

prof. dr hab. inż. Apolinary L. Kowal  
dr inż. Danuta Leszczyńska

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska  
Politechniki Wrocławskiej

## ZASTOSOWANIE CIĄGŁEGO MONITORINGU DO KONTROLI JAKOŚCI WÓD

Racjonalne planowanie i działanie, mające na celu zapewnienie zadowalającej jakości wody, odpowiedniej dla potrzeb ludności i przemysłu, jest możliwe przy jak najdokładniejszej znajomości danych dotyczących stopnia i rodzaju zanieczyszczeń wód lub ścieków.

Kontrola stopnia zanieczyszczenia wód jest prowadzona od dawna w formie analizy prób pobieranych okresowo w terenie. Jest to metoda kosztowna i ograniczona ze względu na czas upływający między nagłym wzrostem zanieczyszczenia a momentem jego stwierdzenia. Zwłoka w wykryciu źródła i podjęcie działań zapobiegawczych może spowodować niebezpieczeństwo dla zdrowia publicznego i zanieczyszczenie środowiska wodnego. Frowadzenie automatycznej kontroli wody za pomocą sieci stacji usuwa tego typu problemy. Automatyczna kontrola jakości wody pozwala na:

- obniżenie kosztów związanych z poborem prób i ich analityką,
- ciągłą kontrolę przekroczeń poziomu czystości wody,
- szybkie wykrywanie stanów zagrożenia,
- wykrywanie naturalnych przyczyn zmian jakości wody lub zanieczyszczeń awaryjnych,
- dostatecznie wczesne ostrzeżenie użytkowników wody w dolnym biegu rzeki o zbliżających się stanach zagrożenia dla ich ujęć wodnych.

Monitory jakości wody mogą mierzyć i rejestrować w sposób ciągły podstawowe parametry, charakteryzujące stan wód powierzchniowych, takie jak: odczyn, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, przewodnictwo elektrolityczne, tlen rozpuszczony, temperatura, mętność oraz stężenie jonów chlorkowych [1—4]. Pracując bez nadzoru stacja może być traktowana jako zautomatyzowane laboratorium.

### Celowość stosowania automatycznej kontroli jakości wody

Wyznaczanie w sposób ciągły wymienionych parametrów pozwala na:

- określenie stanu czystości wód lub stopnia zanieczyszczenia ścieków,

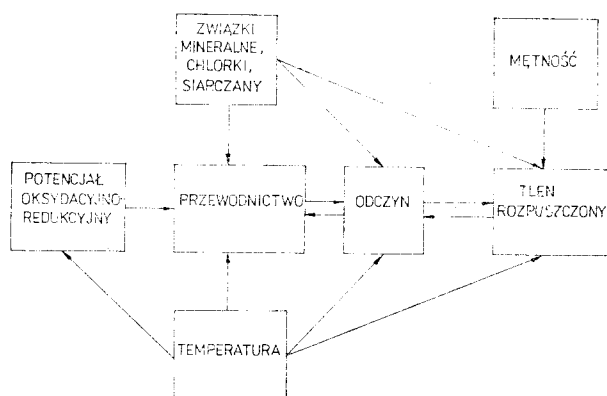
— ustalenie wpływu zanieczyszczeń na wielkość zmian mierzonych parametrów,

— ocenę poziomu zanieczyszczeń, w odniesieniu do norm określonych dla klas czystości wód.

Procesy biochemiczne i chemiczne przebiegające w wodzie, wpływ temperatury, natężenia przepływu, mętności oraz dopływ ścieków o różnym składzie powoduje, że parametry określające jakość wody ulegają ciągłym wahaniom. Zmiana jednego wskaźnika powoduje zmiany wielu innych. Cogodzinna lub dobowo automatyczna rejestracja zmian wskaźników pozwala na uchwycenie wzrostu poziomu zanieczyszczeń powyżej dopuszczalnej normy, w bardzo krótkim czasie. Do oceny stopnia zanieczyszczenia lub możliwości samooczyszczenia się wód korzystniejsze są zależności, określające zmiany składników i parametrów w okresie rocznym lub dłuższym.

Korelacje pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami można zilustrować na wykresach powstałych podczas pomiarów ciągłych (w danych przedziałach czasowych).

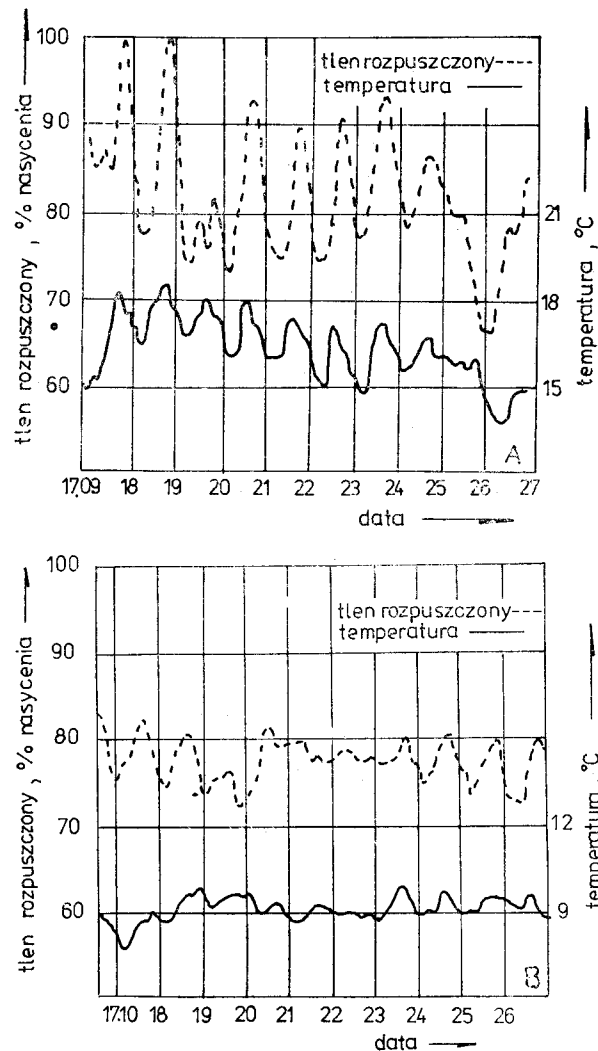
Wielkości i zmiany poszczególnych wskaźników kontrolnych są ściśle od siebie uzależnione i znajdują się w równowadze dynamicznej, co można zilustrować następującym schematem blokowym:



## Temperatura

Temperatura ma ważny wpływ na fizyczno-chemiczne i biochemiczne procesy zachodzące w wodzie. Przy podwyższeniu temperatury wzrasta szybkość przebiegu reakcji kinetycznych rozkładu substancji, będących zanieczyszczeniami. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych wyrażała reguła Vant Hoffa [7], zgodnie z którą podwyższenie temperatury o  $10^\circ$  podwaja szybkość reakcji.

Nagłe zmiany temperatury wpływają również na dominację poszczególnych szczepów drobnoustrojów i mogą spowodować zaburzenia w procesie samooczyszczania się wód. Pomiar temperatury może też ujawnić spusty wód podgrzanych, np. chłodniczych. Widoczny jest również wpływ temperatury na inne parametry, jak: zawartość tlenu w wodzie, odczyn, wartość potencjału redox i przewodnictwa. Wpływ temperatury na zawartość tlenu w wodzie ilustruje rysunek 1 [6]. W badanym 10-dniowym okresie września (rys. 1A) temperatura wynosiła  $14\text{--}19^\circ\text{C}$  (średnio  $16^\circ\text{C}$ ), natomiast w październiku była niższa, ale bardziej wyrównana — około  $9^\circ\text{C}$ , przy odchyleniach nie przekraczających  $1^\circ$  (rys. 1B). Pomiarów dokonywano w cyklu dzień—noc.



Rys. 1 Ilość tlenu rozpuszczonego w rzece Innerste w zależności od temperatury, w okresie 10-dniowym A. wrzesień 1975, B. październik 1975

W badanej dekadzie września (rys. 1A) zmiany temperatury w zależności od pory dnia pociągały za sobą zmiany w ilości rozpuszczonego tlenu. Osiągany 100% stopień nasycenia obserwowano 17.09 i 18.09, kiedy notowana temperatura przekraczała  $18^\circ\text{C}$ . Stopień nasycenia wody tlenem spadał w nocy o średnio 15% co spowodowane było zahamowaniem fotosyntezy w nocy z jednoczesnym, ciągłym przebiegiem procesów, w których niezbędnym składnikiem był tlen.

W analogicznej dekadzie października (rys. 1B) temperatura była bardziej wyrównana, prawie o połowę niższa od maksymalnych notowań września. Odchylenia od cyklu noc—dzień były minimalne. Nasłonecznienie w dzień było również zmniejszone w stosunku do poprzedniego okresu, tak więc stopień nasycenia wody tlenem nie przekraczał w dzień 83%. Obniżona temperatura była również powodem zmniejszania się szybkości reakcji, przebiegających w wodach z udziałem tlenu, na co wskazywały niewielkie (średnio 5%) obniżenie w stopniu nasycenia wody tlenem w nocy.

Jednakże zmiany — wyłącznie temperatury nie miały wyraźnego wpływu na rodzaj i mechanizm przebiegających w wodzie reakcji, ponieważ w obu badanych okresach ilość rozpuszczonego tlenu obniżała się do tej samej wartości (średnio 75% nasycenia).

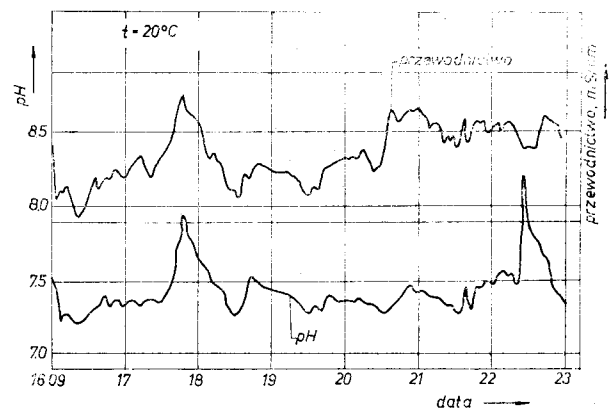
Obserwowany 26 września w nocy wyraźny spadek zawartości tlenu do około 66% mógł być spowodowany zrzutem do wody np. ścieków, zawierających substancje podatne na utlenienie.

## Odczyn

W korelacji z innymi wskaźnikami odczyn pozwala na określenie stopnia zanieczyszczenia wód i pośrednio — na ustaleniu rodzaju zanieczyszczeń. Jego wartość ma podstawowe znaczenie dla możliwości utrzymania życia w przyrodzie.

Zmiany odczynu pociągają za sobą m. in. zmiany przewodnictwa i w niektórych przypadkach zmiany potencjału redox.

Zależność między odczynem, a wartością przewodnictwa przedstawia rysunek 2 [6].



Rys. 2 Zmiany odczynu i przewodnictwa w okresie 7-dniowym we wrześniu 1976 w ściekach po wstępnej sedymentacji w oczyszczalni Eindhoven

Pomiary prowadzone były na ściekach po wstępnej sedymentacji, przez okres jednego tygodnia, przy ustalonej temperaturze (20°C), mającej na celu eliminację jej wpływu na wartość mierzonego przewodnictwa. Zmiana temperatury o 1° powoduje zmiany przewodnictwa o ±20% [7]. Ze wzrostem temperatury przewodnictwo również rośnie, co jest związane z podwyższoną ruchliwością jonów w elektrolitach całkowicie zdysocjowanych, lub zwiększeniem stopnia dysocjacji w elektrolitach słabych.

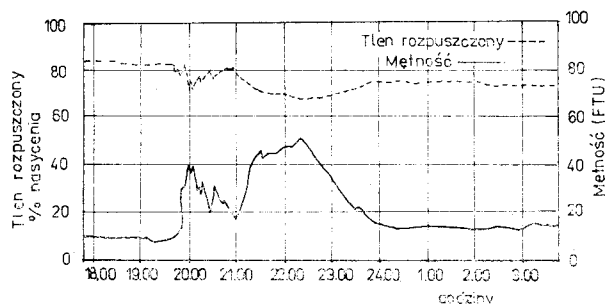
W badanym układzie pomiarowym, przy ustalonym, w danym zakresie, odczynie (7,0 < pH < 7,5), wartość przewodnictwa uzależniona była od stężeń zdysocjowanych na jony kwasów, zasad lub soli obecnych w ściekach.

Wzrost odczynu o 0,5 jednostki pH może spowodować (przy ustalonym składzie ścieków) jednoczesny wzrost przewodnictwa związany ze wzrostem stężenia jonów wodorotlenowych (1 próba), które obok jonów wodorowych charakteryzują się znacznie większą ruchliwością, niż pozostałe jony.

W tak skomplikowanych układach pomiarowych, jakimi są ścieki, wpływ odczynu może być mierzalny tylko w przypadku ich ustalonego składu. Zmiany składu ścieków mogą powodować wyraźne zmiany przewodnictwa, nawet jeśli odczyn utrzymuje się na stałym poziomie (począwszy od 20.09).

## Tlen rozpuszczony

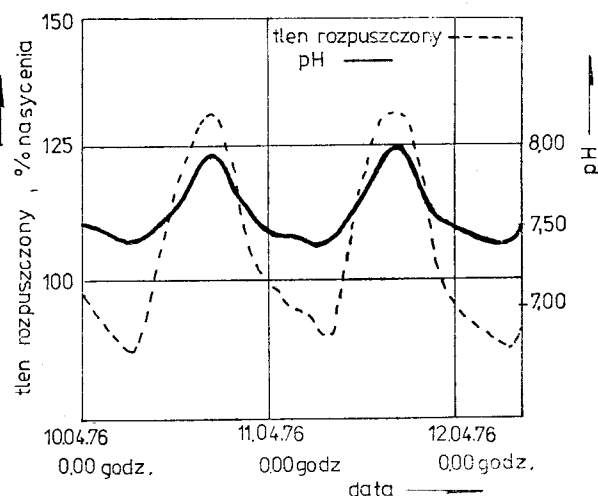
Zawartość tlenu rozpuszczonego jest jednym z najważniejszych wskaźników jakości wód. Zmiany stężenia rozpuszczonego tlenu w wodach zależą od temperatury, intensywności procesów fotosyntezy, jak również stopnia zasolenia wody i jej mętności. W czasie silnego nasłonecznienia zachodzi proces fotosyntezy z wydzieleniem wolnego tlenu i stopień nasycenia może znacznie przekroczyć 100%. W nocy proces fotosyntezy ustaje i przy intensywnym oddychaniu organizmów wodnych następuje raptowny spadek zawartości tlenu. Przykładowy wpływ mętności na zawartość tlenu rozpuszczonego w rzece Dommel, w cyklu 10-godzinny przedstawiono na rysunku 3 [6].



Rys. 3 Stopień nasycenia tlenu wody rzeki Dommel w zależności od mętności

Przy ustalonej mętności, stopień nasycenia tlenu nie ulegał zmianie. W momencie wprowadzenia nieoczyszczonych ścieków, wzrostowi mętności towarzyszył spadek zawartości

tlenu. Po 4 godzinach równowaga ustalała się ponownie, ale już na nieco innym poziomie. Zmiany odczynu mogą być również pośrednio związane z ilością rozpuszczonego tlenu (rysunek 4) [6].



Rys. 4 Zmiany odczynu i tlenu rozpuszczonego w rzece Dommel, przy bezchmurnym niebie (temperatura 11–14°C)

Wskazuje na to dwudobowy cykl badań — „noc—dzień” przeprowadzony w rzece Dommel. Przy bezchmurnym niebie panowały warunki umożliwiające wzmogłą fotosyntezę i dlatego w dzień nasycenie wody tlenem przekraczało 100%. Przy intensywnej fotosyntezie dochodziło do znacznego ubytku CO<sub>2</sub>, co mogło nawet prowadzić do rozkładu wodorowęglanów i wytrącania węglanu wapnia z wody. W efekcie mogło to powodować znaczny wzrost odczynu wody. W nocy fotosynteza była zahamowana, przybywało dwutlenku węgla, co powodowało powrót pH do poprzedniego poziomu.

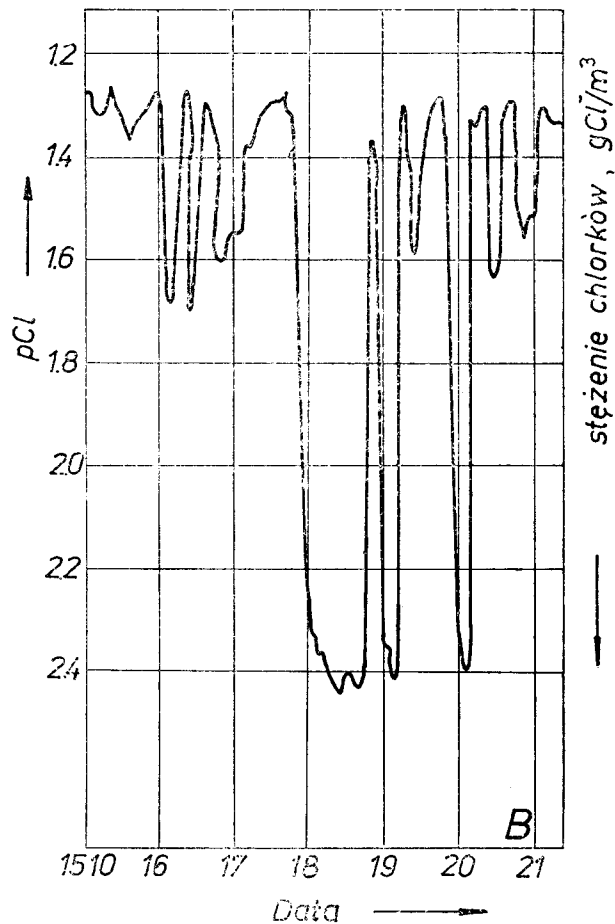
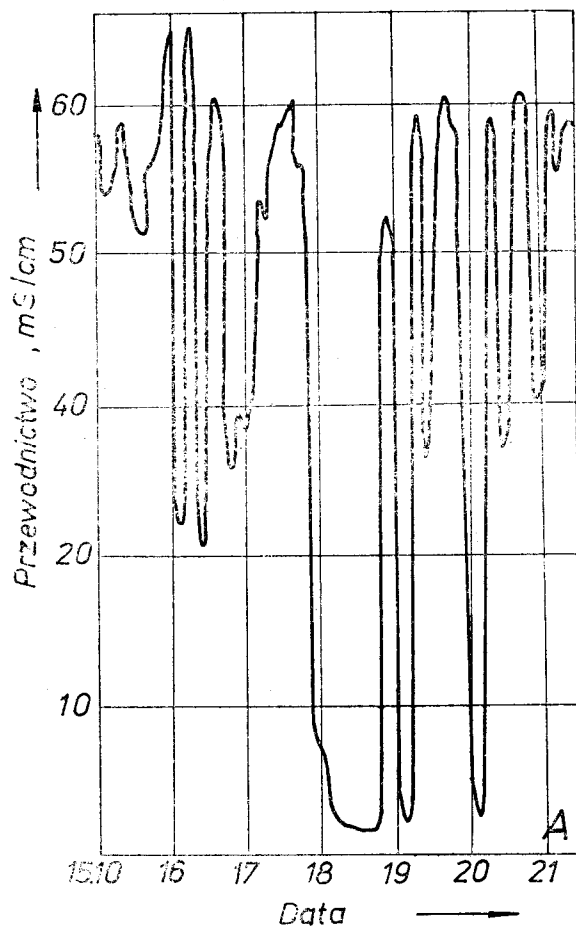
## Zasolenie wody

Stopień zasolenia wód oraz jego zmiany, spowodowane dodatkowym zanieczyszczeniem, np. związkami mineralnymi może być sygnalizowany podczas ciągłego pomiaru, przede wszystkim przewodnictwa właściwego. Zmiany przewodnictwa wody występują w ścisłej korelacji ze zmianami w stężeniu chlorków, siarczanów, czy ogólnie związków mineralnych. Automatyczny zapis przewodnictwa pozwala na wychwycenie nawet najmniejszych zmian w stężeniu jonów chlorkowych, co zostało przedstawione na rysunku 5 [5].

Pomiary prowadzono na wodzie rzeki Innerste w 6-dniowym cyklu badawczym. Stężenie jonów chlorkowych wyrażane było jako pCl (pCl = -lg[Cl<sup>-</sup>]).

Dodatkowo na rys. 6 przedstawiono zależność przewodnictwa od stężenia jonów chlorkowych, siarczanowych oraz ogólnie od zawartości związków mineralnych.

Badania prowadzono na wodzie rzeki Krzny [8] w półrocznym cyklu pomiarowym, przy 3 pomiarach w tygodniu.



Rys. 5 Zmiany wartości przewodnictwa i stężenia jonów chlorkowych w rzece Innerste (październik 1975)

Wzrost zawartości związków będących wskaźnikami zasolenia wody powodował również wzrost wartości przewodnictwa. Dla wód nieznacznie zanieczyszczonych, z pomiaru przewodnictwa można w sposób przybliżony określić suchą pozostałość oraz stężenie jonów chlorkowych, mnożąc wynik pomiaru przewodnictwa przez określony doświadczalnie, dla danych warunków, współczynnik.

### Potencjał oksydacyjno-redukcyjny (redox)

Pomiar potencjału redox (Eh) jest pomocny przy interpretacji danych, charakteryzujących stan wód powierzchniowych.

Reakcje biochemiczne i typowo chemiczne są w olbrzymiej większości przypadków reakcjami utleniania i/lub redukcji. Potencjał redox jest więc elektrochemiczną miarą przebiegu reakcji utleniania-redukcji zachodzących w wodach. Ponieważ natura zachodzących reakcji i przemian w wodach i ściekach jest bardzo skomplikowana, bardziej interesujące są zmiany potencjału redox, niż jego wartości bezwzględne. W odosobnionych przypadkach znajomość bezwzględnej wartości potencjału redox może dostarczyć konkretnych informacji, np. przy pomiarach prowadzonych w ściekach wartość

$E_h \geq 200$  mV charakteryzuje przemiany aerobowe, natomiast wartość mniejsza lub równa 50 mV — przemiany anaerobowe.

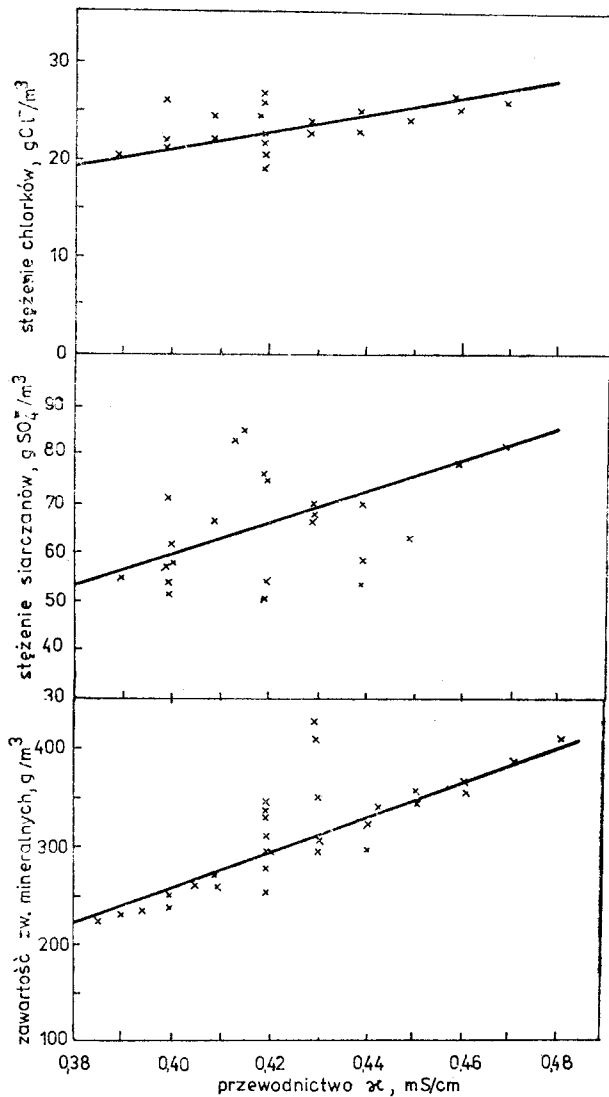
Potencjał redox w zasadzie nie zależy od pH roztworu przy małych stężeniach jonów wodorowych (roztwory zasadowe), natomiast zależy od temperatury badanego układu, co wynika z analizy członu równania określającego potencjał redox:

$$E_h = E_o + \frac{nRT}{F} \ln \frac{\text{utleniacz}}{\text{reduktor}}, \text{ mV}$$

gdzie:

- $E_o$  — potencjał normalny elektrody
- R — stała gazowa
- T — temperatura
- F — stała Faradaya
- n — ilość wymienianych elektronów.

Jeżeli mieszane są różne układy redox, to w roztworze ustala się stan równowagi, w którym potencjały obu układów są sobie równe. Zmiany potencjału redox w wodach związane są ze zmianami w zawartości chlorków, dwutlenku węgla, siarkowodoru, kwasów organicznych oraz ilością rozpuszczonego tlenu. Stwierdzono [9], że zmiana potencjału redox uzależniona jest od zmiany nasycenia wody tlenem już przy wahaniach rzędu 0,1% nasycenia.



Rys. 6 Zmiany przewodnictwa od stężenia jonów chlorkowych, siarczanowych i zawartości związków mineralnych w rzece Krznie (1980)

## Podsumowanie

Ciągle monitorowanie, połączone z laboratoryjną analizą jest jedynym efektywnym sposobem badania wód lub ścieków, ponieważ otrzy-

mywane wyniki są wartościami rzeczywistymi. Znajomość współzależności zmian wartości wskaźników połączona z zapisem i znajomością potencjalnych zrzutów ścieków może pozwolić na prawidłowe zdefiniowanie i interpretację wielu zachodzących w wodach zmian. Pomiaru dobowe, miesięczne czy godzinowe nie mogą być uogólniane na dłuższy okres czasu; pozwalają jedynie na szybkie wykrywanie nieoczekiwanych zmian, związanych z dopływem dodatkowych zanieczyszczeń.

## LITERATURA

1. R. BRIGGS: Electroanalytical instrumentation for monitoring and control in water industry. Water Research Centre Elder Wya, Severage, Hertz, 19, 71 (1982).
2. J. H. McDERMOTT, W. SAYERS: The role of water quality monitoring in water pollution control. Presented at 158th National Meeting American Chemical Society New York 1969.
3. D. G. GARVIS, D. H. STUERMER: A well-head instrument package for multi-parameter measurement during well water sampler. Water Research 10, 1525 (1980).
4. T. POKORNY, J. KAMIŃSKI, H. PROCYK: Wytyczne do założeń projektowo-konstrukcyjnych dla automatycznych stacji kontroli wody dla krajowego systemu pomiaru jakości wody oraz przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków. Instytut Kształtowania Środowiska, Oddział we Wrocławiu, 1975.
5. H. C. BRINKHOFF, R. LEVIS: Continuous Monitoring of the Influent of a Sewage Treatment Plant. Biuletin Philips Environmental Protection 1, 11 (1979).
6. H. C. BRINKHOFF: Surveillance of Surface Water Quality by Continuous on Stream Analysis. Biuletin Philips Environmental Protection 1, 11 (1979).
7. K. PIGOŃ, Z. RUZIEWICZ: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980.
8. K. WOCH: Możliwość wykorzystania Monitora Aquamer 52 do kontroli czystości wód na bazie przeprowadzonych badań. Ośrodek Badań i Kontroli Środowiska w Białej Podlaskiej, 1981.
9. D. J. GREENWOOD: Measurement of microbiological metabolism in soil. In The Ecology of Soil Bacteria, Edited by T. R. Gray and D. Parkinson, 138, Univ. Toronto.