

# Wybrane wskaźniki oznaczania jakości wód i ścieków

Wanda Wołyńska

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego  
Oddział Cukrownictwa

- ▶ Badania fizyko–chemiczne wód i ścieków wykonywane są w różnych celach i w zależności od potrzeb. Pełna analiza zanieczyszczeń czy to wód, czy to ścieków obejmuje kilkadziesiąt oznaczeń.

Do najważniejszych oznaczeń fizycznych zaliczamy barwę, mętność, przewodność właściwą, temperaturę i zapach. Oznaczeń chemicznych jest znacznie więcej i do najważniejszych zaliczamy: azot ogólny, azot amonowy, azot organiczny, azot azotanowy, azot azotynowy, chlorki, chlor pozostały, fosfor ogólny, kwasowość, odczyn, siarczany, siarczki, suchą pozostałość, pozostałość po prażeniu, straty przy prażeniu, tlen rozpuszczony, twardość ogólną, wapń, zasadowość, żelazo ogólne, BZT5, ChZT, OWO oraz zawiesiny ogólne, organiczne i mineralne.

- ▶ W tym referacie skupię się na wybranych wskaźnikach oznaczania jakości wód i ścieków.
- ▶ Aby nie popełnić błędów należy tak pobrać próby do analizy aby były one miarodajne i określały rzeczywisty skład ścieków czy wód.
- ▶ Do najważniejszych wskaźników jakości wód i ścieków można zaliczyć chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oraz biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT<sub>5</sub>)

- ▶ Chemiczne zapotrzebowanie tlenu czyli *ChZT* oznacza ilość tlenu pobranego z utleniacza w określonych warunkach i zużytego na procesy utleniania związków stanowiących zanieczyszczenia wód lub ścieków na drodze chemicznej. Najbardziej popularnym utleniaczem jest dwuchromian(VI) potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ), nadjodan potasu ( $KJO_3$ ) lub nadmanganian potasu ( $KMnO_4$ ).

- ▶ Metoda dwuchromianowa jest metodą znormalizowaną, standardową i referencyjną. Polega na utlenianiu związków organicznych i niektórych nieorganicznych takich jak: azotyny, siarczki, siarczyny, chlorki i innych zawartych w zanieczyszczonych wodach i ściekach za pomocą dwuchromianu potasu w środowisku silnie kwaśnym, w temperaturze 148°C i w obecności katalizatora – siarczanu srebra. Nadmiar niezredukowanego  $K_2Cr_2O_7$  określa się miareczkowo heksahydratu siarczanem (VI) amonu i żelaza (II) wobec siarczanu ferroiny jako wskaźnika.

- ▶ Na przykładzie analizy glukozy można to zapisać w postaci dwóch reakcji.
  - Pierwsza reakcja to utlenienie glukozy
 
$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{CrO}_7^{2-} + 32\text{H}^+ \rightarrow 8\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$$
  - Druga reakcja odzwierciedla odmiareczkowanie nadmiaru dwuchromianu potasu
 
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$
- ▶ W oznaczaniu ChZT przeszkadzają chlorki, które podczas oznaczania ChZT utleniają się do wolnego chloru co w rezultacie powoduje podwyższenie wyniku, dlatego też do oznaczanych prób należy dodać odczynnik kompleksujący – siarczan rtęciowy.

- ▶ Przed wykonaniem analizy szczególną uwagę należy zwrócić na sposób rozcieńczania próby ścieków (zgodnie z tym jak podano w metodyce), aby uniknąć wielokrotnego wykonywania analizy tej samej próby oraz aby uzyskany wynik był prawidłowy.

## ▶ Podsumowując:

- Oznaczanie ChZT ma szczególne znaczenie dla szybkiej kontroli pracy oczyszczalni ścieków.
- Poprzez to oznaczenie można określić ładunek związków organicznych w ściekach odprowadzanych do odbiorników wód powierzchniowych.
- W niektórych przypadkach – jeśli nie można oznaczyć  $BZT_5$  (ścieki zawierają substancje toksyczne) ChZT jest jedynym wskaźnikiem określającym wielkość zanieczyszczeń zawartych w wodach lub ściekach.



- ▶ Następnym bardzo ważnym wskaźnikiem oznaczania jakości wód i ścieków jest biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT).
- ▶ Oznaczenie to określa ilość tlenu potrzebną do utlenienia związków organicznych zawartych w wodzie i ściekach na drodze przemian biochemicznych w warunkach tlenowych.
- ▶ Całkowita mineralizacja związków organicznych zawartych w wodzie i ściekach wymaga długiego czasu – około 20 dni. Jednak najintensywniejsze procesy biodegradacji przebiegają w ciągu pierwszych pięciu dni. Dlatego też jako wskaźnik obciążenia wody i ścieków substancjami organicznymi przyjęto  $BZT_5$ .

- ▶ Metodą znormalizowaną i referencyjną jest metoda rozcieńczeń, z dodatkiem stabilizatora allilotiomocznika (ATU).
- ▶ W metodzie rozcieńczeń BZT5 określa się z różnicy zawartości tlenu rozpuszczonego w próbie wody lub ścieków na początku procesu i po 5 dobach inkubacji.
- ▶ Inkubacja odbywa się w temperaturze  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , bez dostępu powietrza i światła.
- ▶ W przypadku wykonywania BZT5 metodą rozcieńczeń bardzo istotne dla uzyskania prawidłowych wyników jest odpowiednie dobranie i rozcieńczenie próby ścieków lub wody do inkubacji, w zależności od znanego ChZT tej próby zgodnie z dostępną metodyką.

- ▶ W tabeli 1 przedstawiono zależność BZT od temperatury i czasu inkubacji.

Tabela 1. Wartość poprawki uwzględniającej wpływ temperatury i czasu inkubacji próbek przy oznaczaniu BZT<sub>5</sub>

Dni	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
1	0,11	0,16	0,22	0,30	0,40	0,54
2	0,21	0,30	0,40	0,54	0,71	0,91
3	0,31	0,41	0,56	0,73	0,93	1,17
4	0,38	0,52	0,68	0,88	1,11	1,35
<b>5</b>	<b>0,45</b>	<b>0,60</b>	<b>0,79</b>	<b>1,00</b>	<b>1,23</b>	<b>1,47</b>
6	0,51	0,68	0,88	1,10	1,31	1,56
7	0,57	0,75	0,95	1,17	1,40	1,62

- ▶ Bardzo ważnym czynnikiem mającym wpływ na oznaczenie BZT<sub>5</sub> jest odpowiednie przygotowanie wody rozcieńczającej, a więc dodanie do niej czterech pożywek mineralnych ( roztworu buforowego, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> i FeCl<sub>3</sub>), właściwe jej napowietrzanie (nasylenie tlenem) oraz ustabilizowanie.
- ▶ Rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od temperatury. Zależność ta, została przedstawiona w tabeli 2.

► Tabela 2. Rozpuszczalność tlenu w wodzie w zależności od temperatury

Temperatura wody °C	Rozpuszczalność tlenu mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	Temperatura wody °C	Rozpuszczalność tlenu mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>
10	11,3	21	9,0
11	11,1	22	8,8
12	10,8	23	8,7
13	10,6	24	8,5
14	10,4	25	8,4
15	10,2	26	8,2
16	10,0	27	8,1
17	9,7	28	7,9
18	9,5	29	7,8
19	9,4	30	7,6
20	9,3		

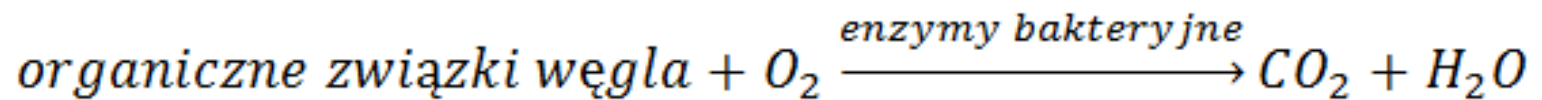
- ▶ Dla ścieków cukrowniczych relacje między ChZT a BZT<sub>5</sub> przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zależność ChZT i BZT<sub>5</sub> dla ścieków cukrowniczych

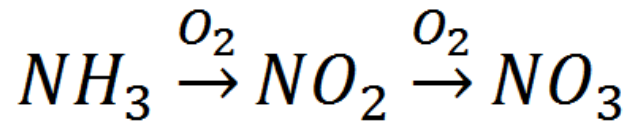
Rodzaj ścieków	Stosunek ChZT/BZT <sub>5</sub>	
	od – do	średnio
ścieki surowe	1,2 – 1,8	1,6
ścieki przefermentowane	1,8 – 2,5	2,0
ścieki oczyszczone	4,0 – 10,0	6,0

- ▶ Podczas interpretacji uzyskanych wyników oznaczeń  $BZT_5$  ścieków po fermentacji metanowej może tak się zdarzyć, że wskaźnik  $BZT_5$  będzie zbliżony do ChZT, to nie jest błąd.
- ▶ Zjawisko to można wytłumaczyć za pomocą następujących schematów rozkładu związków organicznych:

❖ Procesy rozkładu związków węgla



❖ Procesy nitryfikacji





- ▶ Podczas 5 dniowej inkubacji utleniane są głównie organiczne związki węgla.
- ▶ Wyjątek wśród związków nieorganicznych stanowi amoniak, który utlenia się w czasie inkubacji próby najpierw do azotynów a w rezultacie do azotanów.

▶ Podsumowując:

- wskaźnik  $BZT_5$  jest szczególnie reprezentatywnym do określenia zawartości zanieczyszczeń w ściekach surowych, gdyż określa jaka część wszystkich zanieczyszczeń w ściekach dopływających do oczyszczalni jest przydatna na rozkład biologiczny,
- określa on zawartość zanieczyszczeń odprowadzanych do odbiornika wód powierzchniowych.