

DETERGENTY ANIONOWE W NIEKTÓRYCH RZEKACH POLSKI

W latach 50- i 60-tych, syntetyczne detergenty w krajach Europy zachodniej i USA z dużą intensywnością wyeliminowały naturalne środki piorące i czyszczące a więc głównie mydła, z wielu dziedzin przemysłu i gospodarstwa domowego. Intensywność tego procesu podyktowana była głównie aspektami technologicznymi i ekonomicznymi, przy czym duże znaczenie miały również własności oraz zalety techniczne tych substancji.

W Polsce problem detergentów zaznaczył się wyraźnie w ostatnim 10-leciu, jakkolwiek jesteśmy jeszcze daleko od poziomu ich produkcji jaki aktualnie osiągnęły kraje zachodnie [1, 4, 7]. Analizując krajowe dane statystyczne, dotyczące wielkości produkcji substancji powierzchniowo czynnych w latach 1960—75 [10], można stwierdzić, że problem ten w szeroko pojętym ujęciu wystąpił w naszym kraju z kilkunastoletnim opóźnieniem, co dało i daje nadal szansę uniknięcia negatywnych skutków związanych z ich coraz szerszym stosowaniem i wchodzeniem w coraz szerszy wachlarz dziedzin naszej gospodarki. Postępujący z roku na rok wzrost stopy życiowej i higieny spowoduje, że w latach 1980—1995 zużycie mydła, środków do prania, mycia i czyszczenia będzie w naszym kraju gwałtownie wzrastało. Przewidywane zużycie tych środków w okresie 1980—1995 określa się wielkościami od 13,0 do 28,0 kg/M r [14].

Zakres zastosowania detergentów stał się bardzo szeroki i obejmuje dziedziny, w których produkty oparte na bazie mydła nie miały dotychczas zastosowania. W następstwie tego stanu, zaczęły one występować we wzrastających stężeniach w ściekach, wodach powierzchniowych i gruntowych. Pod pojęciem detergentów należy rozumieć mieszaninę substancji powierzchniowo-czynnych oraz pomocniczych składników mineralnych i organicznych. W mieszaninie tej składniki powierzchniowo-czynne stanowią ok. 20% a pozostała część przypada na składniki pomocnicze, stanowiące najczęściej mieszaninę fosforanów, węglanów, siarczanów, nadboranów sodowych itp. Przyjmując za kryterium klasyfikacji substancji powierzchniowo-czynnych ich zdolność lub brak zdolności do dysocjacji elektrolitycznej w roztworach wodnych, wprowadzono ich podział na jonotwórcze i niejonotwórcze, dzieląc w następnej kolejności jono-

twórcze na anionowo czynne i kationowo czynne [1]. Ogólnie, wśród stosowanych substancji powierzchniowo czynnych, rozróżnia się anionowe, kationowe i niejonowe.

Od początku stosowania na szeroką skalę substancji powierzchniowo-czynnych, do najczęściej używanych należą detergenty anionoaktywne, o których dominacji zdecydowała głównie ekonomika produkcji. Pod względem ilościowym, stanowią one nadal 67—93% ogólnej ilości produkowanych substancji powierzchniowo czynnych [1, 8].

Przedmiotem niniejszej pracy, jest podsumowanie wyników badań zawartości detergentów anionowych w wodach niektórych rzek naszego kraju, objętych systematycznymi badaniami, przeprowadzonymi w latach 1972—75 przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej.

Zakres i metodyka pracy

Praca obejmuje wyniki badań przeprowadzonych w latach 1974—75 w stałych przekrojach badawczych głównych rzek kraju: Wisły, Bugu, Odry i Warty oraz wyniki badań rzek uprzemysłowanego okręgu LGOM na obszarze woj. legnickiego z lat 1973—74 i rzeki Nysy Kłodzkiej z okresu 1973—74. Roczny cykl badań jakości wód głównych rzek kraju zaprogramowany w roku 1974 przez IMGW, obejmował 8 przekrojów uznanych za charakterystyczne, tj. trzy na rzece Wiśle: Kraków-Bielany, Warszawa-Czeraniaków, Tczew; jeden na rzece Bug w rejonie dopływu do Zalewu Zegrzyńskiego; trzy na Odrze: Chałupki, Wrocław, Szczecin oraz jeden na rzece Warcie w profilu ujęcia wody dla m. Poznania. Z przyczyn organizacyjno-technicznych, badania nad zawartością detergentów anionowych ograniczono w przypadku rzeki Odry do jednego przekroju zlokalizowanego na wysokości m. Wrocławia a ocenę zawartości detergentów w przekroju Chałupki oparto na wynikach badań, obejmujących jedynie 1972 r. Podstawowy program badawczy w pozostałych przekrojach wykonano we współpracy z zakładami specjalistycznymi IMGW w: Gdańsku, Krakowie, Poznaniu i Warszawie. Zrealizowany roczny cykl badań polegał — na wykonaniu analiz próbek wody pobranych z nurtu rzeki

przy zachowaniu częstości poboru próbek 2 razy w tygodniu.

Badania przeprowadzono od maja 1974 do końca kwietnia 1975 r. i w tym okresie wykonano dla rzeki Wisły: w przekroju Kraków — Bielany — 97 oznaczeń zawartości detergentów anionowych, w Warszawie — 46, w rejonie Tczewa — 94; dla rzeki Odry w przekroju Wrocławia — 108; dla rzeki Warty w rejonie Poznania — 109 oraz dla rzeki Bug — 46 oznaczeń. Dla rzeki Odry w przekroju granicznym Chałupki wykonanych zostało 25 oznaczeń.

W okresie od maja 1973 r. na zlecenie ZBiPM „Cuprum” zostały podjęte kompleksowe badania jakości wód płynących obszaru LGOM, między innymi, obejmujące także ocenę skażenia wód detergentami anionowymi [5]. Badaniami objęto 12 głównych rzek tego regionu o łącznej długości 341 km, tj.: Pawłówkę, Czarną Wodę, Kaczawę, Zimnicę, Bobrzycę, Bóbr, Zielenicę, Kalinkę, Skłobę, Szprotawę, Moskorzynkę i Odrę w granicach obszaru LGOM. Do badań wytypowano 103 przekroje, które zostały zlokalizowane wzdłuż biegu rozpatrywanych rzek. W ustalonych przekrojach pomiarowo-kontrolnych, przeprowadzono systematyczne badania jakości wód w pełnym cyklu rocznym, starając się zachować częstość poboru prób raz na miesiąc.

Równoległe z badaniami rzek na obszarze LGOM-u prowadzono badania stanu zanieczyszczenia wód rzeki Nysy Kłodzkiej na odcinku od źródeł do Kamieńca Żąbkowickiego [17]. Zawartość detergentów anionowych kontrolowano wzdłuż badanego odcinka w 26- przekrojach badawczych o różnicowej częstości poboru prób tj. w 11 przekrojach z częstością 2 razy w miesiącu a w pozostałych wyłącznie 1 raz na miesiąc.

Oznaczenia anionoaktywnych substancji powierzchniowo czynnych wykonano metodą z błękitem metylowym [2, 12] z tym, że większość oznaczeń wykonywano metodą manualną i równoległe automatyczną metodą przy użyciu analizatora f-y Technicon [15].

Na podstawie zgromadzonego materiału analitycznego oraz znajomości przepływów, towarzyszących badaniom, stan skażenia badanych wód detergentami anionowymi oceniano, posługując się dwiema metodami:

— metodą wyznaczania stężeń miarodajnych [9] z zależności pomiędzy zawartością detergentów a natężeniem przepływu, wykorzystując je, w przypadkach posiadania wyników badań wzdłuż biegu rzeki lub jej odcinka, do konstrukcji profilów hydrochemicznych [6] (metodę tę stosowano w przypadkach, w których korelację pomiędzy stężeniem a przepływem można było uznać za istotną),

— metodą wyznaczania częstości występowania wartości stężeń analizowanych detergentów, którą stosowano równoległe z metodą pierwszą, konstruuując profile oparte na liniach stężeń odpowiadających 50 i 90% prawdopodobieństwa występowania [3,5].

Ze względu na niski stopień korelacji pomiędzy wielkością stężeń a przepływem w przekrojach badawczych zlokalizowanych na rzekach: Wiśle, Odrze, Bugu i Warcie, ocenę zawartości detergentów w tych przekrojach oparto na wynikach otrzymanych według metody prawdopodobieństwa. Stan obciążenia wód rzek woj. legnickiego i rzeki Nysy Kłodzkiej detergentami anionowymi, wyznaczono metodą profilów hydrochemicznych z tym, że ocenę rzek na obszarze LGOM uzupełniono profilami, odzwierciedlającymi częstość występowania stężeń, odpowiadających 50 i 90% prawdopodobieństwa wraz z niższymi. Dla niektórych rzek tego obszaru, z przyczyn metodycznych, stosowano wyłącznie jeden z przyjętych sposobów interpretacji wyników.

Omówienie wyników badań

Na podstawie zgromadzonego materiału analitycznego i przy zastosowaniu omówionych metod interpretacji, scharakteryzowano stan skażenia niektórych rzek naszego kraju detergentami anionowymi.

Ocena skażenia głównych rzek kraju detergentami anionowymi.

Podczas przeprowadzonych badań, wielkości przepływów zmieniały się w następujących przedziałach wartości: na rzece Wiśle w przekroju Kraków od 31,2 do 731 m³/s, Warszawa od 319 do 3 400 m³/s, Tczew od 489 do 4 250 m³/s; na rzece Bug powyżej Zalewu Zegrzyńskiego od 83,4 do 822 m³/s; na rzece Odrze w przekroju Chałupki od 18,2 do 222 m³/s, Wrocław od 13,8 do 776 m³/s oraz na rzece Warcie w przekroju Poznań od 58,0 do 446 m³/s. Przy podanym zakresie przepływów, zawartość detergentów anionowych osiągnęła następujące graniczne wartości.

Zakres zawartości
detergentów anionowych w mg/dm³

WISŁA

przekrój — Kraków	n.w. — 1,00
przekrój — Warszawa	n.w. — 0,50
przekrój — Tczew	n.w. — 3,40

BUG

przekrój — powyżej Zalewu Zegrzyńskiego	n.w. — 0,80
---	-------------

ODRA

przekrój — Chałupki	0,04 — 0,59
przekrój — Wrocław	0,07 — 0,59

WARTA

przekrój — Poznań	n.w. — 0,24
-------------------	-------------

Z otrzymanych zakresów zmienności zawartości detergentów anionowych, przy towarzyszących im wielkościach natężenia przepływu wynika,

że najwyższe obciążenia tymi związkami zaobserwowano w wodach rzek: Wisły w rejonie Tczewa i Krakowa oraz rzeki Bug powyżej ujścia do Zalewu Zegrzyńskiego. Przekroczenia dopuszczalnej normy dla wód klasy I stwierdzono wyłącznie w wodach rzeki Wisły na jej przyujściowym odcinku. W rejonie tym, w kwietniu 1974 r., przy przepływie wynoszącym 532 m³/s, zawartość detergentów anionowych przekraczała o 0,40 mg/dm³ zawartość substancji powierzchniowo czynnych dopuszczalną w wodach powierzchniowych naszego kraju [11].

Na podstawie statystycznej oceny wyników badań, można z 99% prawdopodobieństwem wnioskować, że dopuszczalne stężenie substancji powierzchniowo czynnych — 1,0 mg/dm³ (I klasa) nie jest przekroczone w badanych wodach głównych rzek kraju przez detergenty anionowe, z wyjątkiem Wisły na odcinku przyujściowym. Przy tym stopniu prawdopodobieństwa w wodach rzeki Wisły w przekroju Tczewa, zawartość detergentów anionowych utrzymuje się na poziomie równym i niższym od 3,5 mg/dm³. Z 90% prawdopodobieństwem można przyjąć, że w wodach rzeki Wisły w przekroju Krakowa zawartość detergentów anionowych kształtuje się na poziomie równym i niższym od 0,43 mg/dm³, w rejonie Warszawy — 0,285 mg/dm³, natomiast w przekroju Tczewa — 1,65 mg/dm³. Można przyjąć, że w wodach rzeki Bug, dopływających do Zalewu Zegrzyńskiego, przy tym stopniu prawdopodobieństwa, zawartość detergentów nie przekracza 0,337 mg/dm³. Z takim samym prawdopodobieństwem można wnioskować, że ilość detergentów anionowych w wodach rzeki Odry, w przekroju granicznym Chałupki, utrzymuje się na poziomie równym i niższym od 0,330 mg/dm³, a w przekroju m. Wrocławia — 0,355 mg/dm³. Najniższe obciążenie wód detergentami anionowymi wykazują wody rzeki Warty, dopływające do m. Poznania, w których zawartość detergentów anionowych w 90% analizowanych przypadków nie przekraczała wartości 0,043 mg/dm³.

W wodach przepływających przez przekroje uznane za reprezentatywne dla głównych rzek kraju, w 50% analizowanych przypadków, zawartość detergentów anionowych mieściła się w przedziale od 0,0075 (rz. Warta) do 0,750 mg/dm³ (rz. Wisła w rejonie Tczewa). W pozostałych przekrojach 50% wyników kształtowało się na poziomie: w Wiśle — 0,160 i 0,285; w Bugu — 0,050 mg/dm³ oraz w Odrze: 0,100 i 0,185 mg/dm³. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że najwyższe skażenie detergentami anionowymi wykazują wody rzeki Wisły na przyujściowym odcinku. W oparciu o zbiór danych zgromadzonych dla rzeki Wisły w rejonie Tczewa można z 65% prawdopodobieństwem wnioskować, że zawartość detergentów anionowych nie przekracza wartości dopuszczalnej dla wód klasy I, z 95% że utrzymuje się na poziomie dopuszczalnym dla wód klasy II i z 98% że nie przekracza wartości dopuszczalnej dla klasy III.

Ocena skażenia rzek obszaru Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego detergentami anionowymi

Stan zanieczyszczenia wód obszaru LGOM (pokrywającego się z granicami woj. legnickiego) kształtowany jest przez 63 punktowe źródła zanieczyszczenia zlokalizowane wzdłuż biegu głównych rzek lub ich dopływów. Źródła zanieczyszczeń stanowią zakłady podległe KGHM, ośrodki miejskie, osiedla wiejskie oraz zakłady przemysłowe, z których większość to zakłady przemysłu rolno-spożywczego.

Przeprowadzone badania stanu zanieczyszczenia wód rzecznych tego obszaru wykazały, że zawartość detergentów anionowych w wodach tych rzek, w zakresie przepływów towarzyszących badaniom zmieniła się w sposób następujący:

	Zakres zawartości detergentów anionowych mg/dm ³
R Z E K I	
P a w ł ó w k a	0,020 — 0,960
C z a r n a W o d a	0,008 — 0,970
K a c z a w a	0,030 — 1,800
Z i m n i c a	0,030 — 7,950
B o b r z y c a	0,010 — 0,620
B ó b r w rejonie ujścia Bobrzyca	0,055 — 0,570
Z i e l e n i c a	0,020 — 0,590
S k ł o b a	0,030 — 0,310
K a l i n k a	0,030 — 2,700
S z p r o t a w a	0,005 — 1,350
M o s k o r z y n k a	0,015 — 0,750
O d r a w granicach obszaru LGOM	0,085 — 0,620

Z otrzymanego obrazu skażenia rozpatrywanych rzek detergentami anionowymi wynika [5], że do wód najbardziej obciążonych tymi substancjami należy zaliczyć przede wszystkim rzeki Zimnicę i Kalinkę oraz odcinki rzek: Kaczawy i Czarnej Wody, pozostające pod wpływem zanieczyszczeń odprowadzanych z terenu m. Legnica oraz Szprotawy na krótkim odcinku poniżej ujścia Kalinki. W górnym biegu rzeki Zimnicę przy przepływie ŚNQ, zawartość detergentów anionowych nie przekracza 0,50 mg/dm³. Gwałtowny wzrost ich zawartości do 2,2 mg/dm³ następuje przy tej wielkości przepływów poniżej dopływu ścieków odprowadzanych z m. Lubina. Na pozostałym odcinku rzeki, przy ŚNQ zawartość detergentów zmienia się od 2,2 do 1,3 mg/dm³. Przekroczenie wartości normatywnej dla wód klasy II następuje na krótkim odcinku, poniżej zanieczyszczeń odprowadzanych z terenu m. Lubina. Z 50% prawdopodobieństwem można wnioskować, że zawartość detergentów anionowych na całej długości biegu rzeki nie przekracza 1,35 mg/dm³, a z 90% prawdopodobieństwem, że ilość ich kształtuje się poniżej 3,6 mg/dm³.

Na odcinku rzeki Kalinki, będącym pod wpływem ścieków odprowadzanych z m. Polkowice, krzywą danych wartości stężeń detergentów wraz z niższym, dla 90% przypadków wyznaczają wartości zmieniające się z biegiem rzeki od 2,8 do 1,7 mg/dm³ a wartości odpowiadające 50% prawdopodobieństwa od 1,5 do 0,65 mg/dm³. Można więc z 90% prawdopodobieństwem sądzić, że nie zostają przekroczone normy dopuszczalne dla klasy III, a z 50% prawdopodobieństwem, że nie zostaną zachowane wymagania dla klasy II. Zawartość detergentów anionowych w wodach rzeki K a z a w y, przy przepływie ŚNQ, na odcinku do m. Złotoryja do m. Legnica, kształtuje się na poziomie wartości od 0,18 do 0,10 mg/dm³ a w rejonie m. Legnica osiąga wartość 0,65 mg/dm³, która z biegiem rzeki obniża się osiągając w przekroju ujścia 0,40 mg/dm³. Z 90% prawdopodobieństwem można przyjąć, że na odcinku rzeki powyżej m. Legnica zawartość detergentów nie przekracza 0,28 mg/dm³, w rejonie Legnicy 0,88 mg/dm³ i w przekroju ujściowym 0,52 mg/dm³.

Przy przepływie ŚNQ zawartość detergentów wzdłuż biegu rzeki C z a r n e j W o d y aż do odcinka przyujściowego zmienia się od 0,07 do 0,13 mg/dm³. W wyniku dopływu ścieków z m. Legnica, zawartość tych substancji wzrasta do 0,55 mg/dm³. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że ich zawartość wzdłuż biegu rzeki do m. Legnica nie przekracza 0,16 mg/dm³ a w rejonie spływu zanieczyszczeń z terenu miasta — 0,72 mg/dm³.

Zawartość detergentów anionowych w wodach rzeki O d r y, wpływających na obszar LGOM, przy przepływie ŚNQ wynosi 0,35 mg/dm³, i zmniejsza się z biegiem rzeki do 0,25 mg/dm³, w wodach wypływających poza granice tego obszaru. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że w rejonie ujścia rzeki Kaczawy ich zawartość kształtuje się na poziomie równym i niższym od 0,56 mg/dm³, po czym obniża się do 0,40 mg/dm³ w rejonie m. Nowa Sól.

Zawartość detergentów anionowych niższą od 0,30 mg/dm³ stwierdzono przy przepływach ŚNQ w wodach pozostałych rzek tj. P a w ł ó w k i, B o b r z y c y, B o b r u, Z i e l e n i c y, S k ł o b y, S z p r o t a w y i M o s k o r z y n k i. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że w wodach tych rzek stężenie detergentów anionowych nie przekracza wartości 0,60 mg/dm³.

Z dokonanej analizy wynika, że w wodach rzek badanego obszaru, za wyjątkiem rzek: Zimnicy i Kalinki, zawartość detergentów anionowych nie przekracza wielkości dopuszczalnej dla wód klasy I. Przy przepływie ŚNQ zawartość substancji powierzchniowo czynnych w rzekach bardziej obciążonych zmienia się w granicach od 0,35 do 0,65 mg/dm³ a w mniej obciążonych od 0,06 — 0,28 mg/dm³. Z 90% prawdopodobieństwem można wnioskować, że w wodach tych rzek poziom występowania detergentów anionowych nie przekracza wartości mieszczących się w przedziale od 0,16 do 0,88 mg/dm³.

Ocena skażenia wód rzeki Nysy Kłodzkiej detergentami anionowymi [16]

Badania przeprowadzone w latach 1973/74 na odcinku od źródeł do przekroju projektowanego zbiornika w Kamieńcu Ząbkowickim wykazały, że zawartość detergentów w wodach tego odcinka zmieniła się w granicach od 0,010—1,160 mg/dm³. Z układu stężeń wzdłuż biegu rzeki przy przepływie ŚNQ wynika, że wody w źródłowym biegu Nysy Kłodzkiej, przepływające przez tereny o małej gęstości zaludnienia wykazują zawartość tych substancji na poziomie 0,053 mg/dm³. Na badanym odcinku stężenia analizowanych detergentów nie przekraczają wartości dopuszczalnej dla wód klasy I, tj.: 1,0 mg/dm³. Najwyższe stężenie tych substancji, stwierdzone w przekrojach zlokalizowanych poniżej głównych źródeł zanieczyszczeń wynoszą: w przekroju m. Międzylesie — 0,161 mg/dm³, poniżej m. Bystrzyca Kłodzka — 0,224 mg/dm³ i poniżej oczyszczalni ścieków w Kłodzku — 0,521 mg/dm³ (w przekroju tym zawartość detergentów anionowych, w zakresie przepływów od 1,11 do 14,6 m³/s, zmieniała się w granicach od 0,025 do 1,160 mg/dm³). W końcowych przekrojach analizowanego odcinka rzeki, zawartość rozpatrywanych detergentów utrzymywała się na poziomie 0,125 mg/dm³. Wyniki badań wykazały, że jedynie na bardzo krótkim odcinku poniżej m. Kłodzka zawartość detergentów, przy przepływach niskich, może w wyjątkowych przypadkach nieznacznie przekroczyć wartość dopuszczalną dla wód klasy I.

Wnioski

Dokonane w niniejszej pracy podsumowanie dotychczasowych wyników badań Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej nad zawartością detergentów w powierzchniowych wodach płynących naszego kraju, upoważniają do sformułowania następujących wniosków:

1. Obciążenie wód głównych rzek naszego kraju detergentami anionowymi, za wyjątkiem wód rzeki Wisły w rejonie Tczewa, nie przekracza dopuszczalnej wartości określonej w odniesieniu do substancji powierzchniowo czynnych dla wód klasy I, ale w znacznej mierze zajmuje już zdolność chłonną w analizowanych przekrojach rzek: Wisły, Odry i Bugu.
2. Poważnym problemem, wymagającym natychmiastowej interwencji jest skażenie wód tymi substancjami na przyujściowym odcinku rzeki Wisły, nie tylko z uwagi na ochronę wód samej rzeki lecz ich wpływu na wody Bałtyku.
3. Przeprowadzone badania na mniejszych rzekach naszego kraju, wykazały występowanie dużego zagrożenia w przypadkach rzek niższych rzędów, stanowiących odbiorniki ścieków dla dużych ośrodków miejskich, czego przykładem może być stan stwierdzony na rzekach: Zimnicy, Kalince, Kaczawie i Czarnej Wodzie.
4. Dotychczasowa działalność zmierzająca do ograniczenia ujemnego wpływu detergentów na środowisko wodne [14], powinna być rozszerzona w zakresie:

— wprowadzenia systematycznej kontroli stanu skażenia wód substancjami powierzchniowo czynnymi, w zróżnicowaniu na ich podstawowe grupy;

— przeanalizowania dotychczasowych norm ustalonych dla wód powierzchniowych pod kątem obniżenia górnych granic ich dopuszczalnej zawartości w poszczególnych klasach użytkowania, oraz

— określenia zróżnicowanych dopuszczalnych norm dla podstawowych grup substancji powierzchniowo czynnych np. dla detergentów: anionowych, kationowych i niejonowych lub tylko dla detergentów anionowych i niejonowych.

LITERATURA

1. A. CHOJNACKI. Zanieczyszczanie wód powierzchniowych przez detergenty. *Gospodarka Wodna* 1970, nr 1.
2. DEUTSCHE EINHEITSVERFAHREN ZUR WASSER, — ABWASSER — UND SCHLAMM — UNTERSUCHUNG. Verlag Chemie, G mb H, Weinheim/Bergstr. Dritte Auflage.
3. W. W. ECKENFELDER, D. J. O'CONNOR: *Biological Waste Treatment*. Pergamon Press 1964, London.
4. L. FLETT: *Das Abwasserproblem und die Detergentien*. Wasser, Luft und Betrieb 1961, 1.
5. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN: Stan zanieczyszczenia rzek na obszarze LGOM. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej 1974, Wrocław.

6. H. FLORCZYK, H. MAŃCZAK: Zasady sporządzania profiliów hydrochemicznych rzek i ich klasyfikacji. *Gospodarka Wodna* 1971, nr 10/11.
7. H. J. HEINZ, W. K. FISCHER: Die Detergentien im Wasser und Abwasser. Fette — Seifen — Anstrichmittel, Die Ernährungsindustrie 1962, nr 3.
8. W. HUSMANN, F. MALZ: Beseitigung von Detergentien aus Abwässern und Gewässern. Essen, Emschergerossenschaft und Lippeverband, 1962.
9. H. MAŃCZAK: Zastosowanie metody statystycznej do oceny stopnia zanieczyszczenia wód rzecznych na podstawie wyników periodycznych badań wody w przekroju pomiarowo-kontrolnym. *Prace Instytutu Gospodarki Wodnej* 1963, t. II, z. — 2.
10. ROCZNIK STATYSTYCZNY. GUS, WARSZAWA 1976.
11. ROZPORZĄDZENIE RADY MINISTRÓW z dnia 29 listopada 1975 r. w sprawie klasyfikacji wód, warunków jakim powinny odpowiadać ścieki oraz kar pieniężnych za naruszenie tych warunków (Dz. U. nr 41, poz. 214).
12. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 13 th. edition. 1971, APHA, AWWA, WPCF.
13. W. SZELEJEWSKI i IN.: Kierunki rozwoju przemysłu związków powierzchniowo czynnych w Polsce w latach 1980—1995. POLLENA — TSPK 1978 nr 11.
14. E. SZMIDTGAL, L. GRZELEWSKI: „Wpływ detergentów na środowisko”. Konferencja Naukowo Techniczna. POLLENA — TSPK 1978, nr 11.
15. I. WUDZIŃSKA, A. PONIKOWSKA: Automatyczna metoda oznaczania detergentów anionowych w wodach powierzchniowych i ściekach. *Chemia Analityczna* 1971, nr 16.
16. M. WASILEWSKI, K. SZUFLICKA, I. TRACZUK: Ocena stanu zanieczyszczenia wód rzeki Nysy Kłodzkiej, jej parametrów samooczyszczania oraz bilans związków biogenych. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej 1974, Wrocław.