

Tadeusz Kowalski

## Wpływ zanieczyszczeń organicznych na skład wód

Ścieki wprowadzane do wód powierzchniowych wywołują bezpośrednią zmianę ich składu, związaną ze wzrostem stężeń poszczególnych składników. Między innymi następuje wzrost stężeń zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład, a także składników mineralnych, mikrozanieczyszczeń organicznych oraz substancji biogenych i metali ciężkich. Następnie w wyniku procesów biochemicznych przebiegających w wodach następuje spadek BZT<sub>5</sub> i utlenialności. Obok procesów biochemicznego utlenienia zanieczyszczeń organicznych przez bakterie w wodach powierzchniowych następuje również rozwój i obumieranie glonów, dla których pożywką są substancje biogenne. W wyniku tych procesów następuje wzrost liczebności komórek fitoplanktonu oraz przyrost stężenia biologicznie trudno rozkładalnych substancji humusowych i protohumusowych, zaliczanych do związków refrakcyjnych. Przyrost tych związków w przeliczeniu na ChZT jest 3+4-krotnie większy od ładunku BZT<sub>5</sub> wprowadzonego do wód powierzchniowych [1].

Skład wód niezanieczyszczonych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych gleb występujących na terenie zlewni oraz ich gatunku i kategorii, z czym wiąże się sposób zagospodarowania terenów (rolnicze wykorzystanie, nieużytki lub obszary leśne). Sposób użytkowania gleb związany jest również ze stopniem ich degradacji. Gleby użytkowane w celach rolniczych są zazwyczaj nawożone związkami wapnia, w przeciwieństwie do terenów leśnych i nieużytków.

Biorąc pod uwagę, że opady atmosferyczne na terenie całej Europy, w tym Polski, mają odczyn kwasowy (pH=4+5) [2], na terenach leśnych i niezagospodarowanych rolniczo obserwuje się postępującą degradację gleb, np. w zlewni Białej Głuchołaskiej na Dolnym Śląsku. Kwaśne opady atmosferyczne powodują wyczerpywanie się naturalnych składników gleb – między innymi węgla wapnia – wynikiem czego w wodach tej rzeki w latach 1986–1987 stwierdzono 10+40-krotny wzrost stężeń metali ciężkich (cynk, miedź, nikiel) [3].

Brak czynnika neutralizującego, jakim jest węgiel wapnia, w glebach zlewni Białej Głuchołaskiej spowodował uwolnienie z kompleksu sorpcyjnego gleby tych metali. W przypadku zlewni rzek, których gleby są użytkowane rolniczo, w wodach stosunkowo czystych podstawowym składnikiem zanieczyszczeń organicznych są kompleksy żelazowo-humusowe wymywane z gleb przez kwaśne opady atmosferyczne. Towarzyszy temu również wypieranie z kompleksu sorpcyjnego gleby kationów (Ca, Mg, K, Na, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), anionów (Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) oraz rozpuszczanie minerałów występujących w gruncie. W tych wodach stężenia substancji humusowych (barwa wody) i związków żelaza zależą od stężenia magnezu i rosną

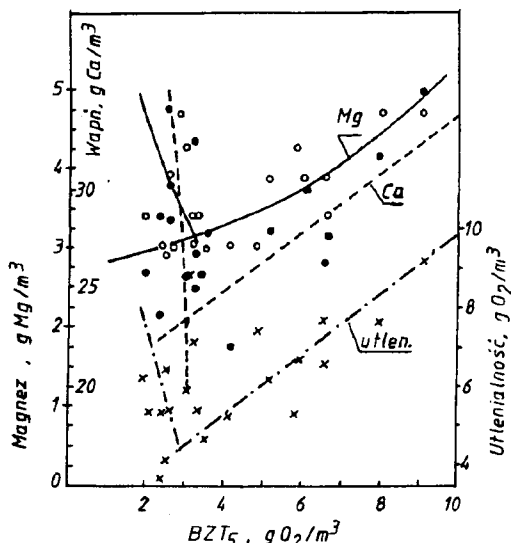
wraz z jego wzrostem, tak jak to ma miejsce np. w wodach Oławy i Widawy [4,5]. Wiąże się z tym określone właściwości chemiczne występujących w wodzie kompleksów żelazowo-humusowych. W procesach koagulacji solami żelaza lub glinu powstają kompleksy żelazowo- lub glinowo-humusowe.

W trakcie tworzenia się tych związków następuje wymiana wapnia na magnez w kompleksie żelazowo-humusowym, co wyraża się spadkiem stężenia magnezu i wzrostem stężenia wapnia w oczyszczanej wodzie [4,5]. W wodach zanieczyszczonych, np. w wodzie odrzańskiej, występują również kompleksy żelazowo-humusowe stabilizowane wapniem. Stężenia substancji humusowych i żelaza zależą wówczas od zawartości wapnia i rosną wraz z jego wzrostem. W procesach koagulacji następuje wymiana magnezu na wapń, tzn. w wodzie maleje stężenie wapnia, a rośnie stężenie magnezu [4,5]. W wodach średnio zanieczyszczonych mogą występować oba typy kompleksów żelazowo-humusowych, tzn. stabilizowanych wapniem i magnezem.

W niniejszej pracy, na podstawie analizy właściwości fizyczno-chemicznych wód wybranych rzek, przedstawiono wpływ wprowadzanych do rzek zanieczyszczeń organicznych podatnych na biochemiczny rozkład na skład chemiczny wód.

### Wyniki analizy

Analizę przeprowadzono na podstawie wyników badań składu jakościowego wód następujących rzek: Białej Głuchołaskiej przed ujściem do zbiornika Głębinów, Kaczawy powyżej ujścia Nysy Szalonej, Nysy Szalonej przed ujściem do Kaczawy oraz Nysy Kłodzkiej powyżej Kamieńca Żąbkowickiego.



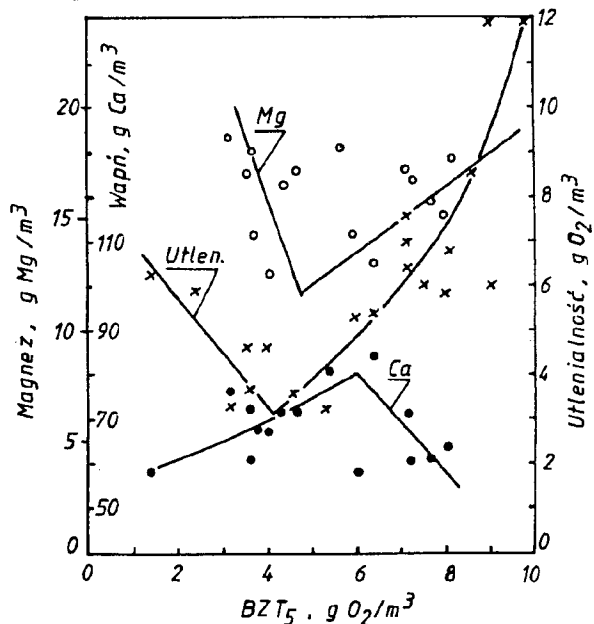
Rys. 1. Wpływ BZT<sub>5</sub> na stężenia wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Biała Głuchołaska)

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny analizowanych wód

Parametr, jednostka	Biała Głuchowska	Kaczawa	Nysa Kłodzka	Nysa Szalona
Mętność, g/m <sup>3</sup>	5,0+35	5,0+120,0	5,0+80,0	5,0+120,0
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	5,0+22	10,0+35,0	5,0+30,0	10,0+25,0
pH, -	7,3+7,8	7,3+7,8	7,0+8,0	7,3+7,8
Zasadowość og., val/m <sup>3</sup>	0,8+1,2	1,8+2,9	1,0+2,0	1,9+3,7
Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	3,7+10,7	3,3+20,0	3,6+9,8	2,8+31,0
Twardość ogólna, °tw	3,9+6,0	10,1+16,0	5,0+8,3	11,3+17,0
Żelazo ogólne, gFe/m <sup>3</sup>	0,08+0,9	0,01+1,0	0,03+0,36	0,1+2,0
Mangan, gMn/m <sup>3</sup>	0,0+0,13	0,0+0,1	0,0+0,2	0,0+0,11
Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>	0,0+1,1	0,1+2,8	0,0+1,8	0,4+3,0
Azot azotynowy, gN/m <sup>3</sup>	0,02+0,6	0,02+0,24	0,01+0,15	0,02+0,1
Azot azotanowy, gN/m <sup>3</sup>	1,4+6,0	0,6+3,0	0,2+4,0	0,4+10,0
Azot organiczny, gN/m <sup>3</sup>	0,4+4,9	-	-	-
Ciała rozp. min., g/m <sup>3</sup>	139,0+212,0	192,0+390,0	135,0+197,0	249,0+450,0
Zawiesiny ogólne, g/m <sup>3</sup>	13,0+84,0	0,0+42,0	21,0+144,0	-
Chlorki, gCl/m <sup>3</sup>	7,0+18,0	20,0+46,0	13,0+21,0	20,0+92,0
Siarczany, gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	19,3+40,6	83,0+140,0	32,0+60,0	68,0+140,0
Wapń, gCa/m <sup>3</sup>	22,3+35,7	50,0+86,0	28,0+44,0	55,0+87,0
Magnez, gMg/m <sup>3</sup>	2,1+4,7	12,0+18,0	6,0+9,9	13,0+22,0
Sód, gNa/m <sup>3</sup>	3,3+10,0	6,0+37,0	4,5+17,0	14,0+66,0
Potas, gK/m <sup>3</sup>	1,9+5,2	4,0+12,0	0,6+8,0	5,2+14,0
BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,4+9,1	1,4+8,0	0,6+7,0	2,4+9,8

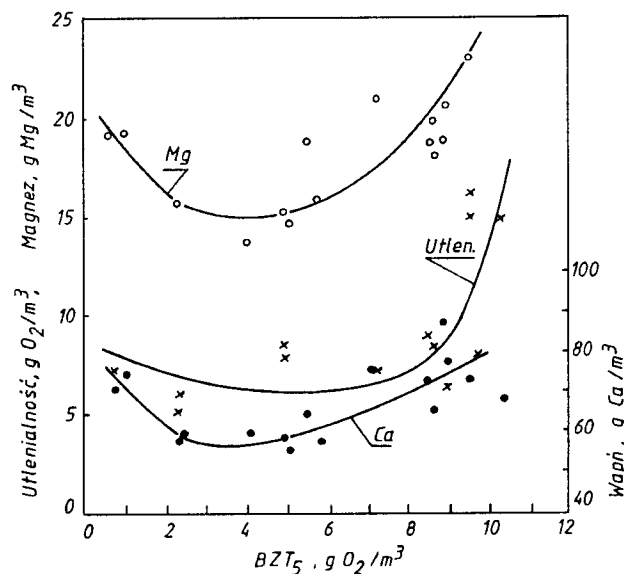
Wody tych rzek należą do średnio zanieczyszczonych (tab.1). BZT<sub>5</sub> wód wahało się w granicach 1+10 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a utlenialność 3+25 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Stężenia wapnia i magnezu w wodach Białej Głuchowskiej i Nysy Kłodzkiej były niskie i wahały się w granicach 3+10 gMg/m<sup>3</sup>, a wapnia 23+44 gCa/m<sup>3</sup>. W wodach Kaczawy i Nysy Szalanej stężenia wapnia i magnezu były wyższe i wahały się w granicach 12+22 gMg/m<sup>3</sup> i 55+87 gCa/m<sup>3</sup>. Do analizy wykorzystano wyniki badań prowadzonych przez Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

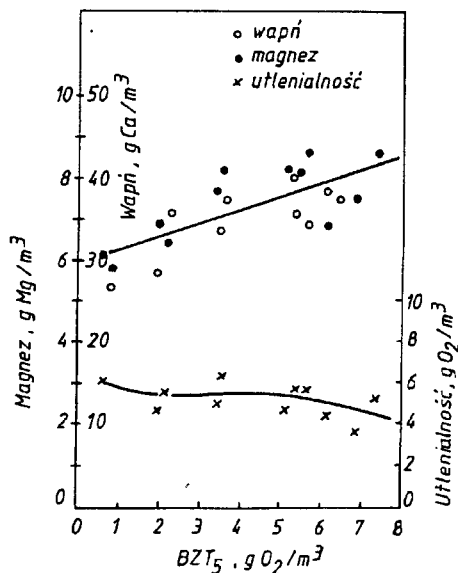
Przeprowadzona analiza wykazała, że w wodach omawianych rzek stężenia wapnia i magnezu zależały od wartości BZT<sub>5</sub> (rys.1-4), które malały wraz ze spadkiem stężenia substancji podatnych na biotechniczny rozkład. Jedynie w przypadku wód Kaczawy stężenie wapnia początkowo rosło wraz ze spadkiem BZT<sub>5</sub>, a następnie zmniejszało się (rys.2). Podobnie zmieniała się utlenialność. Dla niskich wartości BZT<sub>5</sub> stwierdzono wzrost utlenialności oraz stężeń wapnia i magnezu wraz ze spadkiem BZT<sub>5</sub> (oprócz Nysy Kłodzkiej) (rys.1-4).

Rys. 2. Wpływ BZT<sub>5</sub> na stężenia wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Kaczawa)

Zjawiska te związane były z procesami biochemicznymi przebiegającymi w wodach. Bakterie rozwijające się w zanieczyszczonych wodach mają polisacharydową otoczkę o zmiennej zawartości grup karboksylowych i aminowych, przy czym ładunek elektryczny bakterii jest ujemny. Grupy karboksylowe wiążą z roztworu kationy, między innymi wapń i magnez, co powoduje zmianę ładunku komórki i biokoagulację wraz z zaadsorbowanymi na powierzchni zanieczyszczeniami. Efektem tego jest spadek BZT<sub>5</sub> i utlenialności wody, jak również stężeń wapnia i magnezu. Początkowo spadek utlenialności jest proporcjonalny do zmiany BZT<sub>5</sub> (rys.1-4). Zjawisko to wskazuje na znaczny udział fizyczno-chemicznych procesów destabilizacji w procesach samooczyszczania wód.

W następnej fazie w warunkach małego stężenia zanieczyszczeń podatnych na biochemiczny rozkład następuje rozwój glonów. W efekcie tego wraz ze spadkiem BZT<sub>5</sub> stwierdzono przyrost utlenialności oraz stężeń wapnia i magnezu.

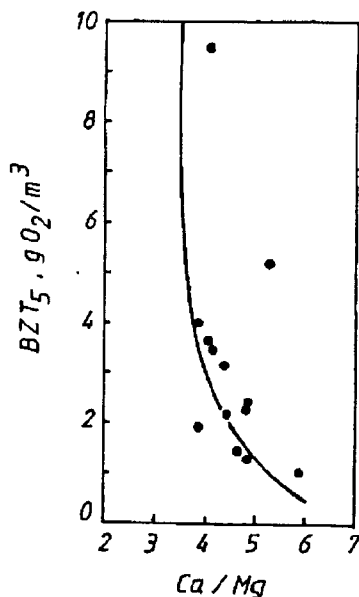
Rys. 3. Wpływ BZT<sub>5</sub> na stężenia wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Nysa Szalona)



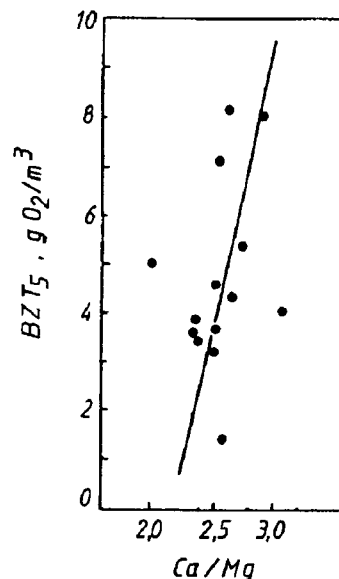
Rys. 4. Wpływ BZT<sub>5</sub> na stężenia wapnia i magnezu oraz utlenialność wody (Nysa Kłodzka)

Głównymi składnikami ściany komórkowej glonów są białko i celuloza. Komórki filoplanktonu obdarzone są ujemnym ładunkiem elektrycznym wywołanym dysocjacją grup karboksylowych błony komórkowej [6], które – podobnie jak w przypadku bakterii – wiążą z roztworu między innymi wapń i magnez, lecz nie ulegają destabilizacji. Jest to pozorny przyrost stężeń wapnia i magnezu, gdyż po obumarciu lub destabilizacji glonów nastąpi najprawdopodobniej spadek stężeń tych kationów w wodzie rzeki. W wodach Nysy Kłodzkiej nie stwierdzono wzrostu utlenialności oraz stężenia wapnia i magnezu dla niskich wartości BZT<sub>5</sub>, co wskazuje na mały udział glonów w procesach samooczyszczania wód tej rzeki.

Wynikiem wpływu procesów biochemicznych na zawartość wapnia i magnezu w wodzie rzeki jest zależność BZT<sub>5</sub> od stosunku molowego Ca/Mg (rys.5,6). W większości omawianych przypadków BZT<sub>5</sub> wody malało wraz ze spadkiem wartości tego stosunku (rys.6).



Rys. 5. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na BZT<sub>5</sub> wody (Biała Głuchołaska)



Rys. 6. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na BZT<sub>5</sub> wody (Kaczawa)

W przypadku Białej Głuchołaskiej przebieg ten był odwrotny (rys.5), co było związane z większym przyrostem stężenia wapnia w stosunku do przyrostu magnezu w fazie rozwoju glonów (rys.1). Zależności te są obustronne, tzn. że z jednej strony procesy biochemiczne przebiegające w wodach kształtują stężenie wapnia i magnezu (zazwyczaj obniżając je), a z drugiej strony – najprawdopodobniej zmiana stężeń wapnia lub magnezu w wodzie powoduje destabilizację zanieczyszczeń organicznych. Spadek BZT<sub>5</sub> wraz ze spadkiem stosunku molowego Ca/Mg (Biała Głuchołaska) wskazywał na większy ubytek wapnia niż magnezu w wyniku destabilizacji wywołanej biokoagulacją.

## Podsumowanie

Wprowadzone do wód zanieczyszczenia organiczne mają znaczny wpływ na ich skład, powodując między innymi spadek zawartości wapnia i magnezu o 30+40%. Wywołane jest to towarzyszącymi procesom samooczyszczania zjawiskami fizyczno-chemicznej destabilizacji zanieczyszczeń wód przez kationy wapnia i magnezu. Rozwijające się glony powodują pozorny wzrost stężeń wapnia i magnezu w wodzie w wyniku kumulacji tych kationów na powierzchni komórek, gdyż po ich obumarciu lub destabilizacji nastąpi w rzeczywistości spadek stężeń tych kationów.

## LITERATURA

1. T. KOWALSKI: Degree of biochemical decomposition of pollutants in water and sewage. Acta hydrobiol., 1990, nr 32 3/4.
2. K. R. MAZURSKI: Zagrożenia środowiska Dolnego Śląska. Oficyna Wydawnicza Sudety. Wrocław 1994.
3. T. KOWALSKI: Wpływ degradacji gleb przez zanieczyszczenia atmosferyczne na skład wód na przykładzie Białej Głuchołaskiej. Ochrona Środowiska, 1996, nr 3(62), ss. 17–20.
4. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. Ochrona Środowiska, 1993, nr 1–2(48–49), ss. 45–51.

---

5. T. KOWALSKI: Water treatment by ferrous sulfate coagulation and dolomite bed filtration. EPE, 1993, No. 1-4, pp. 31-43.

6. A. JODŁOWSKI: Usuwanie fitoplanktonu w procesach uzdatniania wód powierzchniowych. Ochrona Środowiska, 1991, nr. 3(44), ss. 15-22.

---

### **On the Contribution of Organic Pollutants to Surface Water Quality**

*On the example of Lower Silesia's rivers, the effect of biodegradable organic pollutants on the physicochemical properties of surface water was examined. As shown by the results obtained, the presence of biodegradable organics affected the physicochemical composition of the river water by decreasing calcium*

*and magnesium concentrations. Calcium and magnesium content in the investigated rivers was found to be BOD<sub>5</sub>-dependent; it decreased with the decreasing concentrations of biodegradable organic substances.*