomiędzy stężeniem tlenu rozpuszczonego, podatnością związków organicznych na rozkład oraz dostępnością pożywki dla bakterii pełniących bardzo istotną rolę w procesie samooczyszczania.

1.3.5. Procesy zachodzące w strefie osadu dennego.

Materiał niesiony przez wodę podlega sedymentacji, biokoagulacji, a następnie kumulacji przy dnie. W efekcie powstawania osadu dennego, w którym mogą panować warunki beztlenowe, rozkład osadu prowadzą bakterie gnilne. W wyniku tego procesu powstaje azot, dwutlenek węgla, metan. Ilość powstających gazów zależy od ilości związków organicznych wchodzących w skład osadu. W obecności węglowodorów zachodzi jednocześnie utlenianie węgla z redukcją azotu. Przemiany związków azotu prowadzona jest przez bakterie denitryfikacyjne, wg reakcji (18, 19):



Oddziaływanie osadu na wodę płynącą jest niewielkie, gdyż ogranicza się do rozpuszczania powstających gazów w wodzie, jednakże sytuacja zmienia się diametralnie, gdy osad zostaje oderwany od podłoża. Istotnie zwiększa się niezwłoczne zapotrzebowanie tlenu w wodzie. Zjawisko to ma miejsce między innymi w warunkach podwyższonych temperatur, gdy fermentujący osad zaczyna flotować, a znajdujące się w nim związki organiczne podlegają będą przemianom tlenowym [4, 61]. Biochemiczne zużycie tlenu przez osady dennie w warunkach naturalnych

zmierzone przez Mackereth'a wynosiło $0,5 \pm 1,3 \text{ gO}_2/\text{m}^2\text{d}$, określono też zapotrzebowanie tlenu dla osadu spulchnionego, które wynosi $0,5 \pm 3,0 \text{ gO}_2/\text{kg}_{\text{SM}} \cdot \text{d}$ bądź $6 \pm 20 \text{ mgO}_2/\text{g}_{\text{SMOD}}$ [61].

W przypadku metali ciężkich, które w większości znajdują się w osadzie dennym, podczas zwiększonego przepływu, przy obniżonym odczynie wody oraz przy wystąpieniu deficytu tlenu możliwe jest ponowne przemieszczenie się metali do toni wodnej [37].

1.4. Rola substancji humusowych.

Substancje humusowe stanowią 25% całkowitego węgla organicznego występującego na świecie i 50% węgla organicznego znajdującego się w oceanach i wodach powierzchniowych. Humusy, jako osobna grupa związków zostały wyróżnione przez Acharda w 1786 roku, a procedura ich ekstrakcji została rozwinięta przez Berzeliusa w 1839 roku. Ostatnie 40 lat przyniosło wiele informacji na temat struktury oraz zachowania substancji humusowych w środowisku wodno-glebowym. Ze względu na różnorodność metod ekstrakcji dane o substancjach humusowych są właściwe tylko dla konkretnego rodzaju ekosystemu i trudne do porównywania. Jednakże humusy stanowią od 40 do 60% rozpuszczonej materii organicznej (DOM) w wodach powierzchniowych i blisko 50% w odpływie z oczyszczalni [29, 62].

Substancje humusowe nadają wodzie wyraźną barwę brązowo-brunatną, w zależności od stężenia oraz budowy. Mogą pogarszać smak, zapach, jak również biologiczny skład wody, poprzez indukowanie rozwoju bakterii w wodociągu [63].

Substancje humusowe, jako dominujące związki organiczne występujące w środowisku wodnym, mają znaczący wpływ na transport zanieczyszczeń zarówno mineralnych jak i organicznych oraz osadzanie się różnych kompozytów środowiska od jonów metali do związków lipofilowych [64, 65, 66]. Wpływają na stężenie metali (w tym metali ciężkich) w wodzie oraz glebie, a przede wszystkim na ich mobilność oraz biodostępność [67, 68, 69]. W rzekach, około 80% substancji humusowych przyłącza wapń, a w estuariach większość miejsc obsadzona jest zarówno jonami wapnia i magnezu [70]. Stwierdza się też, że transport, biodostępność oraz toksyczność hydrofobowej materii organicznej (HOM) występującej zarówno w glebie, jak i w środowisku wodnym, jest również nierozzerwalnie związana z substancją humusową [58].

Substancje humusowe wpływają w sposób pośredni na zwiększenie zawartości substancji szkodliwych, jak również na pogorszenie efektów uzdatniania wody. W przypadku procesów membranowych stosowanych przy produkcji wody pitnej substancje humusowe traktowane są jako istotne zanieczyszczenie, gdyż wpływają na jakość działania membran [71].

Normy nie określają bezpośrednio zawartości SH, jedynie pośrednio poprzez barwę i utlenialność. Obecnie wartości dopuszczalne tych wskaźników wynoszą: barwa -15 g/m³, utlenialność- 5 gO₂/m³ [72].

1.4.1. Pochodzenie substancji humusowych.

Substancje humusowe (SH) pochodzić mogą z wielu źródeł między innymi: z gleby, torfu, ściółki leśnej, szczątków roślinnych, ścieków oraz z produktów metabolizmu i rozkładu organizmów żywych [1, 29, 63, 73, 74].

W wodzie gruntowej humusy pochodzą głównie z gleby. Wody podziemne, sąsiadujące z pokładami węgla brunatnego mogą ekstrahować substancje humusowe z węgla. W przypadku węgla brunatnych kwasy huminowe stanowią ich główny składnik. Związki humusowe w ściekach przemysłowych występować mogą w ilości nawet do 60 g/m^3 (ścieki z roszarni), występują również w ściekach z produkcji włókien sztucznych i naturalnych, z przemysłu celulozowo-papierniczego, z garbarni roślinnych, z gorzelni i drożdżowni, z browarów i cukrowni. Substancje humusowe w oczyszczonych ściekach miejskich, w zależności od sposobu oczyszczania, to około 30-50% całkowitego ładunku związków organicznych wyrażonych poprzez ChZT, które występują w biologicznie oczyszczonych ściekach miejskich oraz w ściekach z gospodarstw domowych. Dla porównania należy zaznaczyć, że białka stanowią około 20% ChZT, a węglowodory - około 6% ChZT [63, 75]. Substancje humusowe pochodzące z różnych źródeł różnią się między sobą strukturą oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi [76].

Odpowiedzialnym za tworzenie się humusu jest proces humifikacji materiału roślinnego i zwierzęcego, który może przebiegać zarówno w środowisku wodnym jak i glebowym. Intensywność przemian zależy od szaty roślinnej, działalności mikroorganizmów, fauny glebowej czy wodnej oraz enzymów zawartych w resztkach roślinnych oraz zwierzęcych, jak również od warunków hydrotermicznych i fizykochemicznych właściwości środowiska. Proces humifikacji ma charakter przede wszystkim biochemiczny, towarzyszą mu procesy polimeryzacji i kondensacji. W humifikacji związków próchnicznych przyjmuje się następujące podstawowe kierunki: klasyczna teoria Waksmana, według której związki próchnicze pochodzą od zmodyfikowanej ligniny, teoria polifenoli, teoria kondensacji cukrowo- białkowej [1, 70, 71].

1.4.2. Budowa substancji humusowych.

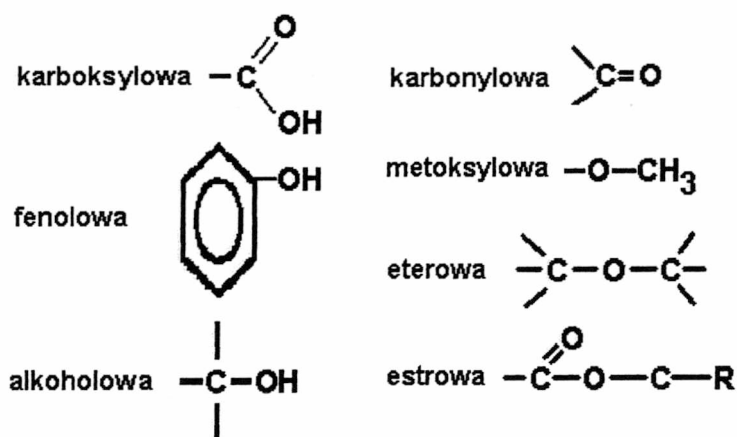
Struktura tych związków jest bardzo specyficzna. Powierzchnia kwasów humusowych dochodzi do $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ i jest zdecydowanie większa od powierzchni

gliny (iłu) czy tlenków metali [70]. Są to heterogeniczne, ciemnobrunatne biopolimery, stosunkowo stabilne, o charakterze słabych kwasów i ciężarze od kilku do kilkuset tysięcy. W szeregu huminy – kwasy huminowe – kwasy hymatomelanowe – kwasy fulwowe, huminy mają największą masę molową, a kwasy fulwowe najmniejszą [75]. Skład elementarny humusu glebowego i wodnego podano w tab. 4 [63]:

Tab. 4. Procentowy udział w masie organicznej SH podstawowych pierwiastków [63].

Pierwiastek	Humus glebowy	SH w wodach (średnio)
Węgiel C	45-63	43
Tlen O	30-50	50
Wodór H	3-6	5.5
Azot N	0.5-5.0	<1.1

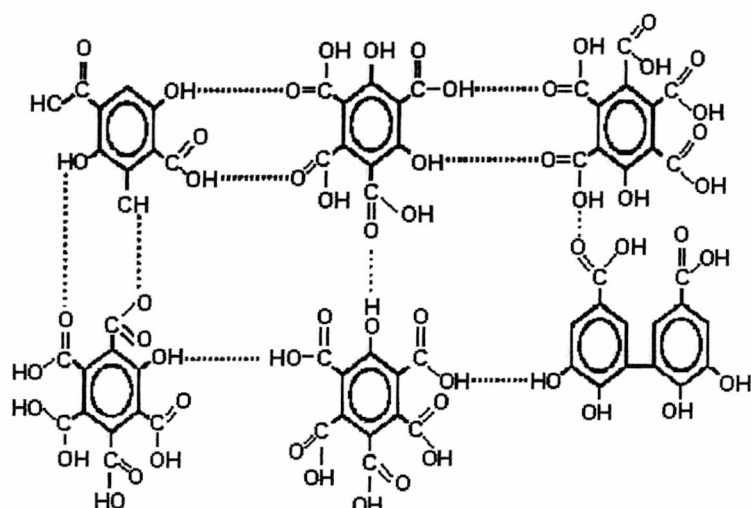
Skład chemiczny jest różnorodny, stwierdzono grupy funkcyjne typowe dla węglowodanów i aminokwasów. Najczęściej występującymi charakterystycznymi grupami dla kwasów humusowych są grupy: karboksylowe, hydroksylowe, fenolowe,



Rys. 11. Grupy funkcyjne [16]

alkoholowe, metoksylova. Wykazano, że istnieją różnice między właściwościami humusu glebowego i wodnego. SH glebowe mają niższy stopień aromatyczności i zawierają mniejsze ilości węgla, azotu oraz grup fenolowych OH⁻, natomiast większe ilości

tlenu jak również grup karboksylowych COOH⁻, -rys. 10, 11 [16, 29, 42, 63, 66, 74, 77, 78]. Wzór ogólny C₂₀H₁₂(COOH)₆(OH)₅(CO)₂ modelowej cząsteczki kwasu fulwowego zawiera dwa pierścienie aromatyczne, sześć grup karboksylowych, dwie grupy karbonylowe, dwie grupy fenolowe oraz trzy grupy alkoholowe [75].



Rys. 12. Schemat budowy kwasów humusowych [16].

Ze względu na trudności z ujednoliceniem metodyki ekstrakcji i oznaczania tych związków przyjęto podział ze względu na rozpuszczanie w kwasach i zasadach. Wśród substancji humusowych występujących w środowisku wodnym wyróżniono [16, 29, 62, 73]:

- kwasy huminowe- rozpuszczalne w zasadach i koagulujące w trakcie zakwaszania ekstraktów alkalicznych przy $\text{pH} < 2$,
- kwasy fulwowe- rozpuszczalne zarówno w zasadach jak i kwasach,
- huminy- substancje humusowe występujące tylko w glebach i osadach dennych ekosystemów wodnych, nie ulegające ekstrakcji rozcieńczonymi zasadami i kwasami.
- kwasy hymatomelanowe – formy rozpuszczalne w alkoholu.

Skład elementarny oraz ciężar cząsteczkowy poszczególnych frakcji zależy od sposobu frakcjonowania oraz pochodzenia. Podstawowe różnice w budowie zawiera tab. 5.

Tab. 5. Skład elementarny substancji humusowych [74, 79].

Rodzaj substancji	Skład elementarny, % suchej masy					
	Węgiel C	Wodór H	Tlen O	Azot N	Fosfor P	Siarka S
Kwasy fulwowe	44-49	3,5-5,0	44-49	2,0-4,0	~0,2	0,4-1,1
Kwasy humusowe	52-62	3,0-5,5	30-33	2,0-6,0	0,2-0,5	0,6-1,5

W wodach naturalnych, w zależności od odczynu wody, substancje humusowe (SH) występują w postaci rozpuszczonej, koloidalnej, a także jako domieszki nierozpuszczalne. Porowata struktura SH wykazuje właściwości adsorpcyjne, jonowymienne i kompleksujące, co powoduje występowanie w formie połączeń

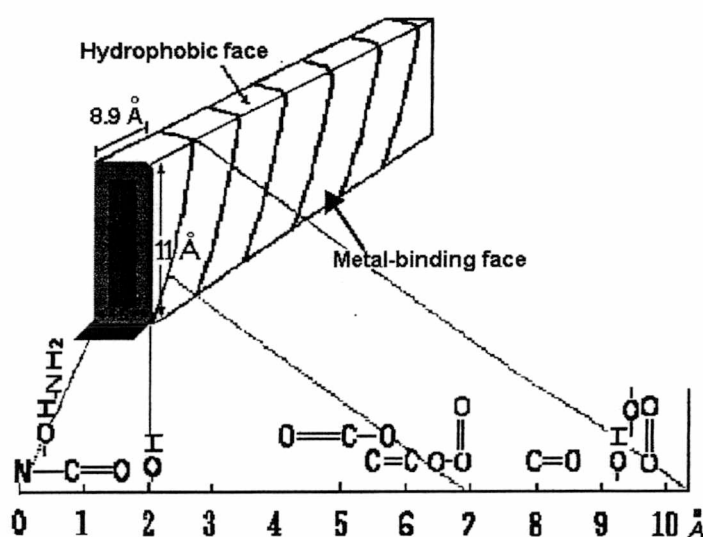
mineralno-organicznych lub połączeń z innymi związkami organicznymi. Rodzaj SH, metalu, warunków środowiska, powoduje, że kompleksy mogą tworzyć układy koloidalne (o dodatnim lub ujemnym ładunku elektrycznym), mogą być rozpuszczalne w wodzie, jak również mogą wytrącać się z wody w postaci trudno rozpuszczalnych osadów [63, 80].

W roztworach wodnych o odczynie obojętnym substancje humusowe występują zwykle w postaci roztworów koloidalnych o ujemnym ładunku. Do form rozpuszczonych i koloidalnych zalicza się kwas fulwowy (stanowi 80-90 % materii organicznej w wodach powierzchniowych) i częściowo huminowy oraz ich sole, najczęściej sodowe, potasowe, magnezowe i wapniowe. Domieszki nierozpuszczalne to głównie kwasy hymatomelanowe (produkt wstępny w biosyntezie kwasów huminowych), częściowo huminowe (o większej masie cząsteczkowej), jak również huminy oraz połączenia mineralno-organiczne substancji humusowych i zawiesin mineralnych [31, 73, 79]. Substancje humusowe w warunkach naturalnych mogą łączyć się też z wodorotlenkami metali oraz trudno rozpuszczalnymi związkami. Przeprowadzanie trudno rozpuszczalnych soli, tlenków i wodorotlenków metali (np.: Al, Fe, Mn) w formę łatwo rozpuszczalną nazywa się aktywnością chelatową. Kwasy fulwowe wykazują większą aktywność niż kwasy huminowe, 1 g KFu może wiązać $0,64 \div 0,84$ g Fe_2O_3 lub $0,87 \div 1,14$ g Al_2O_3 , natomiast w przypadku 1 g KHu - $0,20 \div 0,35$ g Fe_2O_3 lub $0,47 \div 0,59$ g Al_2O_3 . Ma to znaczenie, ze względu na utrudnienie procesu utleniania i usuwania żelaza czy manganu, gdyż jony te w postaci skompleksowanej są mniej podatne na utlenianie niż w postaci jonowej [63]. Nawet do 90% rozpuszczonego żelaza może być przyłączone do SH [70]. Kwasy humusowe występujące w glebie charakteryzują się zdolnością wiązania metali ciężkich w szerokim zakresie od 170 do 590 mval/100 g gleby [31]. Występują w postaci soli wapniowych, magnezowych, sodowych i potasowych przeważnie jako mieszanina z żelami wodorotlenków żelaza i glinu lub w postaci związków kompleksowych połączonych z tymi wodorotlenkami [81]. Stwierdzono również możliwość istnienia połączeń między hydrofobowymi związkami organicznymi a substancją humusową [82].

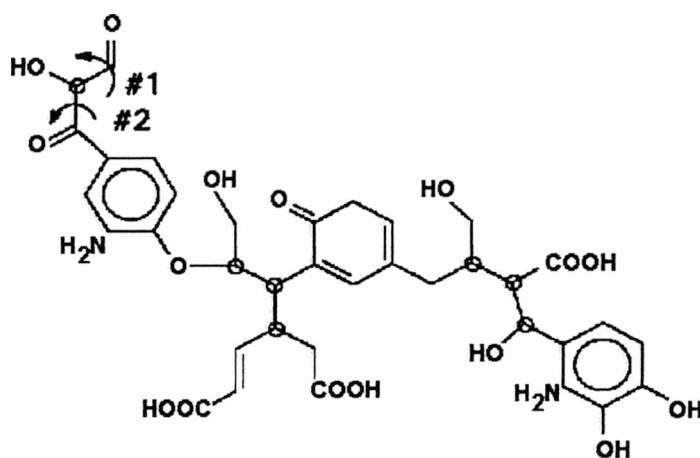
Badania nad strukturą SH trwają od wielu lat i nie ustalono jeszcze ostatecznej formuły opisującej budowę cząstki humusowej, a co za tym idzie, nie ustalono modelu, który opisywałby oddziaływania ich na środowisko. Istotnym problemem jest również trudność w porównywaniu wyników badań oraz modeli opracowywanych dla

substancji humusowych pochodzących z różnych źródeł [83, 84]. Jednakże uznano, że podstawową cechą kwasów humusowych (HA) jest zdolność tworzenia połączeń z protonami oraz jonami metali w określonej kolejności. Przez wiele lat za podstawową pracę przyjmowano wyniki badań nad strukturą Schnitzera i Hansena (rys. 12)[16, 85, 86, 87, 88].

Sein [89] stwierdził, że dotychczasowy opis struktury jest niewystarczający i konieczne jest wprowadzenie struktury blokowej. Stwierdzono, że modele nie mają potwierdzenia w rzeczywistym materiale biologicznym. Oczekuje się również, że dobrze zdefiniowaną materię humusową będzie można uzyskać w wyniku kontrolowanej biosyntezy z określonych komponentów, czy też w wyniku



Rys. 13. Model budowy substancji humusowych wg Seina [89].



Rys.14. Model struktury kwasu humusowego pokazujący wiązania podlegające skręceniu [89].

abiotycznych reakcji zawierających produkty biologicznej degradacji.

Model prezentowany przez Seina różni się od wcześniej prezentowanych tym, że posiada wiele chiralnych centr, rys. 14, gdyż dopiero wtedy jest spełniony warunek minimalnej energii geometrycznej.

W modelu tym podstawową rolę odgrywają grupy karboksylowa, fenolowa oraz aminowa, nie można jednak pominąć hydrofobowych grup karbonylowych (w tym ketonowa i aldehydowa), które znajdują się wewnątrz pętli i mogą również wykazywać właściwości selektywnego przyłączania metali. Model ten uznał za

właściwy do opisu biochemii i biomineralizacji substancji humusowych [58, 89].

Współzawodnictwo pomiędzy kationami metalu jest, podobnie jak struktura, ciągle poznawane. Badane są zmiany zachodzące przy różnym stężeniu interesujących kationów jak również przy zmiennym odczynie środowiska [90].

Wyróżnia się dwa zasadnicze opisy oddziaływań. Pierwszy model opiera się na założeniu, że jest to przyłączanie ligandów dyskretnych, dobrze przybliża, gdy nie ma w środowisku jonów konkurencyjnych. Drugi model zakłada ciągłą dystrybucję niejednorodnych ligandów. Polielektrolityczne zachowanie kwasów humusowych będzie również powodować przyłączanie jonów odpowiednio do elektrostatycznych interakcji [67, 91, 92].

Odczyn wody wpływa na stopień jonizacji grup funkcyjnych, podobnie jak ładunek kwasów humusowych. Jak wiadomo, jony takie jak: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} są przyłączane do kwasów humusowych i w zasadzie do tych samych miejsc, a zatem wpływają jedno na drugie [67].

1.4.3. Wpływ obecności substancji humusowych na skład fizyczno-chemiczny gleby.

Procesy wywołane obecnością substancji humusowych (SH) w glebie są dość dobrze rozpoznane. Istotnym czynnikiem wpływającym na procesy przemiany materii organicznej gleby jest uleganie SH adsorpcji na materiale ilastym, zjawisko to występuje również w odniesieniu do zawieszonego materiału ilastego w wodzie. Ze względu na to, że w warunkach naturalnych obie cząstki są ujemnie naładowanymi koloidami może to odbywać się na zasadzie wymiany anionów, wymiany ligandów, tworzenia mostków wodorowych bądź dyfuzji cząstek SH do struktur ilastych czy też poprzez wiązanie mostki kationowe metali wielowartościowych. Rodzaj połączeń zależy od własności SH, własności cząstek mineralnych i rodzaju kationów na ich powierzchni, a także warunków środowiska. Mogą też mieć miejsce połączenia z liofobowymi związkami organicznymi (tłuszcze, pestycydy). Rodzaje połączeń są podobne jak przy materiale ilastym. SH mogą również sorbować niskocząsteczkowe związki organiczne zawierające azot (np.: mocznik). Powstałe kompleksy ulegać mogą polimeryzacji, co powoduje zmianę własności SH. Istnieją też połączenia z związkami fosforowymi, jak również z wolnymi rodnikami organicznymi typu semichinonów [63, 93].

Hering, Morel i Kraemer studiowali, jako jedni z wielu, kinetykę zachowań kwasów humusowych w interakcji z metalami. Stwierdzili oni godną uwagi powolną

migrację jonów metali wewnątrz struktury substancji humusowej. Pandey i in. określili wartości stałych kompleksowania w warunkach laboratoryjnych, na bazie humusu wyekstrahowanego z gleby. Badano podatność metali do tworzenia połączeń z substancjami humusowymi. Uzyskano następujące wartości przy pH 3.5, tab. 6. [66], a im większa jest stała trwałości tym trwalszy jest kompleks [94], więc szereg wygląda następująco:



Tab. 6. Zestawienie stałych trwałości kompleksu dla kwasów humusowych pochodzenia glebowego, pH= 3,5 [66].

Kation	k_a	Kation	k_a
Cu	$1.91 \cdot 10^5$	Ca	$0.60 \cdot 10^3$
Fe	$1.07 \cdot 10^5$	Cd	$0.60 \cdot 10^3$
Pb	$4.57 \cdot 10^3$	Zn	$0.55 \cdot 10^3$
Ni	$1.58 \cdot 10^3$	Mn	$0.42 \cdot 10^3$
Co	$0.66 \cdot 10^3$	Mg	$0.22 \cdot 10^3$

1.4.4. Wpływ obecności substancji humusowych na skład fizyczno-chemiczny wody.

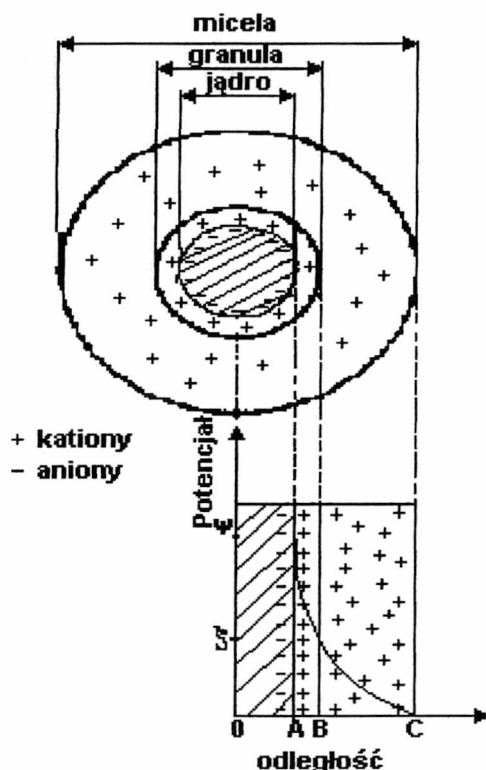
Substancje humusowe są jednym z podstawowych składników wód powierzchniowych [95, 96], gdy występują w formie koloidalnej mogą tworzyć kompleksy metalo-humusowe, najczęściej wapniowo- lub magnezowo- humusowe. Uważane są również za koloidy ochronne, stabilizujące koloidy mineralne [73].

1.4.4.1. Wodne układy koloidalne.

Ze wzrostem pH wzrasta stopień dysocjacji grup funkcyjnych występujących w strukturze substancji humusowych, koloidy stają się bardziej stabilne ($pK \text{ COOH}^-$ 4.2-4.9, $pK \text{ OH}^-$ 6.2-9.0) [63, 73].

Układ koloidalny to taki, w którym wielkość cząstki fazy rozproszonej mieści się w zakresie od 10^{-7} do 10^{-5} cm, niezależnie od stanu skupienia fazy rozproszonej. Istotnym parametrem określającym stan układu koloidalnego jest potencjał elektrokinetyczny (ζ). Potencjał ten istnieje w płaszczyźnie ścinania, która otacza cząstkę w wodzie i razem z nią się przemieszcza. Dokładna lokalizacja tej płaszczyzny nie jest znana, lecz przyjmuje się, że leży w strefie dyfuzyjnej, w pewnej odległości od warstwy adsorpcyjnej (inaczej tzw. warstwy Sterna lub Helmholtza),

rys.14. Wg teorii Sterna, gdy powierzchnia ciała stałego ma ładunek, więc posiada



Rys. 15. Układ koloidalny [4].

potencjał elektrodynamiczny Ψ_0 , to na tej powierzchni absorbują się jony o przeciwnym znaku, tworząc warstwę adsorpcyjną. Gęstość powierzchniową ładunku, dla niskich potencjałów, przedstawia równanie (21):

$$\sigma_0 \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon K}{4\pi} \psi_\delta \quad (21)$$

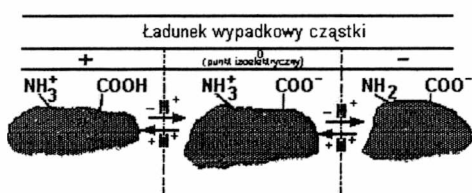
gdzie: σ_0 - gęstość ładunku, Ψ_δ - potencjał elektrodynamiczny, $1/\kappa$ - parametr Debye'a-Hückla, określający grubość rozmytej warstwy elektrycznej, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, ϵ - względna przenikalność elektryczna [97, 98]. Ze względu na utrudniony pomiar wielkości potencjału rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej wykonywany jest pomiar

potencjału elektrokinetycznego (ζ).

Układ koloidalny w większości przypadków uznaje się za stabilny, jeżeli wartość potencjału elektrokinetycznego jest większa od $|\zeta| = 30$ mV. Potencjał jest tym większy, im większy jest ładunek powierzchniowy i bezwzględna wartość ładunków jonów zaadsorbowanych w warstwie Sterna oraz im mniejsza odległość od obu powłok jonowych, co wynika z równania (22) [97],

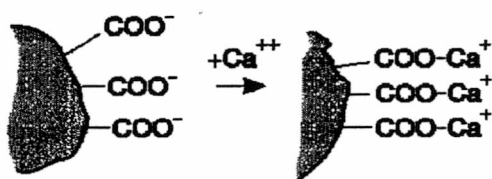
$$\zeta = - \frac{q_0(W\alpha - 1)}{4(R + \delta)\pi\epsilon_0\epsilon} \quad (22)$$

gdzie: q_0 - ładunek powierzchniowy, W - energia odpychania, α - współczynnik dehydratacji, ϵ_0 - przenikalność elektryczna próżni, ϵ - względna przenikalność elektryczna, R - promień ciała stałego, δ - grubość warstwy Sterna. Wysoka wartość ζ sugeruje silne siły separujące i stabilność cząstki, natomiast, gdy potencjał ζ dąży do zera, maleje energia odpychania, w wyniku czego zachodzi aglomeracja cząstek [42, 43, 97, 99, 100].



Rys. 16. Wpływ wymiany jonów wodorowych na zmianę ładunku na powierzchni cząstki organicznej [101].

Przy określonym pH ładunek netto wynosi 0 i jest to punkt izoelektryczny, rys. 16. Dla cząstek organicznych najczęściej występuje on przy pH 3÷5. Zmiana



Rys. 17. Zmiana położenia punktu izoelektrycznego [101].

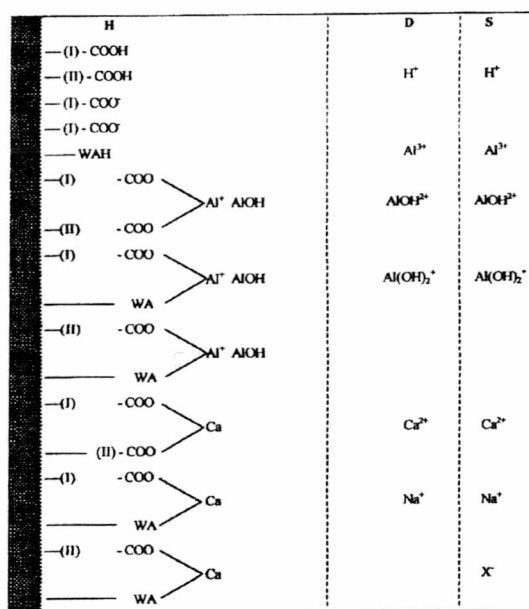
Innym parametrem określającym zdolność cząstki do zmiany ładunku powierzchniowego jest punkt izoelektryczny. Ładunek występujący na powierzchni cząstek nieorganicznych i organicznych zależy od właściwości kwasowo-zasadowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni cząstek. Przy określonym pH ładunek netto wynosi 0 i jest to punkt izoelektryczny, rys. 16. Dla cząstek organicznych najczęściej występuje on przy pH 3÷5. Zmiana położenia punktu jest możliwa poprzez regulację stężeniem kationów w roztworze, pozwala to na przejście z ładunku ujemnego na dodatni, co przedstawiono na rysunku 17 [101, 102].

Układy koloidalne występujące w wodach powierzchniowych najczęściej posiadają ładunek ujemny, mogą wykazywać charakter hydrofobowy (cząstki zawiesin nieorganicznych, bezwodniki tlenków metali) jak również hydrofilowy (zawieszone cząstki organiczne, żywe i martwe mikroorganizmy, uwodnione tlenki metali). Koloidy pochodzenia naturalnego tworzone są między innymi przez cząstki glinu (przede wszystkim w postaci glikokrzemianów), krzemionkę koloidalną, koloidalną formę CaCO_3 , związki humusowe oraz substancje ilaste [4, 103, 104]. Występujące kompleksy ilasto-humusowe należą do grupy kompleksów organiczno-mineralnych i są to adsorpcyjne i chemiczne związki substancji humusowych występujące w połączeniu z mineralnymi składnikami glebowej frakcji iłu koloidalnego [101, 105]. Koloidy pochodzenia obcego to głównie skrobia, białka, barwniki organiczne, które do wód dostają się wraz ze ściekami.

W przypadku substancji humusowych, w wyniku dysocjacji niektórych grup funkcyjnych, w efekcie wymiany jonowej, w warstwie adsorpcyjnej koloidu wiązane są jony [106]. Stopień dysocjacji, a w konsekwencji intensywność barwy, zwiększa się ze wzrostem pH [4].

1.4.4.2. Układy kompleksowe metalo-humusowe.

W kompleksach metalo-humusowych, kationy, głównie wapnia i magnezu oraz ewentualnie kationy glinu i produkty jego hydrolizy, występują zarówno w fazie adsorpcyjnej humusu, gdzie wiązane są przez grupy funkcyjne, takie jak: karboksylowe, hydroksylowe lub fenolowe, jak również w warstwie dyfuzyjnej, gdzie dodatkowo występują kationy jednowartościowe, np. kationy sodu [107]. Związki żelaza, w przypadku nieobecności kationów wapnia i magnezu, wiązane są na zasadzie wymiany ligandów ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$), stając się donorem protonów dla substancji humusowych [79]. Wynika to z właściwości fizyczno-chemicznych substancji humusowych, rys.18. Warstwa dyfuzyjna kontaktuje się z roztworem wodnym, w którym dominują w jej bezpośrednim sąsiedztwie kationy oraz w mniejszej ilości aniony.



Rys. 18. Model warstwy podwójnej substancji humusowych [106].

Stężenia kationów w poszczególnych warstwach można zapisać następująco [106]:

$$\frac{[H^+]_D}{[H^+]_S} = \frac{[M^+]_D}{[M^+]_S} = \left(\frac{[M^{2+}]_D}{[M^{2+}]_S} \right)^{1/2} = \left(\frac{[M_{3+}]_D}{[M^{3+}]_S} \right)^{1/3} \quad (23)$$

Z opisanych relacji wynika, że zmiana stężenia kationów w roztworze (S) musi towarzyszyć odpowiadająca zmiana w warstwie dyfuzyjnej (D).

Zdolność wiązania kationów wapnia i magnezu przez substancje humusowe zależy między innymi od pH, a co za tym idzie od stopnia dysocjacji jego grup funkcyjnych. Ilość związanych kationów w danych warunkach pH i przy określonym stężeniu substancji humusowych informuje o gęstości ładunku powierzchniowego [106], a tym samym o wielkości potencjału elektrokinetycznego (ζ). Ma to istotne znaczenie dla stabilności układu w przypadku zmiany stężenia wapnia lub magnezu w wodzie spowodowanej np.: dawkowaniem obojętnych soli (chlorku wapnia, siarczanu magnezu) lub biokoagulacją. Zgodnie z zasadą Donnana ustala się nowy stan równowagi.

Stabilność substancji humusowych w wodach obrazuje między innymi potencjał elektrokinetyczny (ζ) oraz gęstość powierzchniowa ujemnego ładunku kompleksu, którą można opisać równaniem (24) [109]:

$$\delta_p = \left(\frac{C_T}{K_{1C}[H^+] + [Ca^{2+}] + 1} \right) (K_{2C}[Ca^{2+}] - 1) \quad (24)$$

w którym:

C_T - całkowite stężenie miejsc aktywnych

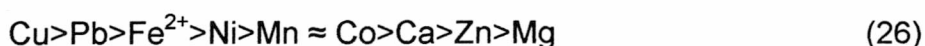
K_{1C} - stała dysocjacji grup funkcyjnych kompleksu humusowego (grupy karboksylowe i fenolowe)

K_{2C} - stała nietrwałości kompleksu substancji humusowych wapnia lub magnezu.

Z równania wynika, że gęstość ładunku zależy od stężenia substancji humusowych, odczynu i stężenia wapnia lub magnezu w wodzie. Energię wejścia do kompleksu w przypadku kwasów humusowych przy pH = 5 obrazuje szereg [73]



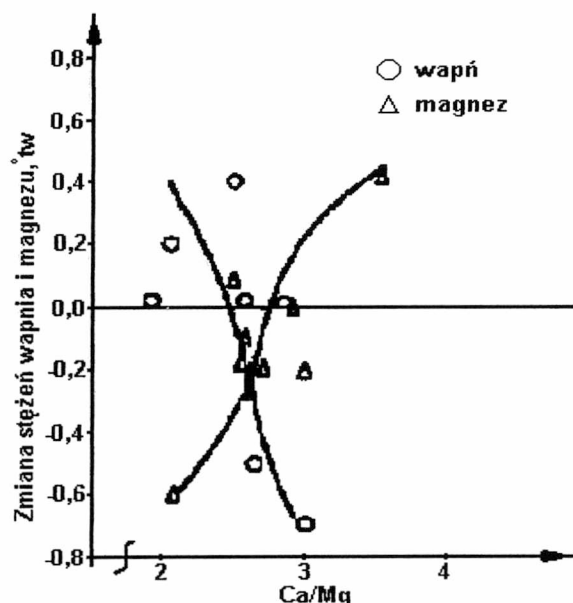
natomiast dla kwasów fulwowych przy pH = 5 [73]:



1.4.4.3. Równowaga wapniowo-magnezowa kompleksu humusowego.

Dla danego stężenia wapnia i magnezu (lub stosunku molowego Ca/Mg) ustala się stan równowagi zgodnie z koncepcją równowagi membranowej Donnana tj. równości potencjału chemicznego elektrolitu i elektroobojętości w każdym punkcie układu [53]. Jednakże wiadomo, że kolejność wejścia można zmieniać zwiększając odpowiednio stężenie, któregoś z interesujących kationów, jak to ma miejsce

w procesie wymiany jonowej. Chcąc wyprzeć z jonitu kation znajdujący się po lewej stronie od niego, jak w szeregu (25), stężenie kationów powinno być 2÷3 krotnie większe niż stężenie jonu wymienionego [109]. W efekcie wielkość stosunku molowego Ca/Mg wpływać będzie na procesy wymiany kationów w kompleksie humusowo-żelazowym, jak to ma miejsce w czasie koagulacji [95, 107].



Rys. 19. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg [107].

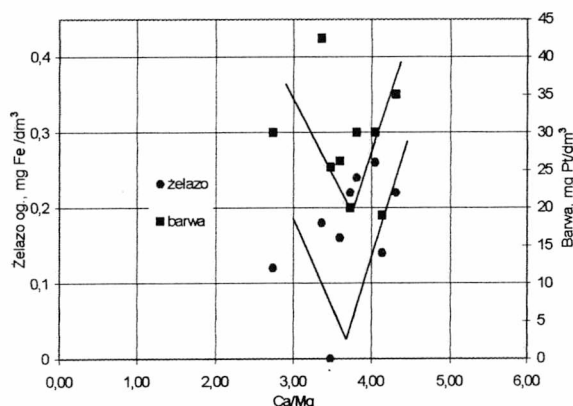
Pojęcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu humusowego jest umowne, ponieważ zależy głównie od stężenia wapnia i magnezu występującego w danej wodzie. Jest to, inaczej mówiąc, takie stężenie wapnia w stosunku do magnezu lub stosunek molowy Ca/Mg, przy którym, jak stwierdzono w przypadku badanych wód Odry i Oławy, występuje równowaga potencjału wejścia i wyjścia tych kationów z kompleksu humusowego.

Jeżeli stosunek molowy Ca/Mg będzie mniejszy od równowagowego to kationy wapnia i magnezu będą wchodzić i wychodzić z kompleksu humusowego zgodnie z szeregiem (25). Jeżeli ten

stosunek będzie większy od równowagowego, to nastąpi zmiana kolejności w szeregu (25) tzn. kation wapnia (Ca^{2+}) znajdzie się po lewej stronie kationu

magnezu (Mg^{2+}) w wyniku tzw. efektu stężeniowego [110].

Wartość stosunku molowego wapnia do magnezu, dla którego występuje równowaga wapniowo-magnezowa wyznaczyć można kilkoma metodami. Pierwsza metoda polega na określeniu zmian stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji koagulantem żelazowym lub glinowym. Jeżeli stosunek



Rys. 20. Zależność stężenia żelaza i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg [112].

molowy Ca/Mg jest mniejszy od równowagowego w kompleksie humusowym, to w czasie koagulacji siarczanem glinu następuje określona wymiana kationów. Polega ona na tym, że produkty hydrolizy soli glinu wypierają z kompleksu, zgodnie z szeregiem (25), wapń, a na jego miejsce do kompleksu humusowego wchodzi magnez, rys. 19. Powyżej punktu równowagi wapniowo-magnezowej procesy przebiegają odwrotnie. Z kompleksu wypierane są kationy magnezu, a na jego miejsce wchodzi kationy wapnia. Pojemność wymienna kompleksu określona na podstawie koagulacji jest rzędu 0,1 mval/mg substancji humusowych [95]. W punkcie równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie humusowym występuje minimalny stopień wymiany kationów [95, 96, 111].

Inna metoda polega na wykonaniu zależności intensywności barwy oraz stężenia żelaza w funkcji stosunku molowego Ca/Mg dla badanej wody [95, 96]. Punkt równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu humusowego występuje dla wartości stosunku Ca/Mg, przy którym stwierdza się minimalną intensywność barwy i stężenia żelaza lub w punkcie przegięcia krzywych obrazujących te zależności - rys. 20 [107, 112].

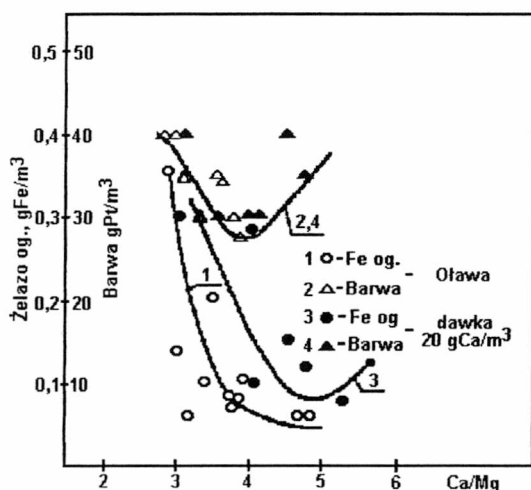
Kolejna metoda opiera się również na analizach fizyczno-chemicznych, dla których liczone są wartości średnie stężenia molowego wapnia i magnezu oraz obliczany jest stosunek molowy Ca/Mg. Wyznaczona w ten sposób wartość Ca/Mg odpowiada w przybliżeniu wartości równowagowej - tab. 7 [112]:

Tab. 7. Średnie stężenia wapnia, magnezu oraz wartości równowagowe Ca/Mg [112].

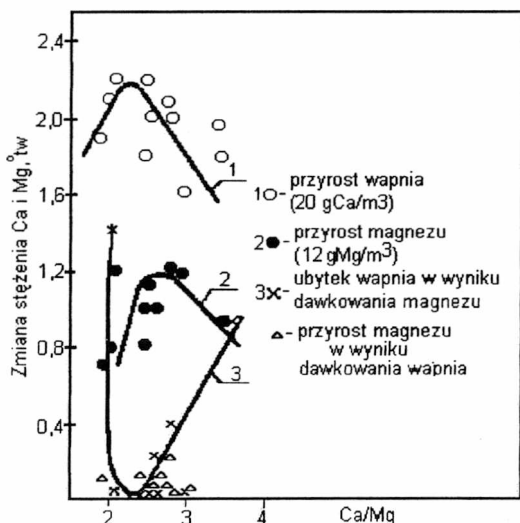
Lp.	Pochodzenie wody	Średnie stężenie, *tw.		Stosunek Ca/Mg	Wyznaczona dośw. wartość równow. Ca/Mg	Okres badań
		Ca	Mg			
1	Odra	10,0	4,57	2,18	2,20	03÷05.91
2	Woda zmieszana (woda infiltr. i z Oławą)	12,27	3,22	3,81	4,00	03÷06.91
3	Odra	8,31	4,23	1,96	1,95	01÷03.98
4	Odra	9,30	4,30	2,81	3,00	03÷05.96
5	Odra	9,20	3,60	2,55	2,55	01÷03.98
6	Oława	15,00	4,0	3,75	4,00	07÷10.98
7	Oława	14,57	4,1	3,55	3,60	03÷07.99
8	Odra	8,01	3,33	2,41	2,40	03÷07.99
9	Odra	10,23	4,73	2,16	2,15	10÷12.99
10	Odra	8,87	3,68	2,43	2,50	08÷09.00

Ustalona w ten sposób wartość stosunku molowego Ca/Mg, przy którym występuje równowaga wapniowo-magnezowa kompleksu humusowego wynosi dla wód Odry $A = 2 \div 3$, a dla wód Oławy powyżej $A = 3,5$ [111].

1.4.4.4. Wpływ dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na właściwości fizyczno-chemiczne kompleksu humusowego.



Rys. 21. Zależność stężenia żelaza i intensywności barwy wód Oławy od stosunku molowego Ca/Mg [111].



Rys. 22. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wyniku dawkowania chlorku wapnia lub siarczanu magnezu do wód Odry w zależności od stosunku Ca/Mg [111].

Badania wykazały, że dodanie do wody obojętnych soli zmienia właściwości fizyczno-chemiczne substancji humusowych, częściowo je destabilizując.

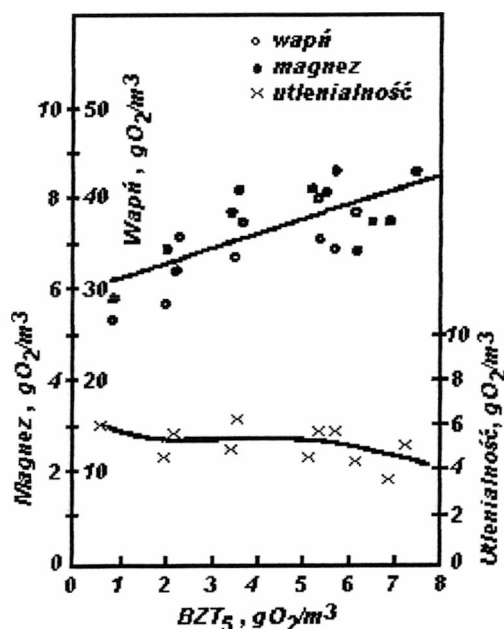
Dawkowanie obojętnych soli wapnia, jak w przypadku wód Oławy, spowodowało zmiany właściwości fizyczno-chemicznych kompleksu humusowego. W efekcie tych zmian nie stwierdzono już pokrywania się zależności intensywności barwy i stężenia żelaza, jak to miało miejsce bez dawkowania tej soli (rys. 21). Związane jest to najprawdopodobniej z desorpcją związków żelaza z kompleksu humusowego [109].

W przypadku dawkowania soli wapnia i magnezu, zaobserwowano wpływ tych soli na właściwości fizyczno-chemiczne zanieczyszczeń, w tym kompleksów humusowo-żelazowych, znajdujących się w wodzie. Stwierdzono, że w badanych wodach Odry i Oławy, gdzie pH wahało się w przedziale 7-8, magnez wykazywał większe powinowactwo do substancji humusowych niż wapń. Wykazano, że substancje humusowe wiązały, w tych samych próbkach wody po dawkowaniu obojętnych soli wapnia (CaCl_2) i magnezu (MgSO_4), od 1,4 (Odra) do 1,9-

krotnie więcej (Oława) kationów magnezu niż wapnia - rys. 22. Uzyskane wyniki wskazują na to, że kationy wapnia i magnezu będą wiązane jak w szeregu (25) [107, 111].

1.4.5. Wpływ zanieczyszczeń organicznych na stężenie wapnia i magnezu.

Z przedstawionych danych wynika, że na stężenie wapnia i magnezu w wodach ma wpływ obecność substancji humusowych oraz stosunek molowy wapnia do magnezu w stosunku do równowagowego w kompleksie humusowym. Zmiana stężenia wapnia lub magnezu wywołana wprowadzeniem ścieków lub spływami powierzchniowymi spowoduje zmianę stanu równowagi wapniowo-



Rys. 22a. Wpływ BZT₅ na stężenie wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Nysa Kłodzka) [6].

magnezowej w kompleksie humusowym, tym samym odpowiednią zmianę stężenia wapnia lub magnezu w wodzie, zgodnie z szeregiem przedstawiającym energię wejścia do kompleksu czy zasadą Donnana. Na stężenie wapnia i magnezu mają wpływ procesy biochemicznego utleniania [112].

Przeprowadzona analiza wykazała, że na stężenie tych kationów ma wpływ stopień zanieczyszczenia organicznego. Stężenie wapnia i magnezu w wodach badanych rzek Dolnego Śląska (Kaczawa, Nysa Kłodzka, Nysa Szalona) z reguły malało ze spadkiem BZT₅ – rys. 22a [6].

2. Część doświadczalna.

2.1. Cel pracy

Celem pracy jest określenie wpływu zanieczyszczeń organicznych i przebiegających procesów biochemicznego utleniania na stężenie jonów wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych oraz weryfikacja uzyskanych wyników na wybranych przekrojach rzek w Polsce.

2.2. Zakres badań:

1. Analiza procesów biochemicznych oraz fizyko-chemicznych przebiegających w trakcie napowietrzania prób badanych wód ze ściekami.
2. Określanie wpływu wartości początkowej stosunku molowego Ca/Mg oraz procesów biochemicznego utleniania na stan równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie humusowym na podstawie zmian stężenia wapnia i magnezu, stosunku molowego Ca/Mg, zmiany intensywności barwy, potencjału elektrokinetycznego ζ , stężenia substancji humusowych oraz stężenia zanieczyszczeń organicznych (BZT₅, utlenialność) i liczby bakterii.
3. Określenie wpływu dawkowania obojętnych soli wapnia i magnezu na procesy wymienione w punkcie 2.
4. Określenie wpływu dawkowania substancji humusowych (humus naturalny i syntetyczny) na procesy wymienione w punkcie 2.
5. Określenie wpływu wielkości zanieczyszczenia organicznego na procesy wymienione w punkcie 2.
6. Analiza zmienności stężenia wapnia i magnezu w wybranych rzekach w celu weryfikacji uzyskanych wyników badań.

2.3. Metodyka badań.

Badania prowadzono na próbach wód naturalnych i preparowanych.

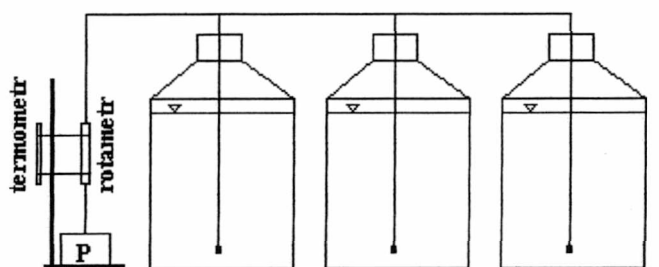
Próbki wód naturalnych pobierano:

- z rzeki Odry, w przekroju Wrocław (263 km),
- z rzeki Oławy, w przekroju Wrocław, około 1 km przed ujściem.

Przygotowywano również próby wody na bazie wody wodociągowej oraz wody redestylowanej.

Do badanych prób wód dawkowano zmienne ilości ścieków miejskich (próby pobierano na przepompowni przy ulicy Kochanowskiego oraz ul. Dembowskiego we Wrocławiu; przed dodaniem do wody poddawane były godzinnej sedymentacji) lub próby przygotowano na bazie wody wodociągowej z dodatkiem substancji humusowych i ścieków (jw.).

W celu określenia wpływu zmiany stężenia wapnia i magnezu dawkowano zmienne ilości soli wapnia w postaci chlorku wapnia (CaCl_2) oraz soli magnezu w postaci siarczanu magnezu (MgSO_4) do badanych prób wody.



Rys. 23. Schemat układu badawczego.

Badania prowadzono w reaktorach szklanych o objętości $V=10 \text{ dm}^3$ (rys. 23). Reaktory z próbami wody były napowietrzane. Układu do napowietrzania składał się z: P- pompy podającej powietrze, rotametr do pomiaru natężenia przepływu powietrza oraz kostek napowietrzających.

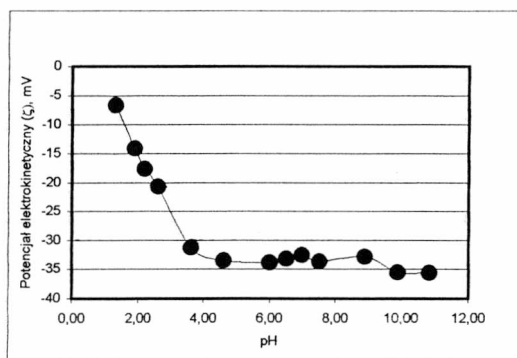
Pobór prób do analiz fizyko-chemicznych prowadzono poprzez lewarowanie.

2.3.1. Charakterystyka stosowanych substancji humusowych.

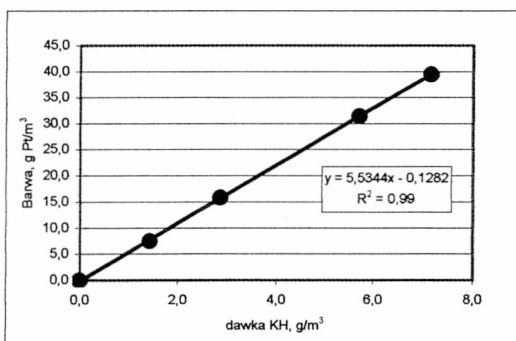
Do badanych wód dawkowano następujące rodzaje substancji humusowych: alkaliczny roztwór wodny naturalnych wyługowanych humusów oraz roztwór wodny syntetycznych kwasów humusowych firmy Aldrich (na bazie odczynnika H1, 675-2).

Wykonywano pomiary mające na celu określenie wpływu pH oraz dawkowania wapnia i magnezu na potencjał elektrokinetyczny ζ substancji humusowych. Ponadto określono zależność barwy od stężenia dawkowanych kwasów humusowych.

Pomiary prowadzono na próbach preparowanych na bazie wody redestylowanej, do której dawkowano odpowiednie ilości roztworu podstawowego



Rys. 24. Wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ w zależności od pH dla roztworu o stężeniu SH 31 g/m³.



Rys. 25. Wpływ dawki kwasów humusowych (KH) na intensywność barwy.

substancji humusowych, a korektę pH prowadzono przy użyciu 0.1n i 0.01n kwasu solnego. Roztwór podstawowy w przypadku naturalnych humusów powstał poprzez rozpuszczenie substancji humusowych zasadą sodową. Badania prowadzono w zakresie pH 1-11. W większości przypadków stwierdzono, że w przedziale od pH 11 do około pH 4.0 wartości potencjału były praktycznie niezmiennie, natomiast poniżej pH 4.0 następowała destabilizacja układu i względna wartość potencjału elektrokinetycznego ζ malała, jednakże nie osiągnęła wartości dodatnich (rys. 24).

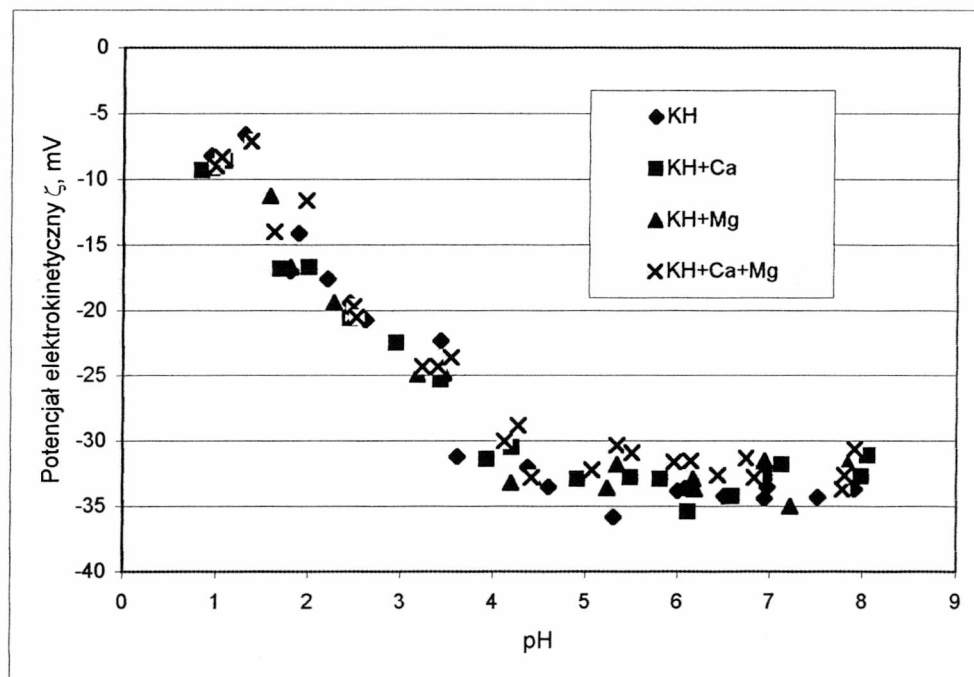
Sprawdzano również występowanie zależności pomiędzy stężeniem substancji humusowych a intensywnością barwy. Badania prowadzono na wodzie wodociągowej, do której dawkowano określone ilości roztworu naturalnych kwasów

humusowych. Stwierdzono zależność liniową, co przedstawiono na rysunku 25.

Prowadzono również badania pozwalające ocenić zmianę stabilności układu w zależności od stężenia wapnia i magnezu w badanej próbce przygotowywanej na bazie wody redestylowanej, do której dawkowano kwasy humusowe o znanym stężeniu. Badania prowadzono w zakresie pH od 1,0 do 8,0 (rys. 26).

Nie stwierdzono wyraźnego wpływu dawkowania wapnia i magnezu na wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ , jedyny efekt zaobserwowano w przypadku jednoczesnego dawkowania wapnia i magnezu do roztworu SH. Jednakże związane może to być jedynie z tym, że dawkowano wapnia oraz magnezu w ilości około 0,02 mval (co odpowiada 2,7 gCa/m³ i 1,6 gMg/m³) do 150 ml roztworu kwasu humusowego o stężeniu 31 gKH/m³, natomiast w przypadku mieszanki wapnia

i magnezu dodano 0,016 mvala, czyli stężenie kationów wpływających na



Rys. 26. Wpływ pH na potencjał elektrokinetyczny ζ kwasów humusowych (KH) w zależności od występowania jonów wapnia i magnezu w roztworze.

zwiększenie stabilności SH było mniejsze (rys. 26).

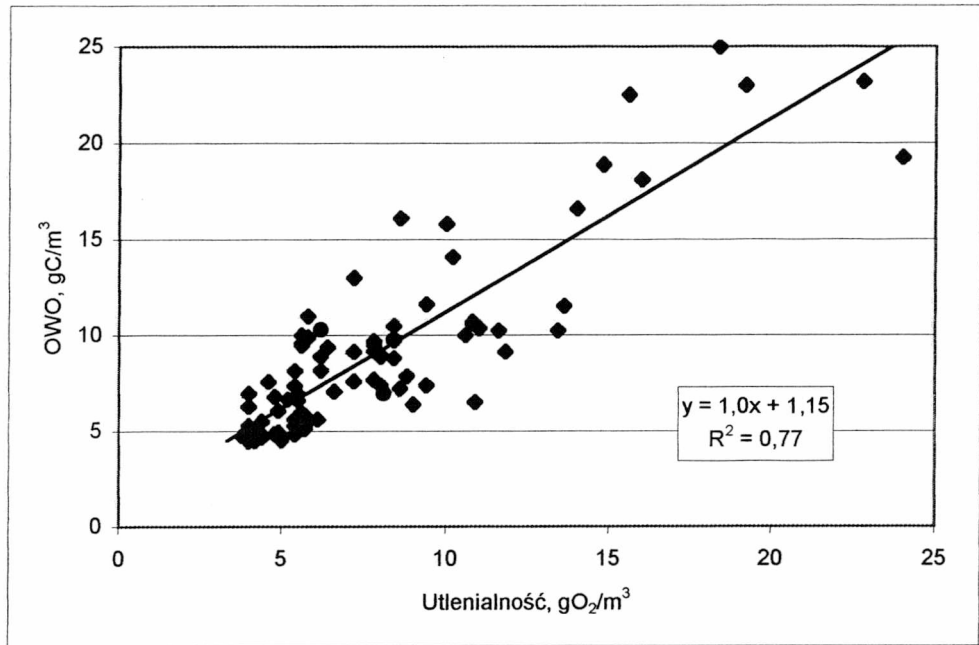
2.3.2. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych wód.

Badania prowadzono na zanieczyszczonych wodach Odry i mniej zanieczyszczonych wodach Oławy. Podstawowe grupy wskaźników zanieczyszczeń tj. barwa, BZT₅, utlenialność, OWO była podobna. Zawartość kwasów humusowych wahała się od 1,7 do 3,8 g/m³. Natomiast wody te różniły się składem mineralnym. Wody z rzeki Oławy charakteryzowały się wyższą zasadowością od 3,0 do 4,2 val/m³, a w przypadku badanych wód Odry zasadowość wahała się w przedziale 1,8 – 2,6 val/m³. Różnice występowały również w ilości wapnia oraz magnezu. Wyższe stężenia tych kationów stwierdzono dla wód Oławy, np.: średnie stężenie Ca_{Oława} wynosiło 16,0 °tw, a dla wód rzeki Odry - 8,7 °tw - tab. 8.

Tab. 8. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód.

		Odra			Oława			woda wodociągowa		
Wskaźnik	Jednostka	stężenie			stężenie			stężenie		
		min.	śred.	max.	min.	śred.	max.	min.	śred.	max.
Barwa	g Pt/m ³	15,9	22,8	30,0	17,0	23,5	35,0	4,4	7,5	12,3
Mętność	g/m ³	8,1	13,7	26,1	3,1	6,3	13,0	0,5	1,1	2,2
pH	-	7,5	8,1	9,3	7,5	7,7	8,0	7,6	7,8	7,9
Potencjał elektrokinetyczny	mV	-18,4	-16,7	-13,9	-16,4	-15,1	-13,6	-15,3	-15,2	-15,0
Zasadowość	val/m ³	1,8	2,3	2,6	3,0	3,6	4,2	3,0	3,1	3,4
Amoniak	gN/m ³	0,1	0,4	1,2	0,0	0,3	1,1	0,0	0,0	0,0
Azotany	gN/m ³	1,0	2,5	6,7	0,7	1,8	2,8	0,3	0,3	0,4
Azotyny	gN/m ³	0,0	0,1	0,7	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
Wapń	st. tw.	7,5	8,7	10,5	13,5	16,0	20,0	10,9	11,9	12,6
Magnez	st. tw.	2,5	3,7	4,5	3,5	4,3	5,7	2,1	3,4	4,2
Twardość og.	st. tw.	10,2	12,8	14,9	20,8	21,3	21,7	13,6	15,4	16,4
BZT ₅	gO ₂ /m ³	1,4	4,5	10,0	1,4	4,2	9,3	0,5	0,8	1,2
ChZT _{Cr}	gO ₂ /m ³	5,5	8,1	10,4	4,2	6,5	8,4	2,1	3,0	4,4
ChZT _{Mn}	gO ₂ /m ³	24,0	27,9	33,5	18,2	20,1	22,0	-	-	-
OWO	gC/m ³	6,6	8,0	9,0	5,1	7,2	9,7	-	-	-
Kwasy humusowe	g/m ³	2,6	3,2	3,8	1,7	2,4	3,0	-	-	-
Ca/Mg	-	2,0	2,4	3,0	3,3	3,8	4,1	2,9	3,8	5,2

Na podstawie przeprowadzonych analiz fizyko-chemicznych wód Odry i Oławy stwierdzono też liniową zależność między utlenialnością, a stężeniem ogólnego węgla organicznego (rys. 27).



Rys. 27. Zależność między utlenialnością, a ogólnym węglem organicznym dla próbek wód Odry i Oławy.

2.3.3. Właściwości fizyczno-chemiczne badanych ścieków miejskich.

Dawkowane ścieki miejskie charakteryzowały się średnią zawartością związków organicznych, BZT₅ wahało się w przedziale 100 – 265 gO₂/m³, ChZT_{Cr} wahało się w przedziale 191 – 492 gO₂/m³ oraz podwyższoną zawartością azotu amonowego od 30 do 58,8 gN/m³. Stężenie wapnia w ściekach wahało się od 10,8 do 13,6°tw, a stężenie magnezu wynosiło od 3,7 do 5,5°tw, tab. 9, tab. 28 (załącznik I).

Tab. 9. Skład fizyczno-chemiczny ścieków miejskich.

Wskaźnik	Jednostka	Stężenie		
		min.	śred.	max.
Barwa	g Pt/m ³	72,4	163,6	225,4
Mętność	g/m ³	44,5	88,3	163,0
pH	-	7,2	7,9	8,2
Potencjał elektrokinetyczny	mV	-19,0	-18,6	-17,7
Zasadowość	val/m ³	5,6	6,9	8,0
Amoniak	gN/m ³	30,0	47,3	58,8

Azotany	gN/m ³	0,0	0,0	0,0
Azotyny	gN/m ³	0,2	0,3	0,4
Wapń	st. tw.	10,8	12,6	13,6
Magnez	st. tw.	3,7	4,4	5,5
Twardość og.	st. tw.	16,6	17,6	18,8
BZT ₅	gO ₂ /m ³	100,0	190,0	265,0
ChZT _{Mn}	gO ₂ /m ³	39,0	76,1	114,0
ChZT _{Cr}	gO ₂ /m ³	191,0	308,8	492,0
OWO	gC/m ³	42,0	92,4	171,1
Kwasy humusowe	g/m ³	4,8	8,5	15,2
Ca/Mg	-	2,2	2,9	3,5

2.3.4. Opis podstawowego testu badawczego.

Badania podstawowe opierały się na następującym teście:

- do próbek wody dodawano zmienne ilości (0; 0.75; 1.50 dm³) ścieków surowych i dopełniano badaną wodą do objętości 10 dm³ (lub 11 dm³),
- następnie przygotowane próby napowietrzano w „pokojowej” temperaturze z intensywnością 3 dm³/h (nie powodującą wymieszania zawartości zbiornika),
- czas trwania testu wynosił najczęściej 14÷19 dni, w zależności od intensywności procesów zachodzących w wodzie,
- średnio, co dwie doby, po 1h sedymentacji (nie prowadzono w tym czasie napowietrzania), pobierano próbki wody (poprzez lewarowanie) do analiz fizyczno-chemicznych.

Parametry prowadzenia procesu ustalono na podstawie badań wstępnych.

Intensywność napowietrzania określono na podstawie badań na próbach wód Odry i Oławy. Reaktory zawierały te same ilości zanieczyszczeń natomiast różniły się intensywnością napowietrzania. Stwierdzono wpływ ilości podawanego powietrza na przebieg procesów, czego wyrazem był zmienny skład fizyko-chemiczny badanych prób – rys. 30, 31 (załącznik II). Dotyczy to zarówno zanieczyszczeń organicznych jak i składników mineralnych. W celu uzyskania jednakowych, wiarygodnych danych zdecydowano się na najniższą intensywność napowietrzania (3 dm³/h, nie powodującą znaczącego wymieszania, a zapewniającą odpowiednią intensywność procesów).

Wymieszanie bardzo dokładne zawartości reaktora przed pobraniem próby nastręczało problemy przy analityce, więc przyjęto, że próby do badań będą pobierane po 1 godzinnej sedymentacji (przy wyłączonym napowietrzaniu) przez lewarowanie.

2.3.5. Wykonywane oznaczenia.

W badanych próbach wykonywano następujące oznaczenia: odczyn, barwa, mętność, zasadowość, zawartość związków organicznych (BZT₅, ChZT_{Mn}, OWO, ChZT_{Cr}), stężenie związków azotu (N_{NH4+}, N_{NO3-}, N_{NO2-}, N_{org}), kwasów humusowych, stężenie wapnia, magnezu, chlorków, żelaza ogólnego, twardość ogólna, potencjał elektrokinetyczny (ζ) oraz licznosc bakterii psychro- i mezo- filnych.

Część oznaczeń wykonano po wcześniejszym przefiltrowaniu próbki przez sączeek jakościowy. Prowadzenie badań na chromatografie cieczowym wymagało dodatkowo przefiltrowania badanej próbki przez sączeek membranowy o średnicy porów 0.45 μm .

2.4. Metodyka oznaczeń i aparatura analityczna.

Analizy wykonano w oparciu o metody zawarte w normach oraz literaturze [114, 115, 116], tab. 10.:

Tab.10. Zestawienie norm oznaczeń.

Nr normy	Oznaczenie
PN-77/C-04583/02	Badania mętności i przeźroczystości. Oznaczanie mętności metodą nefelometryczną.
PN-74/C-04562/01	Oznaczanie barwy. Metoda wizualna.
PN-90/C-04540/01	Badania pH, kwasowości, zasadowości. Oznaczanie pH wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i powyżej metodą elektrometryczną.
PN-90/C-04540/03	Badania pH, kwasowości, zasadowości. Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkową wobec wskaźników.
PN-91/C-04551/01	Badania zawartości wapnia. Oznaczanie wapnia (twardości wapniowej) metodą wersenianową.
PN-75/C-04562/01	Badania zawartości magnezu. Oznaczanie magnezu metodą wersenianową.
PN-71/C-04554/02	Badanie twardości. Oznaczanie twardości ogólnej powyżej 0.357 mval/l metodą wersenianową.
PN-C-04633-3	Badania zawartości węgla. Oznaczanie ogólnej zawartości węgla organicznego (OWO).
PN-72/C-04545/02	Badania zawartości rozpuszczonego tlenu. Oznaczanie rozpuszczonego tlenu metodą Winklera
PN-84/C-04578/04	Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości tlenu rozpuszczonego. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_n) bez rozcieńczeń próbki.
PN-84/C-04578/05	Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości tlenu rozpuszczonego. Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_n). metodą rozcieńczeń.
PN-85/C-04578/02	Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości tlenu rozpuszczonego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) met. nadmanganianową.
PN-C-04576-4	Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nesslerizacji.
PN-73/C-04576/06	Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotynowego metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i α -naftyloaminą.
PN-82/C-04576/08	Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicynianem sodowym.
PN-73/C-04576/12	Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla.
PN-73/C-04686	Badania zawartości żelaza ogólnego. Metoda rodankowa.
PN-ISO 9964-3:1994	Oznaczanie sodu i potasu. Oznaczanie sodu i potasu metodą emisji spektrofotometrii płomieniowej.
PN-ISO 9297:1994	Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
PN-88/C-04632/04	Ogólne zasady pobierania próbek do badań fizycznych, chemicznych i biologicznych. Utrwalanie i przechowywanie próbek.
PN-75/C-04616/01	Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i mineralnych w osadach ściekowych.
PN-75/C-04615	Badanie mikrobiologiczne. Oznaczanie liczby bakterii metodą płytkową.

Kwasy humusowe oznaczane były metodą pośrednią poprzez pomiar intensywności barwy (zarówno metodą wizualną jak i poprzez pomiar absorbancji $\lambda=350$ nm) oraz bezpośrednio metodą ekstrakcji alkoholem amylowym z pomiarem absorbancji przy $\lambda=420$ nm [114].

W wyniku procesów zachodzących w trakcie napowietrzania prób w strefie dennej powstał osad. Po zakończeniu serii badawczej pozostałą zawartość reaktora wraz z osadem dokładnie mieszano, a następnie tak przygotowany roztwór sączono przez sączek bezpopiołowy. W celu uzyskania suchej masy organicznej suszono w temperaturze 105°C , a następnie spalono w 550°C . Po uwzględnieniu masy sączka przy suszeniu otrzymano suchą masę organiczną. Następnie pozostały po spaleniu osad rozpuszczono kwasem azotowym oraz solnym, ponownie wysuszono i rozpuszczono stężonym kwasem solnym. Całość przeniesiono do kolbki miarowej. W roztworze wykonano oznaczenia wybranych kationów: wapń, magnez, potas, sód, żelazo ogólne metodą fotometrii płomieniowej [116, 117].

Przy realizacji badań korzystano z następującej aparatury analitycznej:

- spektrofotometru UV-Vis, UV 1202 firmy Shimadzu,
- spektrofotometru SPECOL 11 firmy Carl-Zeiss Jena,
- turbidymetru 2100N firmy Hach,
- analizatora TOC-5000 firmy Shimadzu,
- zetametru 2000 firmy Malvern Instruments z możliwością pomiaru pH,
- pH-metru pX-processor PM-600 firmy TMS ELECTRONICS,
- chromatografu HPLC firmy Shimadzu (kolumny: IC-G1- kationowa, eluent: 4mM TA + 1,0 mM EDA, IC-A1S- anionowa, Q= 1,5 ml/min, detector CDD-6A),
- fotometru płomieniowego (Flapho) firmy Carl-Zeiss Jena.

2.5. Wykonane serie pomiarowe.

W ramach badań wykonano 19 serii pomiarowych.

Wyniki analiz z wybranych serii pomiarowych zestawiono w tabelach (załącznik I – tab. 11-27 oraz tab. 28, 31) oraz opracowano je graficznie (załącznik II – rys 28-40, pkt. 3 – rys 41-59).

Wybrane serie badawcze:

- seria nr 1 (rys.28, tab.14):

▪ dawkowanie:

reaktor 1 - Odra,
reaktor 2 - 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3 - 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

- seria nr 2 (rys.29, tab.15):

▪ dawkowanie:

reaktor 1 - Oława
reaktor 2 - 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3 - 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

- seria nr 3 (rys.30, tab.16):

▪ dawkowanie: 0,75 dm³ ścieków do 11 dm³

reaktor 1 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 3 \text{ dm}^3/\text{h}$,
reaktor 2 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 6 \text{ dm}^3/\text{h}$,
reaktor 3 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 12 \text{ dm}^3/\text{h}$.

- seria nr 4 (rys. 31, tab.17):

▪ dawkowanie: 1.00 dm³ ścieków do 11 dm³

reaktor 1 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 3 \text{ dm}^3/\text{h}$,
reaktor 2 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 15 \text{ dm}^3/\text{h}$,
reaktor 3 - Oława, $Q_{\text{powietrza}} = 33 \text{ dm}^3/\text{h}$.

- seria nr 5 (rys. 32, tab.18):

▪ dawkowanie:

reaktor 1 - Oława
reaktor 2 - 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3 - 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

- seria nr 6 (rys.33, tab.19):

▪ dawkowanie:

reaktor 1 - Odra,
reaktor 2 - 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3 - 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

- seria nr 7 (rys.34, tab. 20):

- dawkowanie: do każdego reaktora dodano 1.00 dm³ ścieków do 11 dm³,

reaktor 1 - woda wodociągowa,
reaktor 2 - Oława,
reaktor 3 - Odra.

- seria nr 8 (rys.35, tab.21):

- dawkowanie:

reaktor 1 - Odra
reaktor 2 - 10 mg Mg/dm³ do 10 dm³,
reaktor 3 - 10 mg Ca/dm³ do 10 dm³.

- seria nr 10 (rys.36, tab.22):

- dawkowanie:

reaktor 1 - Oława,
reaktor 2 - 10.0 mg Mg/dm³ do 10 dm³,
reaktor 3 - 10.0 mg Ca/dm³ do 10 dm³.

- seria nr 11 (rys. 37, tab.23):

- dawkowanie:

reaktor 1 - woda wodociągowa + 60 mg KH do 10 dm³,
reaktor 2 - woda wodociągowa + 0.75 dm³ ścieków + 70 mg KH do 10 dm³,
reaktor 3 - woda wodociągowa + 1,50 dm³ ścieków + 70 mg KH do 10 dm³.

- seria nr 12 (rys.38, tab.24):

- dawkowanie:

reaktor 1 - Odra,
reaktor 2 - 10 mg Ca/dm³ do 10 dm³,
reaktor 3 - 1.5 dm³ ścieków do 10 dm³.

- seria nr 13 (rys.39, tab.25):

- dawkowanie:

reaktor 1 - Oława,
reaktor 2 - 9 mg Mg/dm³ do 10 dm³,
reaktor 3 - 9 mg Mg/dm³ + 0.15 dm³/l ścieków do 10 dm³.

- seria nr 14 (tab.26):

- dawkowanie:

reaktor 1 - Odra,
reaktor 3 - 10 mg Ca/dm³ + 1,5 dm³/dm³ ścieków do 10 dm³.

- seria nr 18 (rys.40, tab.27):

- dawkowanie do wody wodociągowej:

reaktor 1 - 80 mg KH/ 10 dm³,
reaktor 2 - 80 mg KH/ 10 dm³ + 0.75 dm³ ścieków,
reaktor 3 - 80 mg KH/ 10 dm³ + 1.50 dm³ ścieków.

2.6. Wyniki badań.

2.6.1. Procesy fizyko-chemiczne i biochemiczne przebiegające w czasie napowietrzania prób.

Jak wskazują wyniki badań można wyróżnić dwa rodzaje procesów, które przebiegały w napowietrzanych próbach. Są to procesy biochemiczne i towarzyszące im procesy fizyko-chemiczne. Najistotniejszą rolę pełnią procesy biochemicznego utleniania zanieczyszczeń oraz procesy związane z przemianami związków azotowych.

2.6.1.1. Procesy biochemicznego utleniania zanieczyszczeń.

W wyniku przebiegających procesów biochemicznego utleniania następuje zmiana stężenia podstawowej grupy zanieczyszczeń tj. związków podatnych na biochemiczny rozkład, czego wyrazem jest spadek BZT₅ i utlenialności.

W badanych próbach, po czasie napowietrzania około 2-4 dni, stwierdzano radykalne obniżenie zawartości zanieczyszczeń, BZT₅ do 85%, utlenialności do 50% - rys. 28, 29, 32, 33, 34, 38, 39 (załącznik II). Nagły spadek stężenia zanieczyszczeń wywołany był najprawdopodobniej procesem biokoagulacji, na co wskazuje pojawienie się znacznej ilości osadu w strefie dennej reaktora. Spadkowi zanieczyszczeń towarzyszył również spadek liczby bakterii, np.: w napowietrzanych próbach Odry ze ściekami liczba bakterii psychrofilnych w 1 cm³ zmniejszyła się z $65 \cdot 10^5$ (log (liczba bakterii)=6,8) do $15 \cdot 10^3$ (4,2) - rys. 39 (załącznik II). Do końca trwania serii stwierdzano najczęściej stopniowy ubytek zanieczyszczeń, a w przypadku kolonii bakterii następował nieznaczny wzrost, a następnie spadek ich liczby – rys. 38, 39 (załącznik II).

2.6.1.2. Przemiany związków azotu.

Drugą grupą procesów obserwowanych w trakcie trwania serii badawczych są przemiany związków azotowych. Najważniejszym z nich był proces nitryfikacji, który przebiegał dwufazowo. W pierwszej fazie stwierdzano znaczny przyrost azotynów-maksymalny między 7 a 9 dobą napowietrzania, a następnie azotanów – rys. 28, 32, 33, 34, 38, 39 (załącznik II). Procesom tym towarzyszył odpowiedni spadek zasadowości wody. W przypadku stosowania prób na bazie wody wodociągowej

proces nitryfikacji był opóźniony. Pierwsza faza wystąpiła po okresie 11 dni, natomiast utlenianie azotynów do azotanów przedłużyło się po za czas trwania badań. Spowodowane to było tym, że w wodzie wodociągowej nie występowały bakterie nitryfikacyjne - rys. 40 (załącznik II).

Następnym z procesów, który występował w trakcie badań był proces amonifikacji, wyrazem tego był wzrost stężenia azotu amonowego najczęściej po 2+4 dniach trwania eksperymentu. Stwierdzono również powstawanie mniejszej ilości azotanów niż to wynika ze stężenia związków azotu amonowego, co spowodowane było najprawdopodobniej przez występowanie procesów denitryfikacji w strefie przydennej.

2.6.1.3. Procesy fizyczno-chemiczne.

W napowietrzanych wodach procesom biochemicznym towarzyszyły procesy fizyczno-chemiczne, w wyniku których stwierdzono między innymi: destabilizację związków organicznych, zmiany stężenia wapnia i magnezu, zmianę zasadowości, potencjału elektrokinetycznego ζ oraz zmianę intensywności barwy (poprzez którą opisywano pośrednio zmianę stężenia substancji humusowych). Stwierdzono, że w trakcie pierwszych 4 dni trwania procesu napowietrzania barwa zmieniała się gwałtownie i malała do 50%. W następnym okresie obserwowano łagodny spadek z okresami wahań- rys. 32, 33, 38, 39 (załącznik II). Zmianom intensywności barwy towarzyszyły zmiany stężenia wapnia i magnezu, które rosło lub malało w poszczególnych seriach. W efekcie stwierdzono wzrost lub spadek wartości stosunku molowego wapnia do magnezu (Ca/Mg). Obniżeniu stężenia zanieczyszczeń i zmianie składu mineralnego badanych prób towarzyszyły zmiany potencjału elektrokinetycznego ζ . W trakcie trwania serii potencjał zawsze był ujemny a jego wartość bezwzględna malała (np.: z -18,4 mV do -13,0 mV (rys. 38 - załącznik II), z -17,5 mV do -12,8 mV (rys. 39 - załącznik II)) najczęściej w sposób łagodny.

3. Dyskusja wyników.

Przedstawione wyniki badań oraz dane literaturowe wskazują, że na zmianę stężenia wapnia i magnezu podczas procesów przebiegających w czasie napowietrzania prób, wpływ mają między innymi: zanieczyszczenia organiczne w tym substancje humusowe, procesy biochemicznego utleniania, związany z tym przyrost liczby bakterii oraz zjawisko biokoagulacji.

3.1. Wpływ zanieczyszczeń organicznych i substancji humusowych na zmianę stężenia jonów wapnia i magnezu w wodzie.

W trakcie procesów biochemicznego utleniania następuje rozwój flory bakteryjnej, która przyczynia się do zmiany stężenia kationów, między innymi wapnia i magnezu w wodzie. Spowodowane jest to wiązaniem kationów wapnia i magnezu na powierzchni błony komórkowej bakterii. W efekcie następuje najprawdopodobniej zmiana równowagi między stężeniem tych kationów w roztworze i substancjach humusowych oraz innych związkach organicznych. Zgodnie z zasadą Donnana układ będzie dążył do równowagi.

Uzyskane wyniki wskazują, że w zależności od wartości początkowej stosunku molowego wapnia do magnezu wyróżnić można dwa przypadki. Pierwszy - jeżeli w wyniku dodania ścieków do wody, stosunek molowy wapnia do magnezu będzie mniejszy od tego, wynikającego z równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie humusowym oraz drugi przypadek, gdy stosunek ten będzie większy od tej wartości (pkt 1.4.4.3).

Ze względu na to, że w badanych próbach substancje humusowe występują w połączeniu z innymi zanieczyszczeniami organicznymi, co utrudnia określenie bezpośredniego wpływu substancji humusowych na stężenie wapnia i magnezu, w pracy operowano pojęciem kompleksu organicznego.

3.1.1. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wodzie w przypadku, gdy stosunek molowy wapnia do magnezu jest mniejszy od wartości równowagowej w kompleksie.

Stwierdzono, że jeżeli w wyniku wprowadzenia ścieków do wody, stosunek molowy Ca/Mg był mniejszy od równowagowego, to ubytek kationów dwuwartościowych (Me^{2+}), tj. wapnia i magnezu, w wyniku rozwoju bakterii, prowadził

zgodnie z zasadą Donnana do wyrównania stężenia tych kationów w warstwie dyfuzyjnej kompleksu humusowego ze stężeniem w roztworze. W wyniku tego nastąpi uwolnienie kationów o wyższej energii wyjścia (25) z kompleksu humusowego tj. wapnia (Ca^{2+}) powodując tym samym obniżenie w warstwie dyfuzyjnej wartości stosunku Ca/Mg . Następstwem tego jest wejście kationów (Mg^{2+}) do warstwy adsorpcyjnej kompleksu humusowego. To z kolei prowadzi do wejścia z roztworu do warstwy dyfuzyjnej kompleksu humusowego kationów magnezu (Mg^{2+}) (o wyższej energii wejścia), aż do ustalenia się równowagi. Ilość kationów magnezu, które weszły do kompleksu odpowiadała równoważnikowo ilorazowi stężenia kationów wapnia, które wyszły z warstwy adsorpcyjnej i równowagowego stosunku molowego $\text{Ca/Mg} = A$. W wyniku tego stężenie wapnia w wodzie pozostaje stałe lub zmienia się w niewielkim stopniu, a magnezu w zasadzie zawsze maleje (rys. 41, rys. 42), zaś wartość stosunku molowego Ca/Mg rośnie. W efekcie maleje gęstość powierzchniowa ładunku kompleksu, tym samym jego stabilność, czego wyrazem jest spadek intensywności barwy.

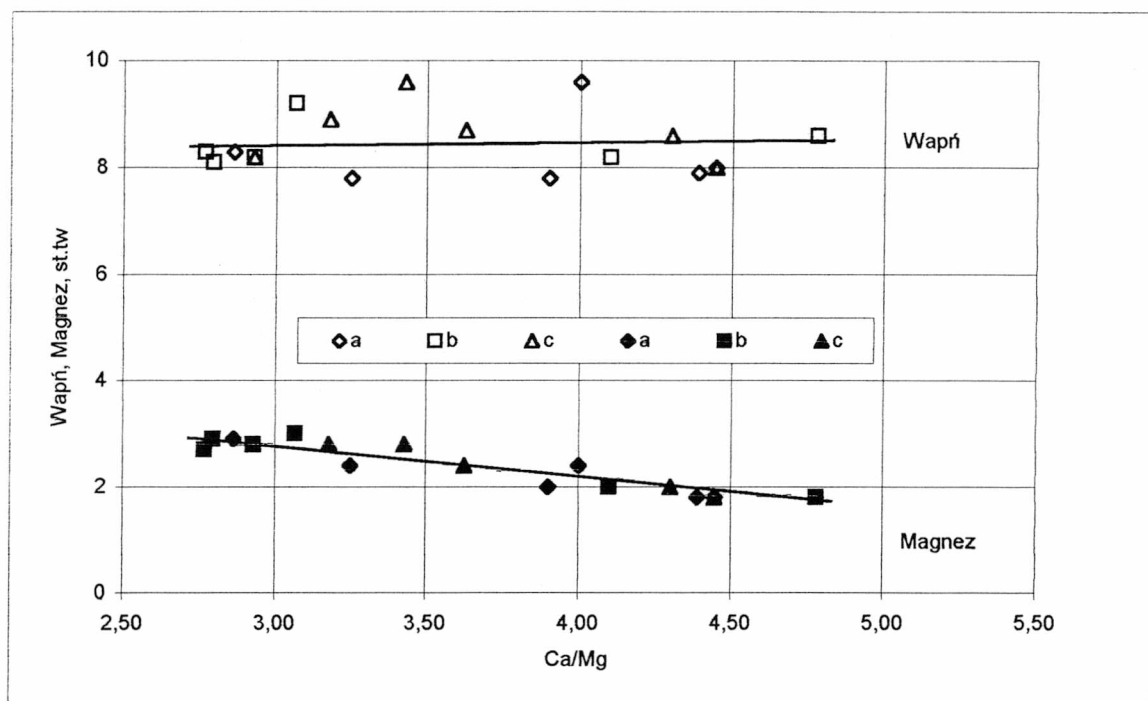
Potwierdzeniem tego są wyniki uzyskane w próbach napowietrzanych Odry z dodatkiem ścieków (rys. 42), z których wynika, że stosunek molowy Ca/Mg rośnie w trakcie przebiegających procesów biochemicznego utleniania, ponieważ wraz z obniżaniem się BZT_5 rośnie wartość stosunku Ca/Mg - rys. 43. Stężenie magnezu maleje w miarę postępu procesów biochemicznego utleniania (z 3,3 do 2,5°tw), a co za tym idzie wraz ze wzrostem stosunku Ca/Mg . Natomiast stężenie wapnia zmienia się w minimalnym stopniu (rys. 42).

Podobne zmiany stwierdzono w przypadku badań prowadzonych na wodach Oławy, do której dawkowano ścieki. W miarę postępu procesów utleniania zanieczyszczeń, czego wyrazem jest spadek wartości BZT_5 , stosunek molowy wapnia do magnezu rośnie, rys. 44. Podobnie stężenie magnezu (z 5,7 do 4,6°tw) maleje w miarę postępu procesów biochemicznego rozkładu, ze wzrostem stosunku Ca/Mg . W przypadku stężenia wapnia stwierdzono, że zmienia się również w niewielkim zakresie (z 20,2 do 19,3°tw) - rys. 46.

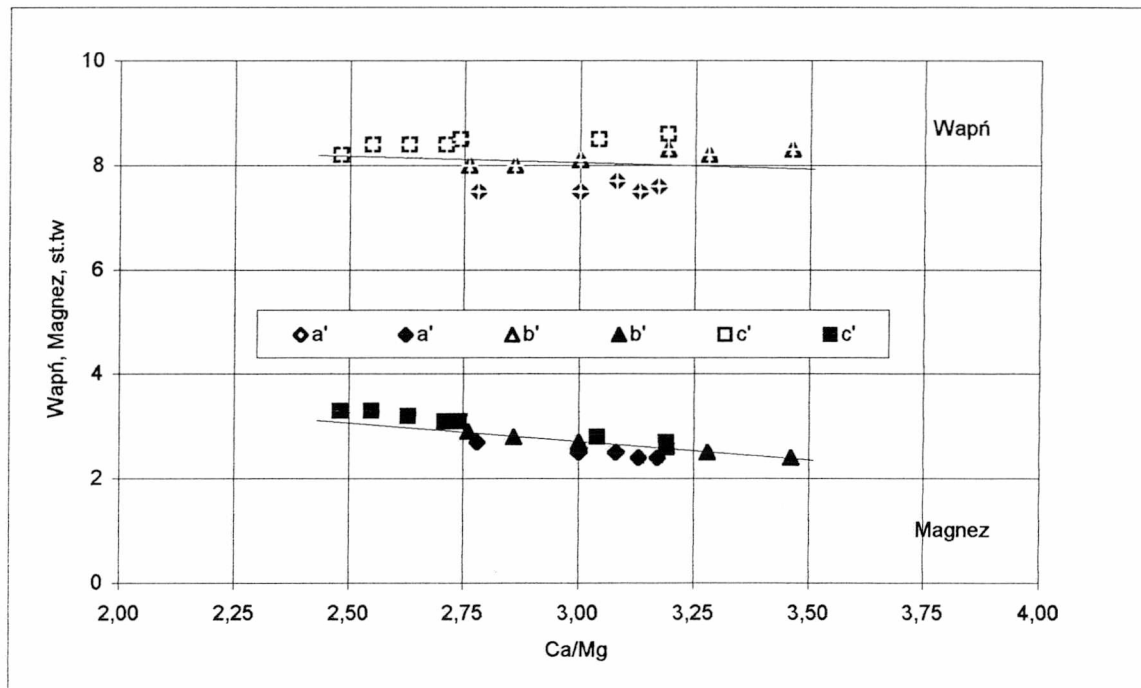
3.1.2. Zmiana stężenia wapnia i magnezu w warunkach, gdy stosunek molowy wapnia do magnezu jest większy od wartości równowagowej w kompleksie.

Przypadek drugi jest obserwowany jeżeli, w efekcie wprowadzenia ścieków, stosunek molowy Ca/Mg był większy od równowagowego. Wtedy ubytek wapnia i magnezu w wodzie spowodowany rozwojem bakterii prowadził zgodnie z zasadą Donnana oraz tzw. efektem stężeniowym (pkt. 1.4.4.3) do wyjścia z kompleksu kationów magnezu (Mg^{2+}) dla wyrównania stężeń kationów w warstwie dyfuzyjnej ze stężeniem w roztworze. W konsekwencji, w wodzie wzrosło stężenie magnezu i zmalała wartość stosunku molowego Ca/Mg. Wyjście kationów magnezu z warstwy dyfuzyjnej prowadzi do wzrostu w niej wartości stosunku Ca/Mg, wymuszając najprawdopodobniej wejście kationów wapnia (Ca^{2+}) z warstwy dyfuzyjnej do adsorpcyjnej kompleksu. Powoduje tym samym również spadek gęstości powierzchniowego ładunku kompleksu, obniżając jego stabilność, czego wyrazem jest spadek intensywności barwy w obu przypadkach. Ilustracją tego są wyniki uzyskane w próbach napowietrzanych Oławy z dodatkiem ścieków - rys. 44. W miarę postępu biochemicznego utleniania zanieczyszczeń wartość stosunku Ca/Mg maleje, a wraz z tym spadkiem następuje spadek wartości BZT₅. Stężenie magnezu rośnie w miarę przebiegu procesów utleniania i obniżania się stosunku molowego Ca/Mg, (rys. 46).

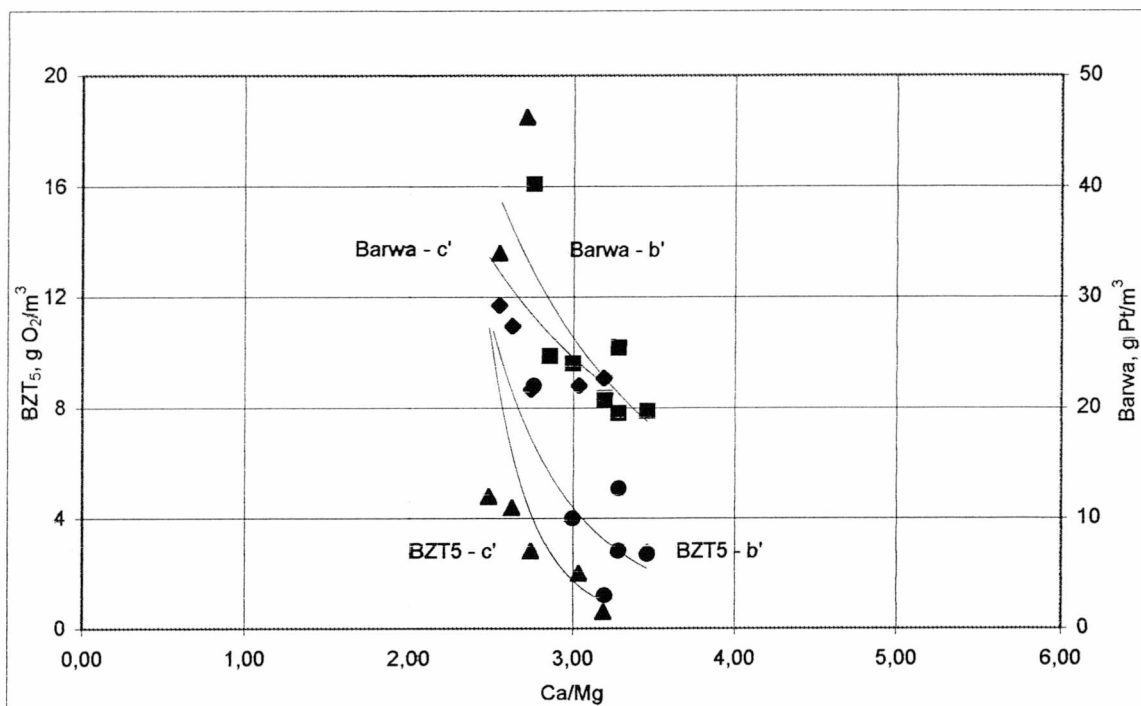
Wpływ ustalonej równowagi wapniowo-magnezowej w badanych próbach (w wyniku dawkowania ścieków) na kierunek zmian stężeń wapnia i magnezu potwierdziły wyniki uzyskane w napowietrzanych próbach Oławy, do której dawkowano zmienne ilości ścieków. W próbie, w której dawkowano 0,75 dm³ ścieków ustalił się stosunek Ca/Mg mniejszy od równowagowego w kompleksie humusowym – rys. 44, 46, a w tej samej próbie wód Oławy, do której dawkowano 1,5 dm³ ustalił się stosunek większy od równowagowego w kompleksie humusowym - rys. 44, 46 i zmiany stężenia wapnia, magnezu oraz BZT₅ przebiegały zgodnie z opisem przemian przedstawionych w punkcie 3.1.1.



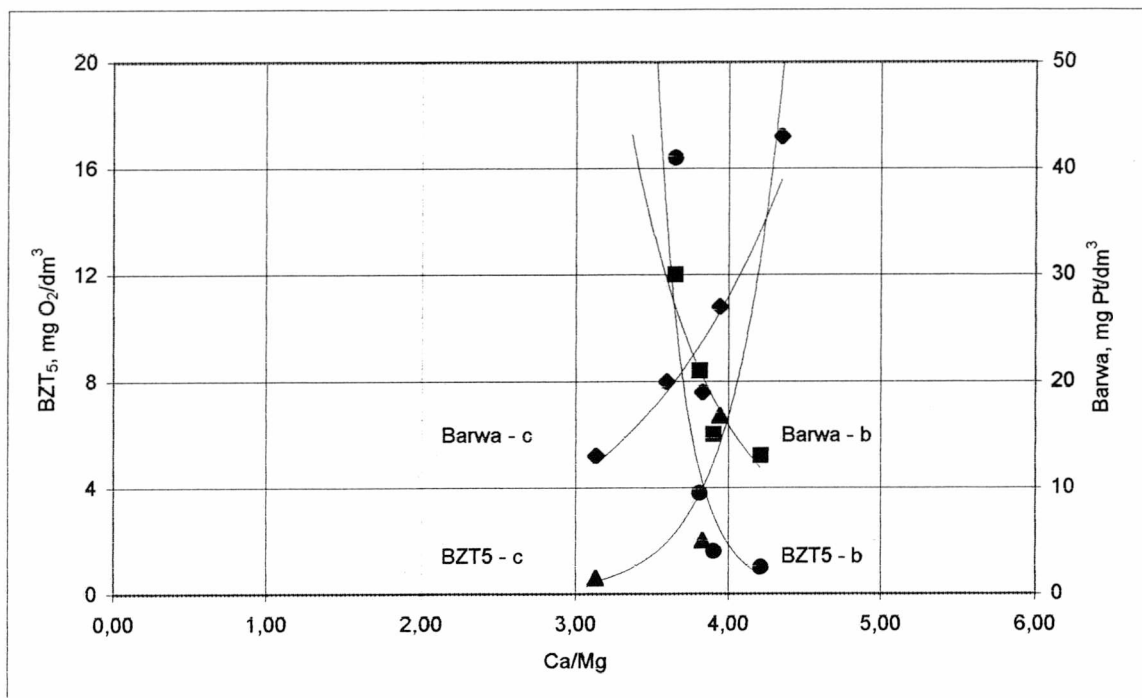
Rys. 41. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 1 (a- bez ścieków, b- +0,75 dm³ ścieków, c- +1,50 dm³ ścieków).



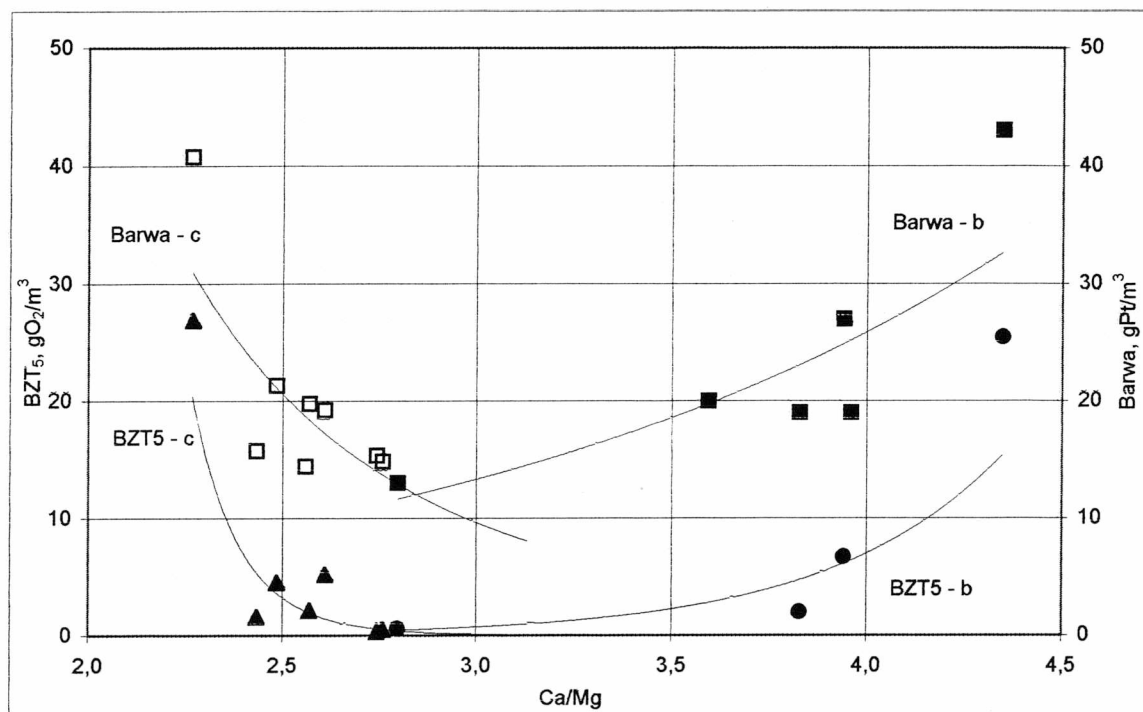
Rys. 42. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 6 (a' bez ścieków, b' +0,75 dm³ ścieków, c' +1,50 dm³ ścieków).



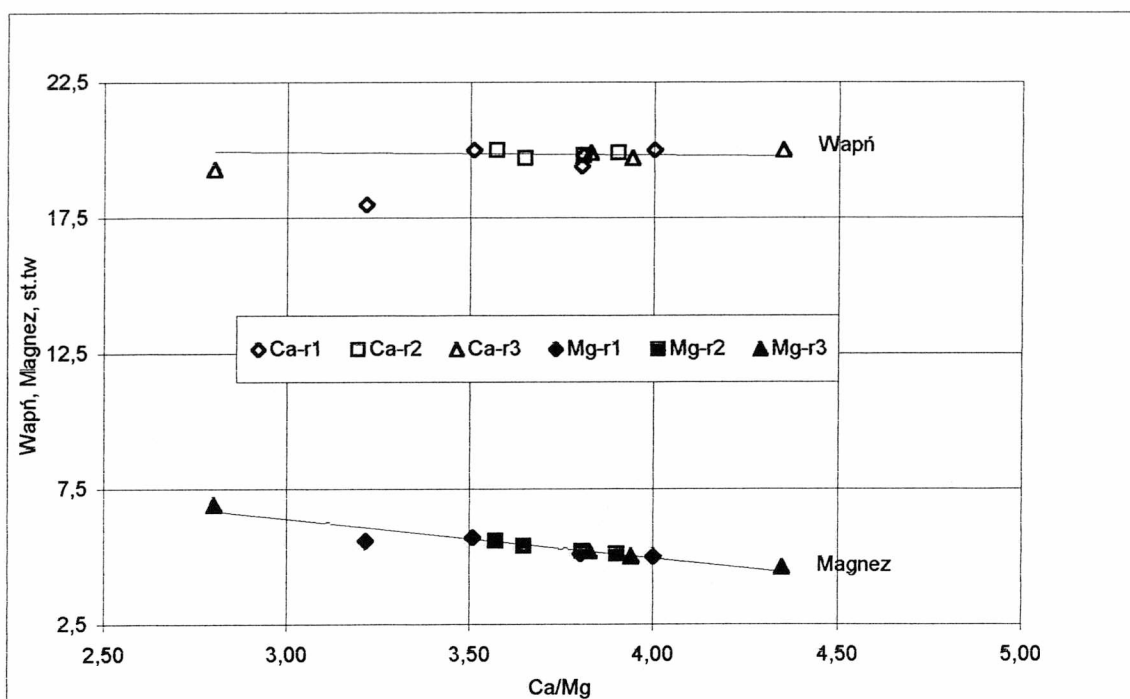
Rys. 43. Zależność BZT_5 i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 6 ($b' + 0,75\ dm^3$ ścieków, $c' + 1,50\ dm^3$ ścieków).



Rys. 44. Zależność BZT_5 i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Olawy, seria nr 5 ($b + 0,75\ dm^3$ ścieków, $c + 1,50\ dm^3$ ścieków).



Rys. 45. Zależność BZT₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Oławy (seria nr 5 - b + 0,75 dm³ ścieków, seria nr 13 - c + 9 mgMg/dm³ + 1,50 dm³ ścieków).



Rys. 46. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Oławy, seria nr 5 (r1- bez ścieków, r2- + 0,75 dm³ ścieków, r3- + 1,50 dm³ ścieków).

3.2. Wpływ procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń na intensywność barwy i potencjał elektrokinetyczny ζ .

Jak już wspomniano, w wyniku procesów związanych ze zmianami stężenia wapnia i magnezu następowała destabilizacja związków organicznych, czego wyrazem był spadek intensywności barwy, stwierdzono również spadek stężenia substancji humusowych (rys. 47, 48, 49, 50). Procesowi temu towarzyszyła zmiana potencjału elektrokinetycznego ζ . Intensywność barwy malała wraz ze wzrostem lub spadkiem stosunku molowego Ca/Mg osiągając wartość minimalną w punkcie równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu organicznego. Podobnie zmieniała się wartość potencjału elektrokinetycznego ζ (rys. 51, 52). Wskazuje to na ścisłe powiązanie zmian potencjału elektrokinetycznego z przebiegającymi zmianami stężenia wapnia i magnezu oraz stężenia związków organicznych w tym substancji humusowych w wodzie.

Z przedstawionych rysunków nr 51 i 52 wynika, że intensywność barwy i wartość potencjału elektrokinetycznego ζ zależała od aktualnej równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie organicznym, gdyż ich wartości ulegały zmianom w trakcie trwania procesu. Zmiany intensywności barwy były ściśle powiązane ze zmianami BZT₅ (rys. 43, 44, 45), co wskazuje na powiązanie procesów biochemicznego utleniania z procesami destabilizacji związków organicznych. Wahania intensywności barwy, jak i potencjału elektrokinetycznego ζ , w wyniku zmian stężeń wapnia, magnezu (stosunku molowego), wskazuje na duży wpływ stężenia tych kationów na stan równowagi w mikrokłaczkach, które wytrąciły się lub występują w roztworze. Jest to potwierdzeniem wyników badań prowadzonych nad wpływem stężenia wapnia i magnezu na stan równowagi w kłaczkach osadu czynnego [57]. Stwierdzono, że zmiana stężenia wapnia prowadzi do destabilizacji kłaczka i wydzielania do roztworu zewnątrz-komórkowych substancji polimerycznych (EPS). W rozpatrywanym przypadku najprawdopodobniej będą to głównie substancje humusowe.

3.3. Wpływ dawkowania wapnia i magnezu na przebieg zmian stężenia kationów wapnia i magnezu w napowietrzanych próbach.

Stwierdzono, że dawkowanie kationów wapnia lub magnezu w postaci obojętnych soli (chlorku wapnia CaCl_2 , siarczanu magnezu MgSO_4) do badanych wód powodowało ustalenie się stosunku molowego wapnia do magnezu mniejszego od równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie organicznym - w przypadku dawkowania soli magnezu, lub większego - w przypadku dawkowania soli wapnia. Następnie, w wyniku przebiegających procesów biochemicznego utleniania obserwowano zmiany BZT_5 , stężenia wapnia, magnezu zgodnie z opisem przemian przedstawionych w punkcie 3.1.1 oraz 3.1.2. Jeżeli w wyniku dawkowania soli magnezu ustalił się stosunek Ca/Mg mniejszy od równowagowego, jak to miało miejsce w przypadku wód Oławy, do których, oprócz soli magnezu, dawkowano $1,5 \text{ dm}^3$ ścieków BZT_5 (rys. 45) i stężenie magnezu (tab. 25 - załącznik II) malało w miarę wzrostu stosunku molowego Ca/Mg . Dawkowanie soli magnezu do napowietrzanych wód (bez ścieków) powodowało stabilizację stężenia wapnia, czego wyrazem jest napowietrzana próba wody Oławy, do której dawkowano magnez (9 mg/dm^3). W czasie napowietrzania stężenie wapnia utrzymywało się na poziomie około $17 \text{ }^\circ\text{tw}$. Podobnie w małym zakresie zmieniał się stężenie magnezu, a tym samym stosunek Ca/Mg . Natomiast, w napowietrzanych próbach Oławy bez dawkowania ścieków oraz soli magnezu, stężenie wapnia i magnezu zmieniał się w szerszych granicach (seria badawcza nr 13).

Zmiany stężenia wapnia w próbach napowietrzanych wód (bez dawkowania ścieków) były wywołane wzrostem pH (pH rosło do 8,5). W efekcie tego następowało częściowe przejście związków wapnia w koloidalny węglan wapnia, z czego część sedymentowała z osadami. Zmiany stężenia wapnia pociągały za sobą, zgodnie z zasadą Donnana (pkt 1.4.4.3.) zmiany stężenia magnezu w kompleksie humusowym. Takie zmiany zaobserwowano w napowietrzanych próbach np.: Odra – seria badawcza nr 5, Odra – seria badawcza nr 12, Oława - seria badawcza nr 13.

3.4. Wpływ dawkowania substancji humusowych na przebieg zmian stężenia wapnia i magnezu.

W przypadku napowietrzanych prób przygotowanych na bazie wody wodociągowej, do których dawkowano substancje humusowe (pochodzenia naturalnego lub syntetycznego) oraz w próbie wody wodociągowej, do której dawkowano tylko ścieki (jako źródło substancji humusowych pochodzenia ściekowego) stwierdzono, że o przebiegu zmian zarówno wartości stosunku molowego wapnia do magnezu oraz stężenia wapnia i magnezu decydowała wyłącznie początkowa wartość stosunku molowego wapnia do magnezu (serie badawcze nr 7, 11, 18). Wyniki takie otrzymano np.: w serii badawczej, w której do wody wodociągowej dawkowano naturalne substancje humusowe oraz zmienne ilości ścieków. W napowietrzanej próbie, gdzie dawka ścieków wynosiła $0,75 \text{ dm}^3$, początkowy stosunek molowy Ca/Mg był większy od równowagowego, stężenie magnezu w czasie napowietrzania rosło w miarę spadku wartości stosunku molowego. Natomiast w próbie, do której dawkowano $1,50 \text{ dm}^3$ ścieków, początkowa wartość stosunku molowego ustaliła się poniżej stanu równowagi, co spowodowało, że w napowietrzanych próbach stężenie magnezu malało, w miarę wzrostu Ca/Mg (rys. 37 - załącznik I). W trakcie napowietrzania, wytrącały się duże, obfite kłaczkowate zanieczyszczenia. Podobne wyniki uzyskano w badaniach wody wodociągowej, do której dawkowano syntetyczne substancje humusowe oraz w próbach, do których dawkowano tylko ścieki (seria badawcza nr 7), z tym, że w tej serii początkowy stosunek molowy ustalił się poniżej równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie, w wyniku stężenie magnezu malało, a wartość stosunku Ca/Mg rosła w czasie napowietrzania (rys. 40 – załącznik I).

3.5. Biokoagulacja.

Jak już przedstawiono w punkcie 2.4.1.1. między 2 a 4 dniem prowadzenia napowietrzania stwierdzano spadek stężenia zanieczyszczeń organicznych (na co wskazuje obniżenie się wartości m. in. następujących wskaźników: barwy, utlenialności dochodzące do 50%, a BZT₅ nawet do 85%). Zjawisku temu towarzyszy również zmniejszająca się liczba bakterii oraz wytrącenie się znacznej ilości osadów w strefie dennej reaktora. Stwierdzano natomiast nieznaczny spadek potencjału elektrokinetycznego ζ w granicach $0,1\text{--}1,0 \text{ mV}$, podczas gdy w trakcie całego

procesu, zmienił się w granicach 5 mV. Wskazuje to na powstawanie konglomeratów, w wyniku łączenia się naładowanych dodatnio powierzchni komórki bakterii (w rezultacie wiązania i sorpcji kationów wapnia i magnezu) z ujemnie naładowanymi kompleksami humusowymi oraz innymi zanieczyszczeniami organicznymi i nieorganicznymi. Przyłączone związki nadają konglomeratom, mogącym powstawać na bazie jednej komórki lub kolonii bakterii [57], ładunek ujemny. Taki mechanizm powstawania konglomeratu tłumaczy minimalny spadek potencjału elektrokinetycznego ζ w trakcie biokoagulacji.

W dalszym etapie napowietrzania procesy biochemicznego utleniania przebiegły w wodzie (przy pozostałej ilości zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład) z intensywnością wynikającą z kinetyki tych procesów oraz w wytrąconym osadzie, gdzie szybkość tych procesów będzie dużo mniejsza.

Wytrącony osad podlega wpływowi zmian stężenia wapnia, magnezu oraz stosunkowi Ca/Mg w wodzie. Zawierał on zanieczyszczenia organiczne podatne na biochemiczny rozkład, w tym komórki bakteryjne, które mogą stanowić nawet do 90% suchej masy organicznej, a pozostała ilość to substancje humusowe i inne związki organiczne oraz związane kationy w tym wapnia i magnezu. Zawartość związków wapnia i magnezu w osadzie wytrąconym w reaktorze ze ściekami (reaktor 3) oraz w reaktorze bez ścieków (reaktor 1) przedstawiono w tab. 29.

Tab. 29. Udział % pierwiastków w suchej masie organicznej (smo).						
	Odra - seria 12		Oława – seria 13		Odra - seria 14	
	reaktor 1	reaktor 3	reaktor 1	reaktor 3	reaktor 1	reaktor 3
smo [g]	0,0318	0,0779	0,0145	0,0520	0,0521	0,1333
Pierwiastki						
Magnez	2,08	1,67	1,64	0,35	1,42	0,51
Wapń	5,97	8,73	148,3*	5,54	4,61	3,23
Sód	1,01	0,44	2,66	0,37	0,54	0,21
Potas	1,04	0,37	1,48	0,48	0,83	0,30
Żelazo og.	25,23	0,01	14,90	6,00	19,87	6,02

*- najprawdopodobniej jest to wytrącony węglan wapnia.

W osadzie procesy biochemicznego utleniania przebiegają bardzo wolno z intensywnością $6\div 20 \text{ mg O}_2/\text{g}_{\text{smo}}\text{d}$ [61]. Stąd, jeżeli BZT₅ wody zanieczyszczonej wynosiło np. $25 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, w wyniku biokoagulacji zmniejszyło się o np. 80%, to znaczy, że do osadów przeszedł ładunek BZT₅ wynoszący:

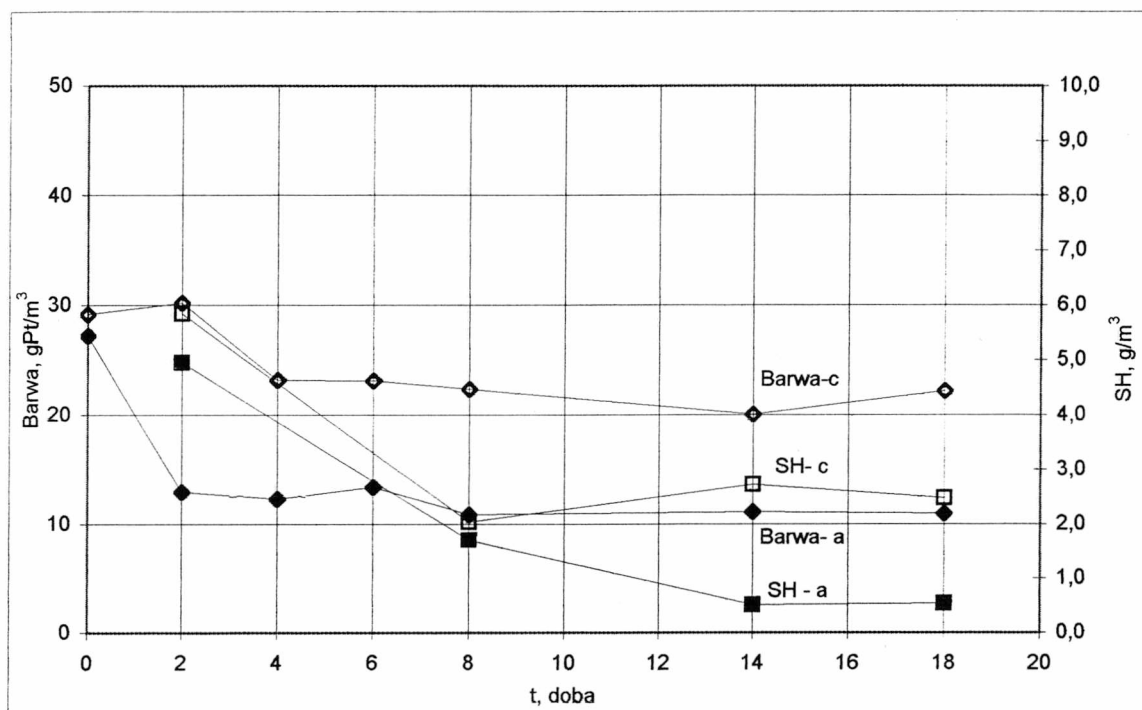
$$\text{BZT}_5 = 10 \text{ dm}^3 \cdot 20,0 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 = 200 \text{ mgO}_2.$$

Całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenowe (BZT), przy założeniu, że BZT₅ mieszaniny stanowi 67% BZT, wynosi:

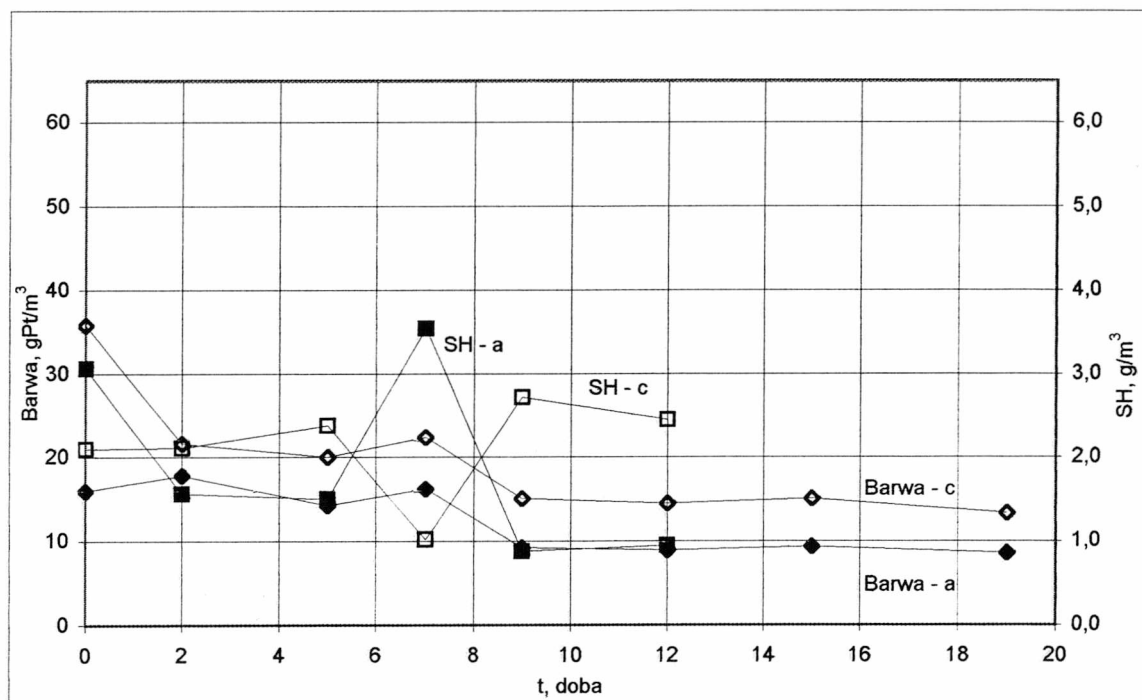
$$\text{BZT} = 200 \cdot 1,5 = 300 \text{ mgO}_2.$$

Przyjmując, że 1gO₂ BZT odpowiada 1g_{smo} otrzymujemy 300 mg_{smo} i przy intensywności przebiegu procesów biochemicznego utleniania, około 20 mgO₂/g_{smo}d, wymagany czas biochemicznego utleniania masy organicznej wynosi w przybliżeniu 50 dni. Wynika stąd, że w czasie trwania eksperymentu (14÷19 dni) ulegnie on tylko częściowemu biochemicznemu utlenieniu.

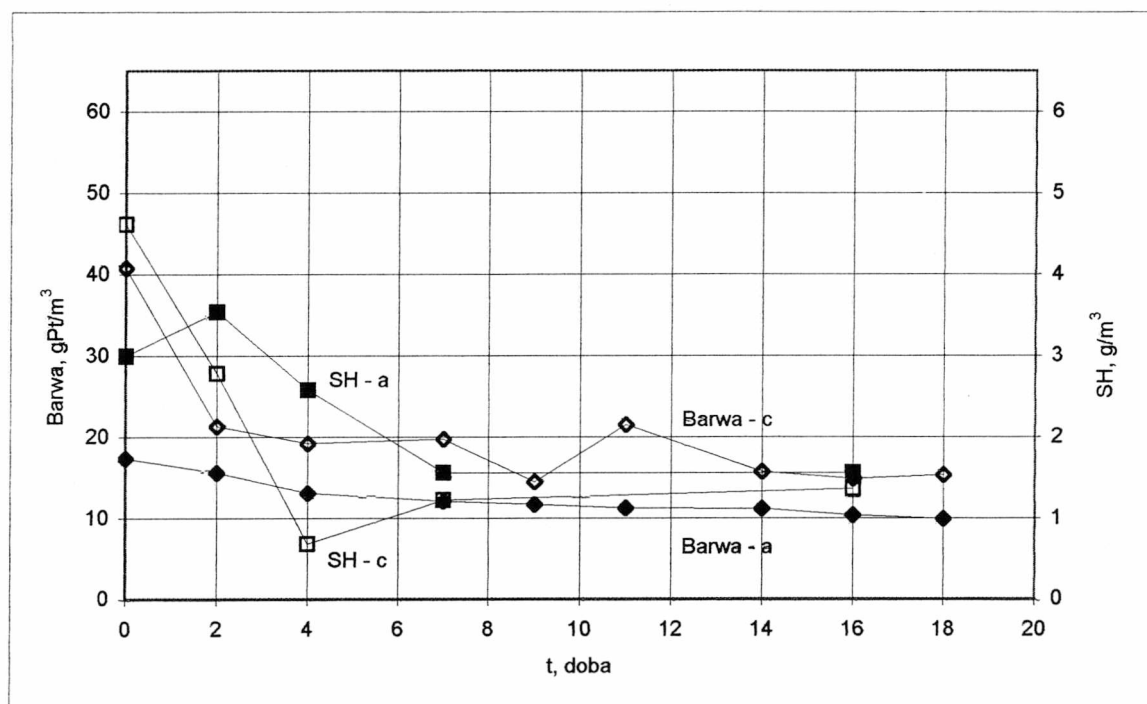
Natomiast w napowietrzanej wodzie występowały mikrokonglomeraty bakteryjno-organiczne, które stopniowo łączyły się ze sobą, najprawdopodobniej poprzez tworzenie się mostków wapniowych lub magnezowych w zależności od równowagi magnezowo- wapniowej w kompleksie organicznym [57], powodując zubożenie ładunku i spadek potencjału elektrokinetycznego ζ . Prowadziło to do zmian stężenia wapnia i magnezu w sposób poprzednio opisany. Wskazują na to również wyniki badań, w których stwierdzano różnice w zawartości wapnia i magnezu oznaczone w próbach bez sączenia i po sączeniu przez sączonek membranowy - 0.45 μm dochodzące do 2°tw. (seria badawcza nr 12, 13, 14, 18). W tym przypadku, na stężenie wapnia i magnezu w wodzie, wpływ miała wartość stosunku molowego Ca/Mg w porównaniu do równowagowego w konglomeracie bakteryjno-organicznym (pkt. 3.1.1., 3.1.2.). Na zmianę stężenia wapnia i magnezu oraz stosunku Ca/Mg w konglomeracie bakteryjno-organicznym prawdopodobnie mają również wpływ zjawiska hydrodynamiczne związane z napowietrzaniem. W przeprowadzonych badaniach, w których napowietrzano próby z jednakową zawartością zanieczyszczeń organicznych (jednakowa dawka ścieków do badanych wód) stwierdzono, że w próbach napowietrzanych z małą intensywnością (3 dm³/h) występuje najmniejsza zmiana stężenia magnezu w całym okresie trwania badań, np.: w wodach rzeki Oławy (seria badawcza nr 3) stężenie zmieniało się o około 0.4°tw., a w napowietrzanych próbach Odry (seria badawcza nr 4) - 0.8°tw.. W przypadku wyższych intensywności napowietrzania, np.: Oława (12 dm³/h) zmiany dochodziły do 1,6°tw., a w przypadku wód Odry (33 dm³/h) - 1,1°tw. (serie j.w.). Problem ten wymaga przeprowadzenia dalszych badań.



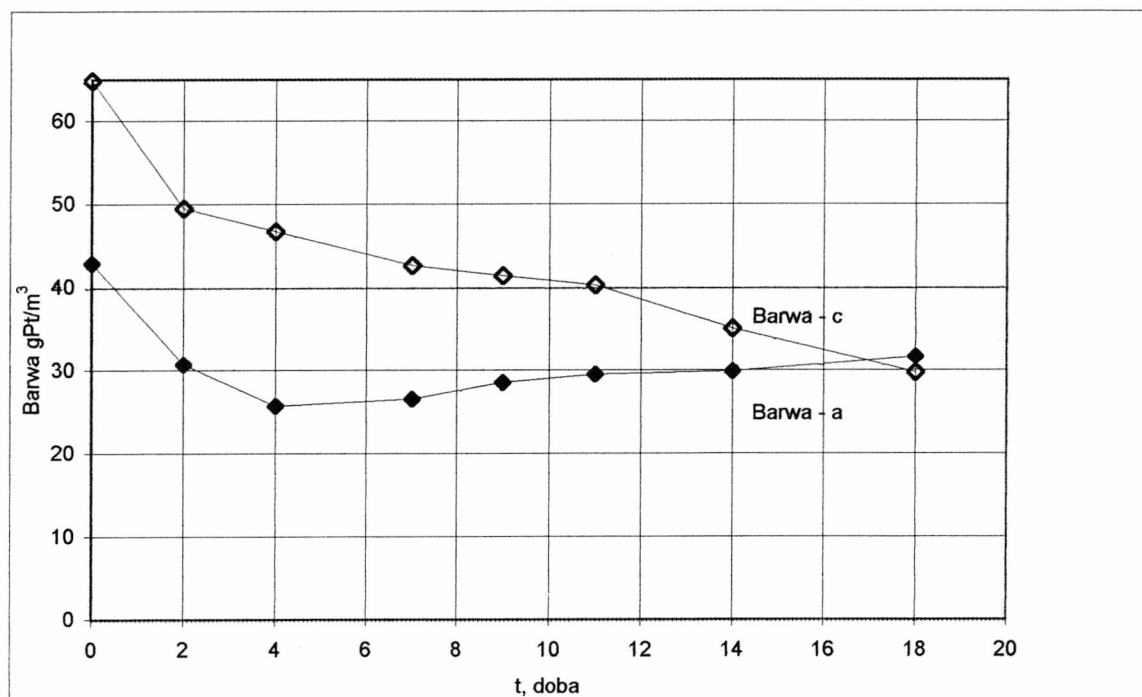
Rys. 47. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 7 (a- woda wodociągowa + 1 dm³ ścieków, c- woda z Odry + 1,00 dm³ ścieków).



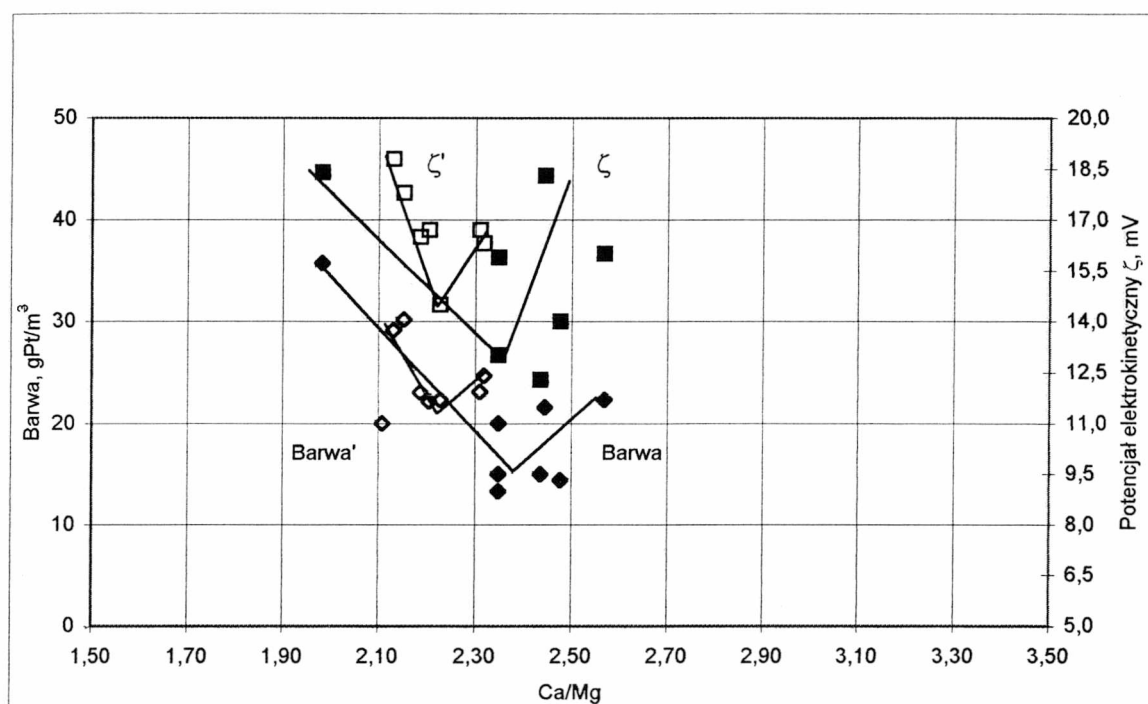
Rys. 48. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 12 (a- woda z Odry, c- + 1,50 dm³ ścieków).



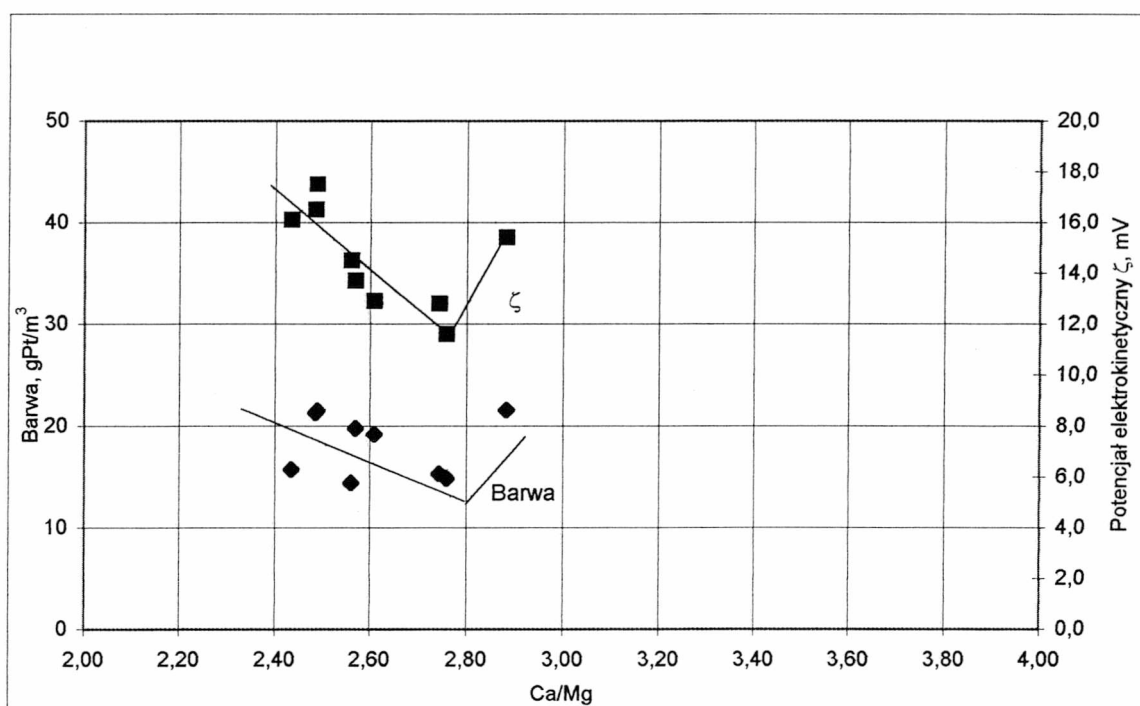
Rys. 49. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 13 (a- woda z Oławy, c- + 9 mgMg/dm³ + 1,50 dm³ ścieków).



Rys. 50. Zmiana intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 18 (a – woda wodociągowa + 8 mg KH/dm³, c – woda wodociągowa + 8 mgKH/dm³ + 1,50 dm³ ścieków).



Rys. 51. Zależność intensywności barwy i potencjału elektrokinetycznego ζ od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych wodach Odry- seria nr 7, reaktor 3 (z dawkowanymi ściekami), Odra'- seria badawcza nr 12, reaktor 3 (z dawkowanymi ściekami).



Rys. 52. Zależność intensywności barwy i potencjału elektrokinetycznego ζ od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbach wody Oławy -seria nr 13, reaktor 3- z dawkowanymi ściekami i 9 mg Mg/dm^3 .

3.5.1. Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące procesowi biokoagulacji.

Analizowane wyniki badań wskazują, że procesowi biokoagulacji towarzyszą między innymi następujące zjawiska: ubytek zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład (spadek BZT₅), obniżenie stężenia substancji humusowych, zmiana stężenia wapnia i magnezu oraz spadek bezwzględnej wartości ujemnego potencjału elektrokinetycznego ζ . Procesowi temu towarzyszy również zmiana zasadowości ogólnej wody. Stwierdzono, że odpowiada ona w przybliżeniu równoważnikowej ilości związanego kationu (Ca^{2+} lub Mg^{2+}) przez konglomerat bakteryjno-organiczny. W celu określenia wielkości tej zależności wykonano bilans zmian zasadowości wody na podstawie przebiegających procesów przemian związków azotowych, które zostały omówione w pkt. 1.3.4. Pod uwagę brano następujące procesy: amonifikację, nityfikację oraz denityfikację, natomiast nie uwzględniano zmian związanych z procesem inkorporacji ze względu na mały przyrost biomasy. Następnie obliczano różnicę wyjściowej zasadowości (po wymieszaniu próby ze ściekami) i na końcu procesu. Na tej podstawie określono wielkość ubytku zasadowości wynikający z wiązania przez biomasę konglomeratu bakteryjno-organicznego kationów wapnia i magnezu w funkcji wyjściowego BZT₅ - rys. 53. Z uzyskanej zależności liniowej wynika, że ubytek zasadowości wynosi ok. 0,03 val/gO₂ BZT₅.

Następnie wykonano zależność zmian równoważnego stężenia kationów magnezu od spadku zasadowości - rys. 54. Uzyskano również zależność liniową, z której wynika, że zmianom stężenia równowagowego kationów magnezu odpowiadają prawie równoważnikowe spadki zasadowości - rys. 54. Na podstawie uzyskanych zależności przedstawionych na rys. 53 i 54 określono zmianę równoważnego stężenia kationów magnezu w wyniku przebiegających procesów biochemicznego utleniania, która jest rzędu 0,03 val/gO₂ BZT₅.

Zjawiska te związane są z przebiegającymi procesami biochemicznymi w konglomeracie bakteryjno-organicznym w wodzie oraz procesami zachodzącymi w strefie wytrąconych osadów, gdyż tam została zskumulowana większość ładunku BZT₅ wprowadzonego ze ściekami dochodząca do 85%. Po około 4 dobach napowietrzania BZT₅ prób ze ściekami jest tego samego rzędu jak w próbach bez ścieków. Wraz ze znacznym ubytkiem BZT₅ w wyniku biokoagulacji (po 2-4 dobach napowietrzania) stwierdzono znaczne zmiany stężenia magnezu, np.: w serii

badawczej nr 12 stwierdzono jego spadek z 5,6 do 4,5°tw, podobnie jak w serii badawczej nr 13- z 7,1 do 6,6°tw lub obserwowano jego przyrost, jak np.: w serii badawczej nr 5- z 4,6 do 5,2°tw i ubytek wapnia. Po tym czasie stężenie magnezu zmieniało się stopniowo w mniejszym zakresie. Najprawdopodobniej uwalniany wapń lub magnez z osadów dennych był wiązany przez pozostałe w roztworze konglomeraty bakteryjno-organiczne zgodnie z procesami omówionymi w pkt. 3.1. Na taki przebieg wskazuje zawartość wapnia i magnezu w osadach dennych- tab. 29 oraz różnice w stężeniach wapnia i magnezu w próbach niefiltrowanych i po filtracji przez sącze membranowy – 0,45 µm, tab. 24, 25, 26, 27 (załącznik I) dochodzące do 2°tw. Zawartość w osadach wapnia wahała się w granicach 3.23÷148% (wpływ wytrącającego się węglanu wapnia), a magnezu 0,51÷2,08%. Stężenia magnezu w osadzie odpowiadają tym wynikającym z pojemności sorpcyjnej błony komórkowej [54] (ok. 1mval/g s.m. komórek bakteryjnych), tj. średnio, w przeliczeniu na wapń ok. 2%, a na magnez ok. 1,2%. W wyniku tych procesów konglomeraty bakteryjno-organiczne w cieczy ulegają stopniowej destabilizacji (spadek potencjału elektrokinetycznego). Natomiast procesy przebiegające w osadzie dennym prowadzą do stopniowych, strukturalnych jego przemian.

Na taki przebieg procesów wskazuje również wielkość ubytku zasadowości w zależności od czasu trwania procesów. Spadek zasadowości wynikający między innymi z trwających procesów biochemicznego utleniania w osadach rozpoczyna się 7 dnia (po 3-4 dniach po biokoagulacji) i osiąga swoją maksymalną wartość 14÷16 dnia napowietrzania, a następnie zmniejsza się (np.: seria badawcza nr 12, 13, 18). Podobnie potwierdzeniem wpływu procesów biochemicznego utleniania na stężenie wapnia i magnezu są zmiany stężenia tych kationów w trakcie trwania procesów, np. w serii nr 12 i 13 po początkowym ubytku magnezu, w wyniku biokoagulacji, następuje w okresie późniejszym jego przyrost wywołany uwalnianiem z osadów. W serii badawczej nr 5 początkowo, w wyniku biokoagulacji, nastąpił ubytek wapnia z 20,0 do 19,4°tw, którego następnie stężenie utrzymuje się na stałym poziomie mimo, że w próbie kontrolnej (bez ścieków) w wyniku podwyższonego pH jego stężenie spada. Stały poziom stężenia wapnia umożliwia najprawdopodobniej ten wypierany z osadu. Jednakże procesy zachodzące w strefie osadowej wymagają dalszych badań.

Analiza zmian stężenia magnezu w funkcji ubytku BZT₅ w wybranych rzekach Dolnego Śląska wykazała, że na 1 g spadku BZT₅ zmiana stężenia magnezu

(najczęściej jego ubytek) wahała się w granicach od 0,027 do 0,357 val Mg^{2+} - tab. 32 [113].

Tab. 32. Zmiana stężenia magnezu w wyniku spadku BZT_5 w wybranych przekrojach rzek [113].

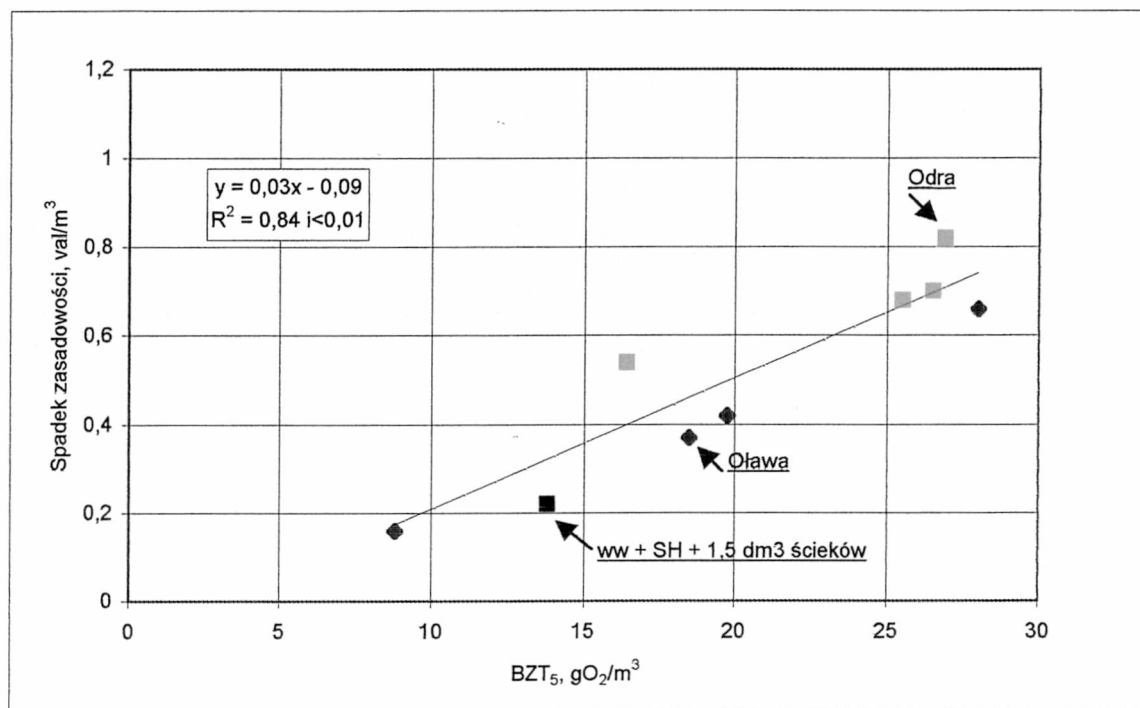
L.p.	Nazwa rzeki	$\frac{\Delta Mg^{2+}}{\Delta BZT_5}$ val/gO ₂
1	Biała Głuchowska	0,027
2	Kaczawa	0,104
3	Nysa Kłodzka	0,027
4	Nysa Szalona	0,083
5	Oława	0,059 ÷ 0,306
6	Odra	0,039 ÷ 0,357

Dolne zakresy zmian stężenia magnezu (tab. 32), w wyniku procesów biochemicznego utleniania, są podobne do uzyskanych w badaniach laboratoryjnych.

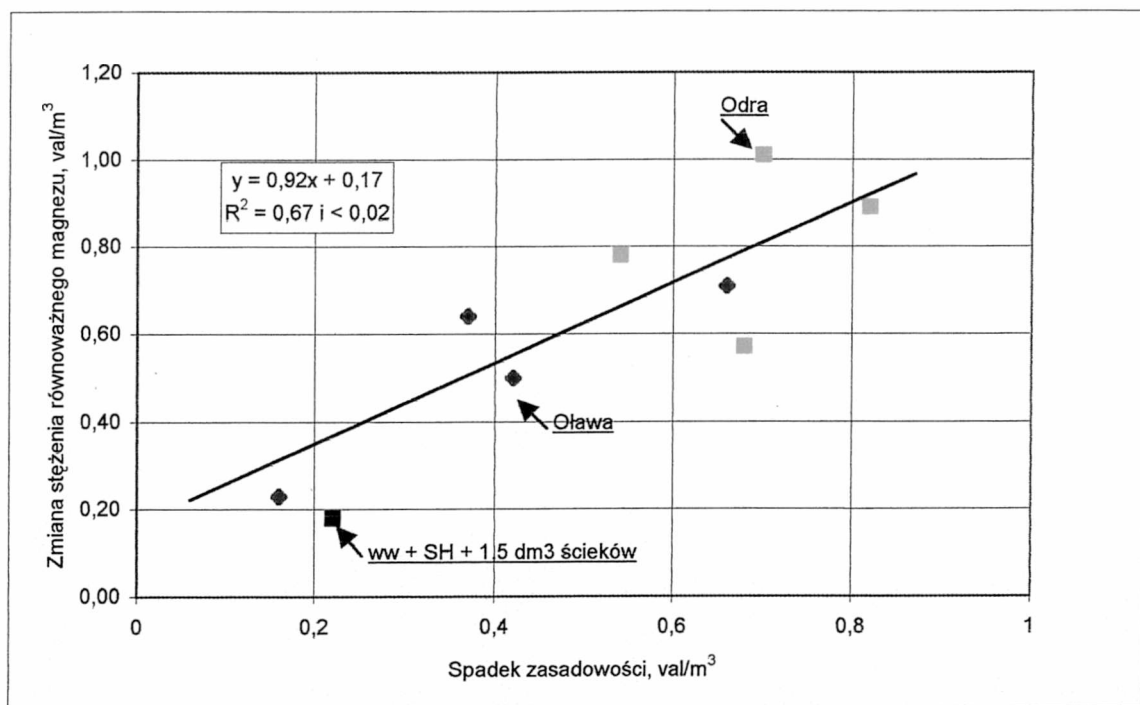
3.5.2. Wpływ procesów biochemicznego utleniania zanieczyszczeń na właściwości fizyczno-chemiczne kompleksu organicznego.

W wyniku zjawisk towarzyszących procesom biochemicznego rozkładu, tj. biokoagulacji oraz zmiany stężenia wapnia i magnezu, tym samym stosunku molowego Ca/Mg ulegają również zmianom właściwości fizyczno-chemiczne kompleksu organicznego. Zjawiska związane z ustalaniem się równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie organicznym wymuszają najprawdopodobniej wejście do warstwy adsorpcyjnej kationów wapnia lub magnezu w zależności od początkowej wartości stosunku molowego Ca/Mg (pkt. 3.1). Powoduje to zmianę gęstości powierzchniowej ładunku kompleksu, czego wyrazem jest spadek potencjału elektrokinetycznego ζ - rys. 38, 39, 40 (załącznik II) w miarę postępu procesów. W wyniku następuje destabilizacja konglomeratu bakteryjno-organicznego.

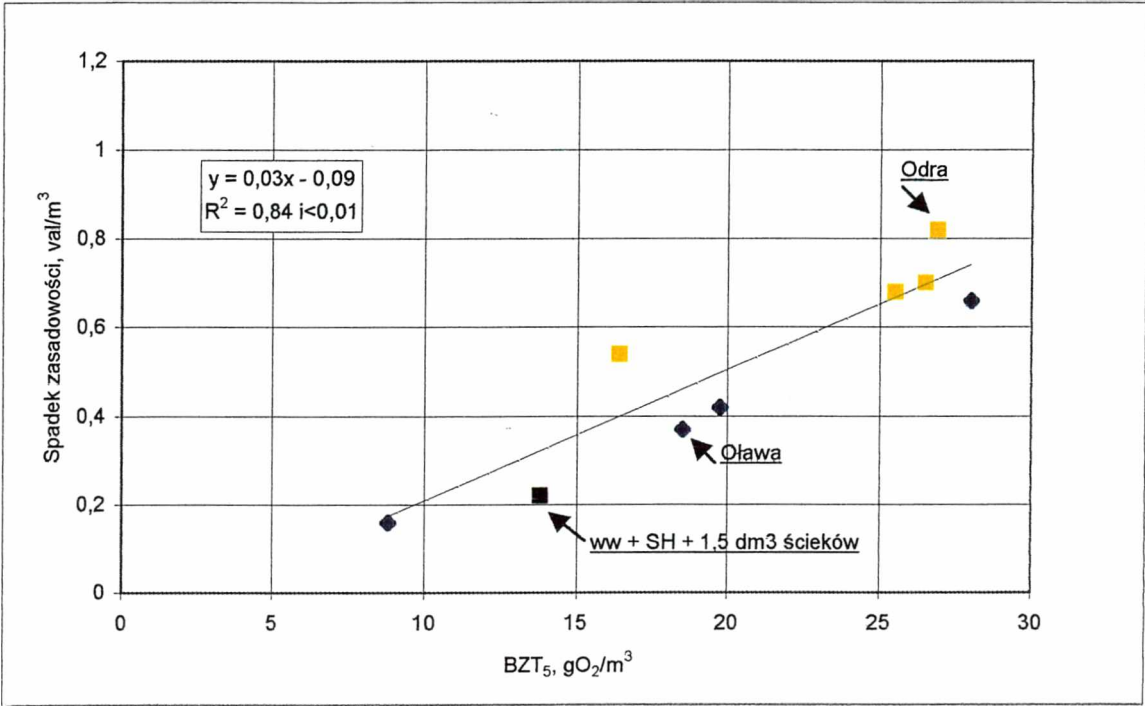
Opisane zjawiska ustalania się równowagi wapniowo-magnezowej w kompleksie organicznym spowodowane zmianą stężenia wapnia lub magnezu wywołanego procesami biodegradacji wskazują na to, że wartość stosunku molowego Ca/Mg zmienia się w trakcie procesów zbliżając się do równowagowego. Dzieje się to niezależnie od tego, czy w rezultacie wprowadzenia ścieków bądź ścieków i obojętnych soli wartość tego stosunku ustaliła się poniżej czy powyżej równowagowego - rys. 43-45.



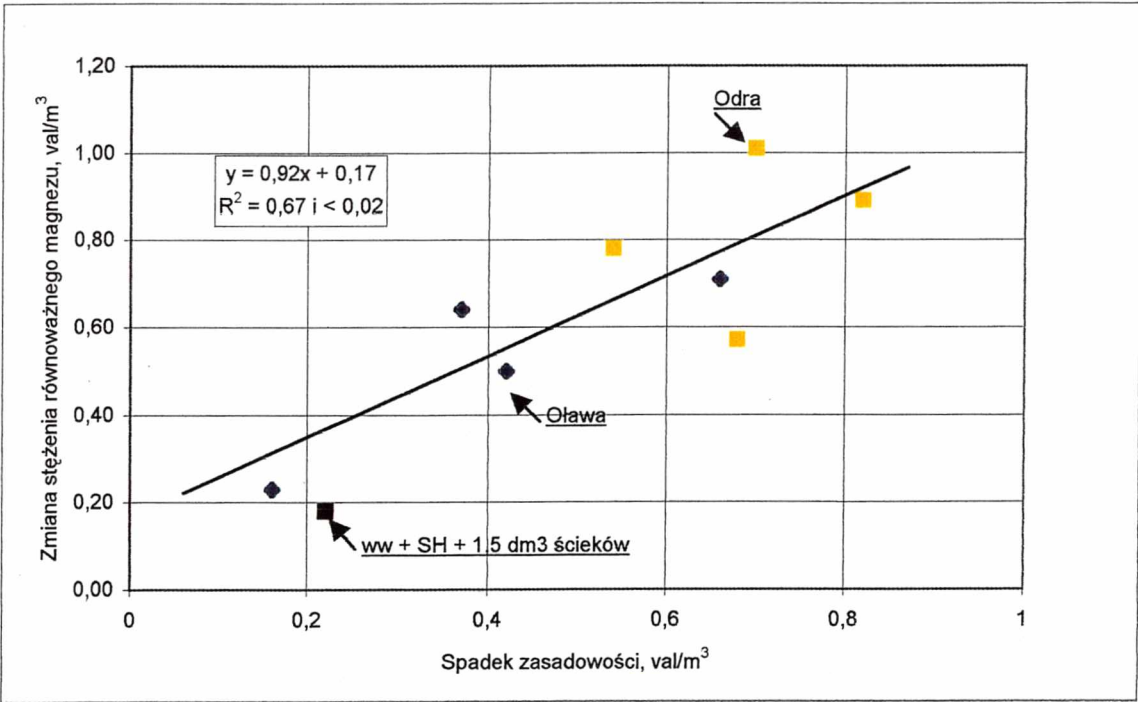
Rys. 53. Wpływ BZT_5 na spadek zasadowości w wyniku biokoagulacji w napowietrzanej wodzie.



Rys. 54. Wpływ spadku zasadowości w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzanej próbce.



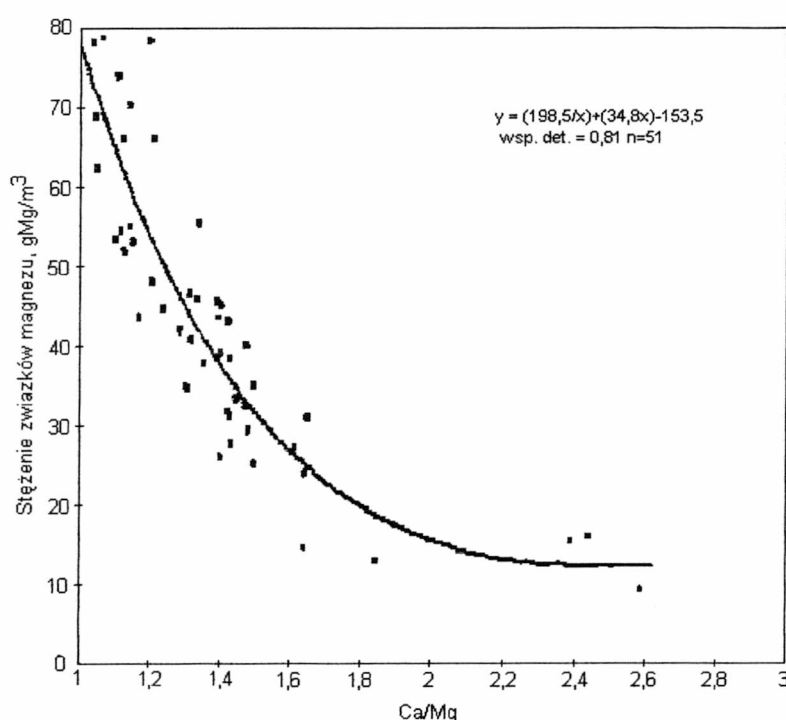
Rys. 53. Wpływ BZT₅ na spadek zasadowości w wyniku biokoagulacji w napowietrzanej wodzie.



Rys. 54. Wpływ spadku zasadowości w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równowagowego magnezu w napowietrzanej próbce.

stężenie wapnia (Ca), magnezu (Mg), żelaza ogólnego (Fe.og)) w zależności od stosunku molowego Ca/Mg dla okresu 10 lat przedstawia rysunek 56. Przeprowadzona analiza potwierdza wyniki badań laboratoryjnych. Najwyższą wartością współczynnika determinacji charakteryzowała się zależność magnezu w funkcji stosunku molowego Ca/Mg, mniejszą- zależność wapnia od Ca/Mg.

Stwierdzono pozytywne korelacje zależności $Mg = f(Ca/Mg)$ dla poziomu istotności $\leq 0,01$ i współczynnika determinacji $R^2 > 0,6$, przy liczbie punktów pomiarowych powyżej 20, dla ponad 90% analizowanych z 189 przekrojów w ciągu 10 lat.



Rys. 57. Zależność stężenia magnezu w wodach Wisły (63,7 km) od stosunku molowego Ca/Mg.

W większości wypadków powyższą zależność opisywała następująca krzywa (27), rys. 57:

$$y = a/x + bx + c \quad (27)$$

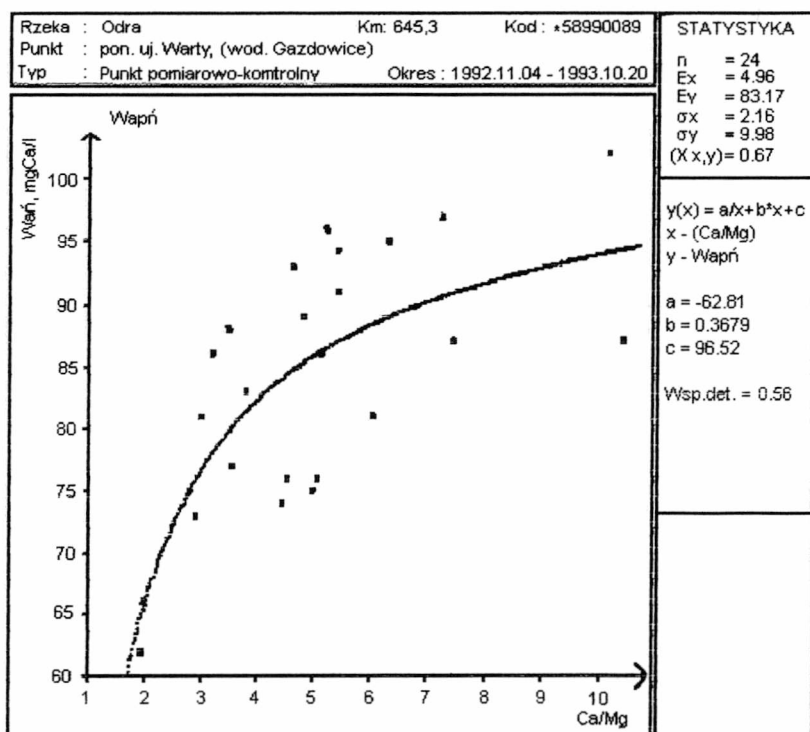
gdzie: $x = Ca/Mg$, a , b , c - wartości stałe, y - stężenie magnezu, gMg/m³, natomiast w kilku przypadkach była to zależność liniowa (28):

$$y = ax + b \quad (28)$$

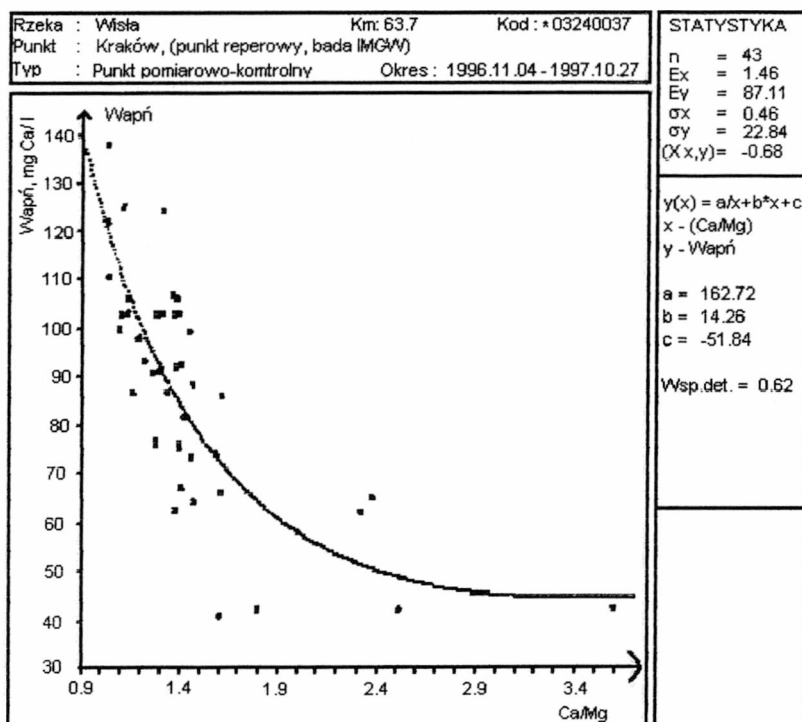
Dla zależności $Ca^{2+} = f(Ca/Mg)$ przy powyższych założeniach pozytywną korelację uzyskano tylko w ok. 26% przypadków, co odpowiada uzyskanym wynikom

laboratoryjnym. Zależność $BZT_5 = f(Ca/Mg)$ uzyskała pozytywne korelacje tylko w ok. 9% przypadków głównie w wodach zanieczyszczonych. Tak niskie zależności wapnia w funkcji stosunku molowego Ca/Mg spowodowane są spływami terenowymi wynikającymi z nawożenia upraw roślinnych i z dopływem ścieków.

Zależność zmiany stężenia wapnia od stosunku molowego Ca/Mg była funkcją rosnącą, jak np. w przekroju Odry (645,3 km)- rys. 58, lub malejącą, jak np. w przekroju Wisły (63,7 km)- rys. 59. Natomiast zależność $[Mg]=f(Ca/Mg)$ miała charakter funkcji malejącej, jak np. w przekroju Wisły (63,7 km)- rys. 57.



Rys. 58. Zależność stężenia wapnia w wodach Odry (645,3 km) od stosunku molowego Ca/Mg.



Rys. 59. Zależność stężenia wapnia w wodach Wisły (63,7 km) od stosunku molowego Ca/Mg.

3.7. Podsumowanie.

1. Przeprowadzone badania wykazały, że na stężenie wapnia i magnezu w wodach zanieczyszczonych wpływ mają procesy biochemicznego rozkładu, towarzyszące im procesy biokoagulacji oraz obecność substancji humusowych.
2. Procesy te wpływają pośrednio na stężenie magnezu wywołując jego spadek lub wzrost w zależności od wartości początkowej stosunku molowego wapnia do magnezu.
3. W miarę przebiegu procesów biochemicznego rozkładu stężenie magnezu maleje, a wartość stosunku molowego Ca/Mg rośnie, jeżeli, w wyniku wprowadzenia ścieków do wody wartość stosunku molowego Ca/Mg ustali się poniżej równowagowego wapnia i magnezu w kompleksie organicznym.
4. W przypadku, gdy wartość tego stosunku, po wprowadzeniu ścieków będzie większa od wartości równowagowej, stężenie magnezu będzie rosnąć, co spowoduje obniżanie się wartości stosunku molowego wapnia do magnezu.
5. Układ dąży do stanu równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu organicznego niezależnie od wartości początkowej stosunku molowego wapnia do magnezu, który ustala się po wprowadzeniu ścieków.
6. Stężenie wapnia w obu przypadkach zmienia się w niewielkim zakresie, a wartość stosunku molowego Ca/Mg w badanych wodach waha się w granicach wartości równowagi wapniowo-magnezowej kompleksu organicznego.
7. Bezpośrednią przyczyną zmiany stężenia wapnia i magnezu w badanych wodach są procesy biochemicznego utleniania przebiegające w dwóch fazach. Wynikiem pierwszej fazy trwającej 2÷4 dni jest biokoagulacja z wytrąceniem osadów w efekcie tworzenia konglomeratów bakteryjno-organicznych. W drugiej fazie procesy przebiegają głównie w strefie

wytrąconych osadów, gdzie występuje najprawdopodobniej uwalnianie z konglomeratu bakteryjno-organicznego jonów wapnia i magnezu.

8. Procesom biochemicznego utleniania towarzyszą zmiany stężenia wapnia i magnezu (ok. 0,03 val/gO₂ BZT₅) oraz równowagowe spadki zasadowości.
9. Przeprowadzona analiza statystyczna danych z wybranych rzekach Polski z okresu 10-lecia potwierdziła uzyskane wyniki badań laboratoryjnych, gdyż na 189 rozpatrywanych przekrojów stężenie magnezu w ponad 90% przypadków zależy od stosunku molowego Ca/Mg.

4. Literatura.

1. J.R. Dojlido: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995.
2. A. Kabata-Pendias, H. Pendias: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
3. J.E. Andrews, P. Brimblecombe, T.D. Jickells, P.S. Liss: Wprowadzenie do chemii środowiska. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
4. A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróż: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław, 1996.
5. J.D. Allan: Ekologia wód płynących. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
6. E. Gomółka, A. Szaynok: Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
7. J. Siuta: Gleba. Diagnozowanie stanu i zagrożenia. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1995.
8. M. Fotyna, S. Zięba: Przyrodnicze i gospodarcze podstawy wapnowania gleb. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, 1988.
9. M. Fotyna, S. Mercik: Chemia rolna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
10. T. Kowalski: Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głucholańskiej. Ochrona Środowiska, 1996, 3(62) ss. 17-20.
11. A.M. Anielak: Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Nr 64, Politechnika Koszalińska, Koszalin 1998.
12. B. Koziorowski: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1975.
13. Z. Kajak: HYDROBIOLOGIA-LIMNOLOGIA Ekosystemy wód śródlądowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
14. R. Mandal, M.S.A. Salam, J. Murimboh, N.M. Hassan, C.L. Chakrabarti, M.H. Back: Competition of Ca(II) and Mg(II) with Ni(II) for Binding by a Well-Characterized Fulvic Acid in Model Solutions. Environ. Sci. Technol., 2000, Vol. 34, No. 11, pp. 2201-2208.

15. W. Lampert, U. Sommer: *Ekologia wód śródlądowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1996.
16. V.L. Snoeyink, D. Jenkins: *Water Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1980.
17. R.W. Raiswell i inni: *Environmental Chemistry. The Earth- Air- Water Factory*. Resource and Environmental Science Series, London, 1980.
18. H. Uggla: *Gleboznawstwo rolnicze*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1977.
19. D. Bodzek, B. Janoszka, K. Typień, T. Wielkoszyński: Zawartość związków wapnia i magnezu w wybranych wodach i osadach ściekowych Górnego Śląska. *Ochrona Środowiska* 1998, 4(71), ss. 17-19.
20. R. Rylander, H. Bonevic, E. Rubenowitz: Magnesium and calcium in drinking water and cardiovascular mortality. *Scand.J. Work. Environ. Health* 1991;17:91-4.
21. Praca zbiorowa: *Mała encyklopedia medycyny*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa 1979.
22. Inspekcja Ochrony Środowiska, W. Szepański i zespół: *STAN CZYSTOŚCI RZEK, JEZIOR I BAŁTYKU na podstawie badań wykonanych w ramach państwowego monitoringu środowiska w latach 1998-1999*. Warszawa, 2000.
23. W. Chelmicki: *WODA Zasoby, degradacja, ochrona*. Wydawnictwo Naukowe, PWN Warszawa 2001.
24. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dn. 05.XI.1991, Załącznik nr 1.
25. J. Przewłocki, J. Miodoński, K. Kitowski: *Gospodarka wodno-ściekowa oraz infrastruktura ochrony wód w dorzeczu Odry*. Materiały konferencji naukowo-technicznej „Problemy oczyszczania ścieków w dorzeczu Odry”, Wrocław 1995.
26. Praca zbiorowa S. Zięba i in.: *PROGRAM OCHRONY ŚRODOWISKA WOJEWÓDZTWA WROCŁAWSKIEGO W LATACH 1996-2000*, Wrocław, 1996.
27. K. Bartoszewski: *Metody wyznaczania wpływu ścieków na jakość wód na potrzeby planowania ochrony wód przed zanieczyszczeniami*. Pr. Nauk. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografia nr 31, Wrocław 1990.
28. A. Jędrzak, B. Jachimko, B. Najbar: *Zmiany fizyczno-chemiczne cech wód największego zbiornika meromiktycznego na pojezierzu antropogenicznym*

- w okresie kilkunastu lat. Zesz. Nauk. PZ. Zielona Góra, Nr 116. Inż. Środ. Nr 7, 1998, ss. 5-18.
29. A. Górniak: Substancje humusowe i ich rola w funkcjonowaniu ekosystemów słodkowodnych. DISSERTATIONES UNIVERSITATIS VARSOVIENSIS NR 448, Białystok, 1996.
30. Praca zbiorowa pod redakcją J. Nawrockiego i S. Biłozora: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe, PWN Warszawa 2000.
31. M. Świdarska-Bróż: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1993.
32. G. Malina, W. Malicki: Zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami naftowymi w Polsce. Technika Poszukiwań Geologicznych, Nr 4, 1993.
33. Praca zbiorowa pod red. A.L. Kowal: Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1996.
34. J. Łomotowski, A. Szpindor: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady, Warszawa 1999.
35. T. Kowalski: Stopień biochemicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków oraz ich podatność na oczyszczanie. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1988.
36. B. Głowiak, E. Kempa, T. Winnicki: Podstawy ochrony środowiska. PWN. Warszawa 1985.
37. Praca zbiorowa J. Paluch i in.: Mikrobiologia wód. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
38. M. Pawlaczyk-Szpilowa: Mikrobiologia wody i ścieków. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
39. M. Pawlaczyk-Szpilowa: Biologia i ekologia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
40. H. Mańczak: Techniczne podstawy ochrony wód przed zanieczyszczeniem. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1972.
41. K. Bartoszewski, W. Słomka: Obliczanie szybkości zanieczyszczenia i chłonności rzek na zanieczyszczenia. Gospodarka wodna, 1988, nr 4, ss. 86-89.
42. E. Gomółka, A. Szaynok: Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
43. H. Sonntag: Koloidy. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1982.
44. Encyklopedia Biologiczna. Opres, Kraków, 1998.

45. B. Cywiński, S. Gdula, E. Kempa, J. Kurbiel, H. Płoszański: *Oczyszczanie ścieków miejskich*. T1, Arkady, Warszawa, 1972.
46. A. James: *Modelowanie matematyczne w oczyszczaniu ścieków i ochronie wód*. Arkady, Warszawa, 1986.
47. P.A. Vesilind, J.J. Peirce: *Environmental Pollution and Control*. Second Edition, Butterworth Publishers, Stoneham, 1983.
48. M. Pawlaczyk-Szpilowa: *Ćwiczenia z biologii sanitarnej*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1978.
49. J.F. McCarthy, J.M. Zachara: Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 1989, Vol. 23, No 23, pp. 496-502.
50. R.H. Crist, K. Oberholser, N. Shank, M. Nguyen: Nature of Bonding between Metallic Ions and Algal Cell Walls. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, Vol. 15, pp. 1212-1217.
51. N. Yee, J.B. Fein, Ch.J. Daughney: Experimental study of the pH, and reversibility behavior of bacteria-mineral adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, Vol. 64, No. 4, pp 609-617.
52. T. Kowalski: Wpływ zanieczyszczeń organicznych na skład wód. *Ochrona Środowiska*, 1997, 2(65), ss. 33-36.
53. J.B. Fein, C.J. Daughney, N. Yee, T.A. Davis: A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, Vol. 61, pp. 3319-3328.
54. A.C.C. Plette, M.E. Benedetti, W.H. Van Riemsdijk: Competitive binding of protons, calcium, cadmium and zinc to isolated cell walls of a gram-positive soil bacterium. *Environ. Sci. Technol.* 1996, Vol. 30, pp. 1902-1910.
55. D.A. Fowle, J.B. Fein: Experimental measurements of the reversibility of metal-bacteria adsorption reaction. *Chem. Geo.*, 2000, No. 168, pp. 27-36.
56. P.G. Wightman, J.B. Fein: Ternary interaction in humic acid-Cd-bacteria system. *Chem. Geo.*, 2001, No. 180, pp. 55-65.
57. K. Keiding, P. H. Nielsen: DESORPTION OF ORGANIC MACROMOLECULES FROM ACTIVATED SLUDGE: EFFECT OF IONIC COMPOSITION. *Wat. Res.*, Vol. 31, No. 7, pp. 1665-1972, 1997.
58. R.R. Engebretson, R. von Wandruszka: Effects of Humic Acid Purification on Interactions with Hydrophobic Organic Matter: Evidence from Fluorence Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 1999, Vol. 33, No. 23, pp. 4299-4303.

59. K. Starmach, S. Wróbel, K. Pasternak: *Hydrobiologia, limnologia*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976.
60. J. Bever, A. Stein, H. Teichman: *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO Bydgoszcz, 1997.
61. K. Imhoff, K. Imhoff: *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO Bydgoszcz, 1996.
62. M. Rebhum, M. Lurie: Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Wat. Sci. & Tech.* Vol. 27, No. 11, pp 1-20, 1993.
63. A. Karczewska: Skuteczność koagulacji grup związków barwnych w wodach. Praca doktorska. Raport serii PREPRINTY nr 135/85 Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.
64. J.B. Fein, D.A. Fowle: Competitive adsorption of metal cation onto two gram positive bacteria: Testing the chemical equilibrium model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, Vol. 63, pp. 3059-3067.
65. J.B. Fein, J. Boily, K. Güclü, E. Kaulbach: Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces. *Chem. Geo.*, 1999, No. 162, pp. 35-45.
66. A.K. Pandey, S. Pandey, V. Mishra: Stability Constants of Metal-Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2000, No. 47, pp. 195-200.
67. M.F. Benedetti, C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk, L.K. Koopal: Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environ. Sci. Technol.* 1995, Vol. 29, No 2, pp. 446-457.
68. J.P. Pinheiro, A.M. Mota, M.F. Benedetti: Effect of Aluminum Competition on Lead and Cadmium Binding to Humic Acids at Variable Ionic Strength. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, Vol. 34, No. 24, pp. 5137-5143.
69. J.P. Pinheiro, A.M. Mota, M.F. Benedetti: Lead and Calcium Binding to fulvic Acid: Salt Effect and Competition. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, Vol. 33, No. 19, pp. 3398-3404.
70. F.H. Frimmel, R.F. Christman: *Humic Substances and Their Role in the Environmental*. John Wiley & Sons, Inc. New York 1988.
71. S. Yoon, C. Lee, K. Kim, A.G. Fane: Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production. *Wat. Res.* Vol. 32 No 7, pp. 2180-2186, 1998.

72. Rozporządzenie Ministra Zdrowia Nr 937/2000 z dnia 04.09.2000, załącznik nr 2.
73. M. Świdorska-Bróż: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz ich wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Pr. Nauk. Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografia nr 23, Wrocław 1985.
74. E.M. Thurman, R.L. Malcolm: Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, Vol. 15, No. 4, pp. 463-466.
75. H. Martyniuk, K. Tomków: Ugrupowania tlenowe w węglach brunatnych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1981.
76. S. Pompe, K. Heise, H. Nitsche: Capillary electrophoresis for a „finger-print” characterization of fulvic and humic acids. *J. Chromatogr. A*, 723 (1996) pp. 215-218.
77. Leksykon naukowo-techniczny z suplementem. WNT Warszawa 1989.
78. E. Tipping, C.A. Backes, M.A. Hurley: THE COMPLETION OF PROTONS, ALUMINIUM AND CALCIUM BY AQUATIC HUMIC SUBSTANCES: A MODEL INCORPORATING BINDING-SITE HETEROGENEITY AND MACROIONIC EFFECTS. *Wat. Res.*, Vol. 22, No. 5, pp. 597-611, 1988.
79. T. Kowalski: Zastosowanie dolomitów do uzdatniania wód. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.
80. S.D. Faust, J.V. Hunt: Organic Compounds in Aquatic Environments. College of Agriculture and Environmental Science Rutgers- State University, The State University New Brunswick, New Jersey, Marcel Dekker. INC. New York 1971.
81. B. Dobrzański: Gleboznawstwo. Podręcznik dla studentów Akademii Rolniczych. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa, 1995.
82. E.M. Murphy, J.M. Zachara, S.C. Smith: Influence of Mineral-Bound Humic Substances on Sorption of Hydrophobic Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1507-1516.
83. E. Tipping, M.A. Hurley: A unifying model cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, Vol. 56, pp.3627-3641.
84. E. Tipping: Modeling the Competition between Alkaline Earth Cations and Trace Metal Species for Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, Vol. 27, No. 3, pp. 520-529.
85. J.A. Marinsky, J. Ephraim: A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acids

- (Humic and Fulvic Acids). 1. Analysis of the Influence of Polyelectrolyte Properties on the Protonation Equilibria in Ionic Media: Fundamental Concepts. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, Vol. 20, No. 4, pp. 349-354.
86. J.A. Marinsky, J. Ephraim: A Unified Physicochemical Description of the Protonation and Metal Ion Complexation Equilibria of Natural Organic Acids (Humic and Fulvic Acids). 2. Influence of Polyelectrolyte Properties and Functional Group Heterogeneity on the Protonation Equilibria of Fulvic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 1986, Vol. 20, No. 4, pp. 354-366.
87. J.G. Hering, F.M.M. Morel: Humic acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, Vol. 22, No. 10, pp. 1234-1237.
88. E. Tipping: Modelling of Cation Binding by Natural Organic Matter in Soil and Waters. *ANALITICAL PROCEEDINGS, APRIL 1993, VOL. 30*, pp. 186-189.
89. L.T. Sein, J.M. Varnum, S.A. Jansen: Conformational Modeling of a New Building Blok of Humic Acid: Approches to Lowest Energy Conformer. *Environ. Sci. Technol.* 1999, Vol. 33, No 4, pp. 546-552.
90. A.J. Peters, J. Hamilton-Taylor, E. Tipping: Americum Binding to Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, Vol. 35, No. 17, pp. 3495-3500.
91. N. Paxéus, M. Wedborg: Calcium Binding to an Aquatic Fulvic Acid in B. Allard, H. Boren, A. Grimvall: Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment. *Proceedinngs of an International Symposium Linköping, Sweden, August 21-23, 1989*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
92. D.A. Dzombak, W. Fish, F.M.M. Morel: Metal-Humate Interactions. *Diskrete Ligand and Continuous Distribution Models. Environ. Sci. Technol.*, 1986, Vol. 20, No. 7, pp. 669-683.
93. D. Heil, G. Sposito: Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. I. Counter ions and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, Vol. 57, pp. 1241-1246.
94. Praca zbiorowa pod red. A. Śliwa i in.: *Obliczenia chemiczne*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
95. T. Kowalski: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. *Ochrona Środowiska*, 1993, 1-2 (48-49), ss. 45-51.
96. T. Kowalski: Wpływ właściwości chemicznych zanieczyszczeń wód na dobór koagulantów. *Ochrona Środowiska*, 1995, 4(59), ss. 3-8.

97. A.M. Anielak: Chemiczne i fizyko-chemiczne oczyszczanie ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
98. L.D. Beneald, J.F. Judkins, B.L. Weand: Process chemistry for water and wastewater treatment. PRENTICE-HALL. INC. Englewood Cliffs, New Jersey 1982.
99. W. Adamski: Modelowanie zmian jakości wód. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej. Koszalin, 1996.
100. H. Gurgul: Molekularna fizyka morza z elementami ochrony środowiska. Rozprawy i studia, t.20, Uniwersytet Szczeciński, Szczecin, 1996.
101. M. Henze, P. Harremoës, J. Jansen, E. Arvin: Oczyszczanie ścieków, procesy biologiczne i chemiczne. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2000.
102. Z. Prusinkiewicz: LEKSYKON EKOLOGICZNO-GLEBOZNAWCZY. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.
103. Y. Chein, J. Buffle: Physicochemical and microbial preservation of colloid characteristics of natural water samples. I. Experimental conditions. Wat. Res., Vol. 30, No. 9, pp. 2178-2184, 1996.
104. S. Kam, J. Gregory: The interaction of humic substances with cationic polyelektrolytes. Wat. Res., Vol. 35, No. 15, pp. 3557-3566, 2001.
105. J. Fetting, H. Ratnaweera: INFLUENCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER ON COAGULATION/FLOCCULATION OF WASTEWATER BY ALUM. Wat. Sci. & Tech., Vol. 27, No. 11, pp. 103-112, 1993.
106. E. Tipping, C. Woof, M.A. Hurley: Humic substances in acid surface waters; Modelling aluminium binding, contribution to ionic charge-balance, and control of pH. Water Res., 1991, Vol. 25, No. 4, pp. 425-435.
107. T. Kowalski: Zjawiska fizyczno-chemiczne towarzyszące koagulacji zanieczyszczeń wód powierzchniowych solami glinu i żelaza. Ochrona Środowiska, 2000, nr 2(77), ss. 15-19.
108. D. Heil, G. Sposito: Organic matter role in illitic soil colloids flocculation. II. Surface charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, Vol. 57, pp. 1246-1253.
109. T. Winnicki: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady, Warszawa, 1978.
110. A. Kolanek, T. Kowalski: Wpływ substancji humusowych na stężenie wapnia i magnezu w wodach powierzchniowych. Materiały konferencyjne ogólnopolskiej

konferencji naukowo-technicznej „Aktualne zagadnienia w oczyszczaniu wody”
Szczyrk 11-12 maj 2001.

111. T. Kowalski, D. Turkiewicz: Wpływ dawkowania soli wapnia i magnezu na przebieg koagulacji domieszek wód siarczanem glinu. *Ochrona Środowiska*. 1999, 4(75), ss. 29-32.
112. A. Kolanek, T. Kowalski: Wpływ procesów biochemicznych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach. *Ochrona Środowiska*, 2001, 1(80) ss. 17-21.
113. A. Kolanek, T. Kowalski: Wpływ procesów biochemicznych i substancji humusowych na stężenia związków wapnia i magnezu w wodach. *Ochrona Środowiska*, 2002, 1(84) ss. 9-12.
114. W. Hermanowicz, W. Dożańska, J. Dojlido, B. Koziorowski: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa, 1975.
115. A.D. Eaton, L.S. Clesceri, A. E. Greenberg : STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, Washington, 1995.
116. B.E. Gomółkowie: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1992.
117. Z. Marczenko: PRACOWNIA CHEMII ANALITYCZNEJ - analiza ilościowa. Warszawa, 1969.

5. Spis tabel.

Tab. 1. Dopuszczalne wybrane wartości wskaźników zanieczyszczeń śródlądowych wód powierzchniowych w poszczególnych klasach czystości [23, 24].....	9
Tab. 2. Zestawienie średnich wartości stężeń wybranych parametrów jakości wody w przekrojach reperowych Odry w 1999 roku [22].	11
Tab. 3. Skład ścieków biologicznie oczyszczonych wyrażony przez procentowy udział w ogólnym ChZT [35].	14
Tab. 4. Procentowy udział w masie organicznej SH podstawowych pierwiastków [63].	28
Tab. 5. Skład elementarny substancji humusowych [74, 79].	29
Tab. 6. Zestawienie stałych trwałości kompleksu dla kwasów humusowych pochodzenia glebowego, pH= 3,5 [66].	33
Tab. 7. Średnie stężenia wapnia, magnezu oraz wartości równowagowe Ca/Mg [112].	39
Tab. 8. Skład fizyczno-chemiczny badanych wód.	46
Tab. 9. Skład fizyczno-chemiczny ścieków miejskich.	47
Tab. 10. Zestawienie norm oznaczeń.	50
Tab. 11. Wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ w zależności od pH.	96
Tab. 12. Wpływ dawki kwasów humusowych (KH) na intensywność barwy.	96
Tab. 13. Zestawienie wyników pomiarów potencjału elektrokinetycznego ζ kwasów humusowych przy zmiennym pH i zmiennym składzie próby.	96
Tab. 14. Wyniki badań serii nr 1 – Odra.	97
Tab. 15. Wyniki badań serii nr 2 – Oława.	98
Tab. 16. Wyniki badań serii nr 3 – Oława.	100
Tab. 17. Wyniki badań serii nr 4 – Odra (p- próba nie sączona, s- próba sączona).	102
Tab. 18. Wyniki badań serii nr 5 – Oława.	104
Tab. 19. Wyniki badań serii nr 6 - Odra.	106
Tab. 20. Wyniki badań serii nr 7.	107
Tab. 21. Wyniki badań serii nr 8 - Odra.	109
Tab. 22. Wyniki badań serii nr 10.	111
Tab. 23. Wyniki badań serii nr 11.	111
Tab. 24. Wyniki badań serii nr 12 – Odra.	113

Tab. 25. Wyniki badań serii nr 13 - Oława.	115
Tab. 26. Wyniki badań serii nr 14.	118
Tab. 27. Wyniki badań serii nr 18 - woda wodociągowa.	120
Tab. 28. Skład fizyczno-chemiczny wody wodociągowej oraz ścieków miejskich stosowanych w seriach badawczych.	122
Tab. 29. Udział % pierwiastków w suchej masie organicznej (SMO).....	65
Tab. 30. Bilans zmian zasadowości w badanych próbach.	122
Tab. 31. Zestawienie przekrojów badanych rzek ((+) – wykonywano pomiary, (-) – nie wykonywano pomiarów, w danym roku hydrologicznym).	123
Tab. 32. Zmiana stężenia magnezu w wyniku spadku BZT ₅ w wybranych przekrojach rzek [113].	72

6. Spis rysunków.

Rys. 1. Przemiany w układzie otwartym [16].	06
Rys. 2. Wielkości cząstek znajdujących się w ściekach bytowo-gospodarczych [34].	14
Rys. 3. Rozkład związków organicznych w procesie biochemicznego utleniania [45].	17
Rys. 4. Przemiany związków azotu [6].	17
Rys. 5. Cykl biochemiczny węgla [33].	18
Rys. 6. Budowa komórki bakteryjnej [45].	18
Rys. 7. Schemat zmian struktury kłaczków osadu czynnego [57].	20
Rys. 8. Kształt linii tlenowej dla wód zanieczyszczonych wg Mańczaka [40].	21
Rys. 9. Przebieg procesu samooczyszczania w rzece [13].	22
Rys. 10. Obieg azotu [1].	23
Rys. 11. Grupy funkcyjne [16].	28
Rys. 12. Schemat budowy kwasów humusowych [16].	29
Rys. 13. Model budowy substancji humusowych wg Seina [89].	31
Rys. 14. Model struktury kwasu humusowego pokazujący wiązania podlegające skręceniu [89].	31
Rys. 15. Układ koloidalny [4].	34
Rys. 16. Wpływ wymiany jonów wodorowych na zmianę ładunku na powierzchni cząstki organicznej [101].	35
Rys. 17. Zmiana położenia punktu izoelektrycznego [101].	35
Rys. 18. Model warstwy podwójnej substancji humusowych [106].	36
Rys. 19. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wyniku koagulacji wód Odry siarczanem glinu w zależności od stosunku molowego Ca/Mg [107].	38
Rys. 20. Zależność stężenia żelaza i barwy od stosunku molowego Ca/Mg [112].	38
Rys. 21. Zależność stężenia żelaza i intensywności barwy wód Oławy od stosunku molowego Ca/Mg [111].	40
Rys. 22. Zmiany stężenia wapnia i magnezu w wyniku dawkowania chlorku wapnia lub siarczanu magnezu do wód Odry w zależności od stosunku Ca/Mg [111].	40
Rys. 22a. Wpływ BZT ₅ na stężenie wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Nysa Kłodzka) [6].	41
Rys. 23. Schemat układu badawczego.	43

Rys. 24. Wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ w zależności od pH dla roztworu o stężeniu SH 31 g/m ³ .	44
Rys. 25. Wpływ dawki kwasów humusowych (KH) na intensywność barwy.	44
Rys. 26. Wpływ pH a potencjał elektrokinetyczny ζ kwasów humusowych (KH) w zależności od występowania jonów wapnia i magnezu w roztworze.	45
Rys. 27. Zależność między utlenialnością, a ogólnym węglem organicznym dla próbek wód Odry i Oławy.	47
Rys. 28. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odry serii nr 1 (a-reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	125
Rys. 29. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Oławy serii nr 2 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	126
Rys. 30. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób Oławy serii nr 3 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	127
Rys. 31. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób Odry serii nr 4 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	128
Rys. 32. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Oławy serii nr 5 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	129
Rys. 33. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób Odry serii nr 6 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	130
Rys. 34. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych wód serii nr 7 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	131
Rys. 35. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odry serii nr 8 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	132
Rys. 36. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Oławy serii nr 10 (a-reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	133
Rys. 37. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych wód serii nr 11 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	134
Rys. 38. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odry serii 12 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	135
Rys. 39. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Oławy serii 13 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	136
Rys. 40. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód serii 18 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).	137

Rys. 41. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 1 (a- bez ścieków, b- +0,75 dm ³ ścieków, c- +1,50 dm ³ ścieków).	59
Rys. 42. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 6 (a'- bez ścieków, b'- +0,75 dm ³ ścieków, c'- +1,50 dm ³ ścieków).	59
Rys. 43. Zależność BZT ₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Odry, seria nr 6 (b'- +0,75 dm ³ ścieków, c'- +1,50 dm ³ ścieków).	60
Rys. 44. Zależność BZT ₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Oławy, seria nr 5 (b- +0,75 dm ³ ścieków, c- +1,50 dm ³ ścieków).	60
Rys. 45. Zależność BZT ₅ i barwy wody od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody z Oławy (seria nr 5 – b- +0,75 dm ³ ścieków, seria nr 13 – c- + 9 mgMg/dm ³ + 1,50 dm ³ ścieków).	61
Rys. 46. Zależność stężenia wapnia i magnezu od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbkach wody Oławy, seria nr 5 (r1- bez ścieków, r2- +0,75 dm ³ ścieków, r3- +1,50 dm ³ ścieków).	61
Rys. 47. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 7 (a- woda wodociągowa + 1,00 dm ³ ścieków, c- woda z Odry +1,00 dm ³ ścieków).	67
Rys. 48. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 12 (a- woda z Odry, c- + 1,50 dm ³ ścieków).	67
Rys. 49. Zmiana stężenia substancji humusowych (SH) oraz intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 13 (a- woda z Oławy, c- +9 mg Mg/dm ³ + 1,50 dm ³ ścieków).	68
Rys. 50. Zmiana intensywności barwy w czasie trwania serii badawczej nr 18 (a – woda wodociągowa + 8 mg KH/dm ³ , c- woda wodociągowa + 8 mg KH/dm ³ +1,50 dm ³ ścieków).	68
Rys. 51. Zależność intensywności barwy i potencjału elektrokinetycznego ζ od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych wodach Odry- seria nr 7, reaktor 3- z dawkowanymi ściekami, Odra'- seria nr 12, reaktor 3- z dawkowanymi ściekami.	69

Rys. 52. Zależność intensywności barwy i potencjału elektrokinetycznego ζ od stosunku molowego Ca/Mg w napowietrzanych próbach wody Oławy -seria nr 13, reaktor 3- z dawkowanymi ściekami i 9 mg Mg/dm ³ .	69
Rys. 53. Wpływ BZT ₅ na spadek zasadowości w wyniku biokoagulacji w napowietrzanej wodzie.	73
Rys. 54. Wpływ spadku zasadowości w wyniku biokoagulacji na zmianę stężenia równoważnego magnezu w napowietrzanej próbce.	73
Rys. 55. Zestawienie zależności wybranych wskaźników od stosunku molowego Ca/Mg dla przekroji badanych rzek: rys. A. Bug 33.0 km, Wyszków, rys. B. Jez. Zegrzyńskie, Narew 63.0 km, rys. C. Nysa Łużycka 13.2 km, pon. Gubina, rys. D. Warta 243,6 km, pow. Poznania, rys. E. Odra 20.0 km, Chałupki, rys. F. Odra 108.3 km, pon. Kłodnicy i Koźła, rys. G. Odra 126.2 km, pow. Krapkowic, rys. H. Odra 249.0 km, Wrocław (kładka), rys. I. Odra 278.0 km, pow. ZP. "Rokita", rys. J. Odra 303.0 km, pon. ZP. "Rokita", rys. K. Odra 581.0 km, pow. Słubic, rys. L. Odra 615.0 km, pow. uj. Warty, rys. M. Odra 645.3 km, pon. uj. Warty, rys. N. Odra 690.0 km, Krajnik Dolny, rys. O. Ina 10.2 km, Goleniów, rys. P. Wisła 22.5 km, pow. uj. Skawy, rys. R. Wisła 63,7 km, Kraków, rys. S. Wisła 102.0 km, m. Niepołomice, rys. T. Wisła 194.1 km, m. Szczucin, rys. U. Wisła 247.7 km, pow. KiZSP "Siarkopol", rys. W. Wisła 268.4 km, m. Sandomierz, rys. Z. Wisła 437.0 km, m. Magnuszew, rys. AA. Wisła 510.0 km, Warszawa, rys. AB. Wisła 586.9 km, m. Wyszogród, rys. AC Wisła 702.4 km, pon. Włocławka, rys. AD. Wisła 926.0 km, Kieźmark.	138-145
Rys. 56. Zestawienie współczynników determinacji dla wybranych wskaźników w zależności od Ca/Mg w poszczególnych latach hydrologicznych dla przekroju Wisła 63.7 km, Kraków.	74
Rys. 57. Zależność stężenia magnezu w wodach Wisły (63,7 km) od stosunku molowego Ca/Mg.	75
Rys. 58. Zależność stężenia magnezu w wodach Odry (645,3 km) od stosunku molowego Ca/Mg.	77
Rys. 59. Zależność stężenia magnezu w wodach Wisły (63,7 km) od stosunku molowego Ca/Mg.	77

7. ZAŁĄCZNIK I – Tabele wyników.

Tab. 11. Wielkość potencjału elektrokinetycznego ζ w zależności od pH.

pH	-	10,84	9,89	8,91	7,51	6,97	6,50	6,00
potencjał ζ	mV	-35,6	-35,6	-32,8	-33,7	-32,6	-33,2	-33,8
pH	-	4,60	3,61	2,61	2,20	1,89	1,30	0,85
potencjał ζ	mV	-33,5	-31,2	-20,7	-17,6	-14,1	-6,6	-12,4

Tab. 12. Wpływ dawki kwasów humusowych (KH) na intensywność barwy.

Dawka KH	g/m ³	0,00	1,43	2,86	5,71	7,14
Barwa	g Pt/m ³	0,0	7,5	15,8	31,5	39,4

Tab. 13. Zestawienie wyników pomiarów potencjału elektrokinetycznego ζ kwasów humusowych przy zmiennym pH i zmiennym składzie próby.

Zestawienie wyników pomiarów potencjału elektrokinetycznego w zależności od pH															
próba	pH														
	0,84	0,94	0,99	1,05	1,08	1,30	1,37	1,58	1,63	1,69	1,80	1,89	1,97	2,00	
I		-8,2				-6,6					-17,0	-14,1			
II	-9,3				-8,6					-16,8					-16,7
III		-9,1						-11,3			-16,7				
IV			-9,0	-8,3			-7,1		-14,0					-11,6	
próba	pH														
	2,20	2,27	2,44	2,47	2,48	2,51	2,61	2,95	3,18	3,18	3,23	3,40	3,43	3,46	
I	-17,6		-19,4				-20,7						-22,3		
II			-20,6					-22,5					-25,3		
III		-19,4	-20,0						-24,9	-24,9					-24,8
IV				-20,5	-19,7	-20,5					-24,3	-24,3			
próba	pH														
	3,54	3,61	3,93	4,12	4,19	4,20	4,27	4,37	4,41	4,43	4,60	4,91	5,07	5,23	
I		-31,2						-32,0			-33,5				
II			-31,4			-30,5						-32,9			
III					-33,2					-32,8				-33,6	
IV	-23,6			-30,0			-28,8		-32,8				-32,2		
próba	pH														
	5,30	5,34	5,48	5,50	5,81	5,96	6,00	6,08	6,11	6,14	6,16	6,18	6,43	6,50	
I	-35,8						-33,8	-33,6						-34,2	
II			-32,8		-32,9				-35,4						
III		-31,8									-32,9	-33,7			
IV		-30,3		-30,9		-31,6				-31,5			-32,6		
próba	pH														
	6,58	6,74	6,83	6,94	6,97	7,13	7,22	7,51	7,78	7,80	7,84	7,91	7,98	8,05	
I				-34,4	-33,5			-34,3				-33,7			
II	-34,2			-32,5		-31,8							-32,7	-31,1	
III				-31,5			-35,0				-31,8				
IV		-31,3	-32,8						-33,7	-32,6		-30,6			

Legenda: I- roztwór naturalnych kwasów humusowych (KH), II- roztwór KH + CA, III- roztwór KH +Mg, IV- roztwór KH +Ca+Mg.

Tab. 14. Wyniki badań serii nr 1 – Odra.

POMIARY SERII No 1. – ODRA						
Barwa, g Pt/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	30	23	20	20	17	20
reaktor2	30	25	23	23	20	20
reaktor3	35	30	27	25	20	20
Mętność, g /m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	10	13	15	15	17	25
reaktor2	13	15	17	17	17	27
reaktor3	15	20	20	22	23	30
pH, -						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	8,32	7,62	8,21	7,70	7,90	8,33
reaktor2	7,92	7,64	8,10	7,61	7,86	8,10
reaktor3	7,90	7,70	7,79	7,58	7,78	7,79
Zasadowość, val/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8	1,85
reaktor2	2,1	2,4	2,2	1,9	1,6	1,5
reaktor3	2,4	2,3	2,5	2,1	1,6	1,5
Amoniak, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	0,10	0,10	0,05	0,01	0,00	0,00
reaktor2	1,50	2,25	2,50	0,35	0,00	0,05
reaktor3	3,00	2,70	3,00	0,11	0,00	0,05
Azotany, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	1,6	1,2	1,6	2,4	2,4	2,4
reaktor2	1,6	0,8	1,2	2,0	2,6	3,0
reaktor3	1,6	0,8	0,8	1,6	2,4	4,8
Azotyny, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	0,07	0,06	0,18	0,32	0,32	0,30
reaktor2	0,08	0,12	0,56	3,84	3,20	0,34
reaktor3	0,07	0,10	1,16	4,00	7,10	0,36
Wapń, st. twardości						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	8,3	8,0	7,8	7,8	9,6	7,9
reaktor2	8,1	8,6	8,2	8,2	9,2	8,3
reaktor3	8,9	8,6	8,0	8,2	9,6	8,7
Magnez, st. twardości						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	2,9	1,8	2,0	2,4	2,4	1,8
reaktor2	2,9	1,8	2,0	2,8	3,0	-
reaktor3	2,8	2,0	1,8	2,8	2,8	2,4
Twardość og., st. twardości						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	11,2	9,8	9,8	10,2	12,0	9,7
reaktor2	11,0	10,4	10,2	11,0	12,2	11,2
reaktor3	11,7	10,6	9,8	11,0	12,4	11,1
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³						

t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	8,4	8,6	9,0	9,0	8,8	8,6
reaktor2	7,6	9,4	9,0	13,4	12,2	8,8
reaktor3	6,4	9,0	9,2	18,0	19,4	8,8
BZT ₅ , g O ₂ /m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	6,50	6,50	8,16	0,80	4,80	0,75
reaktor2	13,25	13,20	14,96	1,50	2,64	0,20
reaktor3	19,75	10,80	14,28	4,20	3,00	8,75
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	7,7	7,6	11,0	7,8	8,2	8,8
reaktor2	10,9	12,6	11,8	12,2	10,4	9,4
reaktor3	13,3	11,6	12,0	14,6	15,8	11,2
Żelazo og., g Fe _{og} /m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	0,147	0,220	0,180	0,000	0,167	0,316
reaktor2	0,203	0,330	0,213	0,000	0,186	0,552
reaktor3	0,421	0,245	0,300	0,075	0,122	0,652
Chlorki, g Cl/m ³						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	130	126	118	128	164	128
reaktor2	118	122	124	128	180	124
reaktor3	118	126	130	133	172	136
Ca/Mg						
t, doba	0	2	4	7	9	16
reaktor1	2,86	4,44	3,90	3,25	4,00	4,39
reaktor2	2,79	4,78	4,10	2,93	3,07	-
reaktor3	3,18	4,30	4,44	2,93	3,43	3,63

- dawkowanie:
reaktor 1- Odra,
reaktor 2- 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3- 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

Tab. 15. Wyniki badań serii nr 2 – Oława.

POMIARY SERII No 2. – OŁAWA				
Barwa, g Pt/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	35	25	20	20
reaktor2	40	30	30	25
reaktor3	45	35	30	27
Mętność, g /m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	13	13	13	15
reaktor2	14	17	17	20
reaktor3	15	30	35	40
pH, -				
t, doba	0	3	4	15
reaktor1	7,80	8,27	8,32	8,54
reaktor2	7,90	8,24	7,71	8,43
reaktor3	8,00	8,16	7,60	8,26

Zasadowość, val/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	3	3	3,4	3,4
reaktor2	3,6	3,6	3,8	3,3
reaktor3	4	3,8	3,6	2,6
Amoniak, g N/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	0,00	0,00	0,00	0,00
reaktor2	2,75	3,50	0,50	0,00
reaktor3	5,00	6,00	2,50	0,40
Azotany, g N/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	1,2	1,0	2,6	1,5
reaktor2	1,3	0,8	1,0	-
reaktor3	1,0	0,8	1,0	6,5
Azotyny, g N/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	0,14	0,23	2,60	0,07
reaktor2	0,20	0,35	1,00	0,15
reaktor3	0,25	0,60	1,00	0,24
Wapń, st. twardości				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	14,6	14,0	16,6	14,6
reaktor2	14,6	13,6	14,4	14,8
reaktor3	14,8	13,4	20,0	14,0
Magnez, st. twardości				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	4,4	4,4	5,4	3,6
reaktor2	3,6	3,6	5,0	3,0
reaktor3	4,2	3,8	6,0	3,4
Twardość og., st. twardości				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	19,0	18,4	22,0	18,2
reaktor2	18,2	17,2	19,4	17,8
reaktor3	19,0	17,2	26,0	17,4
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	8,0	8,0	8,8	9,2
reaktor2	6,4	8,2	14,8	9,4
reaktor3	1,4	8,0	16,0	9,2
BZT ₅ , g O ₂ /m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	6,70	5,40	4,50	5,40
reaktor2	18,40	10,80	-	4,30
reaktor3	26,50	13,20	15,60	3,80
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	8,2	6,4	8,0	7,0
reaktor2	10,2	9,8	12,6	7,0
reaktor3	14,8	8,6	15,4	9,4
Żelazo og., g Fe _{og.} /m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	0,526	0,712	0,202	0,680

reaktor2	0,657	0,791	0,366	0,851
reaktor3	0,687	0,754	0,803	0,863
Chlorki, g Cl/m ³				
t, doba	0	3	7	15
reaktor1	148	148	152	156
reaktor2	148	148	144	152
reaktor3	148	140	144	144
Ca/Mg				
reaktor1	3,32	3,18	3,07	4,06
reaktor2	4,06	3,78	2,88	4,93
reaktor3	3,52	3,53	3,33	4,12

- dawkowanie:
reaktor 1- Oława
reaktor 2- 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3- 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

Tab. 16. Wyniki badań serii nr 3 – Oława.

POMIARY SERII No 3.- OŁAWA					
Barwa, g Pt/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	32	27	25	27	25
reaktor2	32	30	27	27	25
reaktor3	32	30	27	25	25
Mętność, g /m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	21	16	23	22	18
reaktor2	21	18	17	16	16
reaktor3	21	17	17	20	17
pH, -					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	8,09	8,26	8,36	8,18	7,85
reaktor2	8,09	8,39	8,45	8,52	7,97
reaktor3	8,09	8,44	8,45	8,51	8,10
Zasadowość, val/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	3,6	4,0	3,8	3,6	3,1
reaktor2	3,6	4,0	4,0	3,8	3,3
reaktor3	3,6	4,0	3,8	4,0	3,2
Amoniak, g N/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	1,00	1,00	0,60	0,10	0,04
reaktor2	1,00	0,90	0,90	0,10	0,04
reaktor3	1,00	1,00	0,90	0,10	0,04
Azotany, g N/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	0,36	0,80	0,80	0,60	4,00
reaktor2	0,36	1,00	0,80	0,80	4,80
reaktor3	0,36	0,80	0,80	0,60	4,80
Azotyny, g N/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	0,12	0,10	2,56	3,20	0,10
reaktor2	0,12	0,10	2,56	3,20	0,10

reaktor3	0,12	0,10	2,56	3,20	0,10
Wapń, st. twardości					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	15,2	15,6	15,2	15,4	15,4
reaktor2	15,2	18,8	15,2	15,6	15,6
reaktor3	15,2	16,2	14,2	15,8	15,6
Magnez, st. twardości					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	4,4	4,6	5,8	4,4	4,8
reaktor2	4,4	5,2	5,8	5,6	6,6
reaktor3	4,4	4,4	5,0	5,6	6,2
Twardość og., st. twardości					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	19,6	20,2	21,0	19,8	20,2
reaktor2	19,6	24,0	21,0	21,2	22,2
reaktor3	19,6	20,6	19,2	21,4	21,8
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	10,6	8,2	9,0	13,0	10,0
reaktor2	10,6	8,0	9,0	11,6	9,8
reaktor3	10,6	8,0	9,2	12,0	10,0
BZT ₅ , g O ₂ /m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1-p	16,8	11,0	5,4	1,6	1,6
reaktor1-s	7,8	8,0	5,0	1,8	3,2
reaktor2-p	16,8	11,4	11,4	4,4	1,6
reaktor2-s	7,8	6,6	4,2	-	2,8
reaktor3-p	16,8	13,0	5,0	3,4	2,4
reaktor3-s	7,8	7,3	3,8	1,2	2,4
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1-p	14,0	12,8	16,4	13,0	9,4
reaktor1-s	11,6	9,8	9,2	11,6	10,2
reaktor2-p	14,0	11,8	12,2	13,0	9,4
reaktor2-s	11,6	9,4	8,8	11,0	9,4
reaktor3-p	14,0	11,8	12,6	13,0	8,4
reaktor3-s	11,6	10,0	8,1	11,0	9,8
Żelazo og., g Fe _{og} /m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1-p	1,042	0,948	0,768	1,350	1,200
reaktor1-s	0,820	0,672	0,342	0,911	0,741
reaktor2-p	1,042	0,898	0,826	0,989	1,364
reaktor2-s	0,820	1,000	0,335	0,837	1,000
reaktor3-p	1,042	0,798	0,645	1,395	1,163
reaktor3-s	0,820	0,607	0,321	0,650	0,996
Chlorki, g Cl/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	74	78	80	82	78
reaktor2	74	78	80	86	82
reaktor3	74	78	80	82	82
Ca/Mg					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	3,5	3,4	2,6	3,5	3,2

reaktor2	3,5	3,6	2,6	2,8	2,4
reaktor3	3,5	3,7	2,8	2,8	2,5
Sucha masa, g/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	683	692	698	702	734
reaktor2	683	654	696	690	708
reaktor3	683	676	726	688	712
Zawiesiny, g/m ³					
t, doba	0	2	6	9	21
reaktor1	25	42	14	26	38
reaktor2	25	2	8	26	12
reaktor3	25	10	22	30	2

- dawkowanie: 0,75 dm³ ścieków do 11 dm³
reaktor 1- Oława, Q_{powietrza} = 3 dm³/h,
reaktor 2- Oława, Q_{powietrza} = 6 dm³/h,
reaktor 3- Oława, Q_{powietrza} = 12 dm³/h.

Tab. 17. Wyniki badań serii nr 4 – Odra (p- próba nie sączona, s- próba sączona).

POMIARY SERII No 4.- ODRA							
Barwa, g Pt/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	20	25	-	-	25	-	20
reaktor2	20	25	-	-	22	-	25
reaktor3	20	27	-	-	22	-	23
mętność							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1-p	21,0	20,0	22,0	12,0	17,0	14,4	19,0
reaktor1-s	-	2,7	1,1	1,0	0,5	0,4	0,3
reaktor2-p	21,0	13,0	16,0	7,5	14,0	10,5	24,0
reaktor2-s	-	2,9	1,5	1,2	0,6	0,5	0,4
reaktor3-p	21,0	15,0	16,0	8,5	15,0	15,6	20,0
reaktor3-s	-	3,0	1,7	1,2	0,9	0,6	0,6
pH, -							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	7,76	7,95	-	-	7,60	-	8,05
reaktor2	7,76	8,19	-	-	7,79	-	8,12
reaktor3	7,76	8,16	-	-	7,91	-	8,10
Zasadowość, val/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	2,90	2,80	-	-	2,20	-	1,75
reaktor2	2,90	2,80	-	-	2,05	-	1,80
reaktor3	2,90	2,70	-	-	2,30	-	1,80
Amoniak, g N/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	3,50	7,00	-	-	1,40	-	0,00
reaktor2	3,50	6,00	-	-	0,70	-	0,00
reaktor3	3,50	6,00	-	-	3,00	-	0,00
Azotany, g N/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	0,15	1,60	-	-	1,54	-	5,05
reaktor2	0,15	1,40	-	-	1,85	-	3,84

reaktor3	0,15	1,40	-	-	1,95	-	4,30
Azotyny, g N/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	0,40	0,30	-	-	4,63	-	0,10
reaktor2	0,40	0,25	-	-	4,75	-	0,12
reaktor3	0,40	0,25	-	-	3,47	-	1,06
Wapń, st. twardości							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	9,0	10,0	-	-	9,2	-	9,2
reaktor2	9,0	9,6	-	-	9,2	-	9,3
reaktor3	9,0	9,4	-	-	9,4	-	9,2
Magnez, st. twardości							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	3,3	2,4	-	-	3,4	-	2,6
reaktor2	3,3	2,8	-	-	3,2	-	2,9
reaktor3	3,3	2,6	-	-	3,2	-	3,7
Twardość og., st. twardości							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	12,3	12,8	-	-	13,2	-	12,8
reaktor2	12,3	12,8	-	-	12,8	-	13,0
reaktor3	12,3	13,6	-	-	12,6	-	12,8
BZT ₅ , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1-p	7,5	6,0	-	7,5	4,4	6,4	2,0
reaktor1-s	-	3,0	-	6,9	-	8,0	1,8
reaktor2-p	7,5	4,8	-	4,5	5,0	6,0	3,2
reaktor2-s	-	3,6	-	3,9	-	-	2,7
reaktor3-p	7,5	8,4	-	5,1	2,8	7,4	3,2
reaktor3-s	-	3,4	-	4,5	-	-	1,2
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1-p	14,2	11,4	-	-	13,4	-	8,4
reaktor1-s	13,3	10,2	-	-	12,0	-	8,2
reaktor2-p	14,2	14,2	-	-	12,0	-	11,4
reaktor2-s	13,3	11,0	-	-	13,4	-	7,4
reaktor3-p	14,2	12,2	-	-	11,4	-	10,8
reaktor3-s	13,3	10,4	-	-	11,4	-	8,0
Żelazo og., g Fe _{og} /m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1-p	1,32	0,85	-	-	1,10	-	0,94
reaktor1-s	0,36	0,49	-	-	0,11	-	0,00
reaktor2-p	1,32	0,80	-	-	0,57	-	0,71
reaktor2-s	0,36	0,36	-	-	0,17	-	0,00
reaktor3-p	1,32	0,91	-	-	0,94	-	0,91
reaktor3-s	0,36	0,49	-	-	0,08	-	0,00
Chlorki, g Cl/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	168	154	-	-	164	-	168
reaktor2	168	160	-	-	162	-	168
reaktor3	168	166	-	-	162	-	168
Ca/Mg							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	2,73	4,17	-	-	2,71	-	3,54

reaktor2	2,73	3,43	-	-	2,88	-	3,21
reaktor3	2,73	3,62	-	-	2,94	-	2,49
Sucha masa, g/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	824	564	674	-	560	638	668
reaktor2	824	618	664	-	556	616	668
reaktor3	824	536	510	-	560	610	642
Zawiesiny, g/m ³							
t, doba	0	2	3	4	7	10	14
reaktor1	82	202	-	-	32	22	32
reaktor2	82	450	-	-	52	28	28
reaktor3	82	32	-	-	16	50	24

- dawkowanie: 1.00 dm³ ścieków do 11 dm³
reaktor 1- Oława, Q_{powietrza} = 3 dm³/h,
reaktor 2- Oława, Q_{powietrza} = 15 dm³/h,
reaktor 3- Oława, Q_{powietrza} = 33 dm³/h.

Tab. 18. Wyniki badań serii nr 5 – Oława.

POMIARY SERII No 5.- OŁAWA						
Barwa, g Pt/m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	17	21	14	12	9	7
reaktor2	30	21	15	13	15	11
reaktor3	43	27	19	19	20	13
Mętność, g /m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	3,95	3,07	1,50	0,78	0,60	0,18
reaktor2	13,70	2,35	0,95	0,65	0,37	0,26
reaktor3	18,10	2,68	1,18	0,99	0,37	0,20
pH, -						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	7,58	8,41	8,36	8,41	7,86	8,09
reaktor2	7,66	8,28	8,43	8,37	8,30	8,40
reaktor3	7,77	8,01	8,40	8,43	8,11	8,33
Zasadowość, val/m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	4,2	4,2	4,2	4,0	3,5	2,5
reaktor2	4,3	4,4	4,5	4,3	4,1	3,5
reaktor3	4,6	4,5	4,6	4,4	4,2	3,5
Amoniak, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	1,05	0,40	0,90	0,61	0,78	0,53
reaktor2	4,10	3,20	4,15	3,36	0,75	0,54
reaktor3	7,62	6,20	9,82	7,36	0,77	0,50
Azotany, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	2,83	3,12	3,62	2,98	2,73	2,64
reaktor2	2,04	2,58	3,00	2,29	3,26	4,20
reaktor3	1,90	1,98	2,56	2,21	3,05	6,05
Azotyny, g N/m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	0,06	0,02	0,06	0,12	0,45	0,12
reaktor2	0,13	0,05	0,14	0,62	3,91	0,06

reaktor3	1,82	0,40	0,63	1,11	7,24	0,07
Wapń, st. twardości						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	20,0	20,0	19,8	19,4	18,0	15,3
reaktor2	19,7	19,8	19,9	20,2	19,5	19,8
reaktor3	20,0	19,7	19,9	19,4	19,4	19,4
Magnez, st. twardości						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	5,7	5,0	5,2	5,1	5,6	5,3
reaktor2	5,4	5,2	5,1	4,8	5,8	5,3
reaktor3	4,6	5,0	5,2	4,9	5,4	6,2
Twardość og., st. twardości						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	25,7	24,9	25,0	24,5	23,3	20,5
reaktor2	25,0	24,7	24,9	25,0	25,3	23,3
reaktor3	25,0	24,7	24,6	24,5	25,0	24,5
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	11,8	8,8	9,0	9,0	9,2	8,6
reaktor2	11,0	8,2	8,4	9,0	12,0	8,2
reaktor3	10,2	8,0	8,6	9,0	18,8	8,0
BZT ₅ , g O ₂ /m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	1,8	0,7	0,8	1,0	2,2	0,8
reaktor2	16,4	3,8	1,6	-	-	0,6
reaktor3	25,5	6,7	2,0	-	-	0,6
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	4,9	3,6	3,8	3,2	3,6	4,1
reaktor2	13,7	7,9	5,5	5,7	7,8	4,3
reaktor3	22,9	15,7	8,5	8,1	12,5	6,1
Żelazo og., g Fe _{og} /m ³						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	0,17	0,08	0,07	0,12	0,21	0,23
reaktor2	0,60	0,06	0,05	0,04	0,23	0,34
reaktor3	0,85	0,12	0,05	0,05	0,27	0,28
Chlorki, g Cl/m ³						
t, doba	0	2	4	6	17	-
reaktor1	72	73	75	71	82	-
reaktor2	74	77	80	75	94	-
reaktor3	84	82	82	81	90	-
Ca/Mg						
t, doba	0	2	4	6	10	17
reaktor1	3,51	4,00	3,81	3,80	3,21	2,89
reaktor2	3,65	3,81	3,90	4,21	3,36	3,74
reaktor3	4,35	3,94	3,83	3,96	3,59	3,13

- dawkowanie:
reaktor 1- Oława
reaktor 2- 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3- 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

Tab. 19. Wyniki badań serii nr 6 - Odra.

POMIARY SERII No 6. – ODRA							
Barwa, g Pt/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	28,3	26,4	25,0	20,0	15,7	17,2	17,4
reaktor2	40,2	24,0	24,7	25,4	19,7	19,5	20,7
reaktor3	50,3	27,4	27,5	29,3	22,0	21,7	22,7
Mętność, g /m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	26,10	2,86	2,00	1,02	0,49	0,51	0,51
reaktor2	34,70	1,02	1,10	0,77	0,36	0,31	0,44
reaktor3	43,70	1,31	1,12	0,90	0,27	0,26	0,31
pH, -							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	7,54	7,50	7,41	7,81	8,06	7,63	7,92
reaktor2	7,72	7,12	7,35	7,72	7,98	7,61	7,89
reaktor3	7,79	7,28	7,52	7,34	7,83	7,64	7,81
Zasadowość, val/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	1,90	1,65	1,70	1,80	1,65	1,65	1,60
reaktor2	2,10	2,00	1,95	1,65	1,50	1,50	1,50
reaktor3	2,40	2,30	2,45	1,85	1,40	1,35	1,35
Amoniak, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	1,19	2,66	1,37	1,44	0,89	1,42	0,79
reaktor2	4,37	6,04	4,48	-	0,89	1,27	0,99
reaktor3	8,45	10,61	9,41	4,77	1,00	1,20	0,82
Azotany, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	1,74	1,58	2,58	3,48	2,88	2,82	3,09
reaktor2	1,55	1,34	2,52	2,31	6,05	6,35	5,88
reaktor3	1,44	0,90	1,61	2,04	8,95	9,46	8,23
Azotyny, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	0,12	0,17	0,32	1,04	0,10	0,07	0,00
reaktor2	0,12	0,31	1,57	4,67	0,10	0,07	0,00
reaktor3	0,16	0,62	1,67	6,65	0,11	0,12	0,00
Wapń, st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	7,5	7,5	7,5	7,7	7,6	7,6	7,7
reaktor2	8,0	8,1	8,0	8,2	8,3	8,2	8,3
reaktor3	8,4	8,4	8,2	8,4	8,5	8,5	8,6
Magnez, st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	2,5	2,7	2,4	2,5	2,4	2,4	2,5
reaktor2	2,8	2,7	2,8	2,5	2,4	2,5	2,6
reaktor3	3,1	3,2	3,3	3,3	2,8	3,1	2,7
Twardość og., st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	10,2	10,2	10,2	10,2	10,1	10,2	10,2
reaktor2	10,8	10,8	10,7	10,7	10,7	10,9	10,9
reaktor3	11,6	11,0	11,5	11,5	11,3	11,6	11,5
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³							

t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	10,4	8,2	8,8	8,6	8,6	8,8	8,6
reaktor2	9,2	8,0	9,8	12,4	8,6	8,6	8,8
reaktor3	8,4	9,6	8,6	13,4	8,2	8,2	8,4
BZT ₅ , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	3,00	2,20	3,20	1,70	0,50	0,40	0,4
reaktor2	8,80	4,00	0,85	5,10	2,70	2,80	1,2
reaktor3	18,50	4,40	4,80	13,60	2,00	2,80	0,6
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	8,4	7,2	7,8	9,4	5,4	8,6	4,0
reaktor2	16,0	11,6	10,6	11,8	6,2	8,0	4,6
reaktor3	24,0	13,6	11,0	13,4	6,2	8,4	5,4
Żelazo og., g Fe _{og} /m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	1,70	0,35		0,73	0,10	0,14	0,32
reaktor2	1,38	0,12	0,86		0,39	0,08	0,22
reaktor3	1,93	0,09	0,85	0,85	0,16	0,19	0,29
Chlorki, g Cl/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	103	106	105	108	106	104	106
reaktor2	106	106	107	106	108	105	106
reaktor3	100	104	104	108	104	105	102
OWO, g C/m ³							
t, doba	0	2	4	6	12	15	19
reaktor1	10,50	9,14	7,68	7,39	7,36	7,24	6,95
reaktor2	18,09	10,25	10,00	9,13	8,16	7,38	7,59
reaktor3	19,25	11,54	10,36	10,25	8,91	8,81	8,15
Ca/Mg							
t, doba	0	2	4	6	12	16	19
reaktor1	3,00	2,78	3,13	3,08	3,17	3,17	3,08
reaktor2	2,76	3,00	2,86	3,28	3,46	3,28	3,19
reaktor3	2,71	2,63	2,48	2,55	3,04	2,74	3,19

- dawkowanie:
reaktor 1- Odra,
reaktor 2- 0.75 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 3- 1.50 dm³ ścieków do 11 dm³.

Tab. 10. Wyniki badań serii nr 7.

POMIARY SERII No 7.							
pH, -							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	7,79	8,01	8,25	8,21	8,05	8,32	8,27
reaktor2	7,59	7,98	8,18	8,14	8,12	8,35	8,35
reaktor3	8,71	7,75	7,87	7,93	7,82	8,16	8,19
potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	-19,2	-19,1	-17,5	-15,8	-16,5	-7,1	-9,5
reaktor2	-18,7	-17,0	-14,8	-14,3	-15,4	-11,2	-12,7
reaktor3	-18,8	-17,8	-16,7	-16,5	-14,5	-12,2	-16,7

Barwa, g Pt/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	27,22	12,92	12,30	13,36	10,86	11,12	10,98
reaktor2	26,24	22,94	20,95	20,31	20,76	16,61	16,24
reaktor3	29,18	30,23	23,17	23,09	22,34	20,02	22,20
Mętność, g /m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	10,4	1,05	0,89	0,96	0,61	0,30	0,34
reaktor2	16,0	1,90	1,15	0,98	0,71	0,53	0,47
reaktor3	19,5	2,91	1,52	1,06	0,71	0,59	1,44
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	7,0	9,6	10,4	8,9	9,5	9,5	14,20
reaktor2	9,2	9,6	10,4	10,4	14,0	9,2	9,80
reaktor3	11,2	8,6	10,0	9,2	12,6	12,6	9,20
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	11,2	6,4	5,9	5,4	4,8	7,6	9,40
reaktor2	18,2	10,2	7,7	8,6	10,2	5,2	7,20
reaktor3	21,4	7,6	8,7	9,4	10,0	4,8	7,40
BZT ₅ , g O ₂ /m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	18,4	6,4	6,8	7,7	5,2	-	-
reaktor2	20,8	5,7	8,5	5,7	2,5	1,2	3,0
reaktor3	18,4	10,0	10,5	5,6	7,0	2,4	2,7
OWO, g C/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	-	-	-	13,67	14,43	11,26	11,80
reaktor2	-	-	-	16,10	17,0	14,08	13,00
reaktor3	-	-	-	16,22	15,8	15,22	16,70
Zasadowość, val/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1
reaktor2	3,6	3,6	3,6	3,4	3,3	3,4	3,4
reaktor3	2,5	2,5	2,6	2,6	2,4	2,4	2,4
Wapń, st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	12,8	12,6	13,0	12,9	13,0	13,0	12,9
reaktor2	13,7	13,6	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
reaktor3	9,8	9,9	9,7	9,4	9,8	9,7	9,7
Magnez, st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	3,8	3,6	3,4	3,5	3,6	3,6	3,8
reaktor2	3,6	3,6	3,7	3,7	3,8	3,8	3,8
reaktor3	4,6	4,6	4,2	4,3	4,4	4,6	4,4
Twardość og., st. twardości							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	-	16,3	16,4	-	-	16,4	16,3
reaktor2	17,4	-	-	-	-	-	17,1
reaktor3	14,6	14,4	-	13,9	-	14,4	-
Chlorki, g Cl/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	63	65	63	-	67	67	-

reaktor2	65	69	65	-	65	75	-
reaktor3	233	233	227	-	225	237	-
Amoniak, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	3,15	3,84	4,51	5,20	3,10	1,10	0,26
reaktor2	4,53	4,69	4,40	3,60	0,96	0,70	0,52
reaktor3	3,14	4,18	4,09	4,70	0,86	0,87	0,05
Azotyny, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	0,25	0,13	0,15	0,11	0,25	5,83	0,02
reaktor2	0,19	0,33	0,63	1,13	3,05	0,14	0,05
reaktor3	0,18	0,34	0,48	0,74	3,34	0,82	3,72
Azotany, g N/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	0,43	0,54	0,49	0,56	0,55	0,56	0,60
reaktor2	0,56	0,60	0,67	0,67	0,96	4,31	4,20
reaktor3	0,56	0,63	0,89	0,80	0,64	4,45	2,76
Żelazo og., g Fe _{og.} /m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	0,61	0,36	0,14	0,00	0,00	0,06	0,11
reaktor2	0,73	0,26	0,11	0,00	0,09	0,08	0,20
reaktor3	0,58	0,44	0,15	0,00	0,13	0,06	0,12
Kwasy humusowe, g/m ³							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	-	4,96	-	-	1,70	0,51	0,54
reaktor2	-	10,51	-	-	2,89	2,11	1,39
reaktor3	-	5,85	-	-	2,04	2,72	2,48
Ca/Mg							
t, doba	0	2	4	6	8	14	18
reaktor1	3,37	3,50	3,82	3,69	3,61	3,61	3,39
reaktor2	3,81	3,78	3,65	3,65	3,55	3,55	3,55
reaktor3	2,13	2,15	2,31	2,19	2,23	2,11	2,20

- dawkowanie: do każdego reaktora dodano 1.00 dm³ ścieków do 11 dm³,
reaktor 1 - woda wodociągowa,
reaktor 2 - Oława,
reaktor 3 - Odra.

Tab. 11. Wyniki badań serii nr 8 - Odra.

POMIARY SERII No 8. - ODRA					
pH, -					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	8,07	8,05	8,14	7,99	-
reaktor2	8,07	8,06	8,10	8,25	-
reaktor3	8,07	8,20	8,11	8,16	-
potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	-18,3	-17,0	-11,3	-13,9	-
reaktor2	-18,3	-17,4	-13,3	-15,2	-
reaktor3	-18,3	-17,3	-14,5	-13,7	-
Barwa, g Pt/m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	20,3	21,75	16,33	14,20	14,04

reaktor2	20,3	21,44	16,81	14,33	15,15
reaktor3	20,3	22,09	17,07	14,20	14,56
Mętność, g /m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	13,5	3,39	1,50	1,14	0,64
reaktor2	13,5	3,12	1,30	1,00	0,72
reaktor3	13,5	3,23	1,35	1,12	0,73
Zasadowość, val/m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	2,6	2,6	2,3	2,3	2,3
reaktor2	2,6	2,6	2,5	2,4	2,4
reaktor3	2,6	2,5	2,6	2,3	2,4
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	9,2	7,6	5,5	6,4	5,2
reaktor2	9,2	8,2	5,3	7,6	4,8
reaktor3	9,2	7,8	5,4	6,8	5,0
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	8,8	9,4	10,0	9,6	8,8
reaktor2	8,8	9,4	10,0	9,6	9,0
reaktor3	8,8	9,4	9,6	9,4	9,0
Wapń, st. twardości					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
reaktor2	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
reaktor3	10,0	9,9	10,0	-	10,0
Magnez, st. twardości					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	3,8	3,8	3,9	3,8	3,8
reaktor2	6,1	6,0	6,1	6,1	6,1
reaktor3	3,8	3,8	4,0	-	3,9
Twardość og., st. twardości					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	12,4	12,5	12,5	12,4	12,4
reaktor2	12,4	14,6	14,8	14,7	14,7
reaktor3	12,4	-	13,9	-	-
Azotany, g N/m ³					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	0,1	0,6	0,6	0,9	-
reaktor2	0,1	0,7	0,5	0,9	-
reaktor3	0,1	0,6	0,5	0,9	-
Ca/Mg					
t, doba	0	2	7	10	13
reaktor1	2,26	2,26	2,21	2,26	2,26
reaktor2	1,41	1,43	1,41	1,41	1,41
reaktor3	2,63	2,61	2,50	-	2,56

- dawkowanie:
reaktor 1 - Odra
reaktor 2 - 10 mg Mg/l do 10 dm³,
reaktor 3 - 10 mg Ca/l do 10 dm³.

Tab. 12. Wyniki badań serii nr 10.

POMIARY SERII No 10. - Oława		t, doba			
oznaczenie, jednostka	reaktor	0	2	8	15
pH, -	1	7,54	8,43	8,51	8,49
	2	7,65	8,47	8,53	8,55
	3	7,66	8,40	8,47	8,56
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV	1	-15,2	-14,1	-12,8	-12,4
	2	-14,8	-13,5	-12,8	-12,4
	3	-14,6	-13,3	-12,6	-12,6
Barwa, g Pt/m ³	1	31,48	25,14	22,50	18,56
	2	31,67	25,10	22,67	18,69
	3	31,71	24,67	22,59	18,52
Mętność, g /m ³	1	6,42	1,61	0,50	0,33
	2	6,42	1,51	0,55	0,33
	3	6,42	1,37	0,55	0,36
Zasadowość, val/m ³	1	3,6	3,5	3,6	3,5
	2	3,6	3,5	3,8	3,5
	3	3,6	3,5	3,7	3,5
Twardość og., st. twardości	1	18,8	18,7	18,6	18,6
	2	21,3	21,3	21,1	21,4
	3	20,3	20,1	19,9	20,0
Wapń, st. twardości	1	15,1	15,1	15,1	15,1
	2	15,4	15,3	15,3	15,2
	3	16,5	16,5	16,5	16,5
Magnez, st. twardości	1	3,7	3,6	3,6	3,6
	2	5,9	5,9	5,8	5,8
	3	3,7	3,7	3,6	3,4
ChZT _{Mn,r} , g O ₂ /m ³	1	8,4	7,8	5,8	5,6
	2	8,4	7,8	6,2	5,6
	3	8,4	7,8	5,8	5,6
BZT5, g O ₂ /m ³	1	9,3	10,7	5,2	-
	2	9,3	10,0	5,5	-
	3	9,3	9,6	5,3	-
OWO, g C/m ³	1	9,73	9,2	11,0	10,0
	2	9,74	9,5	10,3	9,6
	3	9,75	9,7	9,9	9,5
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³	1	7,2	9,0	8,8	9,2
	2	7,2	9,0	9,0	9,0
	3	7,2	9,0	9,0	9,0
Amoniak, g N/m ³	1	0,04	-	-	nw
	2	0,04	-	-	nw
	3	0,04	-	-	nw
Azotyny, g N/m ³	1	0,10	-	-	0,03
	2	0,10	-	-	0,03
	3	0,10	-	-	0,05
Azotany, g N/m ³	1	1,81	1,52	-	1,51
	2	1,81	1,37	-	1,36
	3	1,81	1,06	-	1,36
Chlorki, g Cl/m ³	1	60	-	-	60
	2	60	-	-	60
	3	60	-	-	75
	1	0,12	-	-	0,04

Żelazo og., g Fe _{og.} /m ³	2	0,12	-	-	0,21
	3	0,12	-	-	0,22
	1	4,1	4,2	4,2	4,2
Ca/Mg	2	2,6	2,6	2,6	2,6
	3	4,5	4,5	4,6	4,9

- dawkowanie:
reaktor 1 - Oława,
reaktor 2 - 10.0 mg Mg/l do 10 dm³,
reaktor 3 - 10.0 mg Ca/l do 10 dm³.

Tab. 13. Wyniki badań serii nr 11.

POMIARY SERII No 11.		t, doba			
oznaczenie, jednostka	reaktor	0	4	13	25
pH, -	1	7,76	8,32	8,37	8,57
	2	7,81	8,26	8,28	8,54
	3	7,8	8,27	8,14	8,46
	1	-17,3	-15,9	-15,9	-12,5
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV	2	-17,9	-16,9	-13,4	-9,3
	3	-18,7	-17,1	-13,4	-10,8
	1	58,4	55,2	54,10	46,80
Barwa, g Pt/m ³	2	65,3	43,20	37,00	23,10
	3	81,8	42,2	34,30	25,20
	1	3,6	3,1	2,70	2,20
Mętność, g /m ³	2	19,8	1,8	1,30	0,60
	3	31,3	1,7	1,00	0,80
	1	3,2	2,7	2,7	3,0
Zasadowość, val/m ³	2	3,3	3,4	3,1	2,9
	3	3,8	3,9	3,2	2,6
	1	14,2	13,5	13,4	13,4
Twardość og., st. twardości	2	15,4	13,6	14,0	13,7
	3	14,9	13,7	13,5	13,8
	1	11,1	10,8	10,9	10,8
Wapń, st. twardości	2	11,3	10,7	10,8	11,0
	3	10,7	10,7	10,7	10,9
	1	2,5	2,6	2,6	2,6
Magnez, st. twardości	2	2,	2,8	2,6	2,7
	3	3,2	3,0	2,7	2,8
	1	9,4	6,4	7,5	5,7
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³	2	14,4	8,6	8,4	6,4
	3	22,2	9,4	11,4	8,2
	1	0,8	0,9	0,3	0,0
BZT ₅ , g O ₂ /m ³	2	11,2	3,1	4,2	0,2
	3	23,8	3,8	6,6	0,4
	1	8,6	9,8	10,2	8,2
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³	2	7,0	9,2	10,2	8,6
	3	6,0	9,4	10,2	8,6
	1	0,00	0,00	0,00	0,00
Amoniak, g N/m ³	2	0,28	0,32	4,59	0,00
	3	0,64	0,54	6,03	0,00
	1	-	-	0,0	0,00
Azotyny, g N/m ³	2	-	-	0,8	0,00

	3	-	-	1,7	0,00
	1	0,33	-	0,28	0,27
Azotany, g N/m ³	2	-	-	0,24	2,30
	3	-	-	0,21	3,06
	1	0,21	0,15	0,56	0,39
Żelazo og., g Fe _{og.} /m ³	2	0,18	0,16	0,38	0,02
	3	0,13	0,1	0,34	0,05
	1	4,4	4,2	4,2	4,2
Ca/Mg	2	4,3	3,8	4,2	4,1
	3	3,6	3,6	4,0	3,9

- dawkowanie:
reaktor 1 - woda wodociągowa + 60 mg KH do 10 dm³,
reaktor 2 - woda wodociągowa + 0.75 l ścieków + 70 mg KH do 10 dm³,
reaktor 3 - woda wodociągowa + 1,50 l ścieków + 70 mg KH do 10 dm³.

Tab. 14. Wyniki badań serii nr 12 – Odra.

POMIARY SERII No 12. – ODRA								
Barwa, g Pt/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	15,94	17,77	14,23	16,23	9,27	8,92	9,35	8,58
reaktor2	-	16,68	14,52	12,96	10,09	9,47	11,91	9,12
reaktor3	35,79	21,64	20,02	22,38	15,03	14,45	15,03	13,31
Mętność, g /m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	8,68	2,23	1,30	1,08	0,69	0,34	0,30	0,31
reaktor2	-	3,15	1,46	1,14	0,67	0,35	0,45	0,31
reaktor3	21,3	3,00	1,02	0,72	0,42	0,36	0,54	0,35
pH, -								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	7,55	8,16	8,36	8,11	8,40	8,43	8,17	8,48
reaktor2	7,91	8,21	8,40	8,21	8,46	8,30	8,16	8,50
reaktor3	7,86	8,15	8,27	7,93	8,24	8,33	8,17	8,50
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	-18,4	-17,5	-17,1	-15,5	-15,2	-10,8	-11,4	-10,4
reaktor2	-17,6	-17,4	-14,7	-14,8	-15,5	-10,3	-11,2	-13,2
reaktor3	-18,4	-18,3	-15,9	-16,0	-15,9	-14,0	-12,3	-13,0
Zasadowość, val/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	2,5	2,8	2,7	2,1	2,3	2,6	2,6	2,6
reaktor2	2,8	2,8	2,6	2,5	2,5	2,5	2,8	2,7
reaktor3	3,5	3,5	3,4	2,5	2,2	2,2	2,2	2,3
Zmiana zasadowości*, val/m ³								
reaktor3	-	-	0,05	0,65	0,79	0,88	0,75	0,67
Amoniak, g N/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	0,92	0,88	0,18	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
reaktor2	-	0,92	0,16	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
reaktor3	7,60	9,00	9,20	2,40	0,00	0,00	0,00	0,00
Azotany, g N/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	1,40	1,52	1,89	2,24	2,21	2,02	2,24	2,05

reaktor2	-	1,38	1,80	2,09	2,03	1,97	2,10	2,00
reaktor3	1,16	1,30	1,72	2,41	4,26	5,12	6,08	6,00
Azotyny, g N/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	0,05	0,11	0,50	0,70	0,14	0,002	0,002	0,001
reaktor2	-	0,12	0,50	0,60	0,08	0,002	0,002	0,001
reaktor3	0,07	0,25	1,80	4,50	3,00	0,01	0,03	0,01
Azot Kjeldahla, g N/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	3,5	4,2	-	1,2	-	-	1,6	-
reaktor2	-	4,4	-	0,8	-	-	1,6	-
reaktor3	11,2	11,2	-	5,2	-	-	1,2	-
Wapń, st. twardości								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	10,5	10,5	10,3	10,5	10,5	10,4	10,4	10,6
reaktor2	11,9	12,1	12,0	12,1	12,1	12,1	12,1	12,0
reaktor3	11,1	11,0	10,8	11,3	10,8	10,9	11,2	10,8
Magnez, st. twardości								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	4,5	4,5	4,7	4,4	4,3	4,6	4,6	4,3
reaktor2	4,4	4,1	4,6	4,5	4,5	4,6	-	4,4
reaktor3	5,6	4,5	4,6	4,4	4,6	4,4	4,6	4,6
Twardość og., st. twardości								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	14,9	15,2	15,5	15,0	14,9	14,9	15,0	15,0
reaktor2	17,6	16,5	16,5	16,6	16,4	16,6	18,8	17,1
reaktor3	17,0	16,2	15,4	16,1	15,6	15,5	16,6	15,4
Wapń_IC**								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	9,2	8,1	8,7	8,3	9,0	8,5	7,7	7,6
reaktor2	9,6	9,6	10,0	9,2	10,1	9,0	8,8	7,9
reaktor3	9,3	9,3	9,6	8,4	9,1	7,3	7,1	7,2
Magnez_IC**								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	4,4	3,8	4,2	3,9	4,2	4,0	3,7	3,6
reaktor2	4,1	4,0	4,2	3,9	4,2	3,8	3,3	3,3
reaktor3	4,2	4,2	4,3	3,7	4,0	3,3	3,2	3,2
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	12,0	8,8	9,5	9,6	9,2	9,2	9,1	9,2
reaktor2	-	9,2	9,7	9,6	9,3	9,4	9,1	9,3
reaktor3	9,4	8,4	10,9	16,0	12,2	9,4	9,3	9,3
BZT ₅ , g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	1,40	1,50	4,10	1,40	0,50	0,11	0,40	0,34
reaktor2	-	2,00	3,20	1,30	0,60	0,34	0,40	0,45
reaktor3	28,00	5,40	1,80	1,00	4,20	2,94	2,20	0,45
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	5,5	5,4	5,7	5,7	6,1	4,6	4,2	5,0
reaktor2	-	5,6	5,4	5,5	4,9	4,3	4,4	4,8
reaktor3	19,2	10,8	8,8	10,9	8,1	5,5	5,6	5,4
ChZT _{Cr} , g O ₂ /m ³								

t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	26,9	12,1	21,6	16,9	18,6	-	-	19,6
reaktor2	-	17,2	8,7	20,3	20,6	-	-	20,6
reaktor3	65,3	23,0	25,4	27,1	23,3	-	-	24,7
OWO, g C/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	6,6	5,3	5,3	5,1	5,6	4,8	4,5	4,5
reaktor2	-	6,0	4,8	5,4	5,0	4,7	4,8	4,8
reaktor3	23,0	10,7	7,9	6,5	7,0	6,9	6,9	5,6
Bakterie mezofilne, liczba komórek/cm ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	28*10 ²	-	15*10 ³	130	-	18*10 ³	-	100
reaktor2	-	-	92*10 ²	150	-	-	-	-
reaktor3	29,2*10 ⁵	-	11*10 ⁴	300	-	26*10 ²	-	520
Bakterie psychrofilne, liczba komórek/cm ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	40*10 ³	-	42*10 ²	23*10 ³	-	125*10 ³	-	3*10 ³
reaktor2	-	-	55*10 ²	35*10 ³	-	-	-	-
reaktor3	63*10 ⁵	-	15*10 ³	40*10 ³	-	20*10 ³	-	8,5*10 ³
Kwasy humusowe, g/m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	3,1	1,6	1,5	3,5	0,9	1,0	-	-
reaktor2	-	1,6	1,0	0,7	-	0,9	-	-
reaktor3	2,1	2,1	2,4	1,0	2,7	2,5	-	-
Żelazo og., g Fe _{og.} /m ³								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	0,46	0,34	0,14	0,14	0,05	0,04	0,02	0,06
reaktor2	-	0,30	0,16	0,15	0,04	0,03	0,04	0,06
reaktor3	0,30	0,23	0,10	0,14	0,03	0,03	0,03	0,06
Ca/Mg								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	2,33	2,33	2,19	2,39	2,44	2,26	2,26	2,47
reaktor2	2,70	2,95	2,61	2,69	2,69	2,63	-	2,73
reaktor3	1,98	2,44	2,35	2,57	2,35	2,48	2,43	2,35
Ca/Mg_IC**								
t, doba	0	2	5	7	9	12	15	19
reaktor1	2,09	2,13	2,09	2,14	2,12	2,12	2,11	2,12
reaktor2	2,37	2,43	2,39	2,33	2,43	2,38	2,71	2,43
reaktor3	2,21	2,20	2,27	2,24	2,29	2,21	2,26	2,26

* - na podstawie bilansu zmian zasadowości wody w wyniku przemian związków azotowych (pkt 3.5.1)

** - wyniki uzyskane metodą chromatograficzną

- dawkowanie:
reaktor 1- Odra,
reaktor 2- 10 mg Ca/l do 10 dm³,
reaktor 3- 1.5 dm³ ścieków do 10 dm³.

Tab. 15. Wyniki badań serii nr 13 - Oława.

POMIARY SERII No 13. – OŁAWA									
Barwa, g Pt/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	17,37	15,58	13,05	12,11	11,71	11,24	11,14	10,36	9,92
reaktor2	17,37	15,85	14,53	13,42	8,79	11,84	11,95	10,64	10,65

reaktor3	40,80	21,32	19,21	19,77	14,44	21,56	15,74	14,86	15,32
Mętność, g /m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,10	2,00	1,23	0,84	0,59	0,49	0,35	0,29	0,25
reaktor2	3,10	2,07	1,50	1,04	0,77	0,62	0,42	0,37	0,34
reaktor3	13,60	2,57	1,21	1,04	0,79	0,43	0,33	0,31	0,36
pH, -									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	7,99	8,62	8,73	8,79	8,55	8,64	8,68	8,61	8,47
reaktor2	8,08	8,59	8,67	8,79	8,67	8,66	8,71	8,66	8,62
reaktor3	8,06	8,50	8,62	8,61	8,43	8,32	8,58	8,45	8,42
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	-16,4	-15,4	-13,8	-16,2	-8,1	-9,1	-7,6	-9,1	-7,9
reaktor2	-16,1	-16,1	-14,1	-14,4	-13,4	-13,2	-8,8	-7,8	-7,2
reaktor3	-17,5	-16,5	-12,9	-13,7	-14,5	-15,4	-16,1	-11,6	-12,8
Zasadowość, val/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,8	3,9	3,9	3,4	4,0	3,8	3,7	3,7	3,7
reaktor2	3,8	4,0	3,9	3,8	3,8	4,1	3,8	2,8	3,8
reaktor3	4,5	4,6	4,5	4,3	3,5	3,4	3,1	3,2	3,1
Zmiana zasadowości*, val/m ³									
reaktor3	-	-	0,11	0,17	-	,49	0,80	0,72	0,82
Amoniak, g N/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	0,15	0,44	0,14	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
reaktor2	0,15	0,42	0,16	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
reaktor3	7,80	9,40	8,80	9,20	0,10	0,12	0,07	0,12	0,09
Azotany, g N/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	1,38	1,55	1,56	1,64	1,75	1,89	1,88	1,87	1,77
reaktor2	1,38	1,47	1,48	1,62	1,68	1,83	1,76	1,57	1,66
reaktor3	0,98	1,30	1,26	1,24	2,02	2,97	6,27	-	-
Azotyny, g N/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	0,01	0,02	0,04	0,14	0,18	0,12	0,03	0,00	0,00
reaktor2	0,01	0,02	0,03	0,14	0,25	0,17	0,07	0,01	0,00
reaktor3	0,02	0,06	0,18	2,00	14,00	7,00	0,26	0,02	0,03
Azot Kjeldahla, g N/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	2,2	1,6	2,2	1,4	1,2	0,6	1,1	0,9	1,0
reaktor2	2,2	1,7	2,2	1,4	1,2	0,6	1,0	0,7	1,0
reaktor3	10,8	11,2	11,2	8,8	1,4	0,9	1,4	1,2	1,3
Wapń, st. twardości									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	17,1	17,1	17,1	17,1	17,1	16,7	16,8	16,8	16,7
reaktor2	17,1	17,0	17,1	17,1	16,8	16,7	16,8	16,8	17,0
reaktor3	16,4	16,4	16,7	16,7	16,9	17,0	16,8	17,1	17,0
Magnez, st. twardości									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	4,3	4,3	4,3	3,9	4,0	3,8	4,1	4,0	-
reaktor2	6,3	6,4	6,1	6,1	6,0	5,8	6,2	6,0	6,1
reaktor3	7,1	6,6	6,4	6,5	6,6	5,9	6,9	6,2	6,2

Twardość og., st. twardości									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	21,7	21,3	21,6	21,0	21,1	21,0	21,3	21,0	20,3
reaktor2	23,2	23,6	23,1	23,5	22,9	22,7	22,8	22,8	22,9
reaktor3	23,1	23,0	23,4	23,2	23,0	23,7	23,4	23,2	23,0
Wapń_IC**, st. twardości									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14_ns**	16	18
reaktor1	13,47	13,02	14,26	13,81	14,21	13,53	13,92	11,37	12,66
reaktor2		13,12	15,60	15,06	14,36	13,31	15,51	13,43	13,01
reaktor3	14,51	13,89	13,56	14,24	13,69	13,15	15,81	12,88	12,53
Magnez_IC**, st. twardości									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14_ns***	16	18
reaktor1	3,45	3,34	3,15	3,56	3,70	3,61	4,00	3,07	3,42
reaktor2		5,04	5,98	5,70	5,52	5,17	6,04	5,11	5,11
reaktor3	5,53	5,55	5,40	5,66	5,47	5,33	5,97	5,17	5,05
Tlen rozpuszczony, g O ₂ /m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	12,4	8,7	8,4	8,5	8,7	8,6	8,5	8,8	8,5
reaktor2	12,4	8,7	8,6	8,5	8,7	8,6	8,6	8,6	8,7
reaktor3	10,4	8,6	8,5	12,2	12,4	10,0	8,5	8,8	8,5
BZT ₅ , g O ₂ /m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,40	4,20	0,7	0,8	0,6	0,5	0,30	0,50	0,30
reaktor2	3,40	2,20	0,9	1,2	0,4	0,5	0,40	0,30	0,50
reaktor3	26,90	4,50	5,2	2,1			1,60	0,50	0,30
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	4,2	4,0	4,2	4,0	4,0	4,0	4,4	3,8	3,8
reaktor2	4,2	4,8	4,0	4,0	4,4	4,2	4,2	4,0	3,8
reaktor3	14,0	9,4	6,6	9,0	15,4	14,4	5,8	5,4	4,9
ChZT _{Cr} , g O ₂ /m ³									
t, doba	0	2	4	5	9	11	14	16	18
reaktor1	18,2	20,6	-	6,7	5,4	-	-	-	3,4
reaktor2	18,2	20,6	-	6,7	5,4	-	-	-	4,1
reaktor3	62,0	28,4	-	18,9	8,6	-	-	-	10,3
OWO, g C/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	5,1	6,3	4,6	4,5	4,5	4,6	4,7	4,9	4,9
reaktor2	5,1	6,8	4,8	4,7	4,7	4,5	5,1	5,3	4,8
reaktor3	16,6	11,6	7,1	6,4	6,4	5,8	5,7	5,6	6,1
Bakterie mezofilne, liczba komórek/cm ³									
t, doba	0	2	4	8	9	10	14	16	18
reaktor1	-	-	18*10 ³	14*10 ³	-	11*10 ³	-	-	3.4*10 ³
reaktor2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
reaktor3	86*10 ³	-	37*10 ³	20*10 ³	-	90*10 ³	-	-	1,6*10 ³
Bakterie psychrofilne, liczba komórek/cm ³									
t, doba	0	2	4	8	9	10	14	16	18
reaktor1	-	-	11*10 ³	38*10 ³	-	5*10 ³	-	-	11*10 ³
reaktor2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
reaktor3	12*10 ⁴	-	31*10 ³	14*10 ³	-	22*10 ³	-	-	22*10 ²
Kwasy humusowe, g/m ³									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,0	3,5	2,6	1,6	-	-	-	1,6	-

reaktor2	-	2,7	0,4	1,9	-	-	-	1,6	-
reaktor3	4,6	2,8	0,7	1,2	-	-	-	1,4	-
Ca/Mg									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,98	3,98	3,98	4,38	4,28	4,39	4,10	4,20	-
reaktor2	2,71	2,66	2,80	2,80	2,80	2,88	2,71	2,80	2,79
reaktor3	2,27	2,48	2,61	2,57	2,56	2,88	2,43	2,76	2,74
Ca/Mg_IC**									
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	16	18
reaktor1	3,90	3,90	4,53	3,88	3,84	3,75	3,48	3,70	3,70
reaktor2	-	2,60	2,61	2,64	2,60	2,57	2,57	2,63	2,55
reaktor3	2,62	2,50	2,51	2,52	2,50	2,47	2,65	2,49	2,48

* - na podstawie bilansu zmian zasadowości wody w wyniku przemian związków azotowych (pkt 3.5.1)

** - wyniki uzyskane metodą chromatograficzną

** - próba mierzona bez uprzedniego sączenia przez sączek 0.45 μm

- dawkowanie:
reaktor 1 - Oława
reaktor 2 - 9 mg Mg/l do 10 dm³
reaktor 3 - 9 mg Mg/l + 0.15 dm³/l ścieków do 10 dm³.

Tab. 16. Wyniki badań serii nr 14.

POMIARY SERII No 14.		
Barwa, g Pt/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	21	13,3
reaktor3	71	21,2
Mętność, g /m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	13	0,63
reaktor3	30	0,62
pH, -		
t, doba	0	16
reaktor1	7,97	8,30
reaktor3	7,95	8,03
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV		
t, doba	0	16
reaktor1	-13,9	-10,7
reaktor3	-16,8	-11,1
Zasadowość, val/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	2,4	2,2
reaktor3	3,5	1,8
Amoniak, g N/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	0,16	0,00
reaktor3	8,00	0,14
Azotany, g N/m ³		
t, doba	0	2
reaktor1	2,42	2,38
reaktor3	1,42	11,41
Azotyny, g N/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	0,03	0,00

reaktor3	0,05	0,03
Azot Kjeldahla, g N/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	1,6	1,1
reaktor3	14,0	1,3
Wapń, st. twardości		
t, doba	0	2
reaktor1	8,2	8,9
reaktor3	10,4	11,1
Magnez, st. twardości		
t, doba	0	2
reaktor1	4,1	3,3
reaktor3	4,1	3,2
Twardość og., st. twardości		
t, doba	0	16
reaktor1	12,2	12,3
reaktor3	14,5	15,1
Wapń_IC*, st. twardości		
t, doba	0	16
reaktor1	6,7	6,5
reaktor3	9,3	9,4
Magnez_IC*, st. twardości		
t, doba	0	16
reaktor1	3,0	2,6
reaktor3	3,3	3,0
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	7,2	4,4
reaktor3	22,8	6,4
ChZT _{Cr} , g O ₂ /m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	27	14
reaktor3	110	28
OWO, g C/m ³		
t, doba	0	16
reaktor1	7,6	5,5
reaktor3	23,2	9,4
Kwasy humusowe, g/m ³		
t, doba	0	2
reaktor1	3,8	1,6
reaktor3	4,9	1,6
Ca/Mg		
t, doba	0	16
reaktor1	2,0	2,7
reaktor3	2,5	3,5
Ca/Mg_IC*		
t, doba	0	16
reaktor1	2,3	2,5
reaktor3	2,9	3,1

*- wyniki uzyskane metodą chromatograficzną

- dawkowanie do wody wodociągowej:
reaktor 1 - Odra,
reaktor 3 - 10 mg Ca/l + 1.50 l ścieków do 10 dm³.

Tab. 17. Wyniki badań serii nr 18 - woda wodociągowa.

POMIARY SERII No 18.								
Barwa, g Pt/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	42,88	30,71	25,69	26,56	28,55	29,48	29,84	31,68
reaktor2	55,74	41,41	42,47	42,55	41,53	40,89	38,25	34,64
reaktor3	64,87	49,48	46,74	42,64	41,39	40,29	35,06	29,73
Mętność, g /m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	3,54	2,15	1,36	1,61	1,57	1,59	1,55	2,06
reaktor2	6,53	2,94	2,61	2,57	2,48	2,35	2,28	2,05
reaktor3	10,1	3,22	2,89	2,48	2,01	1,82	1,50	1,28
pH, -								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	8,03	8,43	8,62	7,99	8,44	8,19	8,28	8,26
reaktor2	7,93	8,51	8,62	8,37	8,46	8,31	8,45	8,41
reaktor3	7,83	8,44	8,58	8,32	8,20	8,27	8,34	8,42
Potencjał elektrokinetyczny (ζ), mV								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	-17,5	-16,5	-15,1	-16,1	-15,2	-15,8	-13,8	-15,3
reaktor2	-18,4	-17,2	-17,1	-15,5	-15,1	-14,7	-14,5	-14,8
reaktor3	-18,1	-17,7	-16,6	-14,8	-14,6	-14,7	-14,8	-15,5
Zasadowość, val/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	2,9	2,9	2,8	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8
reaktor2	3,1	3,1	3,1	2,9	2,9	2,5	2,8	2,6
reaktor3	3,3	3,4	3,3	3,1	2,8	2,7	2,6	2,7
Zmiana zasadowości*, val/m ³								
reaktor3	-	-	-	0,15	0,20	0,21	0,43	0,22
Amoniak, g N/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	0,30	0,34	0,36	0,40	0,20	0,60	0,00	0,00
reaktor2	1,92	1,80	2,50	2,70	1,00	0,70	0,00	0,00
reaktor3	4,60	4,60	4,80	4,20	0,80	0,60	0,00	0,00
Azotany, g N/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	0,28	0,40	0,35	0,50	0,39	0,57	0,41	0,39
reaktor2	0,40	0,41	0,39	0,58	0,49	0,48	0,62	1,34
reaktor3	0,32	0,42	0,40	0,60	0,52	0,64	0,75	3,05
Azotyny, g N/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03
reaktor2	0,02	0,03	0,05	0,16	1,10	3,00	1,75	0,05
reaktor3	0,05	0,07	0,09	0,32	4,00	5,00	3,00	0,02
Azot Kjeldahla, g N/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	19
reaktor1	1,1	0,7	-	-	-	-	1,8	-
reaktor2	3,3	3,3	-	-	-	-	2,6	-
reaktor3	7,0	6,0	-	7,6	5,4	6,4	4,6	4,0
Wapń, st. twardości								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	12,1	12,0	11,8	11,6	11,3	11,6	11,7	11,7

reaktor2	12,1	11,8	11,5	11,5	11,8	11,8	11,6	11,8
reaktor3	12,3	11,6	11,6	11,6	11,7	11,6	11,5	11,6
Magnez, st. twardości								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	2,8	2,9	3,7	3,3	3,4	3,4	3,1	3,1
reaktor2	3,0	3,1	3,6	3,4	3,2	3,1	3,3	3,1
reaktor3	3,0	3,0	3,4	3,3	3,3	3,5	3,5	3,1
Twardość og., st. twardości								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	15,1	14,9	15,7	15,4	14,9	15,4	15,7	14,8
reaktor2	15,5	15,8	15,2	15,1	15,1	15,0	15,4	14,8
reaktor3	16,0	15,9	16,2	15,2	15,2	15,1	15,5	15,0
Wapń_IC**, st. twardości								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	10,4	10,6	10,5	10,1	10,7	9,8	10,1	10,6
reaktor2	11,3	10,4	10,7	10,1	11,0	9,9	10,9	10,3
reaktor3	10,7	10,7	10,9	9,9	10,8	10,6	11,1	10,5
Magnez_IC**, st. twardości								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	2,9	3,0	2,9	2,8	2,9	3,0	2,8	2,9
reaktor2	3,2	2,9	3,0	2,8	3,0	2,8	3,0	2,9
reaktor3	3,0	3,0	3,0	2,8	3,0	3,0	3,1	2,9
ChZT _{Mn} , g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	5,6	4,9	5,6	4,4	4,6	3,2	3,8	4,0
reaktor2	8,4	6,4	5,8	6,6	6,2	7,2	7,2	5,0
reaktor3	12,0	7,8	7,4	9,0	10,6	9,6	9,2	4,0
BZT ₅ , g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	0,80	1,60	1,20	0,00	0,68	0,30	0,54	0,40
reaktor2	5,00	0,70	4,40	0,77	3,40	1,00	3,33	2,40
reaktor3	13,80	1,70	2,20	7,28	4,08	4,10	-	1,00
ChZT _{Cr} , g O ₂ /m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	31,2	15,3	14,2	9,7	8,4	12,2	-	14,2
reaktor2	59,6	16,6	15,2	-	9,2	14,6	-	19,1
reaktor3	96,8	37,6	21,5	-	24,9	20,4	-	17,6
OWO, g C/m ³								
t, doba	0	2	4	7	9	11	14	18
reaktor1	5,1	4,6	3,6	4,2	3,5	4,6	4,4	5,4
reaktor2	9,8	6,5	5,2	4,3	4,2	5,2	4,7	4,3
reaktor3	11,6	6,6	6,9	6,0	4,6	5,1	4,9	4,0
Ca/Mg								
t, doba	0	2	5	7	9	11	14	18
reaktor1	4,32	4,14	3,19	3,52	3,32	3,41	3,77	3,77
reaktor2	4,03	3,81	3,19	3,38	3,67	3,81	3,52	3,81
reaktor3	4,10	3,87	3,41	3,52	3,55	3,31	3,29	3,74
Ca/Mg_IC**								
t, doba	0	2	5	7	9	11	14	18
reaktor1	3,61	3,57	3,61	3,55	3,68	3,30	3,55	3,61
reaktor2	3,57	3,59	3,52	3,59	3,64	3,59	3,60	3,60
reaktor3	3,58	3,58	3,60	3,54	3,63	3,58	3,57	3,59

* - na podstawie bilansu zmian zasadowości wody w wyniku przemian związków azotowych (pkt 3.5.1)

**- wyniki uzyskane metodą chromatograficzną

- dawkowanie do wody wodociągowej:
reaktor 1 - 80 mg KH/ 10l,
reaktor 2 - 80 mg KH/ 10l + 0.75 l ścieków,
reaktor 3 - 80 mg KH/ 10l + 1.50 l ścieków.

Tab. 18. Skład fizyczno-chemiczny wody wodociągowej oraz ścieków miejskich stosowanych w seriach badawczych.

Wskaźnik	Jednostka	Woda wodociągowa		Ścieki miejskich				
		Seria 11	Seria 18	Seria 11	Seria 12	Seria 13	Seria 14	Seria 18
Barwa	g Pt/m ³	12,3	4,4	249	173	185	225	72,4
Mętność	g /m ³	2,2	0,5	190	93,5	83,5	163	44,5
pH	-	7,61	7,92	7,84	7,85	8,00	8,15	7,62
Potencjał elektro. (°C)	mV	-15,0	-5,3	-20,0	-19,0	-18,6	-17,7	-18,7
Zasadowość	val/m ³	3,0	3,0	4,0	6,8	7,4	7,1	5,6
Amoniak,	g N/m ³	n.s	śląd.	10,37	46,00	51,80	50,4	30,00
Azotany	g N/m ³	0,33	0,36	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Azotyny	g N/m ³	n.s	n.n	n.s	0,18	0,30	0,35	0,22
Azot Kjeldahla	g N/m ³	-	1,08	-	67,20	72,8	85,4	39,2
Wapń	°tw	10,9	12,1	9,4	12,6	10,8	13,3	12,5
Magnez	°tw	2,7	4,2	3,9	3,7	5,0	5,5	4,1
Twardość og.	°tw	13,6	16,2	13,1	16,3	15,8	18,8	16,6
Wapń_IC*	°tw	-	10,0	-	10,0	9,7	9,0	9,1
Magnez_IC*	°tw	-	2,8	-	3,4	3,2	3,4	2,4
ChZT _{Mn}	g O ₂ /m ³	2,1	2,2	103	80	72	114	39
ChZT _{Cr}	g O ₂ /m ³	-	2,4	-	288	266	492	204
BZT ₅	g O ₂ /m ³	0,8	0,5	173	240	179	265	100
OWO	g C/m ³	-	-	-	52,6	103	171	42
Kw. humusowe	g/m ³	-	-	-	4,8	5,6	8,8	-
Ca/Mg	°	4,0	2,9	2,4	3,4	2,2	2,4	3,0
Ca/Mg_IC*	°	-	3,6	-	3,0	2,9	2,7	3,8

Tab.30. Bilans zmian zasadowości w badanych próbach.

Lp	Próba	Nr serii	Reaktor	BZT ₅ początkowe	Zmiana zasadowości	Zmiana stężenia równoważnego magnezu
				gO ₂ /m ³	val/m ³	val/m ³
1	Odra	12	3	28,0	0,66	0,71
2	Oława	13	3	27,0	0,82	0,89
3	Oława	2	3	26,5	0,70	1,01
4	Oława	5	3	25,5	0,68	0,57
5	Oława	5	2	16,4	0,54	0,78
6	Odra	6	3	18,5	0,37	0,64
7	Odra	6	2	8,8	0,16	0,23
8	Odra	1	3	19,8	0,42	0,50
9	ww*	18	3	13,8	0,20	0,10

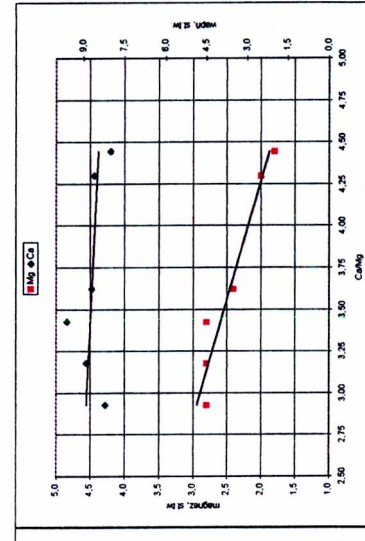
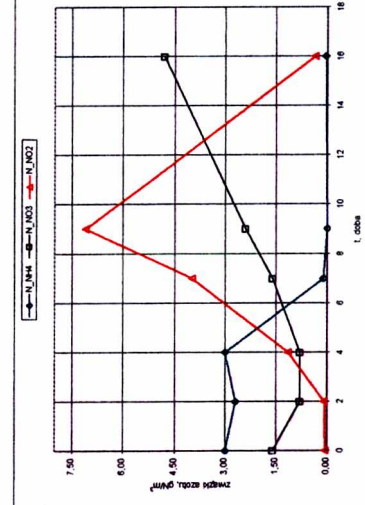
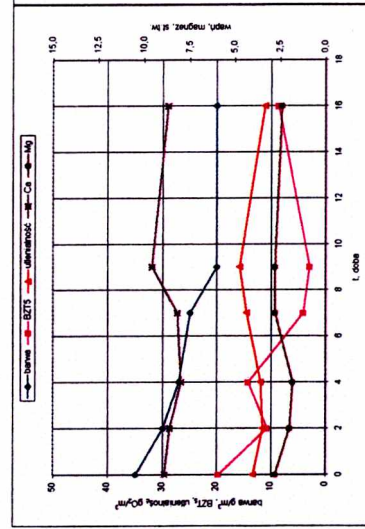
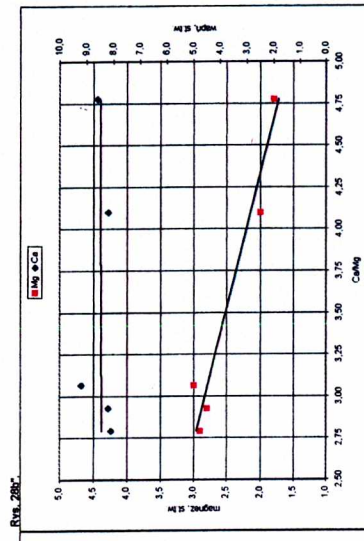
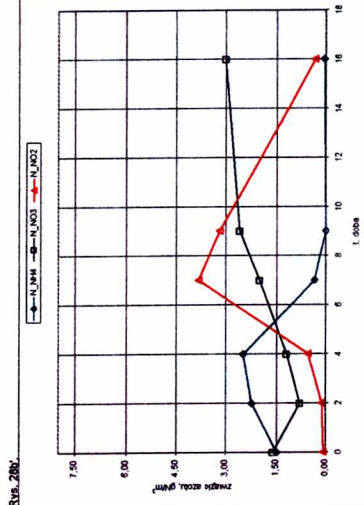
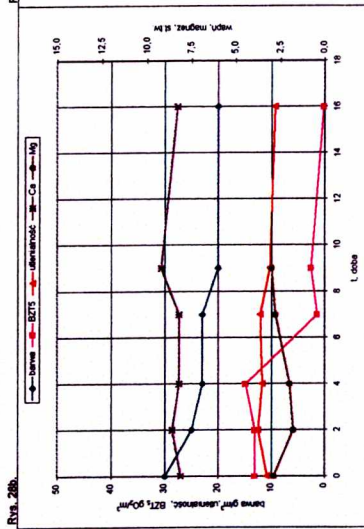
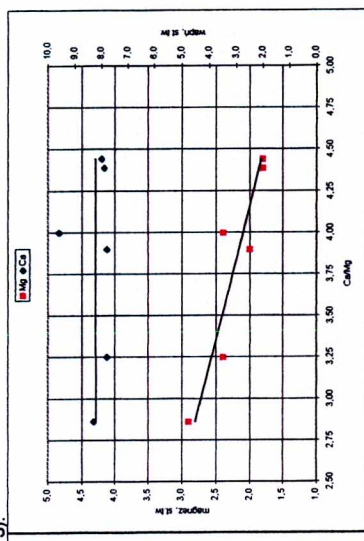
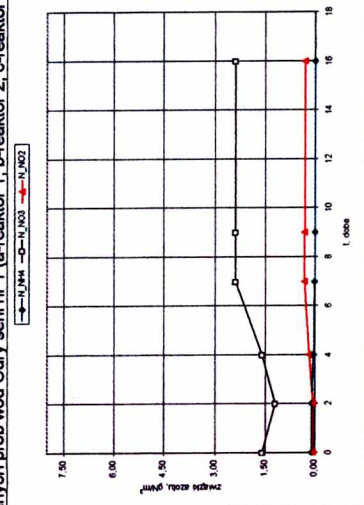
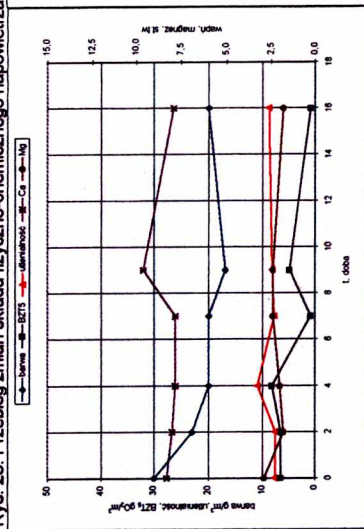
* - woda wodociągowa

Tab.31. Zestawienie przekrojów badanych rzek ((+) – wykonywano pomiary, (-) – nie wykonywano pomiarów, w danym roku hydrologicznym).

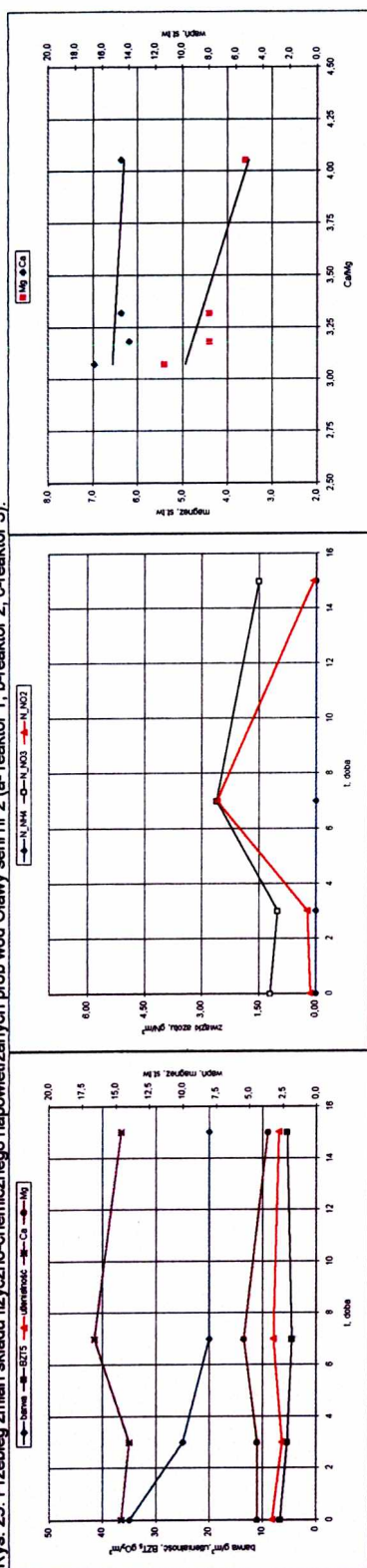
[illegible]

8. Załącznik II – Wykresy uzupełniające.

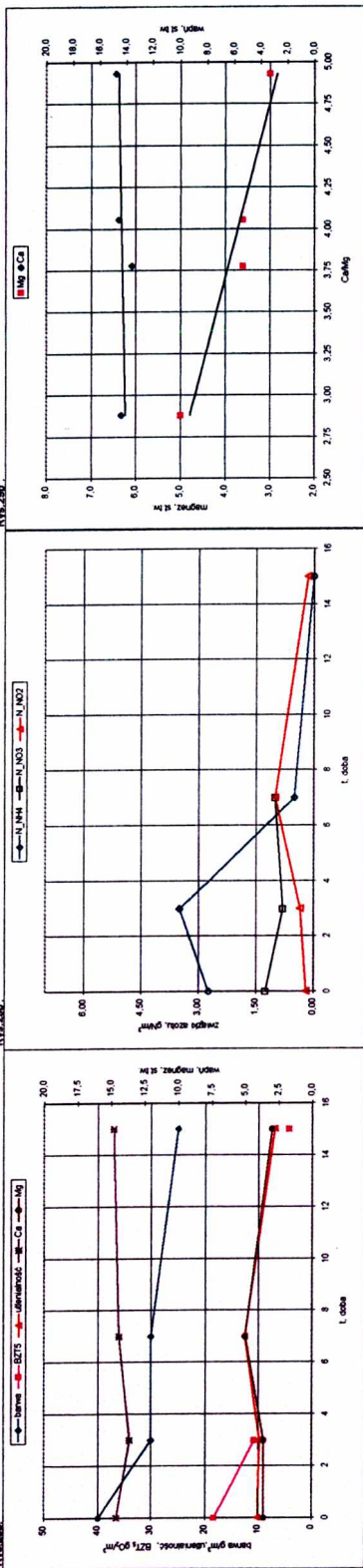
Rys. 28. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odry serii nr 1 (a-reaktor 1, b-reaktor 2, c-reaktor 3).



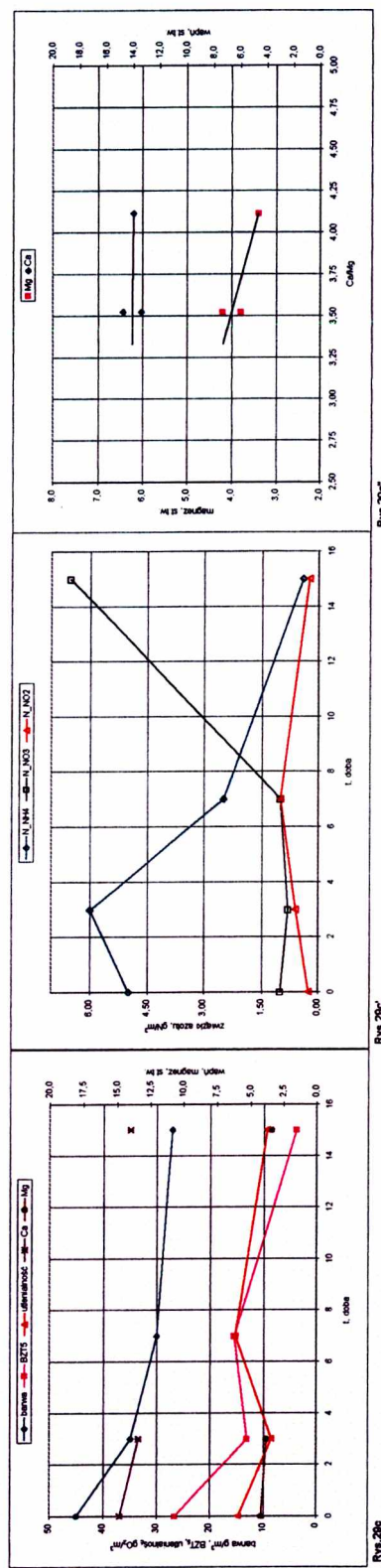
Rys. 29. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Olawy serii nr 2 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).



Rys. 29b.

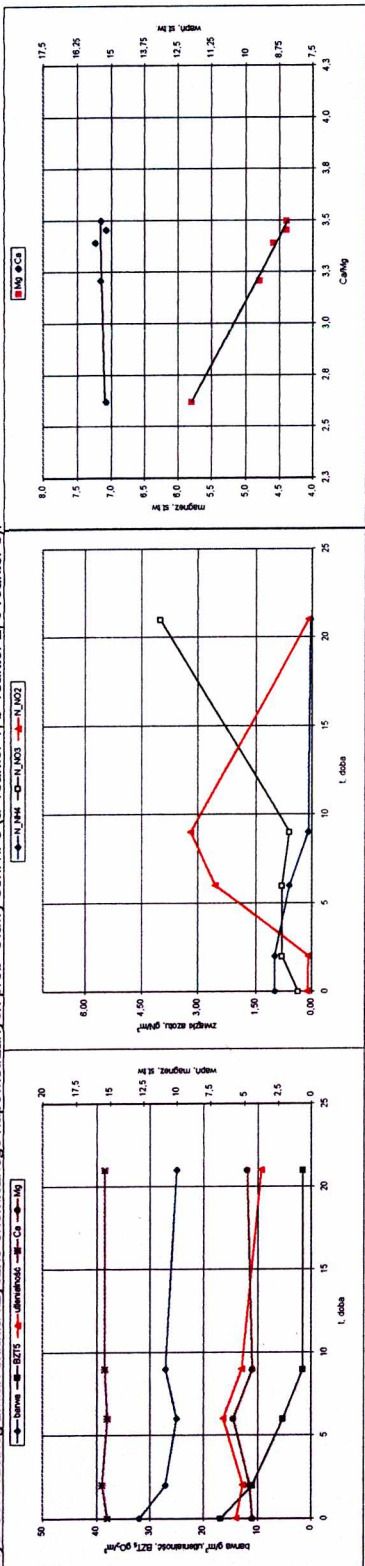


Rys. 29c.

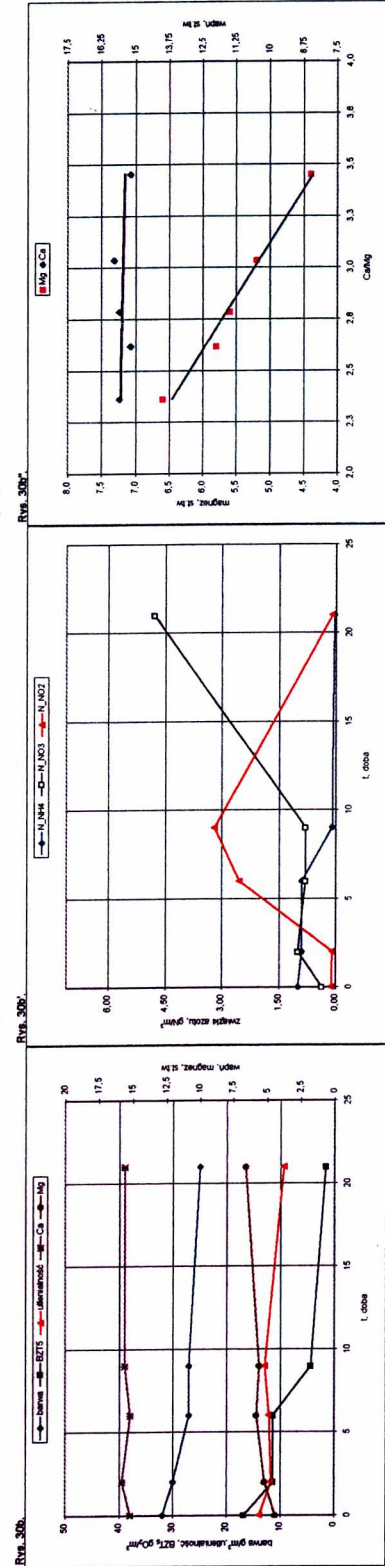


Rys. 29d.

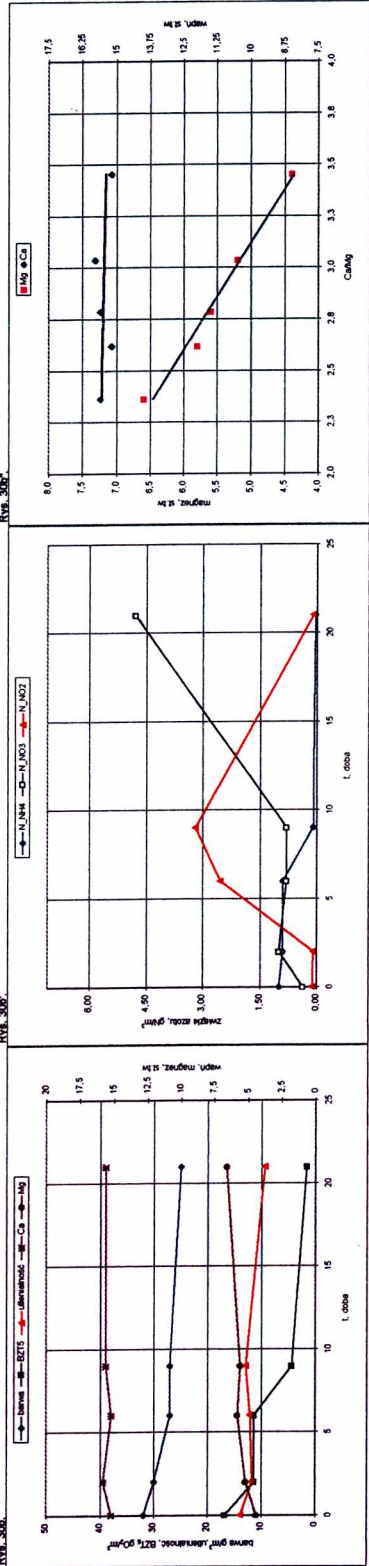
Rys. 30. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób. Olawy serii nr 3 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c-reaktor 3).



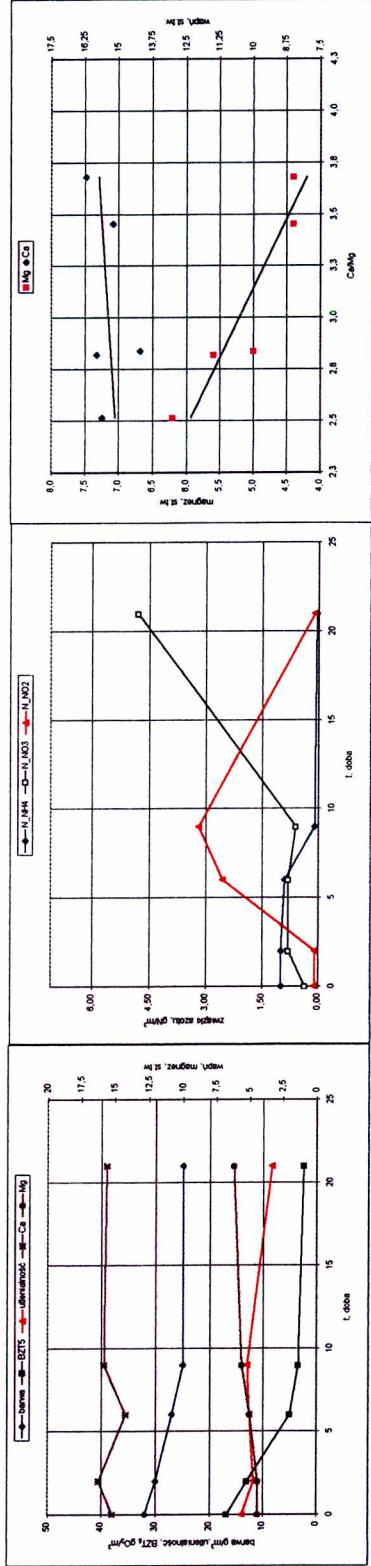
Rys. 30a'



Rys. 30b'

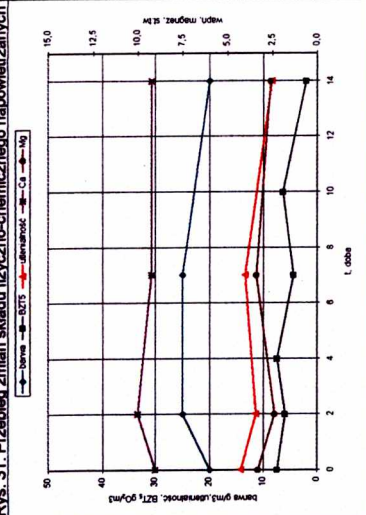


Rys. 30c'

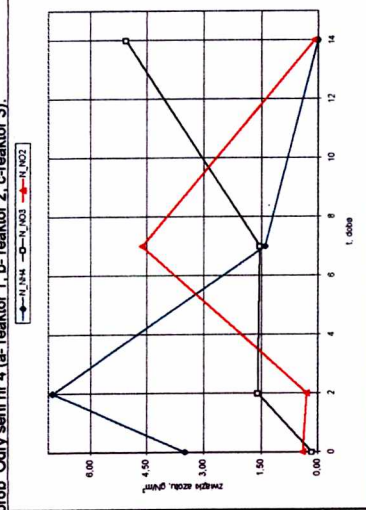


Rys. 30d'

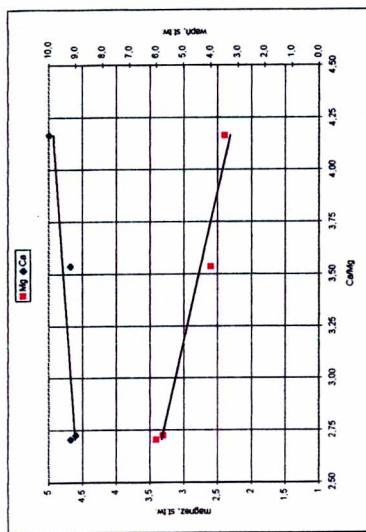
Rys. 31. Przebieg zmian składu fizyko-chemicznego napowietrzanych prób Odry serii nr 4 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).



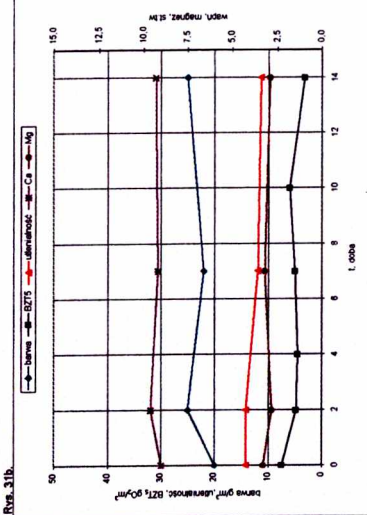
Rys. 31a.



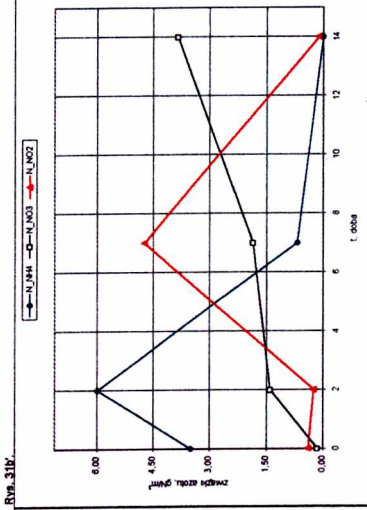
Rys. 31b.



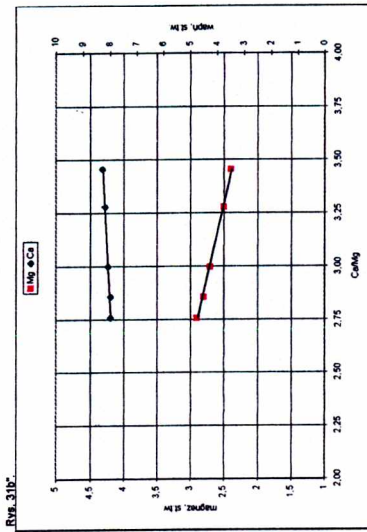
Rys. 31c.



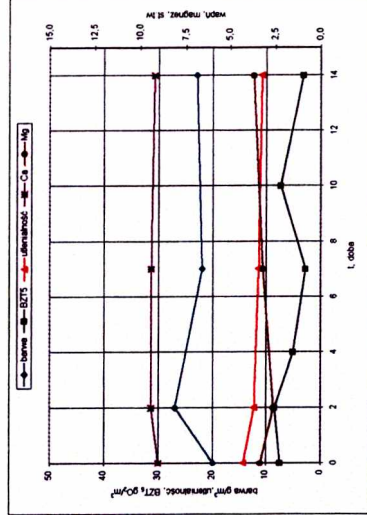
Rys. 31a'.



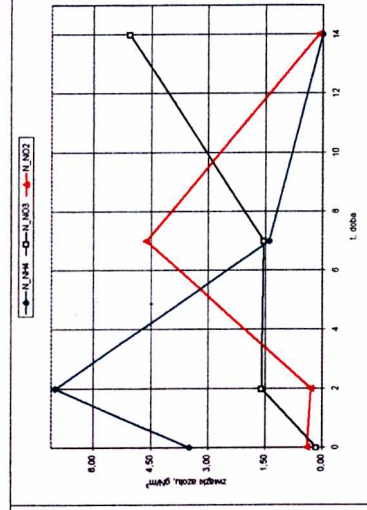
Rys. 31b'.



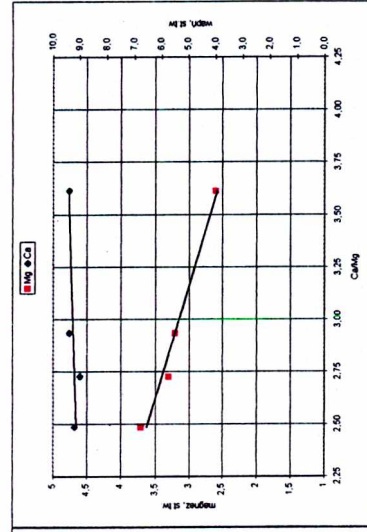
Rys. 31c'.



Rys. 31a''.

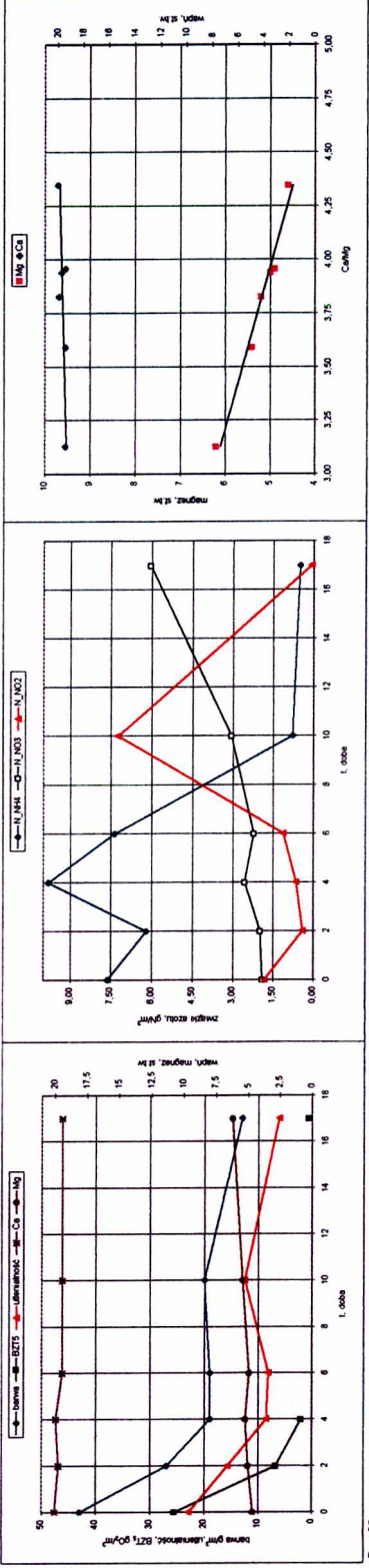
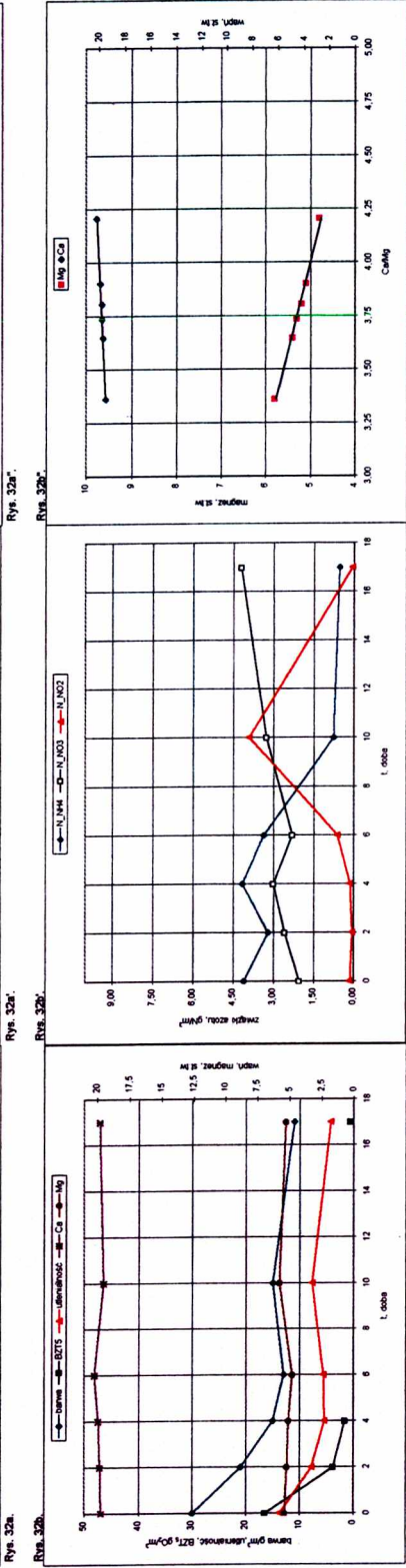
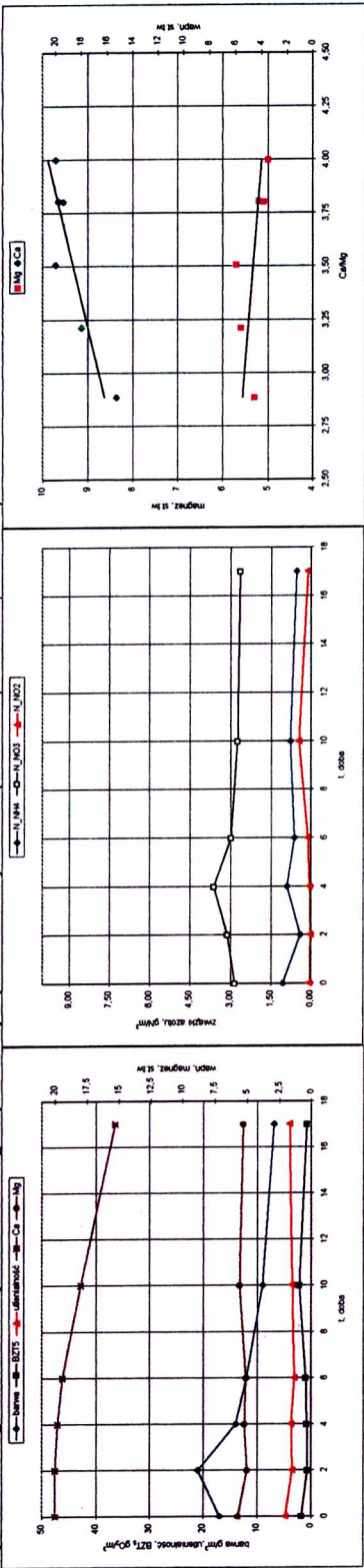


Rys. 31b''.

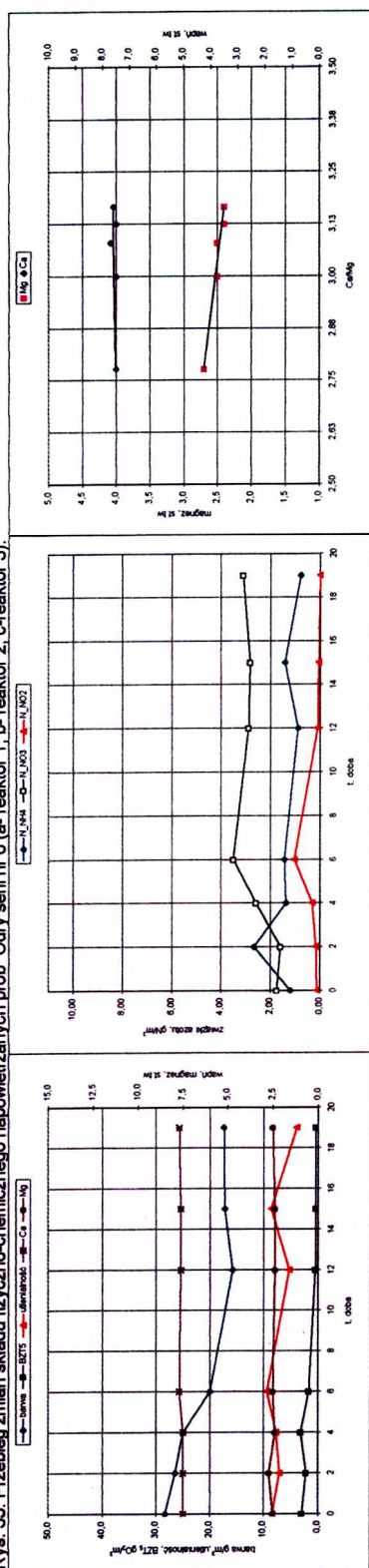


Rys. 31c''.

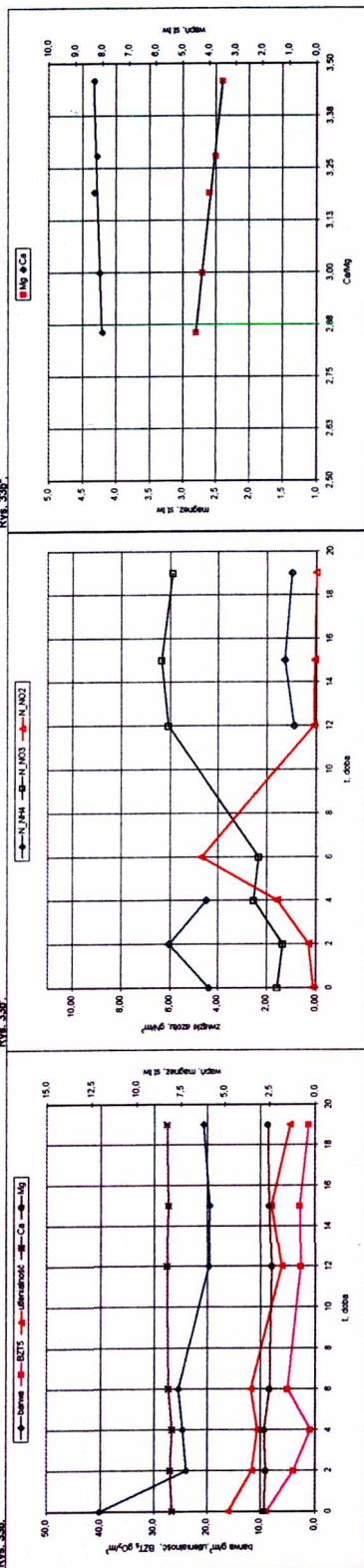
Rys. 32. Przebieg zmian składu fizyko-chemicznego napowietrzanych prób wód Olawy serii nr 5 (a- reaktor 1, b-reaktor 2, c-reaktor 3).



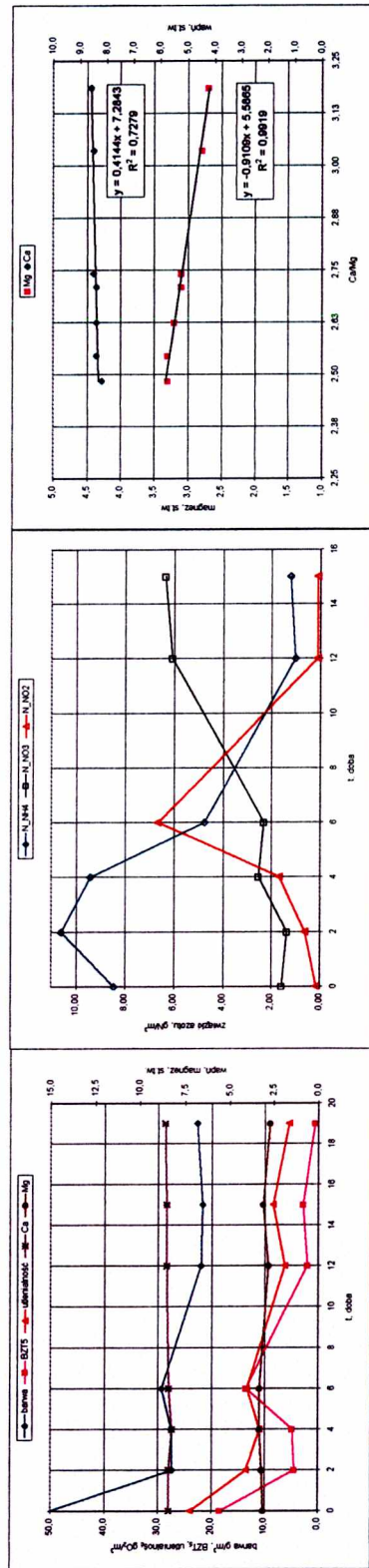
Rys. 33. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób Odry serii nr 6 (a-reaktor 1, b-reaktor 2, c-reaktor 3).



Rys. 33a".

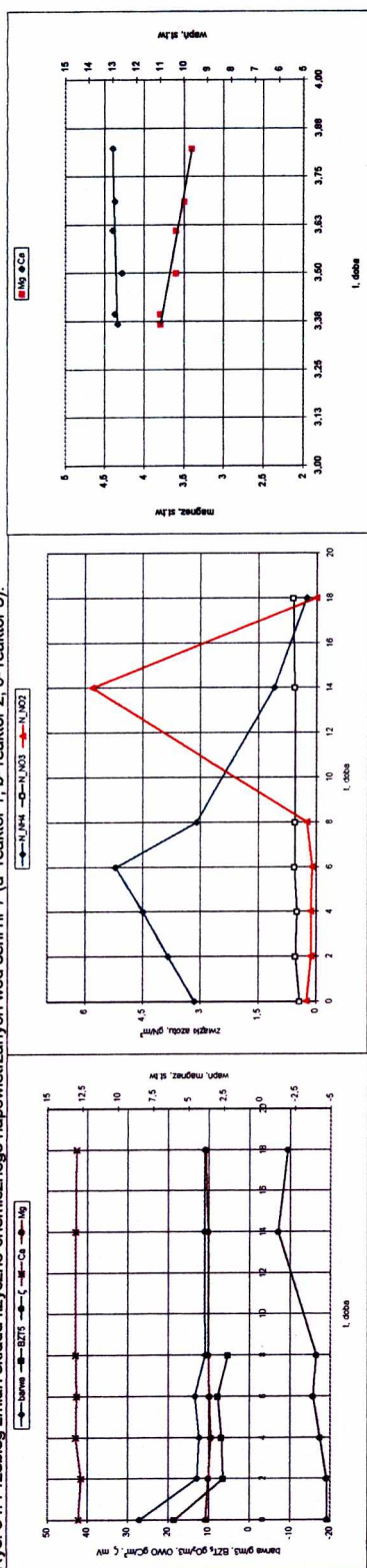


Rys. 33b".



RVA 330"

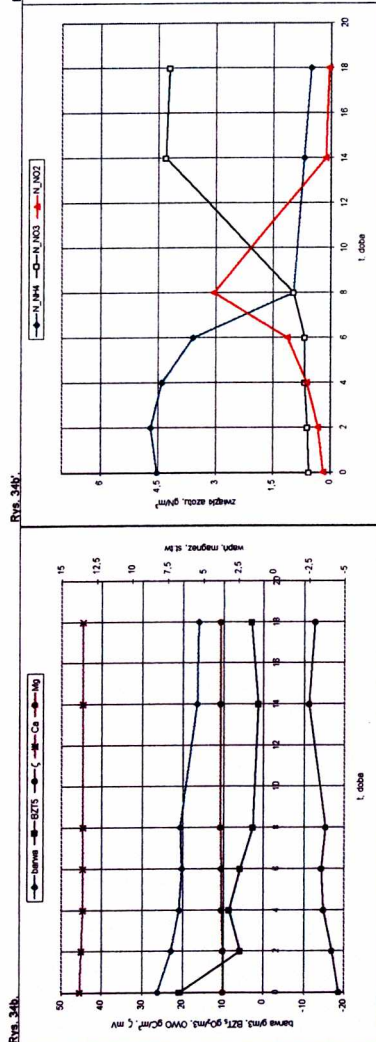
Rys. 34. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych wód serii nr 7 (a-reaktor 1, b-reaktor 2, c-reaktor 3).

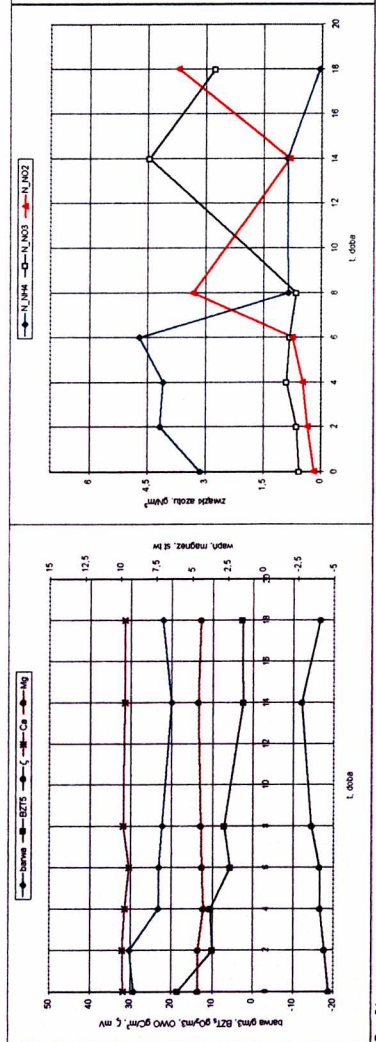


Rys. 34a".



Rys. 34b"

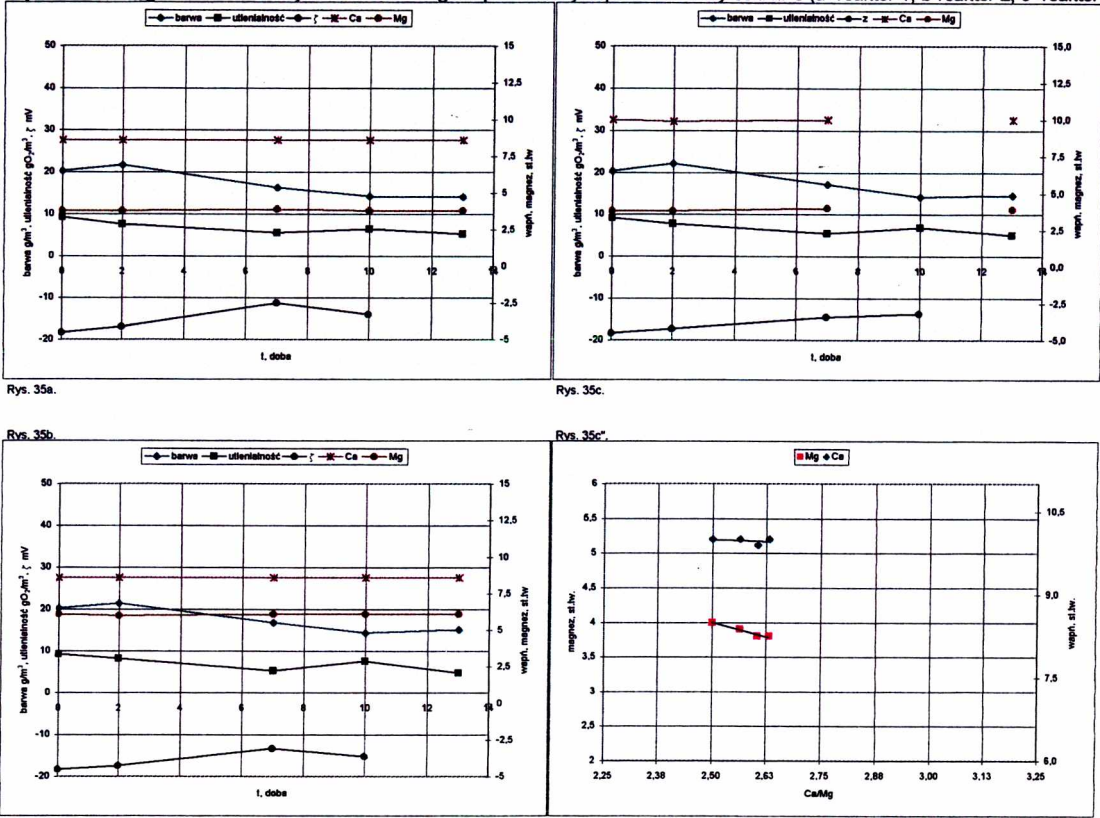




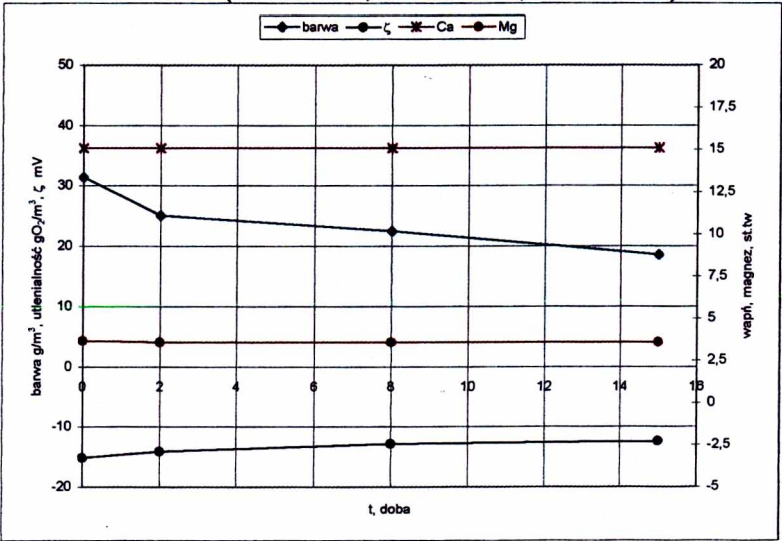
Rys. 34c".



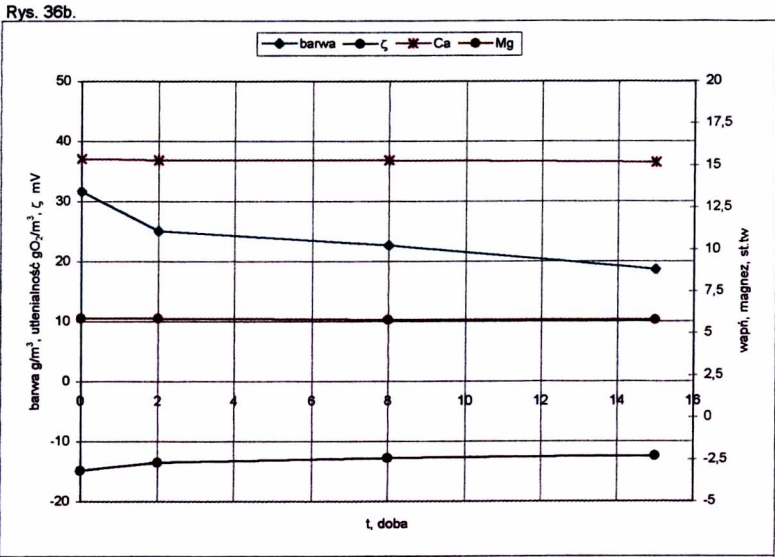
Rys. 35. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odry serii nr 8 (a- reaktor 1, b-reaktor 2, c- reaktor 3).



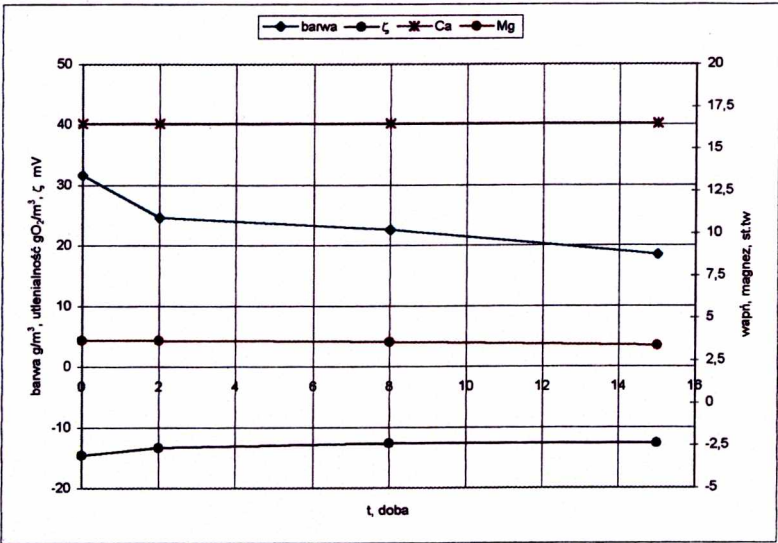
Rys. 36. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Oławy serii nr 10 (a-reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3)



Rys. 36a.

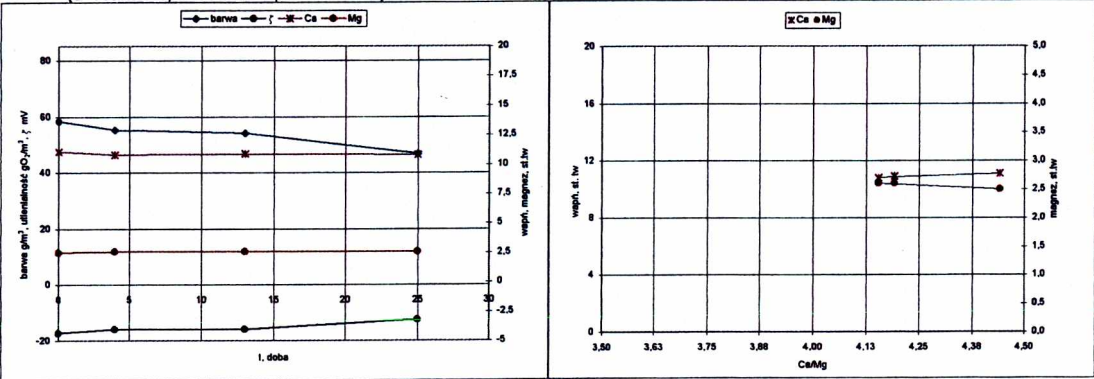


Rys. 36b.



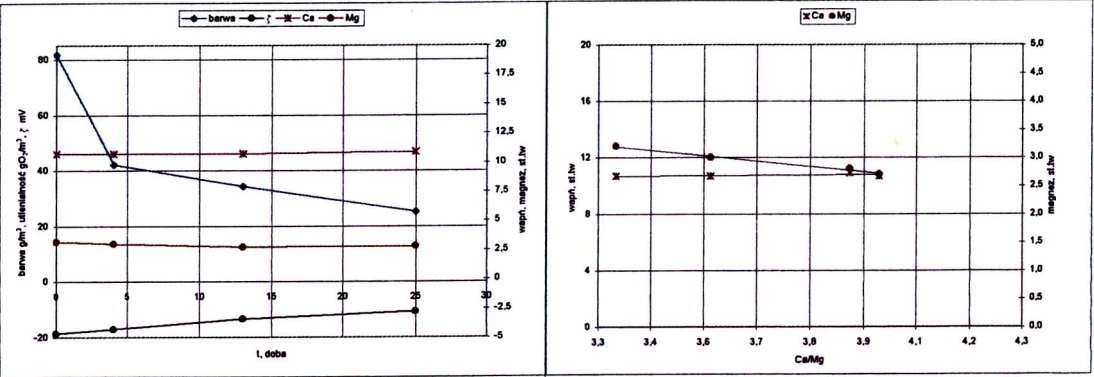
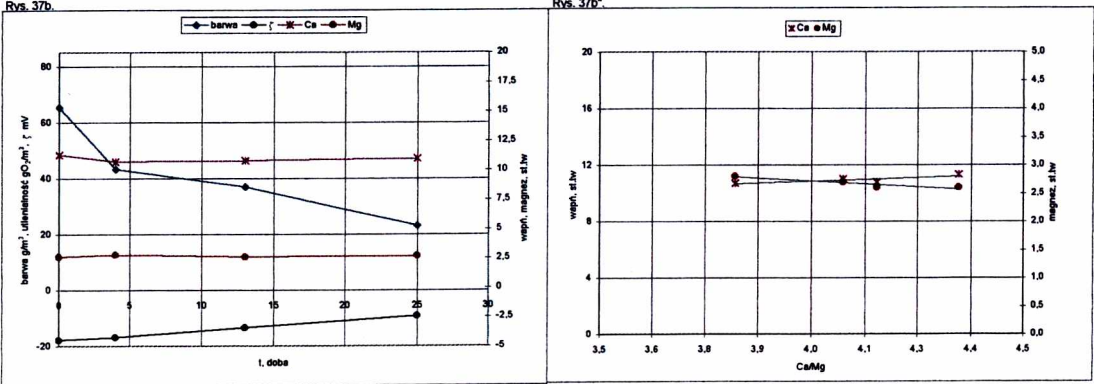
Rys. 36c.

Rys. 37. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych wód serii nr 11
(a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).



Rys. 37a.

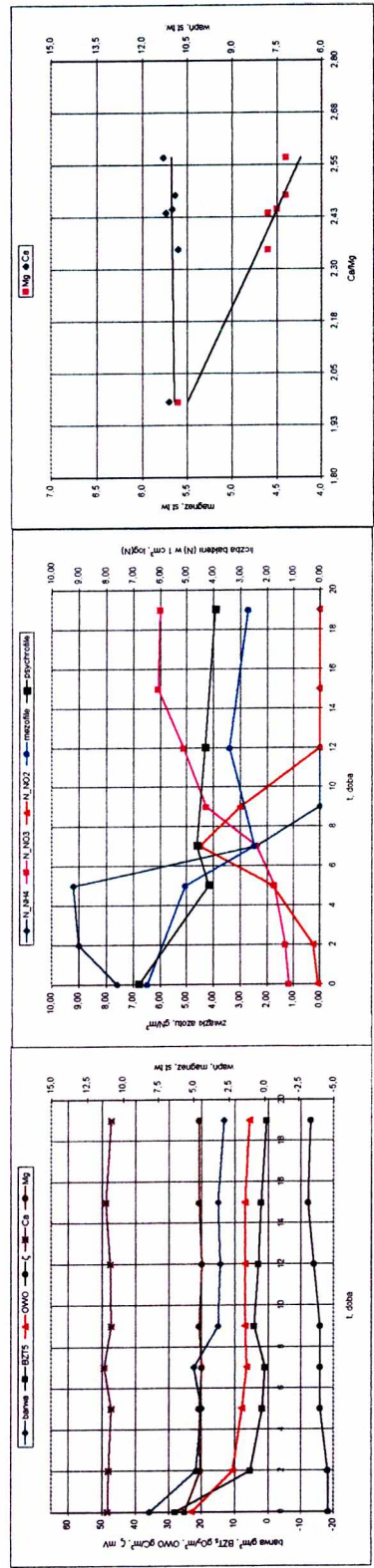
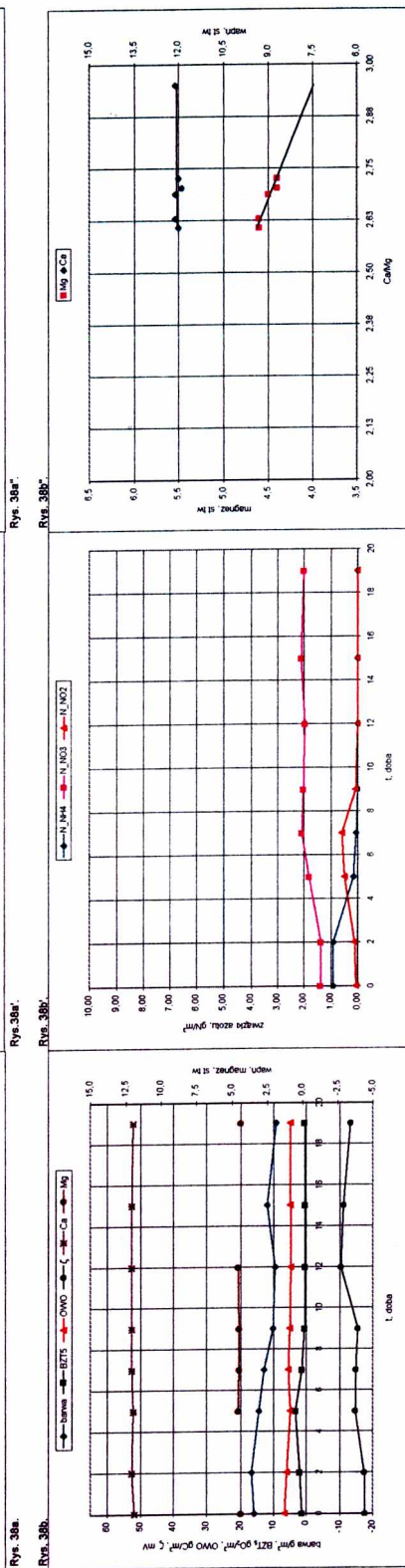
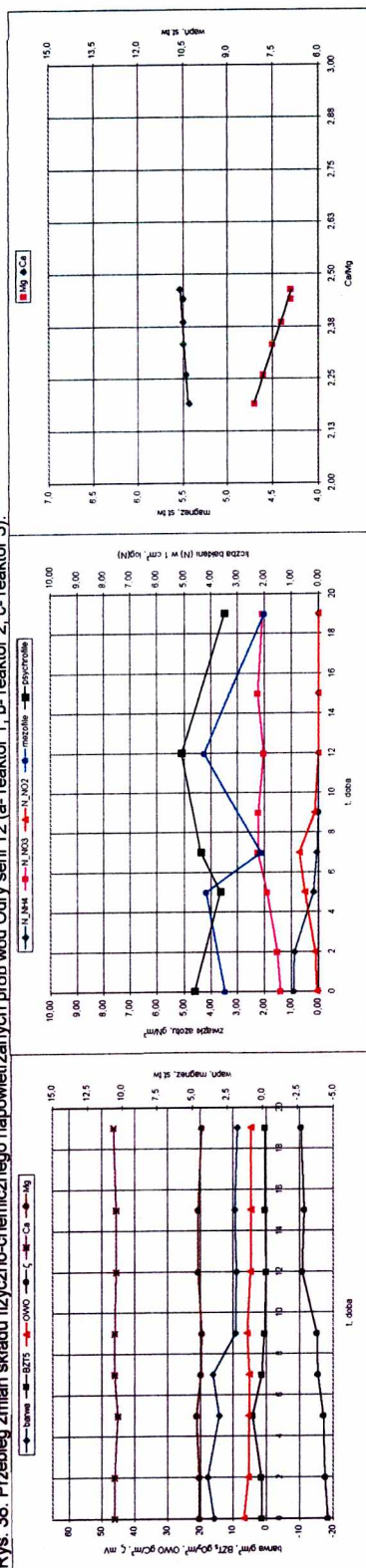
Rys. 37a'.



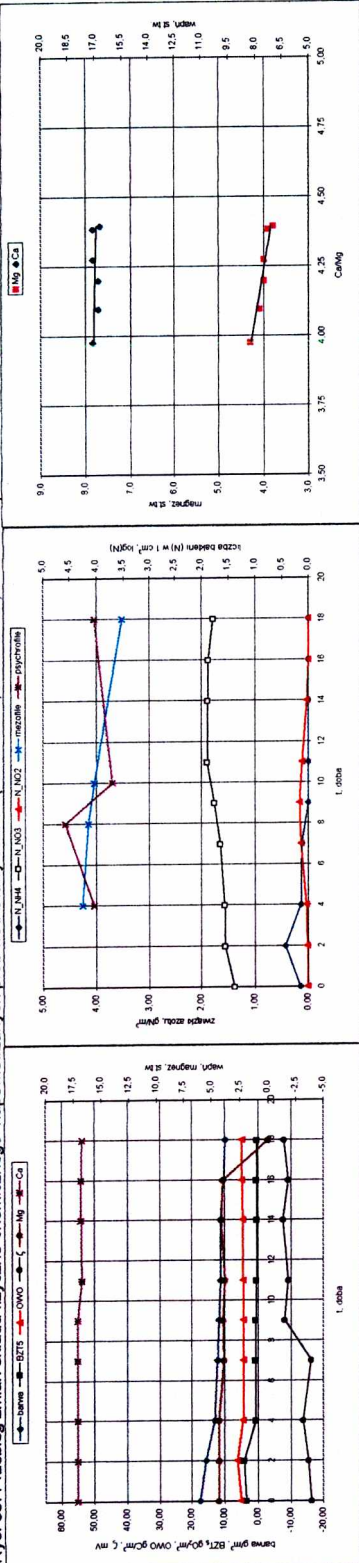
Rys. 37c.

Rys. 37c'.

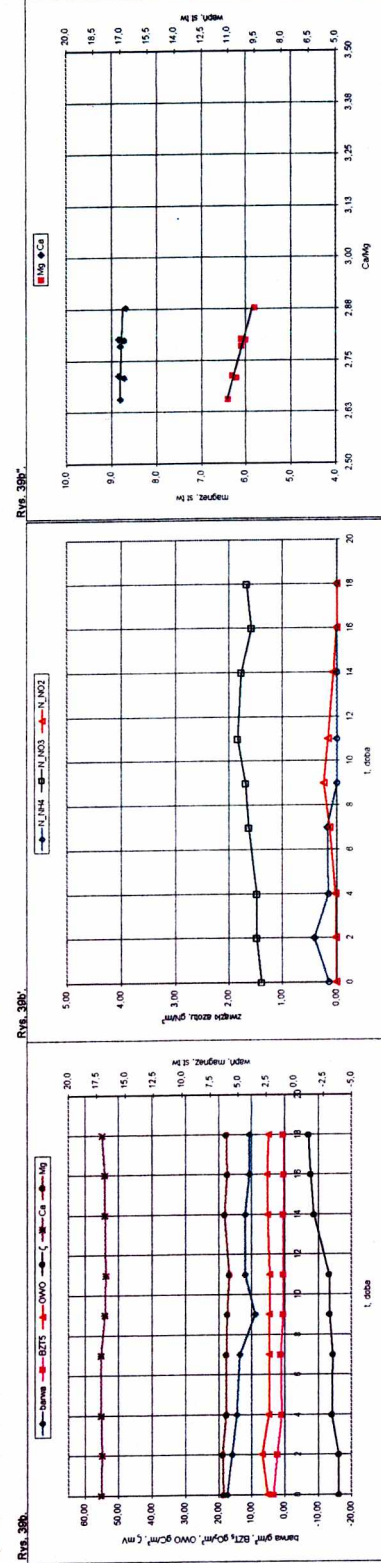
Rys. 38. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód Odrzy serii 12 (a-reaktor 1, b-reaktor 2, c-reaktor 3).



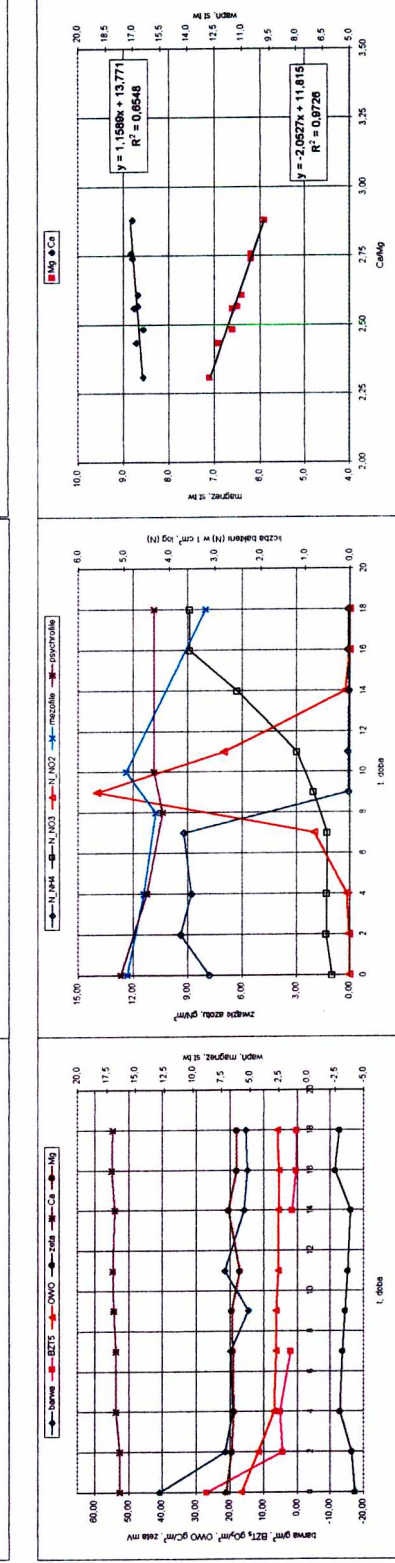
Rys. 39. Przebieg zmian składu fizyko-chemicznego napowietrzanych prób wód Olawy serii 13 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).



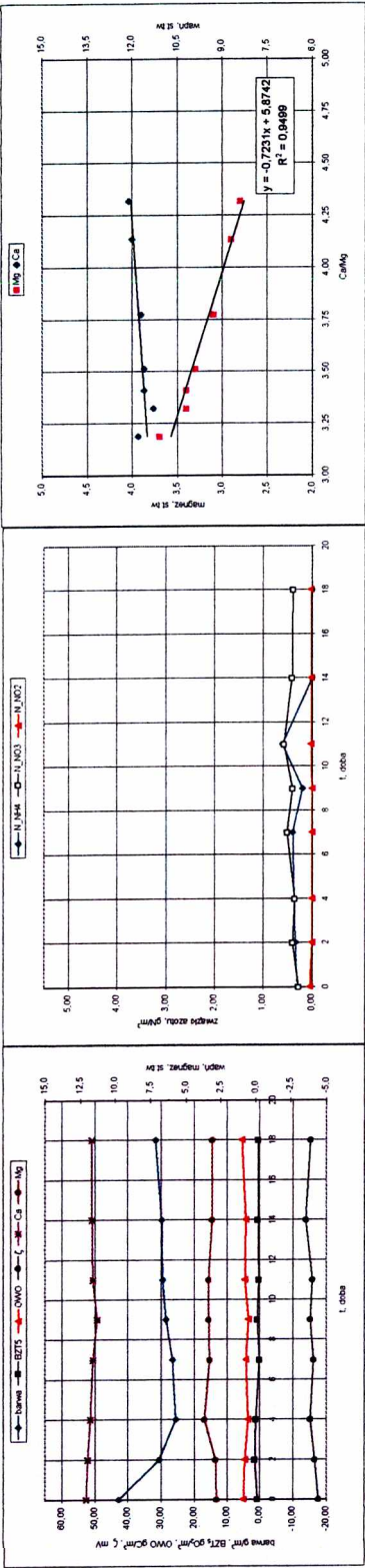
Rys. 39a*



Rys. 39b*

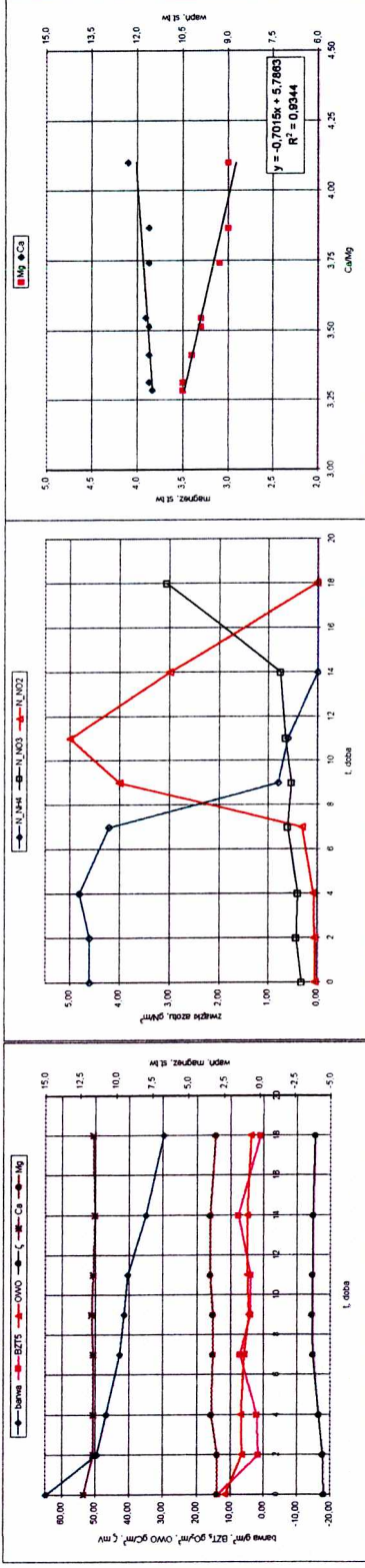
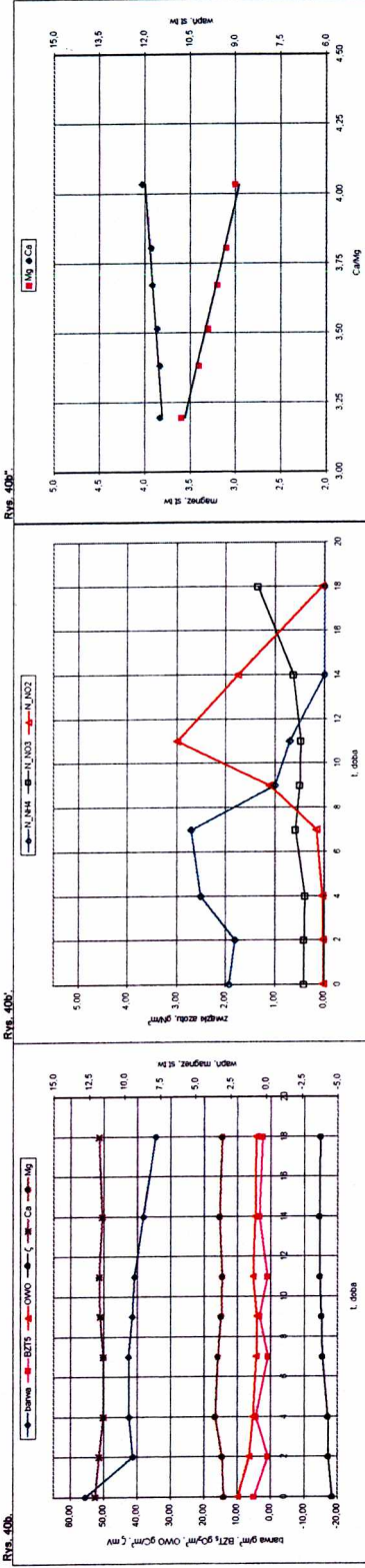


Rys. 39c*



Rys. 40a.

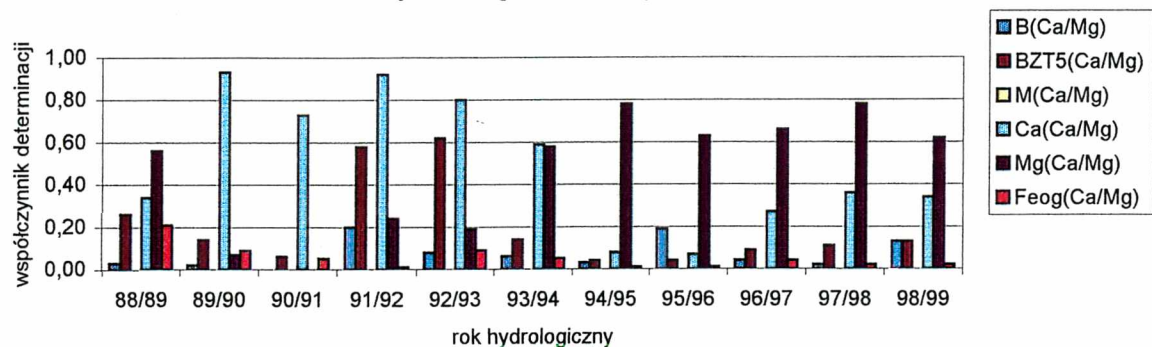
Rys. 40. Przebieg zmian składu fizyczno-chemicznego napowietrzanych prób wód serii 18 (a- reaktor 1, b- reaktor 2, c- reaktor 3).



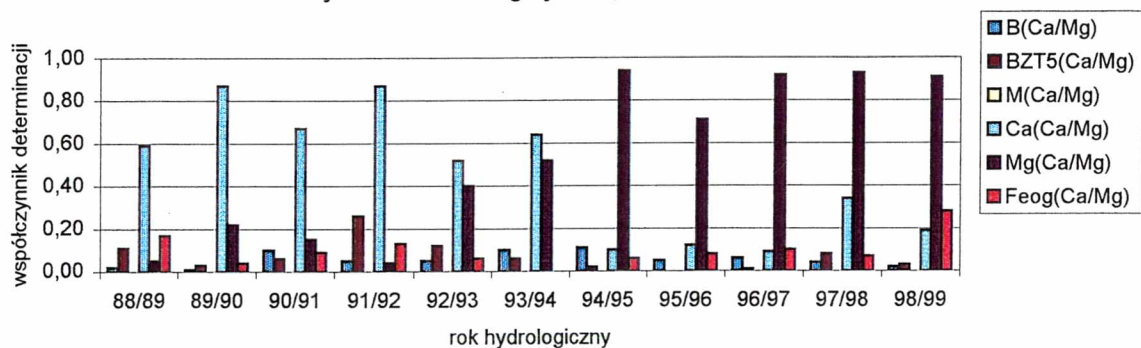
Rys. 55. Zestawienie zależności wybranych wskaźników od stosunku molowego Ca/Mg dla przekroi badanych rzek:

- rys. A. Bug 33.0 km, Wyszków,
- rys. B. Jez. Zegrzyńskie, Narew 63.0 km,
- rys. C. Nysa Łużycka 13.2 km, pon. Gubina,
- rys. D. Warta 243,6 km, pow. Poznania,
- rys. E. Odra 20.0 km, Chałupki,
- rys. F. Odra 108.3 km, pon. Kłodnicy i Koźła,
- rys. G. Odra 126.2 km, pow. Krapkowic,
- rys. H. Odra 249.0 km, Wrocław (kładka),
- rys. I. Odra 278.0 km, pow. ZP. "Rokita",
- rys. J. Odra 303.0 km, pon. ZP. "Rokita",
- rys. K. Odra 581.0 km, pow. Słubic,
- rys. L. Odra 615.0 km, pow. uj. Warty,
- rys. M. Odra 645.3 km, pon. uj. Warty,
- rys. N. Odra 690.0 km, Krajnik Dolny,
- rys. O. Ina 10.2 km, Goleniów,
- rys. P. Wisła 22.5 km, pow. uj. Skawy,
- rys. R. Wisła 63,7 km, Kraków,
- rys. S. Wisła 102.0 km, m. Niepołomice,
- rys. T. Wisła 194.1 km, m. Szczucin,
- rys. U. Wisła 247.7 km, pow. KiZSP "Siarkopol",
- rys. W. Wisła 268.4 km, m. Sandomierz,
- rys. Z. Wisła 437.0 km, m. Magnuszew,
- rys. AA. Wisła 510.0 km, Warszawa,
- rys. AB. Wisła 586.9 km, m. Wyszogród,
- rys. AC Wisła 702.4 km, pon. Włocławka,
- rys. AD. Wisła 926.0 km, Kieźmark.

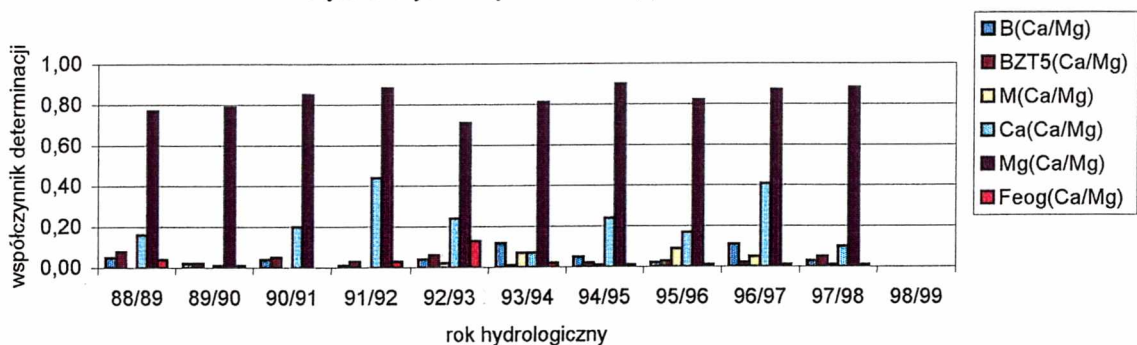
Rys. A. Bug 33.0 km, Wyszaków



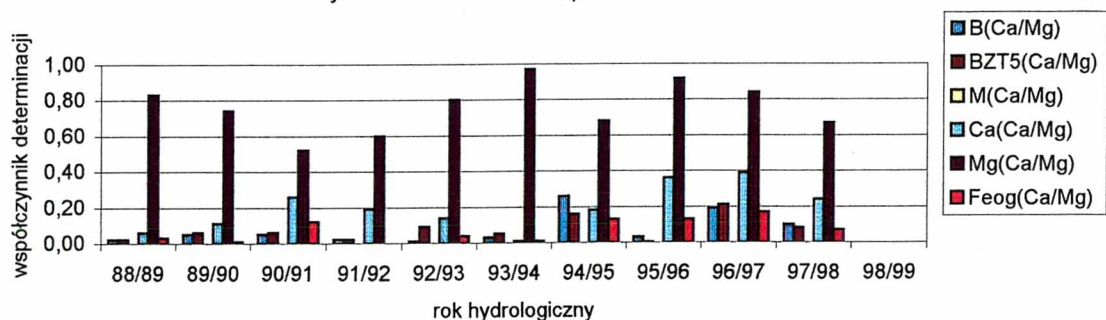
Rys. B. Jezioro Zegrzyńskie, Narew 63.0 km

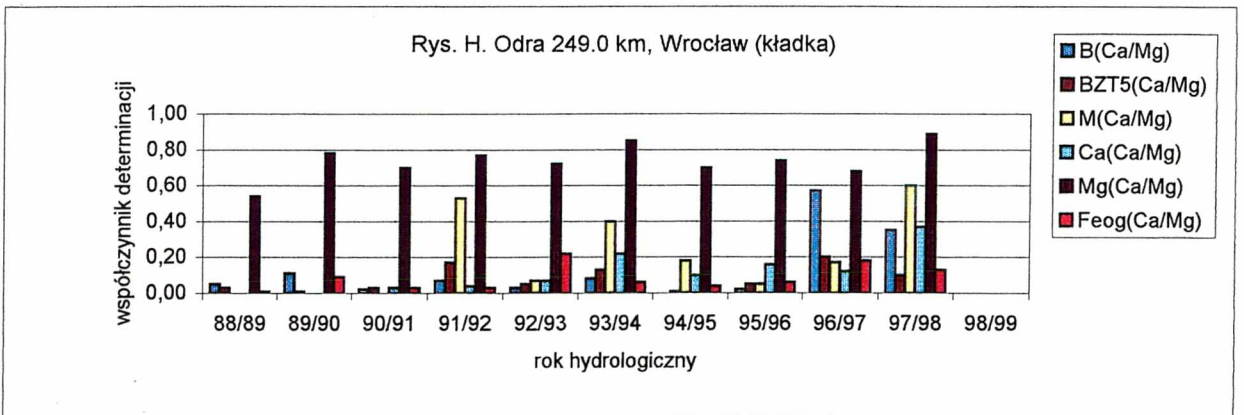
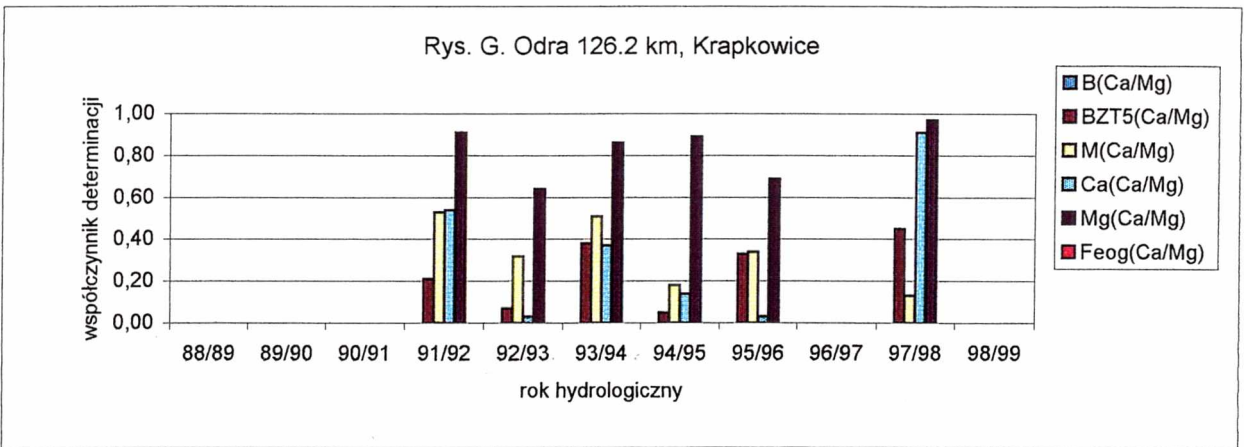
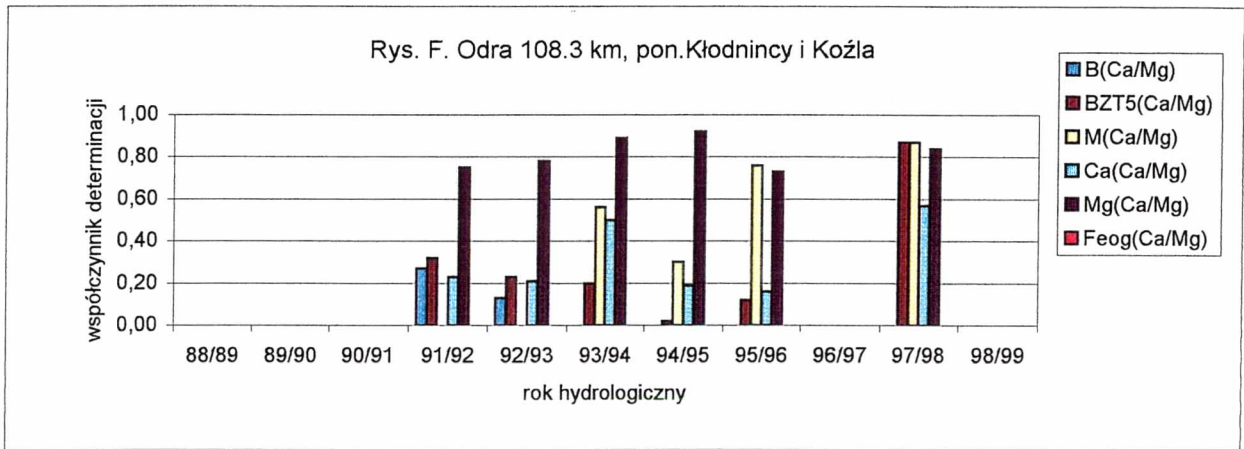
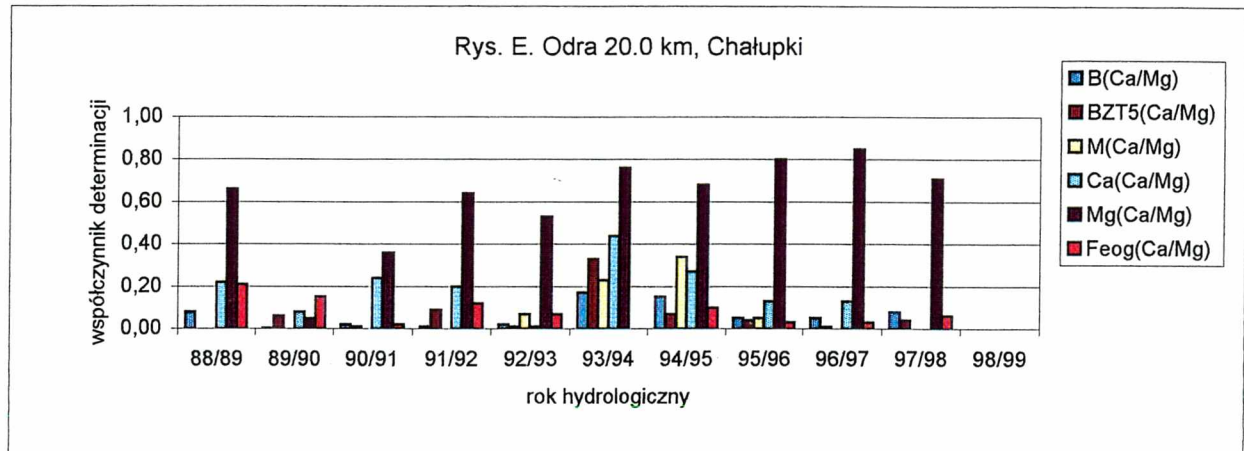


Rys. C. Nysa Łużycka 13.2 km, pon. Gubina

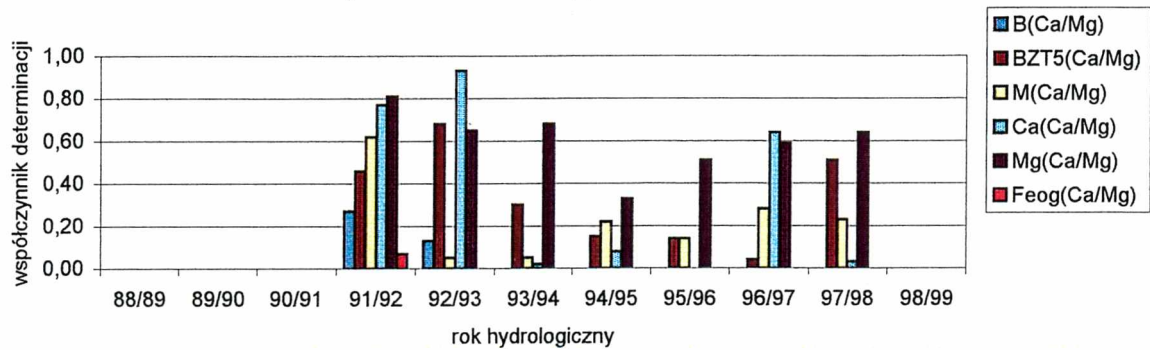


Rys. D. Warta 243.6 km, pow. Poznania

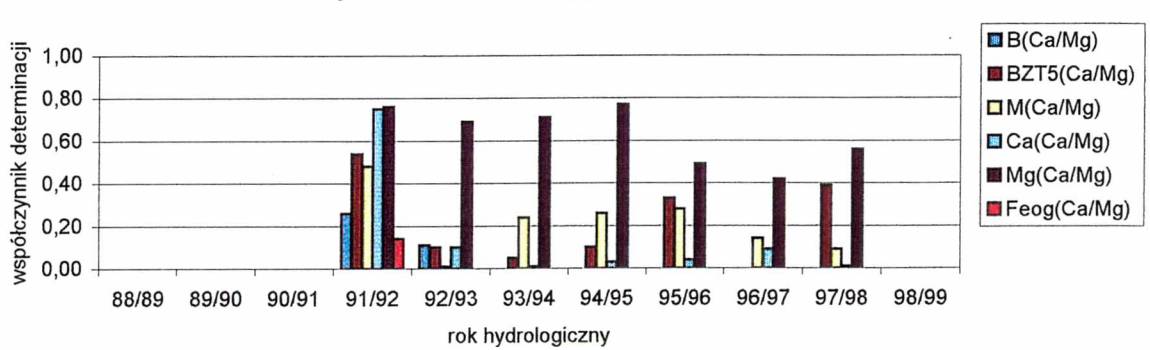




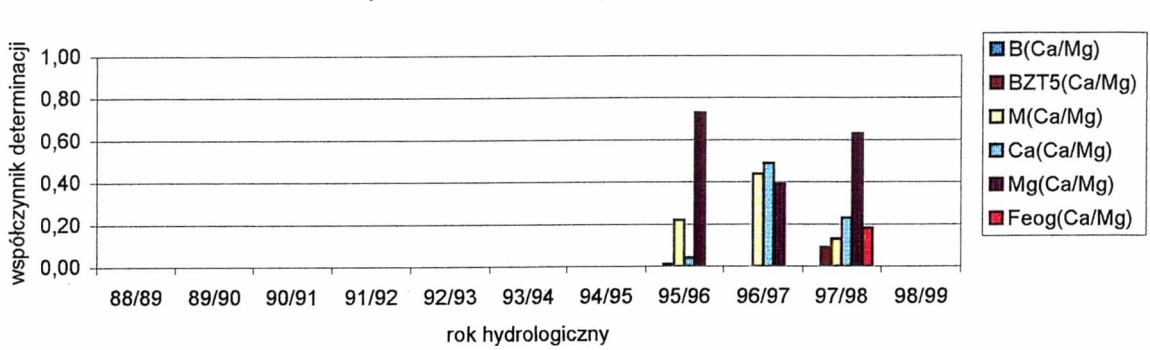
Rys. I. Odra 278.0 km, pow. ZP "Rokita"



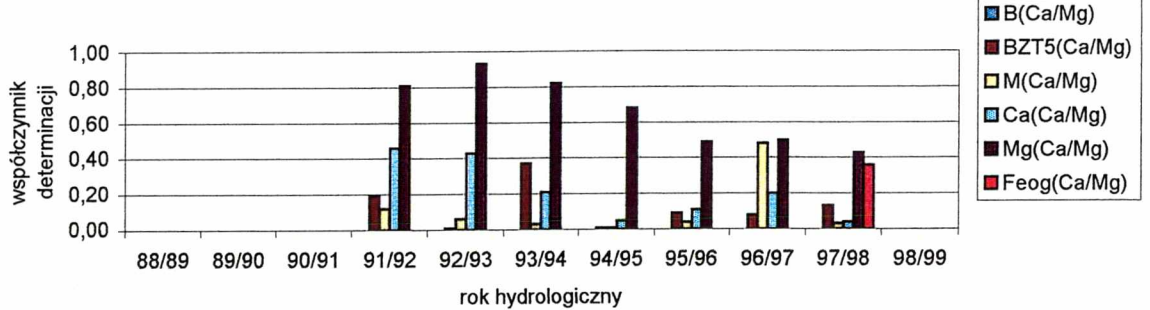
Rys. J. Odra 303.0 km, pon. ZP "Rokita"



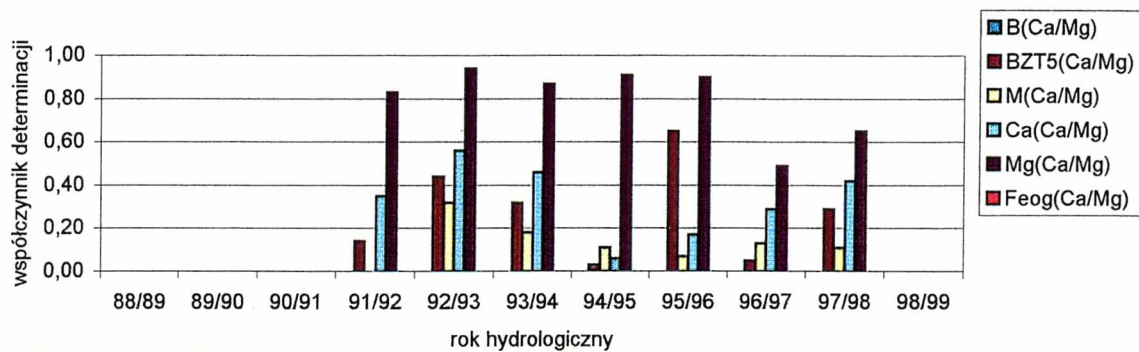
Rys. K. Odra 581.0 km, pow. Słubic



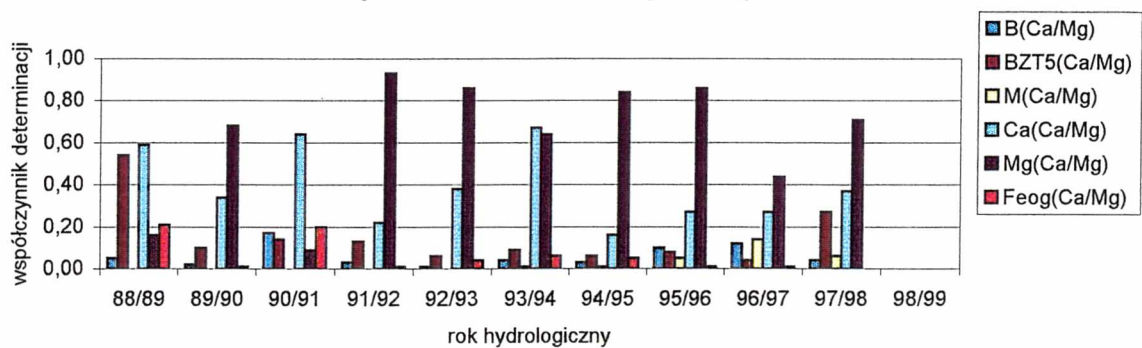
Rys. L. Odra 615.0 km, pow. uj. Warty



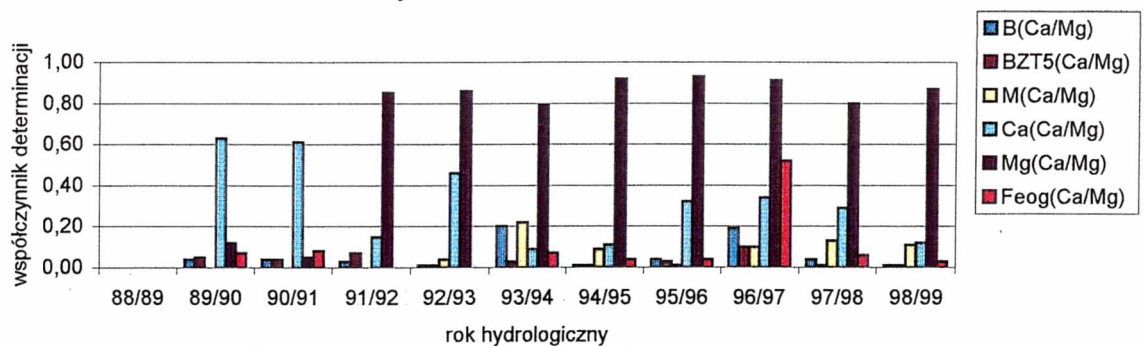
Rys. M. Odra 645.0 km, pon. uj. Warty



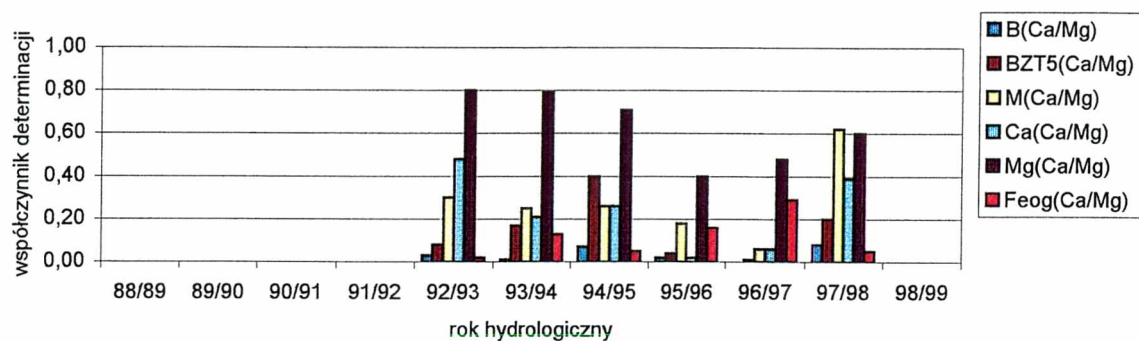
Rys. N. Odra 690.0 km, Krajnik Dolny



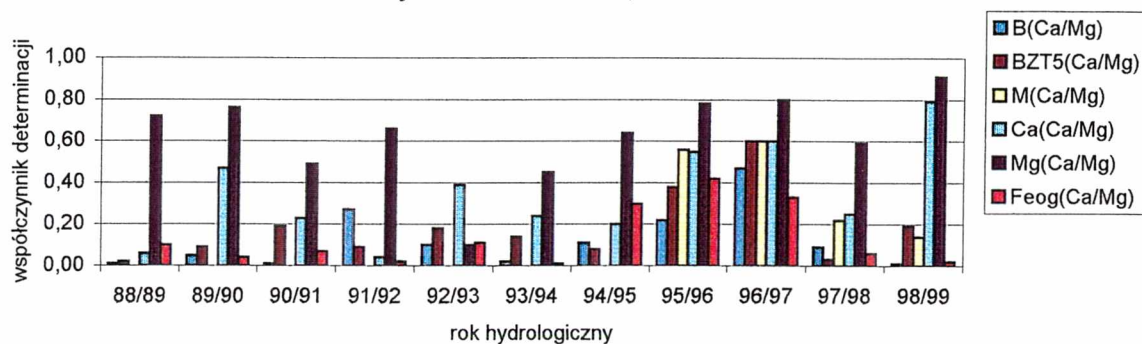
Rys. O. Ina 10.2 km, Goleniów



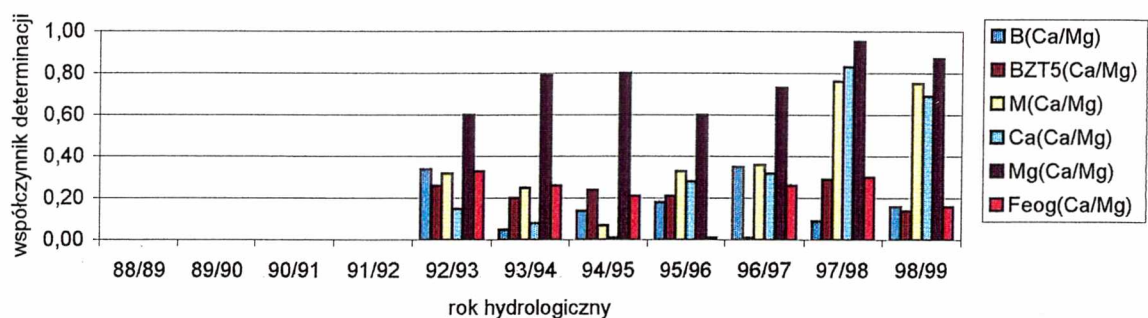
Rys. P. Wisła 22.5 km, pow. uj. Skawy



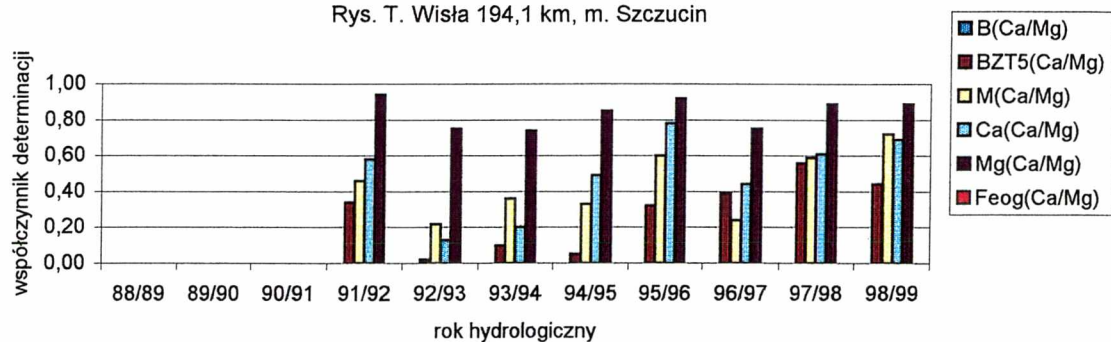
Rys. R. Wisła 63.7 km, Kraków



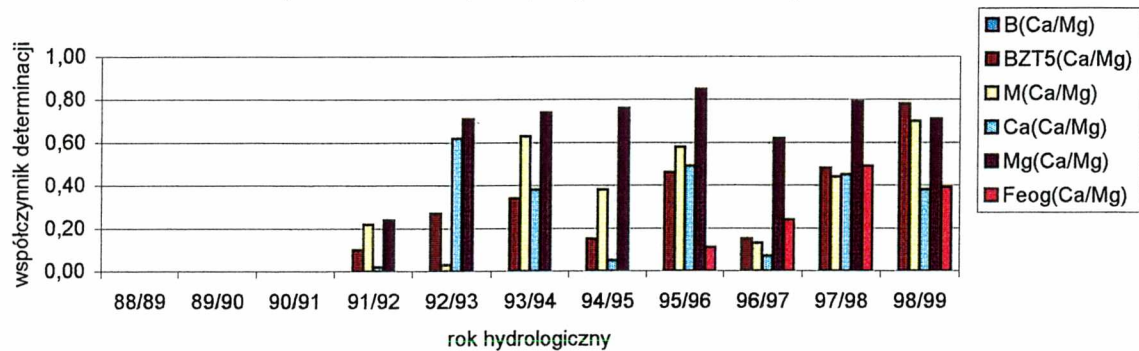
Rys. S. Wisła 102.0 km, m. Niepołomice



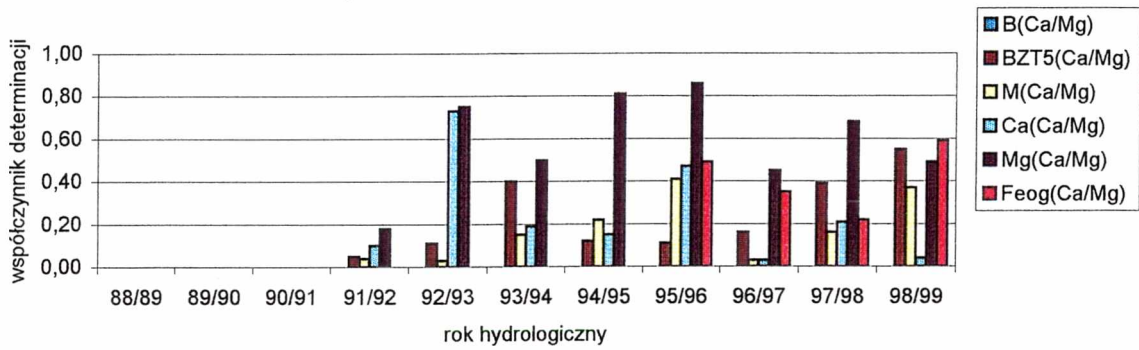
Rys. T. Wisła 194,1 km, m. Szczucin



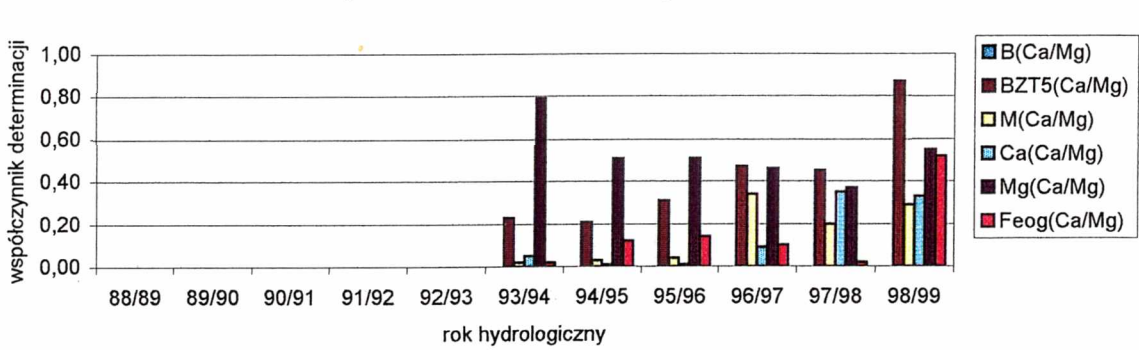
Rys. U. Wisła 247,7 km, m. pow. KiZSP "Siarkopol"



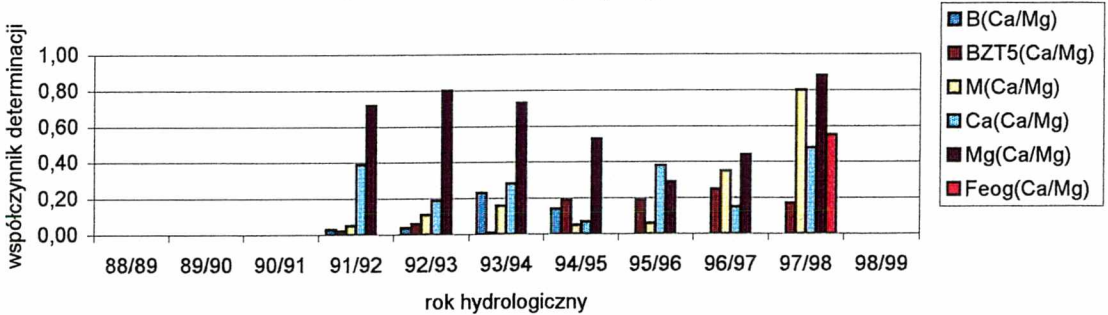
Rys. W. Wisła 268,4 km, m.Sandomierz



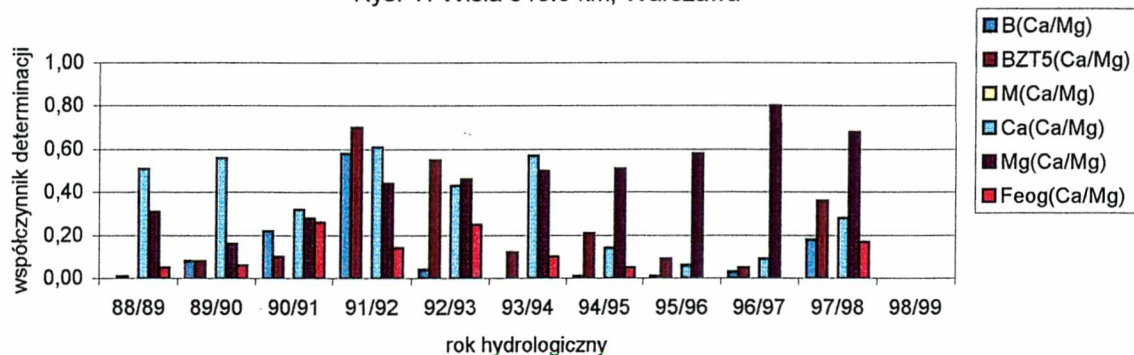
Rys. X. Wisła 437.0 km, m.Magnuszew



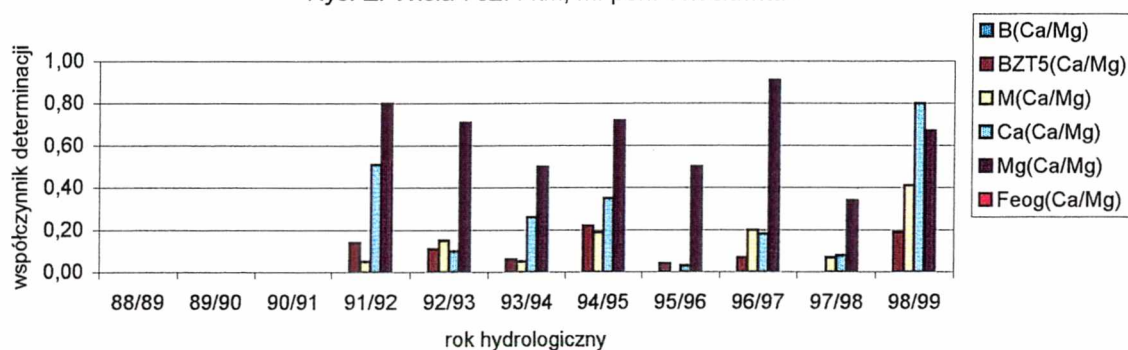
Rys. Z. Wisła 586.9 km, Wyszogród



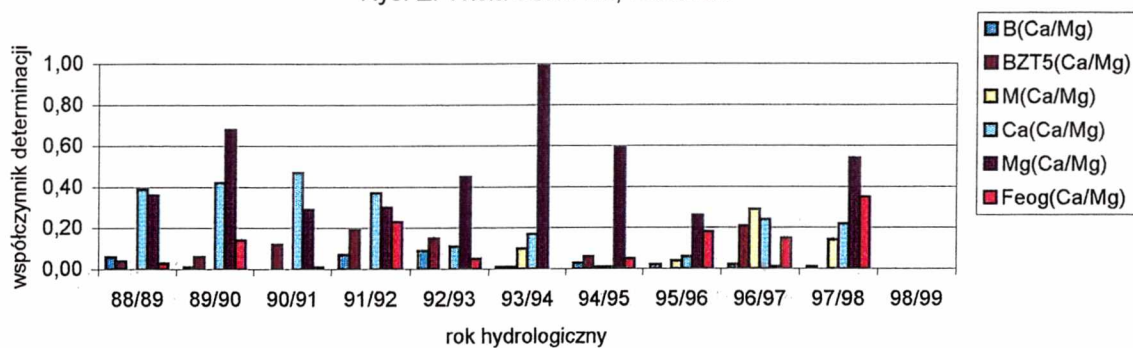
Rys. Y. Wisła 510.0 km, Warszawa



Rys. Ż. Wisła 702.4 km, m. pon. Włocławka



Rys. Ż. Wisła 926.0 km, Kierzmak



Legenda:

B(Ca/Mg)	'- Zależność barwy od stosunku molowego Ca/Mg
BZT ₅ (Ca/Mg)	'- Zależność BZT ₅ od stosunku molowego Ca/Mg
M(Ca/Mg)	'- Zależność zasadowości od stosunku molowego Ca/Mg
Ca(Ca/Mg)	'- Zależność wapnia od stosunku molowego Ca/Mg
Mg(Ca/Mg)	'- Zależność magnezu od stosunku molowego Ca/Mg
Fe _{og} (Ca/Mg)	'- Zależność żelaza og. od stosunku molowego Ca/Mg