INŻYNIERIA SANITARNA z. 11

TADEUSZ WIERZBICKI

BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI GLICERYNY OTRZYMYWANEJ METODĄ TLENOWĄ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 197 – GLIWICE 1967

SPIS TREŚCI

Str.

WSTĘP 3

CZĘŚĆ TEORETYCZNA 5

Mechanizm i kinetyka procesu biodegradacji związków organicznych 5

Podstawy energetyki procesu biodegradacji związków organicznych 19

Energia swobodna w procesach biochemicznych rozkładu substancji organicznych 21

Wpływ szkodliwego działania różnych substancji zawartych w ściekach przemysłowych na różne materiały testowe . . 24

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 26

Usuwanie akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego metodą biodegradacji 26

Metodyka badań 26

— Opis i schemat pracy złóż zraszanych 26

— Opis i schemat pracy komór z osadem czynnym . . . 28

— Substraty badań 30

— Chemiczne oznaczenie analityczne 30

— Opracowanie metod ilościowego oznaczania akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego w ściekach . 32

Przebieg doświadczeń i wyniki badań 35

— Biodegradacja akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego na złożach zraszanych 35

— Biodegradacja akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego w komorach z osadem czynnym . . . 49

Próby aproksymowania wyników pomiarów biodegradacji przy pomocy funkcji matematycznej 62

— Metodyka obliczeń 62

— Interpretacja technologiczna parametrów znalezionej funkcji matematycznej 65

Ustalenie zakresu szkodliwości akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego na różne materiały testowe 67

— Metodyka badań 67

— Przebieg doświadczeń i wyniki badań 73

OMÓWIENIE WYNIKÓW 79

WNIOSKI 83

LITERATURA 84

STRESZCZENIA 87

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 197

TADEUSZ WIERZBICKI

BADANIA NAD OCZYSZCZANIEM ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI GLICERYNY OTRZYMYWANEJ METODĄ TLENOWĄ

PRACA HABILITACYJNA Nr 67

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 20. VI. 1967 r.

GLIWICE 1967

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Stanisław Mierzwiński

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

Nakł. 100+150 Ark. wyd. 4,5 Ark. druk. 5,12 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 80 g
Oddano do druku 1. 8. 1967 Podpis. do druku 5. 9. 1967 Druk ukoń. w październ. 1967
Zam. 1492 31. 7. 1967 E-22 Cena zł 6,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

W S T Ę P

Gliceryna jest jednym z podstawowych produktów organicznych mającym szerokie zastosowanie w różnych gałęziach gospodarki i przemysłu. Rozszerzający się stale wachlarz zastosowania gliceryny powoduje stały wzrost jej zapotrzebowania. Dotychczasowa produkcja gliceryny naturalnej otrzymywanej z produktów ubocznych przemysłu mydlarskiego jest niewystarczająca, między innymi wskutek ograniczenia produkcji mydła w związku z wzrastającym zużyciem detergentów. Z tych to względów na całym świecie rozpoczęto badania nad produkcją gliceryny otrzymywanej metodami syntetycznymi [74, 33]. Najbardziej rozpowszechnione są metody oparte na propylenie jako surowcu wyjściowym, przy czym jedną z pierwszych była metoda chlorowa, polegająca na chlorowaniu propylenu do chlorku allilowego, jego hydrolizie do alkoholu allilowego, przeprowadzeniu alkoholu allilowego w monochlorohydrynę gliceryny, która po zmydleniu daje glicerynę.

Nowsza metoda syntezy gliceryny polega na utlenianiu propylenu do akroleiny, jej redukcji do alkoholu allilowego, który poddany hydroksylacji przy pomocy wody utlenionej daje glicerynę.

Równocześnie z rozwojem nowych technologii występuje zagadnienie oczyszczania ścieków poprodukcyjnych [1, 11, 49, 50, 24, 15, 43, 52]. W miarę rozwoju przemysłu woda staje się bardzo ważnym surowcem i to surowcem często deficytowym z uwagi na katastrofalne zmniejszenie się jej zasobów, a szczególnie wody o odpowiednim stopniu czystości. Tymczasem przemysł zabiera znaczne ilości wody czystej, a zwraca część wody zużytkowanej jako ścieki mniej lub bardziej zanieczyszczonej. Odprowadzenie takich ścieków do wody odbiorników wyklucza jej użytkowanie dla celów bytowo-gospodarczych oraz możliwość ich

powtórnego stosowania do produkcji. Ważnym problemem staje się zagadnienie odprowadzania nieodpowiednio oczyszczonych ścieków do odbiornika, ponieważ ich oczyszczanie jest procesem bardziej opłacalnym niż ponowne uzdatnianie dużych ilości wody wcześniej zanieczyszczonej.

Opracowywana w Polsce technologia produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową [70, 71] spowodowała równoległe prowadzenie badań nad sposobem oczyszczania ścieków powstających podczas procesów technologicznych.

Jak podano wyżej produkcja gliceryny otrzymywanej metodą tlenową odbywa się w trzech zasadniczych etapach, stąd powstające podczas procesów technologicznych ścieki można podzielić na trzy grupy:

1) ścieki powstające podczas procesów utleniania propylenu do akroleiny zawierają głównie akroleinę i aldehyd octowy, nieznaczne ilości aldehydu propionowego, krotonowego, glicerynowego oraz alkoholu allilowego,

2) ścieki powstające podczas procesów redukcji akroleiny do alkoholu allilowego zawierają głównie alkohol allilowy, niewielkie ilości aldehydu propylowego, octowego, akroleiny, alkoholu allilowego oraz około 2% niezidentyfikowanych substancji smolistych,

3) ścieki powstające podczas destylacji alkoholu allilowego oraz jego hydroksylacji do gliceryny, zawierają głównie alkohol allilowy i glicerynę.

Celem niniejszej pracy było przebadanie możliwości usuwania akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego metodami biodegradacji przy zastosowaniu wpracowanego osadu czynnego i błony biologicznej złóż, próby matematycznej interpretacji funkcji otrzymanych na podstawie badań doświadczalnych oraz ustalenie zakresu szkodliwości tych substancji na różne materiały testowe, przy czym załączone wyniki stanowią tylko niewielką część materiału doświadczalnego. Cały materiał doświadczalny został podany w pełnym opracowaniu doręczonym Radzie Wydziału Inżynierii Sanitarnej i Wodnej Politechniki Warszawskiej.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Mechanizm i kinetyka procesu biodegradacji związków organicznych

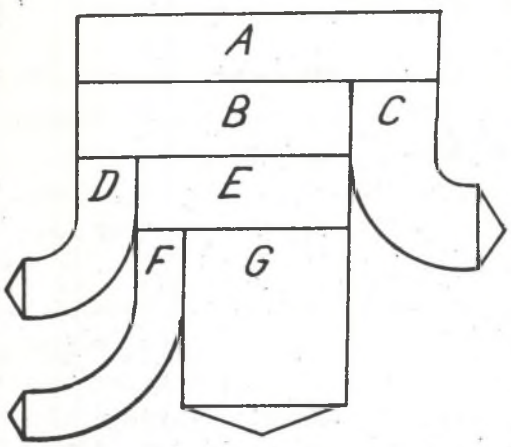
Współczesne poglądy na zjawiska zachodzące podczas przebiegu procesów biodegradacji ścieków przeprowadzonych w warunkach tlenowych są do siebie bardzo zbliżone, przy czym nie ma tu istotnego wpływu konsystencja, a więc czy substancje organiczne zawarte w ściekach będą występowały w formie roztworów, zawiesin koloidalnych czy półkoloidalnych.

Biodegradacja związków organicznych polega na zatrzymaniu części zanieczyszczeń doprowadzonych na powierzchni mikroorganizmów zawartych w kłaczkach względnie w błonie biologicznej, a te działając jako koloidy hydrofobowe powodują biokoagulację hydrofilowych koloidów zawartych w ściekach. Część zatrzymanych zanieczyszczeń ulega biochemicznemu utlenieniu do dwutlenku węgla i wody, pozostała część jest asymilowana jako przyrost żywej masy mikroorganizmów przy jednoczesnym częściowym lub całkowitym samoutlenieniu (endogenna respiracji mikroorganizmów).

Badania nad rozkładem substancji organicznych zawartych w wodzie pozwoliły ustalić podstawowe prawidłowości dynamiki rozkładu tych związków w zależności od rozwoju populacji drobnoustrojowych. Wiele z tych związków może ulegać rozkładowi tlenowemu tylko wtedy, gdy znajdują się w układzie specjalne populacje drobnoustrojów.

Mechanizm tych przemian zachodzących w środowisku wodnym określił ECKENFELDER [14] ujmując procesy asymilacji i desymilacji w ogólne równanie stechiometryczne. Stosując proste wzory można określić bezpośrednio enzymatyczne utlenienie związków organicznych, wewnątrzkomórkowe utlenianie substancji zawartych w poszczególnych komórkach oraz zjawiska asymilacji substancji organicznych przez żywą komórkę.

Poniższy rysunek przedstawia przemiany związków organicznych jakie zachodzą podczas procesów biodegradacji [16]



Rys. 1. Schemat przemiany związków organicznych zachodzących podczas procesów biodegradacji

gdzie:

A – związki organiczne doprowadzone do urządzeń oczyszczających.

B – związki organiczne zatrzymane na powierzchni mikroorganizmów.

C – związki organiczne odprowadzone z oczyszczonymi ściekami.

D – związki organiczne bezpośrednio utlenione do CO_2 i H_2O.

E – związki organiczne asymilowane w postaci przyrostu mikroorganizmów.

F – autooksydacja mikroorganizmów do CO_2 i H_2O w ramach endogennej respiracji.

G – nadmiar mikroorganizmów.

W oparciu o podany rozdział substancji organicznych poddawanych procesowi biodegradacji WESTON i ECKENFELDER [58] podali formę następujących trzech równań matematycznych.

I. Równanie bezpośredniego utleniania enzymatycznego

$$C_xH_yO_z + (x + \frac{1}{4}y - \frac{1}{2}z)\,O_2 \longrightarrow x\,CO_2 + \frac{1}{2}y\,H_2O + \Delta H_1$$

gdzie:

$C_xH_yO_z$ – wzór najprostszej formuły zastępczej dla związków organicznych usuwanych ze ścieków,

ΔH_1 – efekt energetyczny reakcji.

II. Równanie biosyntezy komórek (równanie asymilacji)

$$n(C_xH_yO_z) + n\ NH_3 + n\ (x + \frac{1}{4}y + \frac{1}{2}z - 5)\ O_2 \xrightarrow{\text{enzymy}} (C_5H_7O_2N)_n + n\ (x-5)\ CO_2 + \frac{n}{2}\ (y-4)\ H_2O + \Delta H_2$$

gdzie:

$(C_5H_7O_2N)_n$ – wzór najprostszej formuły zastępczej dla substancji komórkowej mikroorganizmów biorących udział w biodegradacji substancji organicznych,

ΔH_2 – efekt energetyczny reakcji.

III. Równanie samoutlenienia substancji komórkowej

$$(C_5H_7O_2N)_n + 5n\ O_2 \xrightarrow{\text{enzymy}} 5n\ CO_2 + n\ H_2O + n\ NH_3 + \Delta H_3$$

gdzie:

ΔH_3 – efekt energetyczny reakcji.

W oparciu o trzy powyżej przedstawione równania ustalono ścisłą zależność pomiędzy ilością mikroorganizmów zawartych w danym układzie i ich całkowitą działalnością fizjologiczną wyrażającą się efektami rozkładu związków organicznych zawartych w ściekach, przy czym proces ten przebiega zgodnie z prawem monomolekularnej reakcji wg wzoru:

$$\frac{dN_t}{dt} = k\ N_o \qquad (1)$$

który po scałkowaniu daje

$$\lg \frac{N_t}{N_o} = kt \qquad (2)$$

gdzie:

N_o – początkowa ilość mikroorganizmów,

N_t – ilość organizmów po czasie t,

k – stała szybkość rozmnażania, zależna od okresu generacyjnego danych mikroorganizmów.

W rzeczywistości proces tych przemian jest bardziej skomplikowany, ponieważ przede wszystkim zależy on od biegu procesów wzrostu populacji drobnoustrojów. W tym przypadku między szybkością przyswajania substancji organicznych, a szybkością wzrostu liczebności populacji drobnoustrojowych istnieje ścisła zależność wyrażona równaniem:

$$\frac{dN}{dt} = a \frac{dc}{dt} - \left(\frac{dc}{dt}\right)_b \qquad (3)$$

gdzie:

$\frac{dc}{dt}$ – szybkość zaniku stężenia związków organicznych spowodowane przez asymilację,

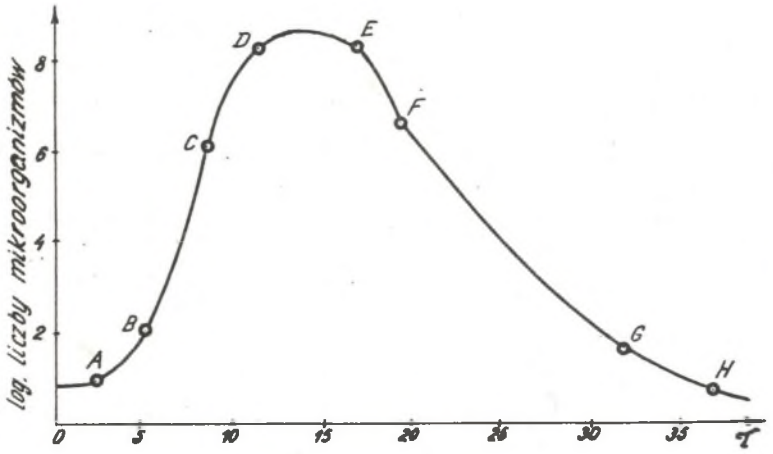
$\left(\frac{dc}{dt}\right)_b$ – szybkość zaniku stężenia związków organicznych potrzebnych do pokrycia podstawowego zapotrzebowania metabolicznego,

a – stała proporcjonalności.

W przypadku gdy rozwój mikroorganizmów przebiega w warunkach gorszych niż optymalne, to znaczy w takich, gdzie do pożywki doprowadza się mniejszą ilość mikroorganizmów, wtedy proces ich rozmnażania przebiega inaczej. Ustalają się tam inne parametry tworzenia i obumierania organizmów.

Fazy rozwoju kultur bakterii w których tylko jedna jest zgodna z równaniem reakcji monomolekularnej można przedstawić jako logarytmiczną funkcję ilości mikroorganizmów do czasu ich rozwoju.

Na tym wykresie [23, 36] można rozróżnić dziewięć faz rozwoju kultury.



Rys. 2. Fazy kultur bakterii

I faza – od punktu O do A charakteryzuje się brakiem wzrostu liczby mikroorganizmów,

II faza – od A do B przyspieszonym wzrostem do osiągnięcia maksimum szybkości wzrostu ilości organizmów w punkcie B,

III faza – od B do C w której maksymalna szybkość utrzymuje się (odpowiada ona reakcji monomolekularnej),

IV faza – od C do D maleje ponieważ pożywka zaczyna się wyczerpywać,

V faza – od D do E w której powstająca ilość komórek odpowiada ilości komórek jakie obumierają,

VI faza – od E do F gdzie wzrasta ilość komórek obumierających przewyższając ilość komórek nowych, efektem czego jest ich stałe zmniejszanie w układzie,

VII faza – od F do G charakteryzuje się stabilnością,

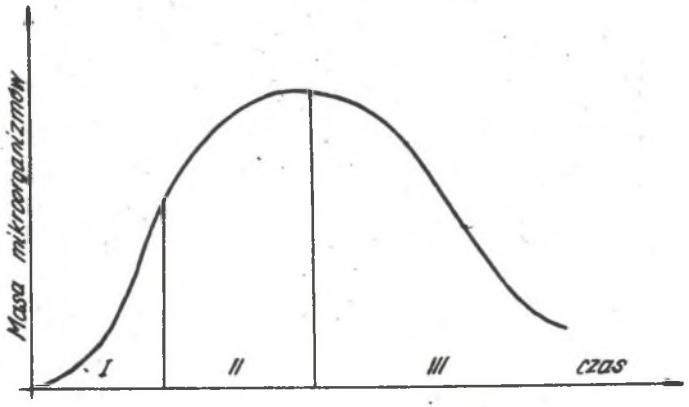
VIII faza – od G do H zmniejsza się szybkość obumierania z powodu wyczerpania się kultury,

IX faza – od H układ nie posiada biologicznej aktywności.

Fazy VI do VIII wykazujące zmniejszanie się ilości organizmów uważać można za charakterystyczne dla przebiegu endogennej

respiracji, gdzie źródłem pożywki dla nowych populacji są martwe organizmy.

W zależności od warunków i wyboru metody biodegradacji oraz sposobu jej prowadzenia, w układzie będą występować zjawiska odpowiadające całości, względnie odpowiedniemu wycinkowi krzywej wzrostu mikroorganizmów. W przypadku stosowania sztucznych metod biologicznego rozkładu całkowita odbudowa będzie następować tylko w pewnym stopniu, natomiast pozostałe ilości substancji organicznych należy unieszkodliwiać innymi sposobami. Inny jest przebieg procesu w przypadku stosowania metod naturalnego usuwania substancji organicznych. Korzysta się tu z pełnego przebiegu rozkładu substancji organicznych zawartych w ściekach, co jest związane z całkowitą endogenną respiracją w ramach procesu oczyszczania wytworzonego przyrostu masy żywej mikroorganizmów czynnych. Odpowiada on pełnemu zakresowi krzywej wzrostu ilości mikroorganizmów.



Rys. 3. Krzywa wzrostu oparta na masie mikroorganizmów

Bardziej interesująca jest krzywa wzrostu oparta na masie drobnoustrojów [28, 37, 55]. Można tu wyodrębnić trzy fazy:

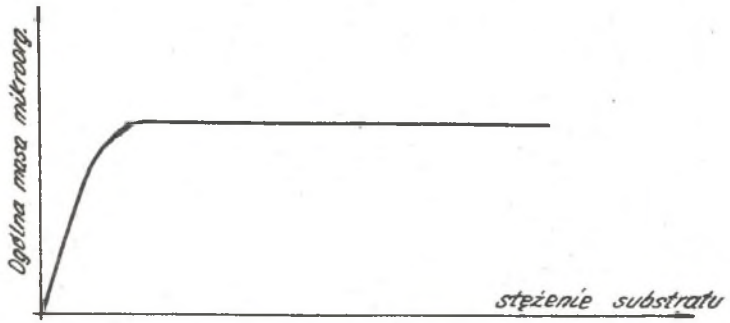
I Faza logarytmiczna - w podłożu znajduje się nadmiar substancji pożywkowej. Populacja osiąga maksymalną prędkość rozwoju pod koniec tej fazy. Szybkość metabolizmu i wzrostu jest

ograniczoną jedynie przez zdolność mikroorganizmów do przyswajania substratów.

II Faza zanikającego wzrostu masy - następuje zmniejszenie prędkości wzrostu drobnoustrojów, gdyż w podłożu jest coraz mniej substancji pożywkowej.

III Faza endogennej respiracji - drobnoustroje przestają rosnąć i zużywają materiały zapasowe własnej protoplazmy.

Zależność ogólnej masy mikroorganizmów utworzonej w czasie metabolizmu substratu, od jego stężenia przedstawia poniższy wykres.



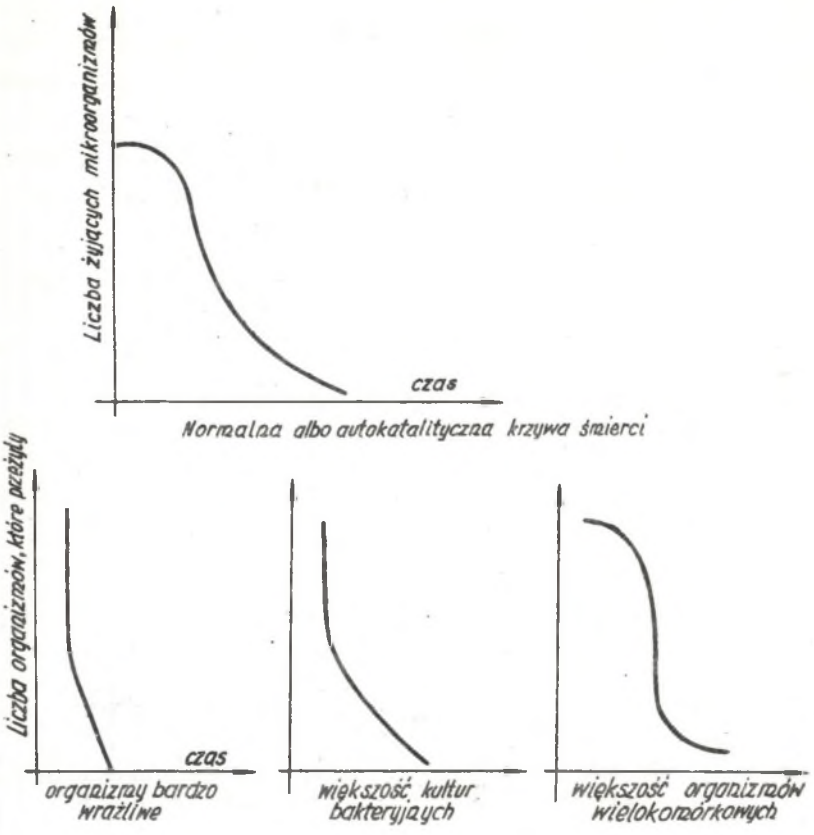
Rys. 4. Zależność ogólnej masy mikroorganizmów utworzonej w czasie metabolizmu substratu, od jego stężenia

Zakończeniem naturalnego cyklu rozwojowego żywego organizmu jest śmierć. Najczęstszym powodem naturalnej śmierci drobnoustrojów jest nagromadzenie się w podłożu szkodliwych produktów przemiany materii - samozatrucie lub odchylenie od optymalnych warunków rozwoju.

Jeżeli śmierć zależy od pojedynczego przypadku, przebieg jej jest zgodny z poniższą krzywą. Lecz jeśli jest ona uzależniona od kilku czynników, to krzywa śmierci jest obrazem funkcji wielokrotnej.

Najbardziej wrażliwe na zmiany warunków życiowych są komórki, w których odbywają się procesy podziału [39].

Powiązanie drobnoustrojów ze środowiskiem odźwierciedla się we wzajemnym oddziaływaniu na siebie.



Rys. 5

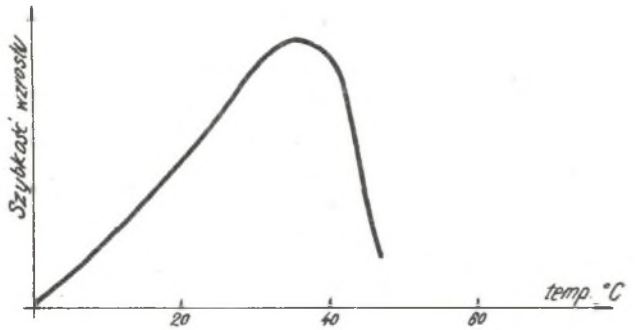
Do najważniejszych czynników zewnętrznych odgrywających dużą rolę w życiu drobnoustrojów, należą:

I. Odczyn, przy którym granice rozwoju drobnoustrojów leżą w zakresie pH 3–8. Dla każdego gatunku drobnoustrojów istnieje pH minimalne, maksymalne i optymalne. Określone stężenie jonów wodorowych nie musi wpływać na wzrost bakterii, lecz modyfikować ich własności fizjologiczne, np.: produkcję toksyn, przebieg fermentacji. W zakresie fizjologicznie nieszkodliwych stężeń jonów wodorowych, bakterie wytwarzają substancje, zobojętniając kwaśne lub zasadowe oddziaływanie środowiska. Stężenie jonów wodorowych wewnątrz komórki nie jest identyczne z pH

środowiska - dzięki wewnętrznej zdolności regulacji pH - co jest związane z obecnością w komórce związków amfoterycznych oraz z procesem gromadzenia lub wydalania z komórki jonów.

II. Zmniejszenie napięcia powierzchniowego poniżej 50 dyn/cm hamuje wzrost paciorkowców, a poniżej 35 dyn/cm wzrost większości bakterii.

III. Działanie temperatury może stymulować lub hamować wzrost.



Rys. 6. Wpływ temperatury na szybkość wzrostu drobnoustrojów

Z wykresu wynika, że przyrost temperatury powoduje najpierw szybszy wzrost a następnie denaturację specyficznych protein. Proces denaturacji następuje u większości mikroorganizmów przy temp. około 40°C, przy czym w tym przypadku szybkość wzrostu ulega szybkiemu zahamowaniu. Zakres temperatur, w których możliwy jest wzrost, rozwój i przebieg procesów metabolicznych, nie jest jednakowy i zależy od rodzaju drobnoustrojów dzielących się na trzy grupy:

a) psychrofilne - zimnolubne, żyją w zimnych wodach, optimum wzrostu 20°C, minimum zbliża się zwykle do temp. zamarzania środowiska, maximum od 25 do 30°C,

b) mezofilne - żyjące w temperaturach średnich. Należą tu pasożyty oraz większość saprofitów. Optimum 20-40°C, minimum 10-25°C, maximum 40 do 45°C,

c) termofilne - ciepłolubne. Żyją one w gorących źródłach, nawozie, glebie, jelitach zwierząt. Optimum 45 do 60°C, minimum 25 do 45°C, maximum 70 do 80°C.

Oprócz tych drobnoustrojów spotyka się wiele form przejściowych.

IV. Promienie słoneczne i ultrafioletowe, przy bezpośrednim działaniu zabijają bakterie.

V. Prąd elektryczny o wysokiej częstotliwości może działać zabójczo na bakterie.

VI. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny. Jest on miarą zdolności układu do utlenienia się lub redukcji. Pod względem wrażliwości na wysokość potencjału E_h środowiska, drobnoustroje można podzielić na:

a) anaeroby - beztlenowce, rozwijające się jedynie przy E_h poniżej -0,2 V,

b) mikroaerofile - beztlenowce względne, rozwijające się lepiej przy wartościach E_h, zawartych w granicy -0,2 V do +0,2 V,

c) aeroby - tlenowce, rosnące przy E_h od +0,2 do +0,4 V.

VII. Czynniki natury chemicznej - pożywienie i substraty energetyczne.

W naturze nie tylko środowisko wpływa na drobnoustroje, ale także drobnoustroje modyfikują środowisko. Przykładem mogą być procesy oksydacyjno-redukcyjne zachodzące pod wpływem niektórych bakterii posiadających zdolność luminescencji.

Pośrednie oddziaływania drobnoustrojów na siebie może mieć charakter antagonistyczny, jak i symbiotyczny. Często zachodzi zjawisko konkurencji o pokarm i tlen. Czasem jednak antagonizm między drobnoustrojami polega na wzbogaceniu środowiska w substancje szkodliwe dla innych organizmów.

Ponieważ w przyrodzie organizmy nie występują jako czyste kultury, każdy z organizmów musi współzawodniczyć z innymi o utrzymanie się przy życiu. Najważniejsze jest współzawodnictwo o pokarm. Występuje ono w dwóch formach: walki o sam pokarm

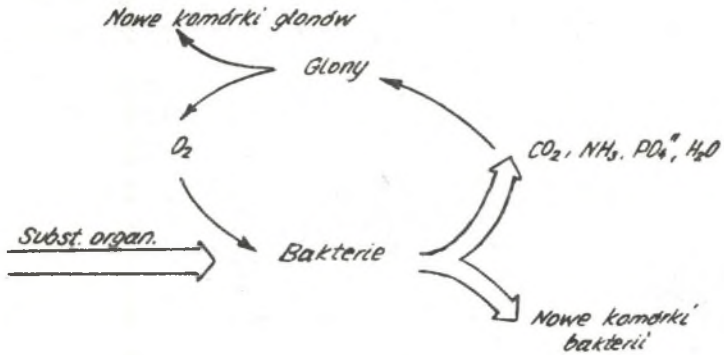
i w postaci zjadania słabszych organizmów przez silniejsze. W walce o pokarm zwyciężają te mikroorganizmy, które najszybciej przerabiają substancje pożywkowe w jednostce czasu. Większość bakterii ma tę samą zdolność utrzymywania się przy życiu. Stwierdzono, że Pseudomonas mogą przerabiać każdy typ materiału organicznego a bakterie, glony, grzyby i pierwotniaki różnią się między sobą rozmiarami i szybkością przemiany materii.

Charakter organiczny pożywki jest czynnikiem selektywnym dla danych mikroorganizmów i tak węglowodany są bodźcem do rozwoju bakterii i grzybów, kwasy organiczne, aldehydy i alkohole są bodźcem do rozwoju Pseuddomonades, Micrococcus, Bacillus, białka są odpowiednim podłożem dla Alcaligenos, Flavobacterium. Pożywka nieorganiczna stwarza warunki dla rozwoju glonów, które razem z bakteriami są bodźcem do rozwoju pierwotniaków.

Jednym z interesujących problemów jest współżycie bakterii i glonów [25].

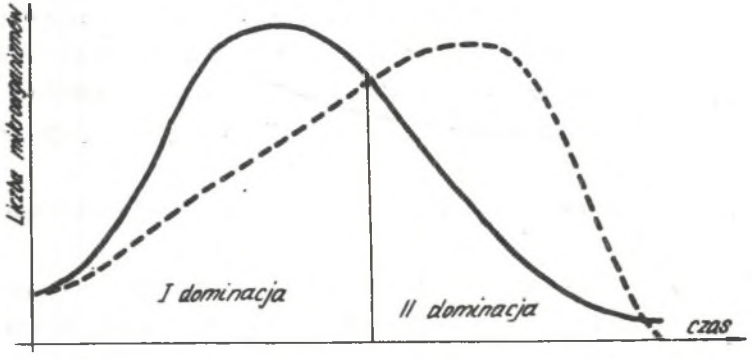
Nie współzawodniczą one zasadniczo o pokarm, ale ich czynności życiowe są często od siebie zależne. Bakterie, mineralizując związki organiczne dostarczają glonom soli mineralnych i dwutlenku węgla. W zamian glony dają bakteriom tlen i substancje organiczne wydalane z komórek lub uwalniane z nich po śmierci glonów.

W warunkach naturalnych organizmy tworzą populacje mieszane. Rozwijają się one jedynie wtedy, gdy istnieje dostateczna

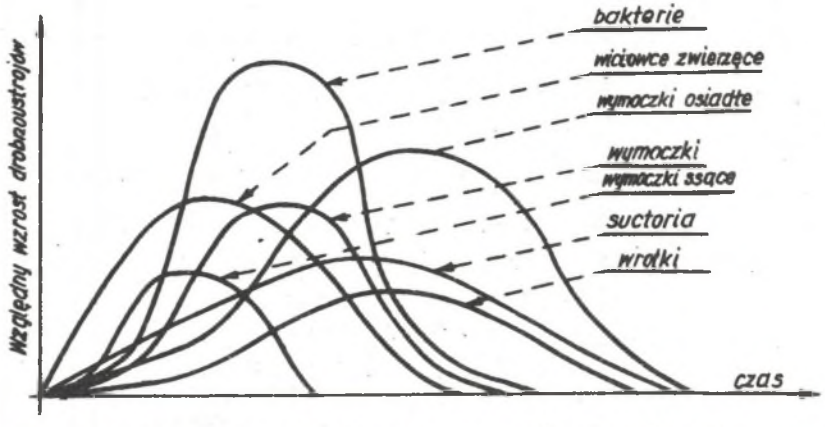


Rys. 7. Schemat współżycia bakterii z glonami

ilość pokarmu. W przeciwnym wypadku giną, oddając swą masę komórkową otaczającemu środowisku. Jeżeli w podłożu występuje określony substrat, który nie zaspokaja potrzeb pokarmowych wszystkich gatunków drobnoustrojów, wchodzących w skład populacji mieszanej, zaczynają dominować tylko te gatunki, dla których dany substrat jest odpowiedni. Jest to tzw. dominacja pierwotna. Dominujące drobnoustroje wytwarzają produkty rozkładu, które są substratem dla następnej grupy mikroorganizmów. Następuje zjawisko sukcesji, czyli następstwa drobnoustrojów i dominacji wtórnej.



Rys. 8. Dominacja pierwotna i wtórna

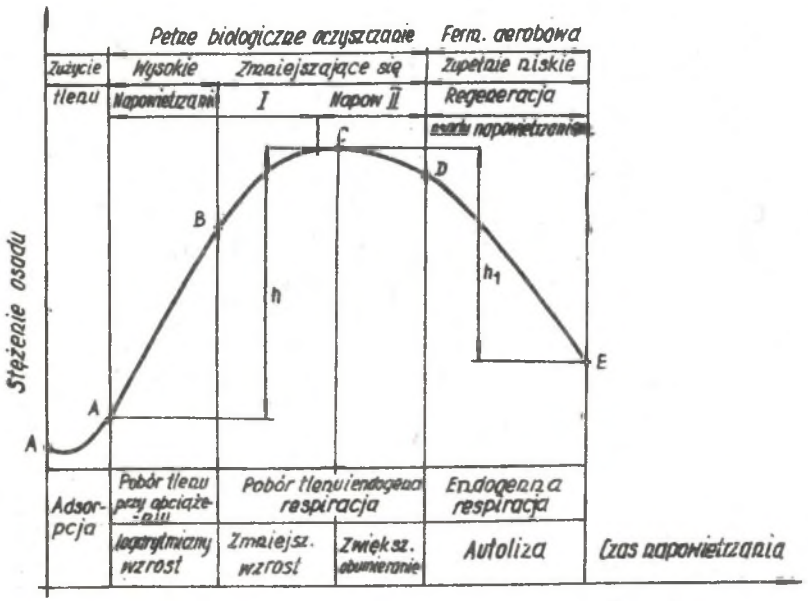


Rys. 9. Kolejne dominacje drobnoustrojów populacji mieszanej

Zjawiska sukcesji nie muszą wyraźnie następować po sobie, a często populacja mieszana występuje w równowadze.

Populacje mieszane znalazły zastosowanie przy oczyszczaniu ścieków metodą osadu czynnego. W czasie trwania fazy log, mikroorganizmy usuwają ze ścieków substancje organiczne i rozmnażają się. Aby otrzymać pożądane wyniki należy dostarczyć drobnoustrojom dostateczną ilość tlenu, przy właściwym wymieszaniu ścieków.

W okresie bardzo krótkiego czasu mieszania (paru minut) pewna część substancji organicznych, określoną wielkością BZT_5, zostaje zaadsorbowana przez kłaczki osadu czynnego. Następnie mikroorganizmy rozpoczynają pobór substancji organicznych przez dyfuzję AA'. W obrębie krzywej AB rozmnażanie się mikroorganizmów i wzrost zależą jedynie od dostarczonej ilości tlenu, ponieważ składniki odżywcze są jeszcze w nieograniczonej ilości. W fazie BC wskutek zmniejszenia się BZT_5 wzrost mikroorganizmów zostaje ograniczony, a w CD drobnoustroje obumierają. W związku ze zmniejszeniem się ilości pożywienia, drobnoustroje zmuszone są do korzystania z substancji nagro-



Rys. 10. Wpływ czasu napowietrzania na stężenie osadu

madzonych we własnych komórkach. Na odcinku DE następuje już jedynie endogenna respiracja. Zapotrzebowanie tlenu zmniejsza się do minimum, a wraz z nim stężenie osadu czynnego, chociaż nie osiąga ono nigdy początkowego stanu na krzywej wzrostu. Według Mc KINNEYa [23] wytwarzają się stale substancje wielocukrowe, które akumulują się w osadzie czynnym, bez naruszenia jego biologicznej aktywności. Z tego powodu wartość h_1 jest teoretycznie zawsze mniejsza, niż wartość h na krzywej wzrostu. Część osadu wynikająca z różnicy $h-h_1$ jest kierowana na poletka do suszenia osadu.

Wszystkie zależności, które mają wpływ na przebieg biochemicznego rozkładu związków organicznych zawartych w ściekach powodują trudność z ustaleniem jednego wspólnego równania, mogącego ująć wszystkie wymienione parametry. Powoduje to konieczność posługiwania się mniej lub bardziej dokładnymi przybliżeniami.

Stosowane dotychczas i wciąż aktualne równanie STREETERa i PHELPSa [48] graficznie przedstawione przez THERIAULTa [51] zostało sformułowane na podstawie obserwacji przebiegu rozkładu substancji organicznych w rzekach amerykańskich.

Obserwacje wykazały, że

a) szybkość rozkładu w każdym momencie jest proporcjonalna do pozostających do wykorzystania nie rozłożonych jeszcze substancji organicznych,

b) proces ten podlega podobnym prawidłowościom co przebieg procesu BZT.

Obserwacje te ujęto w równanie matematyczne

$$\frac{dy_t}{dt} = \frac{dL_1}{dt} = \frac{d(L-y_t)}{dt} = K_1(L-y_t), \qquad (4)$$

które po przekształceniu ma postać

$$Ln\,(L-y_t) = K_1 \cdot t + c \qquad (5)$$

gdy

$$t = 0; \quad c = \ln L$$

wtedy

$$\ln = \frac{L}{L-y_t} = \ln \frac{L}{L_1} = K_1 \cdot t \qquad (6)$$

gdzie:

L – wartość BZT_{20},

L_1 – BZT substancji nie rozłożonych po czasie t,

y_t – BZT_t zapotrzebowanie tlenu w okresie czasu $t_{początkowego}$ do $t_{końcowego}$,

t – czas po którym oznaczono tlen,

K_1 – stała szybkość rozkładu na podstawie $l_n(e)$.

Równanie (6) jest – pomimo szeregu zalet – obarczone dużym błędem spowodowanym faktem, iż rozkład substancji organicznych nie przebiega jako reakcja pierwszego rzędu.

Podstawy energetyki procesu biodegradacji związków organicznych

Badania prowadzone w wielu ośrodkach [25, 26, 44] wykazały, że prawie wszystkie naturalnie występujące związki oraz wiele substancji znanych dotychczas jedynie jako produkty chemiczne uzyskane w laboratorium mogą służyć jako źródło energii dla różnych rodzajów mikroorganizmów. Nasunęło to przypuszczenie, że właśnie energia może się stać parametrem charakteryzującym procesy biochemiczne.

W procesach chemicznych następuje zmiana energii układu, którą określa równanie

$$E = Q - W \qquad (7)$$

gdzie:

E – zmiana energii wewnętrznej układu,

Q – ciepło pochłonięte lub wydalone przez układ,

W – praca wykonana przez układ lub na rzecz układu.

Po porównaniu wyrażeń określających różne formy energii można stwierdzić, że energia jest zwykle iloczynem dwóch czynników intensywnego i ekstensywnego, w którym czynnik ekstensywny energii cieplnej zwany entropią określono wzorem

$$S = \frac{Q}{T} \tag{8}$$

Entropię zdefiniowano jako składnik ekstensywny "gorszej" części energii układu, która nie może być wykorzystana, gdyż nie jest wydzielona poza układ. Natomiast ta część energii układu, której zmiany można obserwować i którą układ pobiera lub dostarcza, określono jako energię swobodną lub pracę maksymalną. Zmianę energii swobodnej określa wzór:

$$F = E - T S + W \tag{9}$$

Stwierdzono, że przy $F>0$ reakcja zachodzi samorzutnie, natomiast przy $F<0$ reakcja ta jest wymuszona.

Jeżeli rozważy się równanie:

$$A + B = C + D \tag{10}$$

to stała tego równania wynosi:

$$K = \frac{C \cdot D}{A \cdot B} \tag{11}$$

zaś energię swobodną określa wzór:

$$F = RT \ln \frac{C^1 \cdot D^1}{A^1 \cdot B^1} - RT \ln K \tag{12}$$

gdzie:

A, B, C, D – aktywności w stanie równowagi,

A^1, B^1, C^1, D^1 – aktywności na początku reakcji,

R - stała gazowa = 1,987 kal/mol,
T - temperatura bezwzględna ^{o}K.

Energia swobodna w procesach biochemicznych rozkładu substancji organicznych

Reakcje zachodzące w żywych komórkach podlegają pewnym ogólnym zasadom fizykochemicznym:

1) każda reakcja biochemiczna może dostarczyć energii, nie powodować jej zmian lub ją pobierać,

2) energia ta posiada zdolność do wykonania pracy.

Można wykazać, że w procesach tlenowych synteza biologiczna i związane z tym biochemiczne zapotrzebowanie tlenu są termodynamicznie związanymi procesami. Oba te procesy można zdefiniować ilościowo przez zmianę energii swobodnej utlenienia substratu. Wtedy otrzyma się ścisły parametr procesów biochemicznych rozkładu substancji organicznych.

Jeżeli z kolei da się określić ilościową zależność ChZT lub BZT od energii swobodnej utlenienia substratu, stosowanie energii swobodnej jako parametru procesów biochemicznych staje się stosunkowo łatwe. Podczas, gdy biochemiczny mechanizm syntezy nie jest jeszcze dokładnie znany, wiadomo, że część swobodnej energii utleniania substratu jest przeznaczona na wysokoenergetyczne wiązanie fosforowe, głównie w postaci ATP. Część energii przenoszonej na ATP staje się dostępna dla syntezy biomasy. Jeżeli jakiś związek organiczny służy jako źródło energii i węgla, to synteza masy komórkowej musi zachodzić zarówno z substratu jak i produktów pośrednich utworzonych przez katalizm tego substratu.

KREBS stwierdził, że większość substratów posiada wspólne produkty pośrednie i logicznie jest postulować, iż synteza będzie zaczynać się od tych produktów pośrednich. Znaczy to, że wydajność masy komórkowej byłaby proporcjonalna do ilości ATP wytworzonego z jednostki substratu:

$$V = K_1 \cdot N_{ATP} \qquad (13)$$

gdzie:

V – oznacza syntezę masy komórkowej w gramach na mol substratu,

K_1 – to stała proporcjonalności gram/mol ATP,

N_{ATP} – reprezentuje energię, która stała się dostępna w czasie metabolizmu jednego mola substratu.

Wydajność ATP można obliczyć i otrzymać teoretyczną wydajność syntezy. BAUCHOP i ELSDEN [23] przeprowadzili także obliczenia i znaleźli zgodną zależność między Y i N_{ATP} dla licznych substratów. Jeżeli wytworzenie ATP jest proporcjonalne do energii swobodnej zwolnionej z substratu:

$$N_{ATP} = k_2 \cdot F_{ox}^{\circ} \tag{14}$$

to wydajność syntezy można związać z energią swobodną przy pomocy równania:

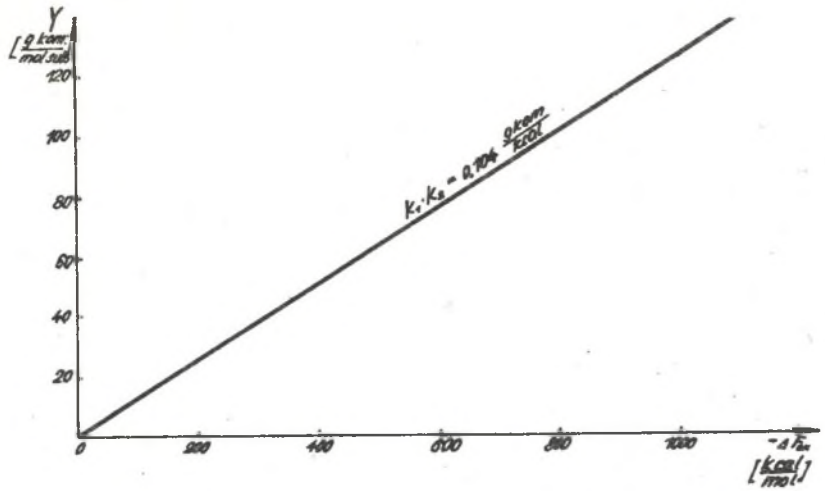
$$Y = k_1 \cdot k_2 \cdot F_{ox}^{\circ} \tag{15}$$

Słuszność tego rozumowania sprawdzono przez obliczenie stałej k_0 dla szeregu związków organicznych, podlegających biochemicznemu rozkładowi.

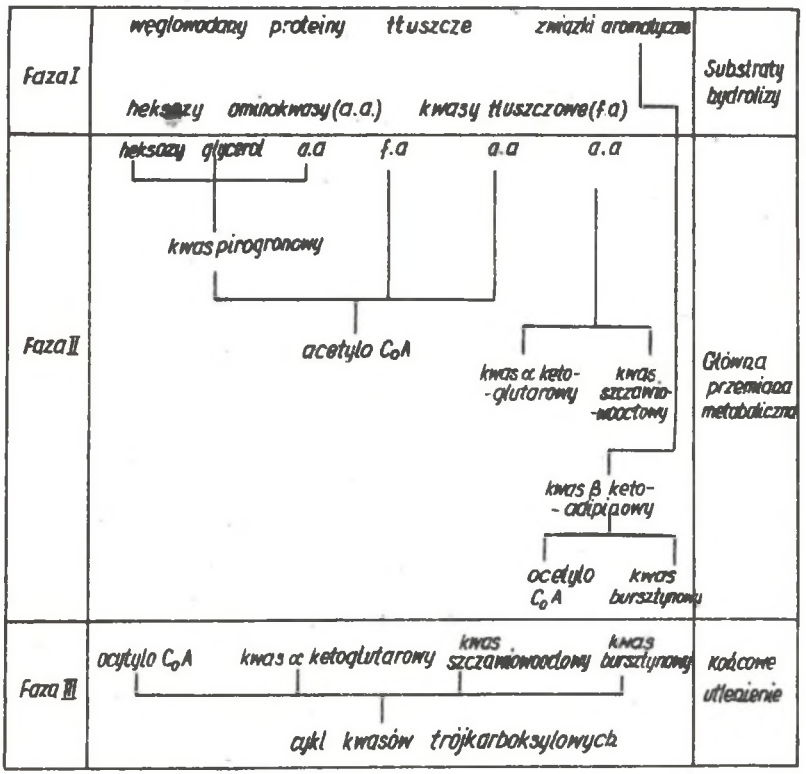
Uzyskano wielkości k_2 tego samego rzędu, a w wielu przypadkach identyczne, co świadczy o rzeczywiście liniowej zależności Y i F_{ox}°.

Jeżeli synteza biologiczna jest głównie funkcją F_{ox}°, to zależność pomiędzy syntezą a F_{ox}° powinna być potwierdzona doświadczalnie.

Przeprowadzone doświadczenia z osadem czynnym [19, 45], potwierdziły słuszność rozwiązań teoretycznych. Wyniki tych doświadczeń przedstawia poniższy wykres, gdzie Y oznacza syntezę biomasy.



Rys. 11. Doświadczalne wyznaczenie liniowej zależności Y i F_{OX}



Rys. 12. Rozkład substancji organicznych (23)

Badania nad rozkładem substancji organicznych przeprowadzono przez KREBSa [23] pozwoliły ustalić trzy fazy:

- Faza I dotyczy przemiany substancji organicznej w substancję należącą do głównego nurtu metabolizmu, co zwykle wywołuje uwolnienie małej cząstki energii swobodnej substratu.
- Faza II polega na dalszej przemianie substratu w jeden z kilku związków pośrednich i również wiąże się z względnie małą porcją początkowej energii swobodnej.
- Faza III obejmuje ostatecznie stadia utlenienia i w tej fazie uwalnia się większość energii swobodnej substratu.

Można zauważyć, że większość energii swobodnej uwolnionej w czasie katabolizmu jest związana z metabolizmem względnie nielicznych produktów pośrednich fazy II, które są wspólne dla większości związków organicznych.

Wpływ szkodliwego działania różnych substancji zawartych w ściekach przemysłowych na różne materiały testowe

Badania nad wpływem różnych substancji toksycznych oraz ścieków przemysłowych na biocenozę wodną zostały zapoczątkowane jeszcze w ubiegłym stuleciu. Jak podaje CABEJSZEK i współpracownicy [7] pierwsze doświadczenia w tym zakresie przeprowadził EMNERT około 1805 roku. Wyniki jego wraz z własnymi spostrzeżeniami w 1847 r. opublikował NUNCLEY. W 1963 r. badania te kontynuowali PENNY i ADAMS oraz w 1885 r. WEIGELT. Zostały one przeprowadzone przede wszystkim na różnych gatunkach ryb oraz innych organizmach wodnych, zarówno zwierzęcych jak i roślinnych. Badaniami nad działaniem różnych związków chemicznych na ryby zajmowało się szereg autorów, a wśród nich LESLIE, GILLETE, DWIGHT, MILLER i REDMAN [29]. Do badań używali oni różnych rodzin ryb głównie łososiowate, karpiowate, piskorzowate, sumowate, okoniowate.

Również w Polsce przeprowadzono szereg badań na rybach jako materiale testowym. Badaniem wpływu ścieków posiarczynowych na ryby zajmowali się MARCZEK i ZIELIŃSKI [32]. Do badań używali takie ryby jak płocie, liny, leszcze, okonie i kiełbie. Prze-

prowadzono również doświadczenia nad szkodliwością niektórych substancji chemicznych przy zastosowaniu Daphnia magna, które wykonali w 1936 r. JUST i SZNIOLIS oraz w 1959 r. CABEJSZEK i współpracownicy [6].

Jak podaje KLEIN [27] podobne badania prowadzili DERLAMINCK w roku 1954 oraz EVANS i ROBERTS w roku 1955. Do badań używali bakterii, glonów, wyższych roślin wodnych i ryb.

Badania nad szkodliwością niektórych substancji chemicznych przy zastosowaniu roślin jako wskaźników testowych zostały zapoczątkowane w Czechosłowacji. Badaniami tymi zajmował się PRAT [42], stosując do badań testowych nasiona. W Polsce w oparciu o metodę PRATa w 1960 r. PALUCH i JOSZTOWA [38] przeprowadzili badanie nad określeniem szkodliwości dla niektórych fenoli zawartych w ściekach, używając jako wskaźnik testów nasiennych między innymi maku, gorczycy, kapusty i kukurydzy.

HANUSKA [18] podaje, że badania toksyczności ścieków przeprowadza się dwoma metodami, w zależności do czego mają służyć uzyskane wyniki:

a) metody saprobowo-ekologiczne, służące do stwierdzenia działania substancji odpadowych, na wody powierzchniowe. Jako kryteria bierze się pod uwagę fizyczne i chemiczne działanie na biologiczne składniki z punktu widzenia saprobiologicznego,

b) metody eksperymentalne, których celem jest stwierdzenie wpływu ścieków na ożywienie odbiornika, przy czym próby te mają stwierdzić, które organizmy i przy jakich stężeniach danych substancji nie zamierają. Metody te opierają się o zasadę bioczynnych własności ścieków.

C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

USUWANIE AKROLEINY, ALKOHOLU ALLILOWEGO, GLICERYNY I ALDEHYDU OCTOWEGO METODĄ BIODEGRADACJI

M e t o d y k a b a d a ń

Badania nad biodegradacją akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynу i aldehydu octowego przeprowadzono na laboratoryjnych modelach złóż zraszanych oraz w komorach napowietrzających zawierających wpracowany osad czynny.

Opis i schemat pracy złóż zraszanych

Badania nad rozkładem akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynу i aldehydu octowego prowadzono na trzech modelach złóż wykonanych z rur winidurowych o średnicy wewnętrznej $\emptyset$ = 10 cm i wysokości h = 120 cm wypełnionych żużlem wielkopiecowym o trzech granulacjach (licząc od góry)

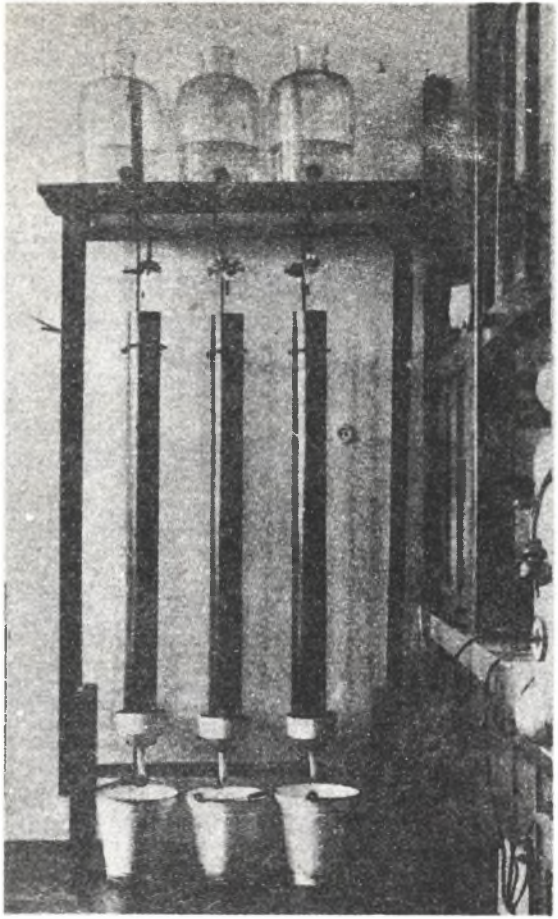
warstwa I – grubości 30 cm i granulacji 10–20 mm
warstwa II – grubości 70 cm i granulacji 30–50 mm
warstwa III – grubości 20 cm i granulacji 60–80 mm

Roztwór zawierający badane substancje dozowano na złoże systemem ciągłym, przy czym szybkość przypływu wynosiła 19,0 do 20,5 l/24 godz.

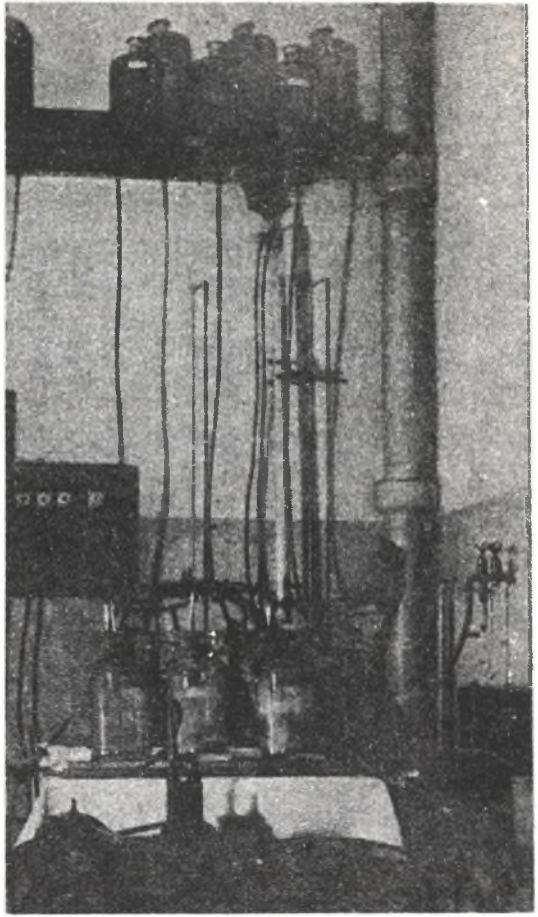
Odpowiedni dobór stosunku średnicy do wysokości zapewniał przebieg procesu napowietrzania w sposób naturalny, co stwierdzano przez oznaczenie tlenu rozpuszczonego na dopływie i odpływie omawianych złóż.

Złoża biologiczne zaszczepione oczyszczonymi ściekami miejskimi [16, 20] o BZT_5 w granicach 130 do 180 mg/l O_2, po czym stopniowo zastępowano je pożywką sporządzoną wg WEINBERGERA [57].

Po okresie – około 2 tygodni – całkowicie wyeliminowano ścieki miejskie i przez cały pozostały okres badań dozowano cytowaną uprzednio pożywkę w ilości 10 ml/l wody wodociągowej. Pożywka ta wprowadzała substancje biogenne potrzebne do prawi-



Rys. 13. Laboratoryjny model złóż zraszanych



Rys. 14. Laboratoryjny model komór z osadem czynnym

dłowej pracy układu. Proces wpracowywania złóż doprowadzono aż do osiągnięcia spadku utlenialności wynoszącej 92 do 95%, a redukcji BZT_5 wahającej się od 90 do 94%. Do badań biologicznych błony pobierano kilkanaście kawałków żużla, a następnie zeskrobaną z nich błonę badano pod mikroskopem (powiększenie 600-krotne). Skład błony - określony w oparciu o LIEBMANA [30] i HANUSZKĘ [18] - stanowiły wymoczki, korzenionuszki, nicienie, wiciowce, pleśnie, skupiska bakterii i inne.

W okresie trwania doświadczeń utrzymywano stałe parametry pracy. Odczyn wahał się od 6,5 do 8,0 pH, temperatura 18 do 21°C, a stężenie dozowanego roztworu zawierającego akroleinę, alkohol allilowy, glicerynę i aldehyd octowy zmieniano co 10 dni. Miernikiem ilustrującym pełne wpracowanie się błony biologicznej - przy każdorazowym wprowadzeniu nowych stężeń - były wartości określające procent redukcji BZT_5, spadek utlenialności oraz obniżenia stężenia substancji badanych (wprowadzonych) utrzymujące się przez kilka po sobie następujących dni. Po tym okresie zwiększano stężenia dla poszczególnych badanych związków.

Opis i schemat pracy komór z osadem czynnym

Próby biodegradacji akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynę i aldehydu octowego prowadzone w aparaturze własnego pomysłu [8] złożonej z pompy napowietrzającej, dozowników doprowadzających wodny roztwór badanych substancji do komór z osadem czynnym oraz osadników. Model komory napowietrzania o wymiarach: podstawa 20 x 30 cm, wysokość 30 cm - przy czym objętość robocza wynosiła ok. 12 l - wykonano z blachy cynkowej. We wnętrzu komory zainstalowano urządzenie do napowietrzania w kształcie gwieździstej bełkotki. Przy jej pomocy przetłaczano powietrze podczas całego okresu pracy. Dolna część urządzenia napowietrzającego posiadała na całej powierzchni otwory o średnicy $\emptyset$ = 0,5 mm umożliwiające wydobywanie się powietrza w postaci małych baniek. Proces ten powodował cyrkulację roztworu wewnątrz komory.

Dla zapewnienia prawidłowej pracy układu biologicznego ciecz zawartą w komorach poddawano intensywnemu napowietrzaniu przy czym zawartość tlenu rozpuszczonego w różnych punktach komory wynosiła 2,0 do 2,4 mg/l O_2, przy wartości dopuszczalnej 1,5 mg/l O_2. Komory napowietrzania, przez które przepływał wodny roztwór z badanymi substancjami zawierały osad czynny wytworzony w laboratorium. Osad czynny potrzebny do badań wytworzono ze ścieków miejskich mechanicznie oczyszczonych. Proces wytworzenia osadu polegał na intensywnym napowietrzaniu ścieków w ciągu 21 godzin po czym następowało 3 godzinne klarowanie. Klarowną ciecz znad osadu lewarowano, a do pozostałego osadu ponownie wprowadzano nową porcję świeżych mechanicznie oczyszczonych ścieków miejskich. Po 12 dniach czas napowietrzania ścieków zmniejszano do 9 godzin na okres 5 dni, aby w ostatnich 2-3 dniach, czas ten zmniejszyć do 6 godzin. Wytworzoną ostatecznie ilość osadu rozdzielono do komór, do których w dalszym ciągu wprowadzano świeże ścieki miejskie. Ilość tych ścieków stopniowo redukowano, stosując w ich miejsce pożywkę syntetyczną sporządzoną wg cytowanego powyżej WEINBERGERA w ilości 10 ml/l wody wodociągowej. Dawkę tę ustalano laboratoryjnie, w zależności od efektu oczyszczenia. Po upływie dalszych 14 dni rozpoczęto dawkowanie akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego.

Miernikiem ustalającym pełne wpracowanie osadu czynnego były efekty spadku utlenialności wynoszące 92 do 95% oraz redukcji BZT_5 - w granicach 92 do 94%. Od chwili uzyskania tych efektów rozpoczęto dawkowanie badanych substancji mających ulegać procesowi biodegradacji. Wytworzony osad czynny stanowił gąbczastą zawiesinę błonkowatą barwy żółtobrązowej o złożonym zespole biologicznym, zawierającym głównie bakterie zooglealne, kolonialne osiadłe wymoczki przyczepione do pływających kłaczków bakteryjnych, wolno pływające wymoczki, wrotki i inne.

Roztwór zawierający badane substancje wprowadzono do komór grawitacyjnie z prędkością 20 l/24 godz.

W komorach napowietrzania, przez które przepływał roztwór, znajdował się wytworzony osad czynny powodujący rozkład wprowadzanych substancji, a jednocześnie wytwarzały się nowe kłaczki. Oczyszczone w ten sposób ścieki odpływały wraz z częścią osadu czynnego do osadników wtórnych. Nadmiar wytworzonego osadu usuwano, a pozostały zawracano do obiegu.

Proces ciągłej wymiany osadu stopniowo eliminował nieaktywne organizmy, uzyskując skuteczne napowietrzenie i rozcieńczenie oczyszczanych ścieków. Stałe i systematyczne usuwanie 3% osadu - jako jego nadmiaru - wobec objętości całkowitej wynoszącej 30% stanowiło stosunek 1:10.

Substraty badań

Do badań stosowano glicerynę i aldehyd octowy produkcji POCh-Gliwice w stopniu czystości "cz.d.a", alkohol allilowy produkcji VEB Schering Adlershof - Berlin, w stopniu czystości "cz.d.a." oraz akroleinę przedestylowaną z substancji technicznej, dostarczonej przez Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej w Blachowni Śl., przy czym miał on następujące własności fizyczne:

	Wartość uzyskana	Wartość określona [74]
Temperatura wrzenia	51,0-53,5	52,5
Gęstość d_4^{20}	0,8395	0,8400
Współczynnik załamania światła n_D^{20}	1,4003	1,3997

Chemiczne oznaczenia analityczne

Chemiczna kontrola doświadczeń polegała na określeniu zmian następujących parametrów analitycznych:

1. Stężenia badanych substancji to znaczy akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynę i aldehydu octowego w zależności od czasu pracy układu biologicznego.

2. Redukcji BZT_5 i utlenialności.

3. Badania indeksu osadu (dla badań przeprowadzanych na osadzie czynnym).

Ustalenie metodyki analitycznej dla obserwacji zmian stężeń omawianych substancji nastręczało dość duże trudności z uwagi na dokładność metod oraz szybkość ich wykonania.

Po szczegółowym rozeznaniu w dostępnej literaturze problematyki analitycznej [30, 18, 8, 41, 54, 17, 40, 34, 2, 46, 9, 12, 31, 69, 56, 45, 3, 4, 47] stwierdzono doświadczalnie, iż żadna z podanych tam metod nie nadaje się do bezpośredniego zastosowania w związku z czym przystąpiono do opracowania metodyki własnej będącej adaptacją metod literaturowych:

a) oznaczenie akroleiny metodą kolorymetryczną polegającą na tworzeniu związku barwnego z tryptofanem w środowisku kwasu solnego [66],

b) oznaczenie alkoholu allilowego metodą merkurometryczną [67],

c) oznaczenie gliceryny metodą miareczkową polegającą na wykorzystaniu utleniających własności nadjodonu potasu do wytworzenia kwasu mrówkowego [68],

d) oznaczenie aldehydu octowego metodą miareczkową wykorzystującą reakcję z chlorowodorkiem hydroksylaminy [65].

Pozostałe oznaczenia przeprowadzono według ogólnie przyjętej metodyki analitycznej zastosowanej w badaniach ścieków:

a) utlenialność metodą nadmanganianową [72],

b) biochemiczne zapotrzebowanie tlenu BZT_5 metodą rozcieńczeń [22],

c) tlen rozpuszczony - metodą WINKLERa [22] z modyfikacją STRICKLANDa [49],

d) indeks osadu - metodą MOHLMANa [35].

Ubytek stężenia badanych czterech substancji uzupełniano codziennie (przy niższych stężeniach nawet dwa razy dziennie), przy czym podane w załączonych tabelach wyników wartości stężeń substancji wprowadzonych do układu biologicznego stanowią

różnicę między stężeniem wprowadzonym do zbiornika zasilającego (butli), a ilością jaka była spowodowana przez naturalne ubytki (odparowywanie pod wpływem napowietrzania, rozdeszczanie na złożach, samorzutne utlenianie i inne).

Opracowanie metod ilościowego oznaczania akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego w ściekach

Sprawdzenie podanych w dostępnej literaturze metod ilościowego oznaczania zawartości akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego wykazały, iż żadna z metod nie może być bezpośrednio zastosowana przy oznaczaniu tych składników w ściekach. Jest to spowodowane blokadą różnych zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Sprawdzając poszczególne metody ilościowego oznaczania zawartości akroleiny w ściekach stwierdzono, iż najbardziej zbliżone do rzeczywistych wyniki otrzymano przy zastosowaniu metody tryptofanowej. Polega ona na powstawaniu barwnego związku (czerwonego) wytworzonego przez kondensację akroleiny z tryptofanem w obecności kwasu solnego. Wadami tej metody były krótkotrwałość wodnego wzorca, w którym akroleina już po upływie 10 minut ulegała procesowi polimeryzacji przy jednoczesnym obniżaniu stężenia w roztworze oraz żółty odcień badanych ścieków uniemożliwiający prawidłowe porównanie barwy wzorca i próbki. Podane powyżej wady wyeliminowano przez zastąpienie wodnego roztworu akroleiny roztworem alkoholu metylowego, w którym akroleina nie polimeryzowała.

W okresie 3 miesięcznych obserwacji nie stwierdzono w roztworze alkoholowym zmiany stężenia akroleiny. Usunięcie barwy ścieków przed oznaczeniem przeprowadzano przy pomocy wodorotlenku glinu. Jednocześnie ustalono, że najlepszy stosunek objętości ścieków do stężonego kwasu solnego wynosił 3:7 przy optymalnym czasie reakcji wynoszącym 30 minut (dane literaturowe podają 50 minut). Po tym okresie następował wolny zanik barwy. Dokładność metody wynosiła $\pm$ 0,2 mg/l akroleiny.

Porównywanie wyników stężenia alkoholu allilowego otrzymanych różnymi metodami wykazało, iż metoda merkurometryczna

dawała najlepsze wyniki. Niemniej jednak była ona obciążona błędem spowodowanym zawartością jonów chlorkowych, które w identycznych warunkach reagują podobnie jak alkohol allilowy.

Modyfikacja metody polegała na wprowadzeniu poprawki na chlorki, dzięki czemu uzyskiwano wyniki obciążone błędem $\pm$ 0,2 mg/l alkoholu allilowego.

W tym przypadku wzór na obliczenie zawartości alkoholu allilowego w ściekach poprodukcyjnych przedstawia się następująco:

$$x = \frac{58{,}08 \cdot n \quad a-b}{V} + \text{popr. } Cl'$$

gdzie:

a – ilość ml roztworu NaCl zużyta na zmiareczkowanie próby ślepej,

b – ilość ml roztworu NaCl zużyta na zmiareczkowanie próby właściwej,

n – normalność roztworu NaCl,

V – objętość próbki wzięta do analizy w ml,

58,08 – ilość mg alkoholu allilowego ekwiwalentna 1 ml 1 n NaCl,

a wzór na obliczenie poprawki na zawartość chlorków:

$$\text{popr. } Cl' = n \cdot \frac{c}{58{,}08}$$

gdzie:

c – zawartość chlorków w próbce V w mg.

Przegląd metod oznaczania gliceryny oraz porównanie otrzymanych wyników wykazały, że najbardziej zbliżony do rzeczywistego wynik uzyskano przy zastosowaniu metody nadjodanowej. Zasada metody polegała na utlenieniu gliceryny do kwasu mrówkowego, który można oznaczyć przez neutralizację aldehydu mrówkowego oznaczanego metodą kolorymetryczną z kwasem chromotropowym. W przypadku ścieków oznaczanie tymi metodami było obarczone dość znacznym błędem. Metoda neutralizacji kwasu mrówkowego dawała najczęściej wyniki zaniżone. Było to spowo-

dowane neutralizacją węglanów i kwaśnych węglanów przez wytworzony kwas mrówkowy, natomiast przyczyną wyników zawyżonych była pewna - aczkolwiek niewielka - kwasowość środowiska powodująca, iż część ługu - którym odmiareczkowywano wytworzony kwas mrówkowy - reagowała z jonami powodującymi kwasowość. Modyfikacja polegała na całkowitej neutralizacji ścieków poprzez zakwaszenie próbki do pH=3 oraz parominutowe gotowanie (usunięcie wytworzonego - podczas rozkładu kwaśnych węglanów i węglanów - dwutlenku węgla), a następnie zneutralizowanie do pierwszej zmiany zabarwienia błękitu bromotymolowego pH = = 6,2 do 7,6. Po wstępnych przygotowaniach i ostudzeniu próby wprowadzono klarowny wodny roztwór nasycony nadjodonu potasu i pozostawiono na okres 60 minut. W tym okresie czasu - ustalonym doświadczalnie - pod wpływem zakwaszenia próbki wytworzonym kwasem mrówkowym następowała zmiana barwy z niebieskiej na żółtą, po czym próbę ponownie miareczkowano mianowanym ługiem sodowym. Dla sprawdzenia, czy ilość wprowadzonego nadjodonu potrzebnego do utlenienia gliceryny była wystarczająca, po zneutralizowaniu próby ponownie dodawano nadjodonu i obserwowano, czy nie zachodzi zmiana barwy. Zmiana zabarwienia próbki z niebieskiej na żółtą świadczyła o niecałkowitym utlenieniu gliceryny. W takim przypadku postępowano w sposób analogiczny jak powyżej. Sprawdzona dokładność oznaczenia wynosiła ok. $\pm$ 0,2 mg/l gliceryny.

Oznaczanie zawartości aldehydu octowego w ściekach przeprowadzone różnymi metodami, wykazało, że najbardziej zbliżone do teoretycznych wyniki uzyskano w metodzie z chlorowodorkiem hydroksylaminy. Zasada metody polega na wydzieleniu ekwiwalentnej ilości chlorowodoru z chlorowodorku hydroksylaminy pod wpływem aldehydu octowego i jego zmiareczkowaniu ługiem w obecności oranżu metylowego.

Stosowanie powyższej metody do oznaczenia aldehydu octowego w ściekach obniżało wyniki, ponieważ wytworzony chlorowodór reagował z substancjami alkalicznymi (głównie kwaśnymi węglanami).

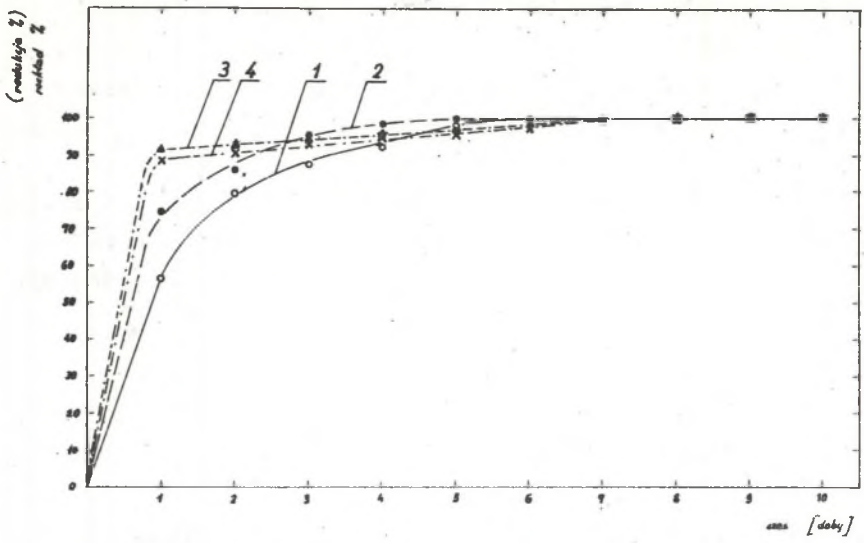
Modyfikacja polegała na zastąpieniu oranżu metylowego, błękitem bromofenolowym oraz wstępnym zakwaszeniu próbki do pH około 2,0 barwa żółta, zalkalizowaniu do pH około 3,6 (barwa zielona) po czym dodawano chlorowodorek hydroksylaminy. Wydzielony chlorowodór - który zakwaszał próbkę (barwa żółta) - miareczkowano ługiem do ponownego zabarwienia zielonego. Zawartość aldehydu octowego obliczono z ilości ługu zużytego do odmiareczkowania chlorowodoru. Sprawdzona dokładność oznaczenia wynosiła ± 0,3 mg/l aldehydu octowego.

PRZEBIEG DOŚWIADCZEŃ I WYNIKI BADAŃ

Biodegradacja akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego na złożach zraszanych

Badania nad biodegradacją akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego prowadzono w warunkach zbliżonych do optymalnych [20, 50]. Dla wyeliminowania szeregu czynników ubocznych starano się utrzymać - na możliwie stałym poziomie - takie parametry jak temperatura, której wahania mieściły się w granicach 17,0 do 20,0 ^{o}C, szybkość przepływu 19,5 do 21,0 l/24 godz. oraz stężenie wszystkich badanych substancji.

W pierwszej fazie badań wykonano doświadczenia nad rozkładem poszczególnych substancji. Poprzednie własne badania [8, 62, 63] wykazały, iż wzrost stężenia badanej substancji o 50 do 150 mg/l przy zachowaniu stabilności pozostałych parametrów pracy nie wywołuje istotnych zmian, o ile nie przekroczy się pewnego ściśle określonego stężenia tej substancji. Przykładem może być akroleina, która przy stężeniu większym od 500 mg/l powoduje zamieranie mikroorganizmów zawartych w błonie biologicznej złoża [8]. Doświadczenia nad pozostałymi substancjami doprowadzono tylko do stężeń 1000 mg/l, ponieważ materiały dotyczące zawartości omawianych związków w ściekach



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /50 mg/l/
m = 15,92194 a = 3,67899 c = 0,14084 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	56,2	79,3	87,4	92,1	98,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,937	6,363	-1,018	-6,524	-1,284	0,240	0,168	0,129	0,105	0,089

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /100 mg/l/
m = 11,20798 a = 3,28788 c = 0,06179 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	74,2	85,9	95,3	98,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,082	0,468	-0,955	-1,164	0,101	0,064	0,047	0,037	0,030	0,026

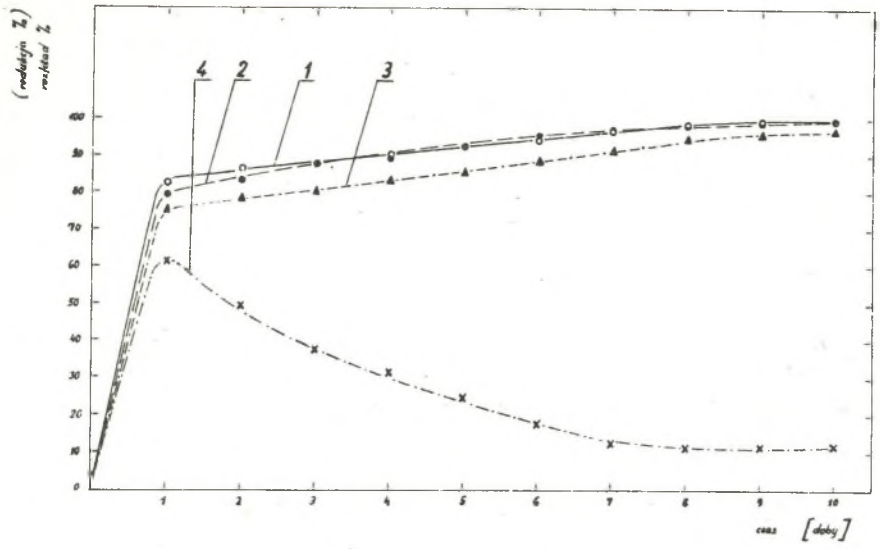
3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /150 mg/l/
m = 1,31024 a = 7,41299 c = 0,00000. k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	91,7	92,8	94,1	95,7	97,1	98,2	99,4	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,107	-0,108	-0,118	0,172	0,262	0,051	-0,059	0,000	0,000	0,000

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /200 mg/l/
m = 1,88938 a = 7,07256 c = 0,57452 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	88,4	90,3	92,6	94,7	95,3	97,2	99,1	99,6	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,082	-0,063	0,361	0,592	-0,657	-0,546	-0,112	-0,144	0,136	0,091

Rys. 15. Rozkład akroleiny na złożach zraszanych (stężenia 50 do 200 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /300 mg/l/
m = 2,41578 a = 7,85093 c = 1,34609 k = 99,80000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	82,7	86,4	87,9	90,3	92,7	94,1	96,7	98,6	99,1	99,8
	y/dane/-y/oblicz./	-0,432	0,872	-0,016	0,010	0,061	-0,826	-0,334	0,033	-0,116	0,354

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /400 mg/l/
m = 3,45263 a = 6,69947 c = 1,82232 k = 99,60000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	79,3	83,4	87,5	89,2	92,3	95,6	97,1	98,2	99,0	99,6
	y/dane/-y/oblicz./	-0,350	0,354	1,085	-0,530	-0,619	-0,168	-0,631	-0,409	0,033	0,458

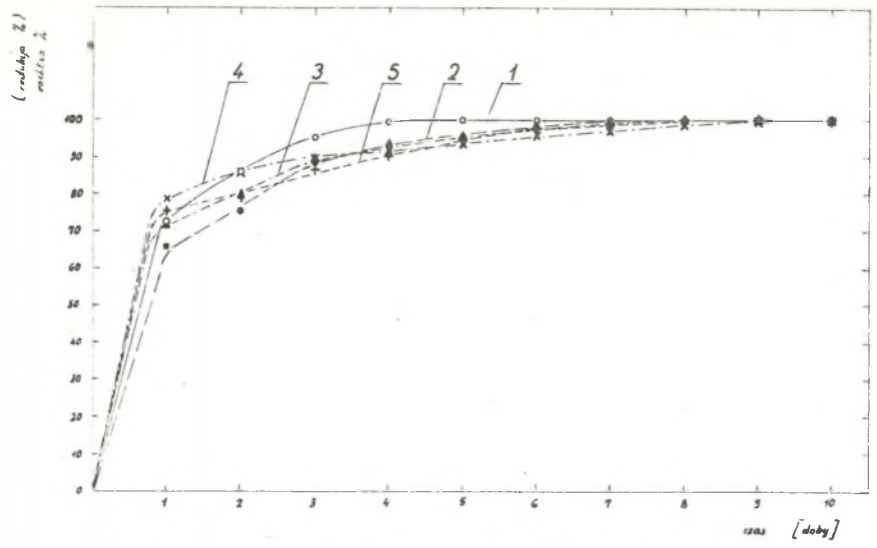
3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /500 mg/l/
m = 2,60765 a = 9,21236 c = 0,00000 k = 96,60000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	75,1	78,3	80,1	83,2	85,4	88,6	91,3	94,5	95,7	96,6
	y/dane/-y/oblicz./	-0,085	0,507	-0,300	0,192	-0,216	0,377	0,469	1,061	-0,346	0,000

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /550 mg/l/
m = -10,35694 a = 5,71253 c = 0,82200 k = 11,30000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	61,4	49,2	37,4	31,2	24,6	17,8	12,4	11,3	11,5	11,8
	y/dane/-y/oblicz./	0,845	-1,116	-2,757	0,997	3,639	3,063	-0,387	-0,897	-0,436	0,009

Rys. 16. Rozkład akroleiny na złożach zraszanych (stężenia 300 do 550 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /50 mg/l/
m= 12,88330 a = 3,13000 c = 0,04494 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	72,4	86,0	95,2	99,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,091	0,685	-2,361	-0,436	0,077	0,050	0,037	0,030	0,025	0,021

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /150 mg/l/
m = 9,62612 a = 4,52539 c = 0,27634 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	65,7	75,4	88,3	92,4	95,7	98,6	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,177	-0,030	3,407	-1,494	-3,176	-0,963	0,266	0,190	0,148	0,121

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /250 mg/l/
m = 7,77428 a = 4,61135 c = 0,51700 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	71,3	79,8	89,2	93,4	95,1	98,8	99,2	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,349	0,479	2,322	-0,555	-3,234	-0,519	-0,388	0,293	0,227	0,186

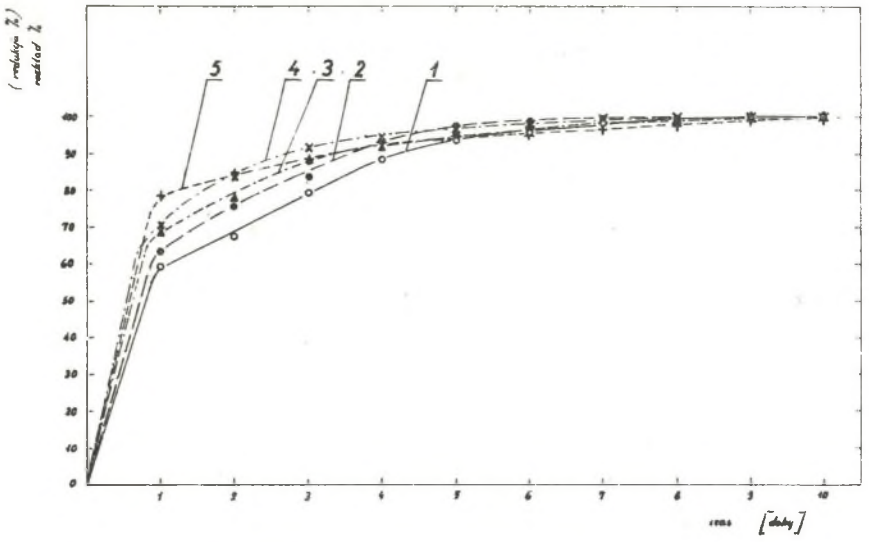
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /350 mg/l/
m = 4,53306 a = 5,63402 c = 2,75762 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	78,4	85,7	89,5	91,4	93,6	95,8	96,9	98,2	99,4	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-1,039	2,115	1,867	-0,072	-1,211	-1,329	-1,413	-0,671	0,233	0,657

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /500 mg/l/
m = 5,06732 a = 5,98176 c = 0,18812 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	75,1	78,6	86,3	90,2	94,8	97,2	98,9	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,392	-1,163	1,489	0,361	0,007	-1,746	-0,876	0,117	0,079	0,059

Rys. 17. Rozkład alkoholu allilowego na złożach zraszanych (stężenia 50 do 500 mg/l)



1.Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /600 mg/l/
m = 9,48477 a = 5,28209 c = 0,68918 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	59,2	67,4	79,3	88,2	93,6	95,8	98,1	99,3	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,191	-0,981	1,638	1,523	-0,904	-2,400	-0,999	-0,112	0,434	0,344

2.Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /700 mg/l/
m = 10,81650 a = 4,33345 c = 0,51447 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	63,2	75,4	83,8	93,3	97,4	98,8	99,3	99,5	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,331	1,222	-0,800	-0,619	-0,909	-0,401	-0,187	-0,124	0,296	0,245

3.Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /800 mg/l/
m = 8,61476 a = 4,46670 c = 1,06241 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	68,4	77,9	88,3	91,4	95,3	97,8	98,8	99,3	99,7	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,381	0,554	2,665	-1,556	-1,936	-0,815	-0,311	-0,051	0,210	0,420

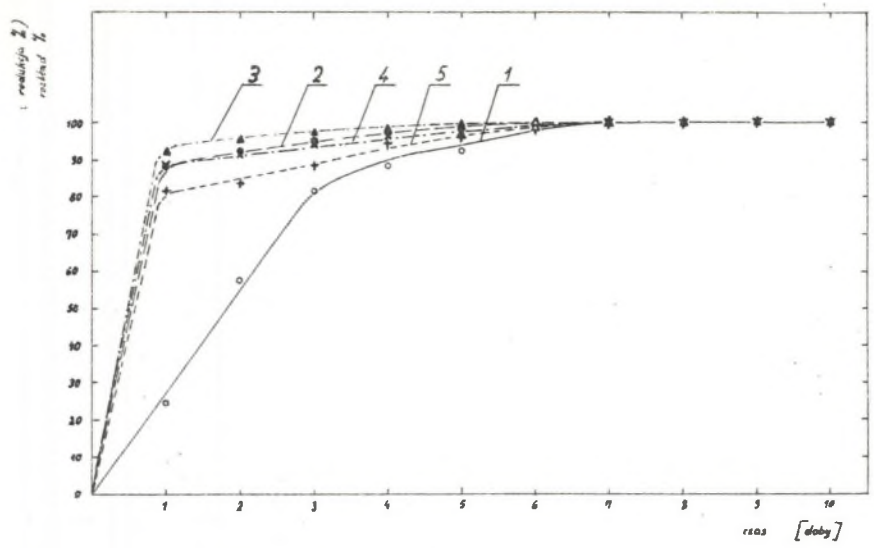
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /900 mg/l/
m = 10,17574 a = 3,77895 c = 0,78581 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	70,3	83,7	91,4	94,6	96,8	97,9	99,3	99,6	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,728	2,857	1,361	-1,883	-1,739	-1,236	-0,092	0,067	0,379	0,319

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = 4,19033 a = 5,58255 c = 2,84455 k = 99,30000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	78,6	84,6	88,5	92,3	94,3	94,8	96,3	97,2	98,8	99,3
	y/dane/-y/oblicz./	-0,830	1,332	1,096	1,177	-0,031	-1,729	-1,351	-0,987	0,326	0,653

Rys. 18. Rozkład alkoholu allilowego na złożach zraszanych (stężenia 600 do 1000 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /100 mg/l/
m = 26,37044 a = 3,77769 c = 0,31935 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	24,6	57,4	81,6	88,3	92,2	98,4	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-1,401	5,434	4,529	-6,624	-6,161	-0,667	0,648	0,496	0,402	0,338

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /200 mg/l/
m = 3,34751 a = 4,42680 c = 0,21616 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	88,3	92,4	95,1	97,3	98,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,176	0,593	0,000	-0,929	-0,824	0,113	0,070	0,050	0,039	0,032

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /300 mg/l/
m = 2,50362 a = 4,09237 c = 0,18378 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	92,1	95,2	97,1	98,4	99,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,121	0,493	-0,064	-0,935	-0,280	0,060	0,039	0,029	0,023	0,019

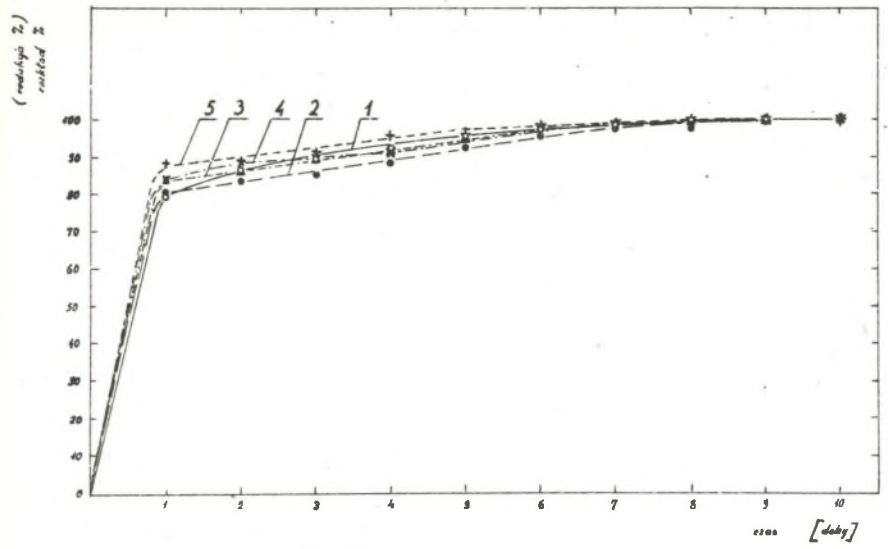
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /400 mg/l/
m = 2,54431 a = 5,39070 c = 0,37770 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	88,7	91,3	94,3	96,6	97,6	98,8	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,074	-0,003	0,482	0,303	-0,977	-0,874	0,144	0,091	0,066	0,052

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /500 mg/l/
m = 3,57247 a = 6,33206 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	81,6	83,4	88,7	94,1	96,2	97,8	99,2	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,649	-1,124	0,604	2,431	0,959	-1,014	-0,800	0,000	0,000	0,000

Rys. 19. Rozkład gliceryny na złożach zraszanych (stężenia 100 do 500 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /600 mg/l/
m = 4,57654 a = 5,34092 c = 1,00426 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	79,1	86,4	89,7	92,3	95,5	97,1	98,3	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,772	2,026	0,883	-0,801	-1,298	-1,664	-1,061	0,418	0,308	0,244

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /700 mg/l/
m = 2,75011 a = 8,15475 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	80,4	83,4	85,1	88,6	92,3	95,4	97,3	97,6	99,4	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,076	0,326	-0,724	0,026	0,976	1,326	0,476	-1,974	-0,600	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /800 mg/l/
m = 2,64302 a = 7,21107 c = 0,34859 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	83,8	85,6	89,3	91,2	94,6	97,3	98,5	99,1	99,6	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,253	-0,583	0,484	-0,242	0,546	0,681	-0,392	-0,640	-0,275	0,082

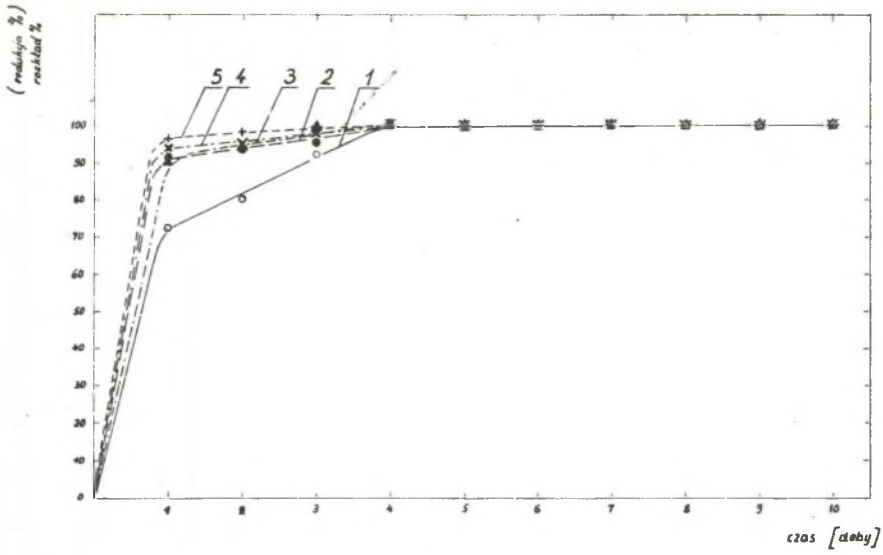
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /900 mg/l/
m = 2,77808 a = 6,36345 c = 1,36017 k = 99,70000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	84,2	88,6	89,9	92,3	95,2	97,6	98,1	99,0	99,3	99,7
	y/dane/-y/oblicz./	-0,426	1,235	-0,183	-0,456	-0,114	0,102	-0,639	-0,182	-0,058	0,253

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = 1,75919 a = 7,66781 c = 0,00000 k = 99,70000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	88,6	89,2	91,4	95,7	97,3	98,2	98,8	99,3	99,5	99,7
	y/dane/-y/oblicz./	0,630	-0,529	-0,068	2,452	2,293	1,434	0,275	-0,400	-0,200	0,000

Rys. 20. Rozkład glioeryny na złożach zraszanych (stężenia 600 do 1000 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /50 mg/l/
m = 1,76243 a = 5,86402 c = 0,01216 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	72,0	80,0	92,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,064	0,038	0,067	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /100 mg/l/
m = 2,03515 a = 5,28625 c = 0,00426 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	91,2	93,6	95,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,076	0,289	-0,246	2,619	0,590	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /200 mg/l/
m = 4,70000 a = 3,12766 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	90,0	94,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

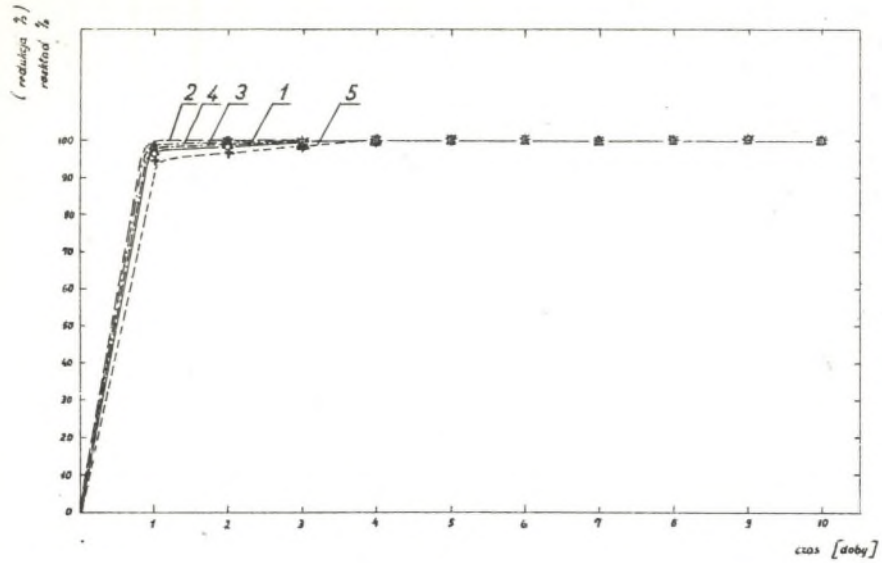
4. Parametry funkcji wykreślnej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /300 mg/l/
m = 1,53169 a = 5,00146 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	94,0	95,1	97,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,129	-0,303	0,866	1,534	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

5. Parametry funkcji wykreślnej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /400 mg/l/
m = 1,56741 a = 3,28356 c = 0,02385 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	96,4	98,1	99,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,017	0,119	-0,325	0,013	0,005	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001

Rys. 21. Rozkład aldehydu octowego na złożach zraszanych (stężenia 50 do 400 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /500 mg/l/
m = 1,69592 a = 3,12195 c = 0,00384 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	96,4	98,1	99,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,001	0,004	-0,081	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /650 mg/l/
m = 1,70000 a = 2,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	98,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /800 mg/l/
m = 1,06923 a = 3,22199 c = 0,01692 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	97,6	98,9	99,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,022	0,210	-0,344	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001

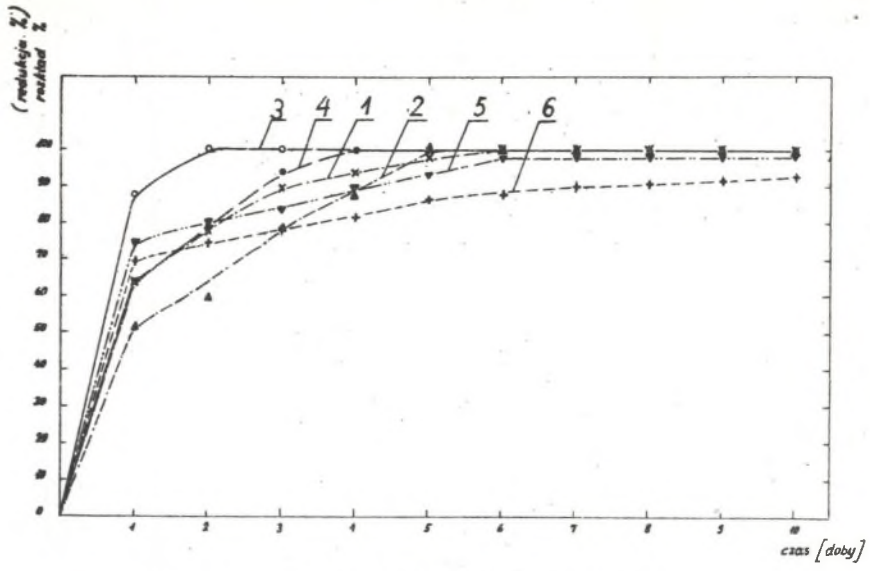
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /900 mg/l/
m = 0,40650 a = 5,90367 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	98,0	98,4	99,0	99,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,007	-0,013	0,180	-0,126	-0,367	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /1000 mg/l/
m = 1,54977 a = 4,25789 c = 0,25305 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	94,8	96,9	98,1	98,9	99,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,121	0,442	0,124	-0,462	-0,580	0,055	0,035	0,026	0,021	0,017

Rys. 22. Rozkład aldehydu octowego na złożach zraszanych (stężenia 500 do 1000 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /50 mg/l/
a = 12,50806 a = 3,88835 c = 0,20967 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	63,2	77,6	89,4	93,8	97,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,447	1,562	1,206	-3,951	-2,033	0,307	0,210	0,159	0,128	0,107

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /50 mg/l/
a = 11,93909 a = 5,17219 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	51,3	59,6	78,8	87,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	1,112	-2,527	4,734	1,595	2,056	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /50 mg/l/
a = 15,14373 a = 3,40281 c = 0,00253 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	63,6	78,8	93,6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,009	0,051	-0,276	0,016	0,006	0,004	0,003	0,002	0,002	0,001

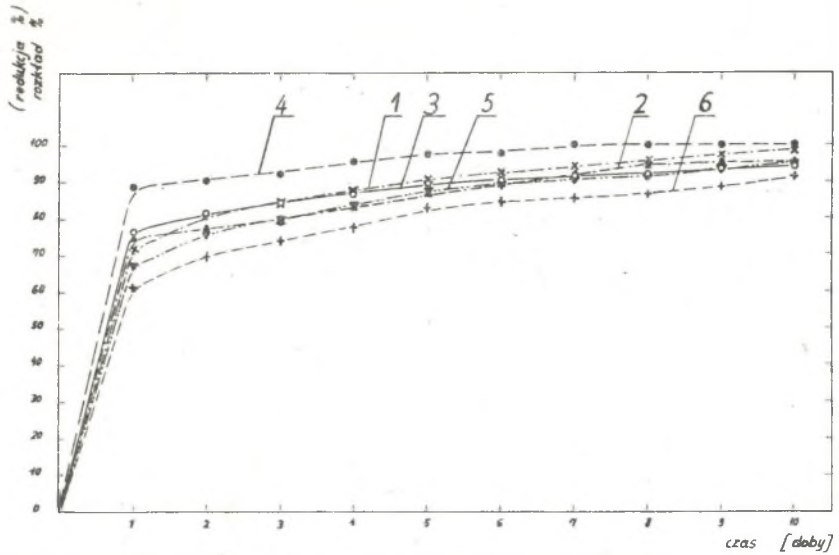
5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji utlenialności
a = 4,95288 a = 5,79819 c = 0,44234 k = 98,30000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	74,2	80,1	83,6	89,6	93,1	97,6	97,8	98,1	97,9	98,3
	y/dane/-y/oblicz./	-0,222	0,755	-0,648	0,501	-0,650	0,521	-0,075	0,043	-0,231	0,130

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji BZT_5
a = 4,18296 a = 6,39980 c = 2,51839 k = 92,80000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	69,3	74,7	77,9	81,4	86,2	87,8	90,1	90,7	91,6	92,8
	y/dane/-y/oblicz./	-0,435	0,884	0,058	-0,364	0,753	-0,741	-0,407	-0,733	-0,267	0,699

Rys. 23. Rozkład akroleiny (50 mg/l), alkoholu allilowego (50 mg/l), glioeryny (50 mg/l) i aldehydu octowego (50 mg/l) na złożach zraszanych



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /500 mg/l/
m = 5,18728 a = 5,82178 c = 3,41320 k = 98,60000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	71,3	80,6	84,2	87,6	90,3	92,4	94,1	95,9	97,3	98,6
	y/dane/-y/oblicz./	-1,402	2,922	1,666	0,455	-0,924	-1,848	-1,873	-0,942	-0,008	1,012

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = 2,82668 a = 8,44589 c =0,00000 k = 95,400000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	74,6	77,4	79,2	83,1	86,7	89,4	91,4	94,2	95,1	95,4
	y/dane/-y/oblicz./	0,247	0,220	-0,806	0,267	1,040	0,914	0,080	0,060	-0,300	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = 3,44055 a = 5,86037 c = 2,89025 k = 94,20000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	76,3	81,4	84,3	87,1	89,9	90,3	91,5	92,1	93,8	94,2
	y/dane/-y/oblicz./	-0,681	1,097	0,745	0,436	0,458	-1,206	-1,140	-1,080	0,341	0,577

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /1000 mg/l/
m = 1,96370 a = 6,85782 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	88,7	90,3	92,1	95,6	97,2	97,8	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,203	-0,161	-0,24	1,212	0,848	-0,515	0,000	0,000	0,000	0,000

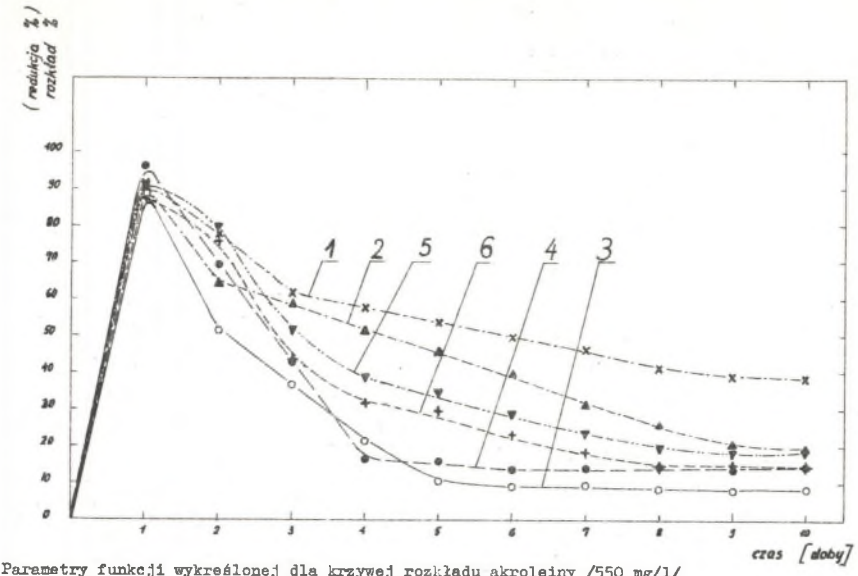
5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji utlenialności
m = 5,40993 a = 5,77940 c = 4,08238 k = 95,20000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	67,0	75,4	79,8	83,6	87,8	89,2	90,6	91,2	93,4	95,2
	y/dane/-y/oblicz./	-1,236	2,015	1,413	0,496	0,566	-1,099	-1,516	-1,886	-0,228	1,241

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji BZT_5
m = 5,27551 a = 6,23379 c = 4,63887 k = 91,30000

Sprawdz. funkcji											
	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	5,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	61,2	69,7	73,9	77,5	82,9	84,4	85,3	86,7	88,4	91,3
	y/dane/-y/oblicz./	-1,366	2,097	1,379	0,277	1,402	-0,569	-1,991	-1,912	-0,949	1,510

Rys. 24. Rozkład akroleiny (500 mg/l), alkoholu allilowego (1000 mg/l), gliceryny (1000 mg/l) i aldehydu octowego (1000 mg/l) na złożach zraszanych



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /550 mg/l/
m = -10,42367 a = 5,81065 c = 1,67696 k = 38,60000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% rozkładu/	91,6	77,4	61,3	57,2	53,6	49,8	46,6	41,3	39,1	38,6
y/dane/-y/oblicz./	1,963	-2,036	-8,077	-2,439	2,813	5,366	5,035	0,853	-0,818	-1,019

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = -11,54288 a = 6,71520 c = 1,59888 k = 19,60000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% rozkładu/	90,8	64,2	58,6	51,3	45,8	39,6	31,3	25,8	20,7	19,6
y/dane/-y/oblicz./	4,433	-10788	-5,092	-1,257	4,002	7,488	5,863	3,211	-0,785	-1,356

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = -28,62385 a = 3,74913 c = 0,35149 k = 8,20000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% rozkładu/	89,2	51,5	36,8	21,4	10,6	9,2	9,5	8,5	8,2	8,4
y/dane/-y/oblicz./	1,405	-8,166	4,206	7,577	0,491	-0,099	0,533	0,289	-0,478	-0,201

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /1000 mg/l/
m = -27,00624 a = 4,04090 c = 0,24754 k = 13,70000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% rozkładu/	96,4	69,7	42,8	16,6	15,9	13,8	14,1	14,4	13,7	14,6
y/dane/-y/oblicz./	0,031	0,076	-0,534	-4,393	0,561	-0,740	-0,161	0,280	-0,336	0,620

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji utlenialności
m = -15,97752 a = 5,57683 c = 0,58100 k = 18,40000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% redukcji/	91,3	79,8	51,3	38,4	34,6	28,6	23,4	19,8	18,4	18,7
y/dane/-y/oblicz./	-0,730	3,609	-9,153	-6,588	3,955	6,616	3,472	0,465	-0,670	-0,221

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji BZT_5
m = -16,53800 a = 5,44476 c = 0,37664 k = 14,30000

Sprawdz. funkcji										
x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
y /% redukcji/	87,4	75,4	43,2	31,6	29,4	23,1	18,6	14,3	15,1	14,7
y/dane/-y/oblicz./	-0,756	3,682	-12159	-7,627	5,155	6,548	3,335	-0,601	0,365	0,060

Rys. 25. Rozkład akroleiny (550 mg/l), alkoholu allilowego (1000 mg/l), gliceryny (1000 mg/l) i aldehydu octowego (1000 mg/l) na złożach zraszanych

poprodukcyjnych [71, 72] określają ich stężenie znacznie poniżej 1000 mg/l.

Wyniki badań nad biodegradacją mieszaniny zawierającej akroleinię, alkohol allilowy, glicerynę i aldehyd octowy - których przykłady przedstawiono na rysunkach 23 do 25 - stanowiły wartości średnie z sześciu pomiarów przeprowadzonych w trzech seriach. Badania prowadzono na trzech złożach, z których złoża I i II zawierały wytworzoną błonę biologiczną służącą procesowi biodegradacji, natomiast złoże III stanowiło układ odniesienia mający na celu wykazanie naturalnego ubytku badanych substancji. Dla uniemożliwienia na złożu III wytworzenia się warstwy błony biologicznej stosowano co siedem dni przepłukiwanie 0,5% wodnym roztworem formaliny przez okres około dwu godzin a następnie silnym strumieniem wody wodociągowej. Metodę tę ustalono doświadczalnie.

Jak podano wyżej celem wstępnych prób usuwania na złożach akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynę i aldehydu octowego było stwierdzenie czy istnieje możliwość - i do jakiego stężenia - przystosowania mikroorganizmów zawartych w błonie biologicznej do biodegradacji tych związków.

Badania prowadzono oddzielnie dla każdej substancji. Uzyskane wyniki biodegradacji akroleiny o stężeniu 50 mg/l wykazały, że po pięciu dniach adaptacji błony biologicznej złoża następował całkowity rozkład wprowadzanej substancji. Podobne rezultaty uzyskano dla stężeń 100, 150 i 200 mg/l i to przed upływem 10 dni od momentu rozpoczęcia dozowania określonej dawki. Wprowadzenie stężenia 300 mg/l wykazało po 10 dniach redukcję akroleiny do 0,6 mg/l, stężenie 400 mg/l do 1,6 mg/l, a 500 mg/l do 16,9 mg/l. Następna dawka akroleiny wynosząca 550 mg/l była już dawką toksyczną. Okazało się, iż w miarę upływu czasu kontaktu roztworu zawierającego 550 mg/l akroleiny z błoną biologiczną następowało systematyczne pogorszenie się efektu biodegradacji, aż do wartości około 11,3% rozkładu, po czym następował bardzo wolny procentowy wzrost stopnia rozkładu. Wynika stąd, że w błonie biologicznej musiały pozostać jakieś mikroorganizmy, odporne na to stężenie. Organizmy

te znalazły warunki wolnego rozwoju, o czym świadczy fakt wzrostu stopnia rozkładu.

Wyniki rozkładu alkoholu allilowego przeprowadzone dla stężeń 50, 150, 250, 350, 500, 600, 700, 800 i 900 mg/l wykazały w okresie dziesięciodniowej adaptacji błony biologicznej możliwość całkowitego rozkładu, natomiast stężenie 1000 mg/l nie uległo całkowitej biodegradacji, co nie wyklucza twierdzenia, iż w dłuższym okresie adaptacyjnym można uzyskać efekt 100%.

Wpracowanie błony biologicznej złoża dla rozkładu gliceryny wykazało, iż stężenia 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 i 800 mg/l dały 100% rozkładu, natomiast przy dawkach 900 i 1000 mg/l otrzymano wartość 99,7% rozkładu.

Próby biodegradacji aldehydu octowego prowadzone dla stężeń 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 mg/l wykazały, iż efekt 100% rozkładu następował przeciętnie po dwóch do pięciu dniach od rozpoczęcia adaptacji błony złoża dla danego stężenia.

Właściwe badania rozpoczęto od wprowadzenia do układu 50 mg/l akroleiny, 50 mg/l alkoholu allilowego, 200 mg/l gliceryny i 50 mg/l aldehydu octowego. Codzienne analizy chemiczne wykazały, iż sześciodniowe wpracowanie błony wystarczyło dla całkowitej biodegradacji akroleiny, pięciodniowe dla alkoholu allilowego, trzydniowe dla aldehydu octowego, a tylko jednodniowe dla gliceryny. Stwierdzono również znaczny spadek utlenialności utrzymujący się po upływie sześciu dni w granicy 97,6% oraz redukcję BZT_5 dochodzącą do 86,2%. Tak wysokie wyniki biodegradacji świadczyły o bardzo dobrej pracy utworzonej błony.

Ostatnią serią badań gdzie uzyskano pozytywne rezultaty biodegradacji były ścieki zawierające 500 mg/l akroleiny oraz po 1000 mg/l alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego. Po pierwszym dniu dozowania stwierdzono, iż rozkład akroleiny wynosił 71,3%, aby w dziesiątym dniu osiągnąć 98,6%, alkoholu allilowego z 74,6% do 95,4% po dziesięciu dniach oraz gliceryny z 76,3% do 94,2%. Jedynie aldehyd octowy z 88,7% osiągnął całkowity rozkład po upływie siedmiu dni. Spadek utle-

nialności wynoszący w pierwszym dniu 76,0% osiągnął po upływie dziesięciu dni wartość 95,2%, a redukcja BZT_5 z 61,2% do 91,3%.

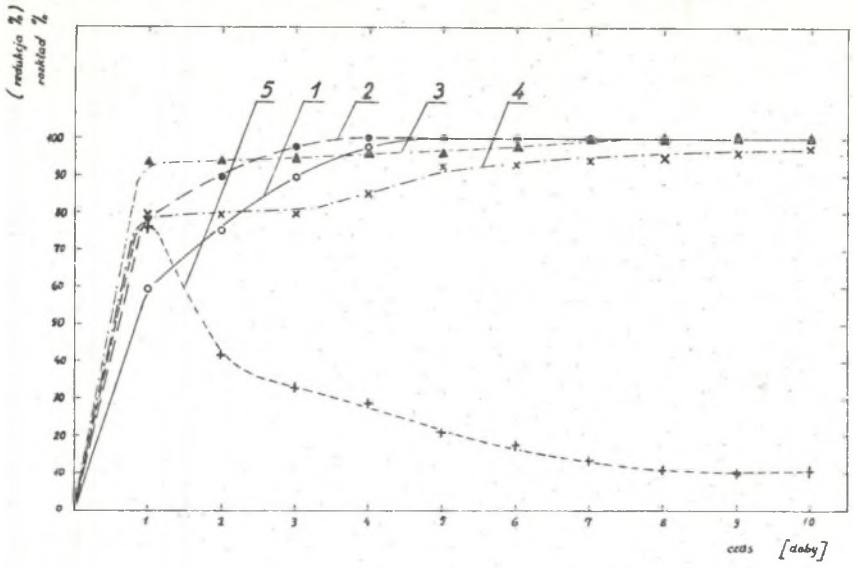
Obserwacje mikroskopowe przeprowadzone w ostatnim dniu wykazały znaczną zmianę składu błony. Stwierdzono duże ilości nitkowatych bakterii i grzybów, przy całkowitym niemal braku wymoczków i wrotków.

Całkowicie odmienne wyniki - od omawianych powyżej - otrzymano dla ścieków zawierających 550 mg/l akroleiny oraz po 1000 mg/l substancji pozostałych. Badania analityczne wykazały, iż w miarę upływu czasu kontaktu ścieków z błoną biologiczną pogarszał się efekt biodegradacji tych substancji. Ta zmiana była spowodowana przekroczeniem progu toksyczności przez akroleinę dla organizmów zawartych w błonie. Okazało się, iż rozkład akroleiny obniżył się z 91,6 do 38,6%, alkoholu allilowego z 90,8 do 19,6%, gliceryny z 89,2 do 8,4% i aldehydu octowego z 96,4 do 14,6%. Równocześnie zaobserwowano to samo zjawisko przy oznaczaniu utlenialności,gdzie nastąpiło podwyższenie utlenialności z 91,3 do 18,7% oraz redukcja BZT_5 z 87,4 do 14,7%. Codzienne obserwacje błony biologicznej wykazały znaczne zmiany w zespole organizmów. Pierwotniaki zanikły a kłaczki błony zaczęły odpadać od nośnika jakim był żużel wielkopiecowy.

Biodegradacja akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego w komorach z osadem czynnym

Badania nad biodegradacją akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego prowadzono w warunkach zbliżonych do optymalnych [20, 50], przy czym dla uniknięcia wpływu szeregu czynników ubocznych starano się utrzymywać w wąskim zakresie wahań takie parametry jak temperatura 17,0 do 20,0°C, szybkość przepływu 19,5 do 21,0 l/24 h oraz stężenie badanych substancji.

Podobnie jak w przypadku badań na złożach biologicznych [61, 62, 63] przeprowadzono w pierwszej fazie próby nad rozkładem poszczególnych substancji. Przykłady uzyskanych wyników zestawione na rysunkach 26 do 32 wykazały, iż wzrost stę-



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /50 mg/l/
m = 15,62008 a = 3,61487 c = 0,04414 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	59,0	75,1	89,4	97,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,090	0,431	-0,723	-1,782	0,124	0,072	0,051	0,039	0,032	0,027

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /100 mg/l/
m = 11,12056 a = 2,93709 c = 0,01911 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	78,4	89,8	97,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,031	0,277	-1,805	0,050	0,026	0,017	0,013	0,010	0,009	0,008

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /150 mg/l/
m = 0,80329 a = 9,82709 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	93,2	93,6	94,3	95,4	96,6	97,2	99,1	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,291	-0,113	-0,216	0,081	0,478	0,274	1,371	1,468	0,664	0,000

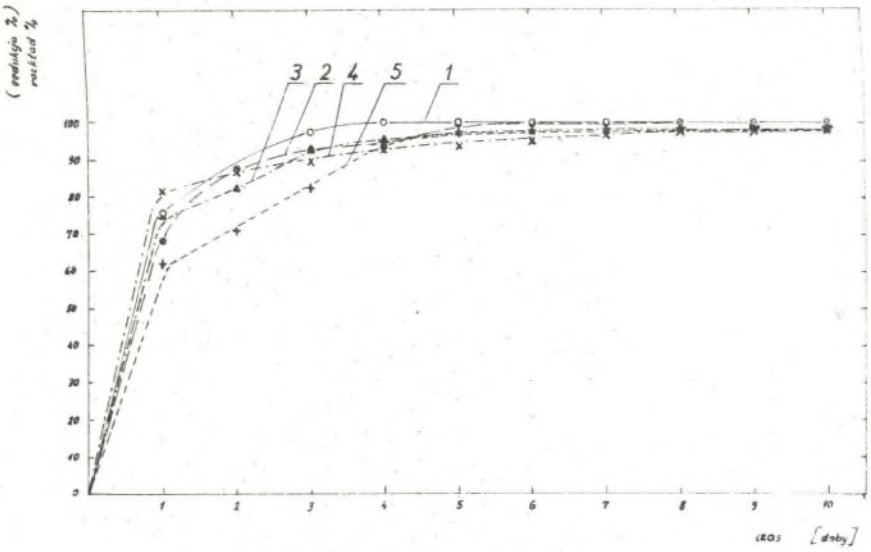
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /200 mg/l/
m = 1,67816 a = 13,03800 c = 0,00000 k = 97,10000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	79,1	79,1	79,3	85,0	92,1	92,9	93,9	94,7	96,7	97,1
	y/dane/-y/oblicz./	2,202	0,524	-0,955	3,067	8,489	7,611	6,933	6,055	6,376	5,098

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /250 mg/l/
m = -17,47893 a = 4,50736 c = 0,78383 k = 10,10000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	75,2	41,3	32,6	28,4	21,0	17,3	13,2	10,8	10,1	10,3
	y/dane/-y/oblicz./	2,834	-13,852	-5,951	4,948	6,351	5,078	1,767	-0,265	-0,755	-0,420

Rys. 26. Rozkład akroleiny osadem czynnym (stężenia 50 do 250 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /50 mg/l/
m = 12,14251 a = 3,03094 c = 0,01306 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	75,3	87,6	97,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,020	0,157	-1,593	0,041	0,020	0,013	0,010	0,008	0,007	0,006

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /150 mg/l/
m = 11,48917 a = 3,70392 c = 0,06547 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	68,1	87,5	92,8	93,5	99,2	99,8	99,8	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,765	7,186	1,146	-5,953	-0,656	-0,118	-0,143	0,044	0,035	0,030

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /250 mg/l/
m = 7,91480 a = 3,91062 c = 0,13397 k = 97,90000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	74,8	82,4	92,8	95,3	97,1	97,7	97,7	97,9	97,9	97,9
	y/dane/-y/oblicz./	0,028	-0,240	2,388	-1,463	-0,563	-0,074	-0,114	0,065	0,052	0,043

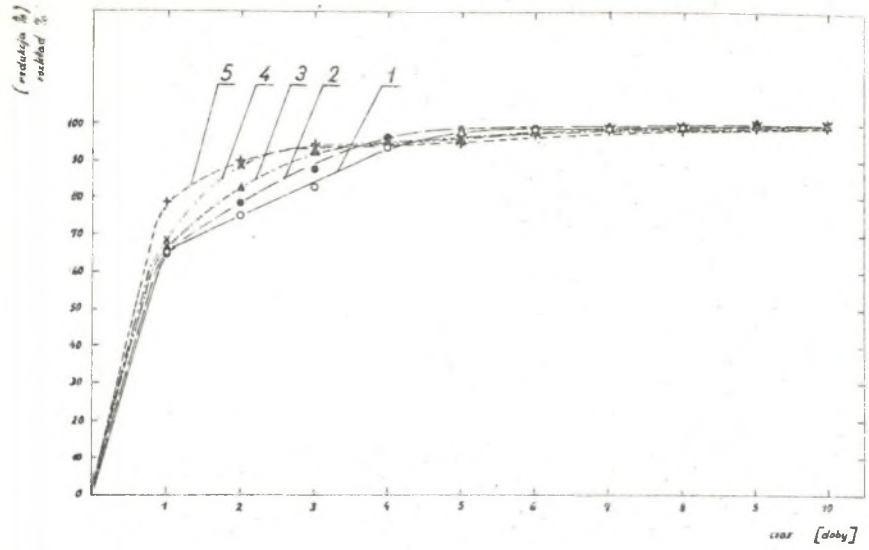
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /350 mg/l/
m = 3,53226 a = 5,45563 c = 1,87089 k = 98,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	81,3	86,5	89,5	92,5	93,5	95,0	96,2	97,2	97,9	98,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,599	1,167	0,801	0,599	-1,149	-1,361	-0,884	-0,192	0,350	0,356

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /500 mg/l/
m = 9,95854 a = 4,71921 c = 0,10510 k = 98,80000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	61,9	70,9	82,4	94,1	97,6	97,7	98,3	98,8	98,8	98,8
	y/dane/-y/oblicz./	0,208	-0,725	0,872	2,809	-0,463	-0,899	-0,386	0,080	0,061	0,050

Rys. 27. Rozkład alkoholu allilowego osadem czynnym (stężenia 50 do 500 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /600 mg/l/
m = 9,44774 a = 4,58651 c = 0,73810 k = 99,500000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	65,0	74,9	82,8	93,6	97,1	98,1	98,3	98,8	99,0	99,5
	y/dane/-y/oblicz./	-0,136	0,493	-0,683	1,785	0,151	-0,263	-0,499	-0,197	-0,109	0,320

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /700 mg/l/
m = 12,60003 a = 3,70411 c = 0,55442 k = 99,60000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	64,6	78,5	87,4	96,2	98,4	98,4	98,7	99,2	99,4	99,6
	y/dane/-y/oblicz./	-0,294	1,352	-1,308	-0,216	0,052	-0,458	-0,377	0,004	0,128	0,276

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /800 mg/l/
m = 12,51976 a = 3,53794 c = 0,74732 k = 99,20000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	65,7	82,2	92,1	94,3	95,6	98,1	98,5	98,5	99,2	99,2
	y/dane/-y/oblicz./	-0,829	3,671	2,641	-1,656	-2,120	-1,178	-0,035	-0,181	0,426	0,360

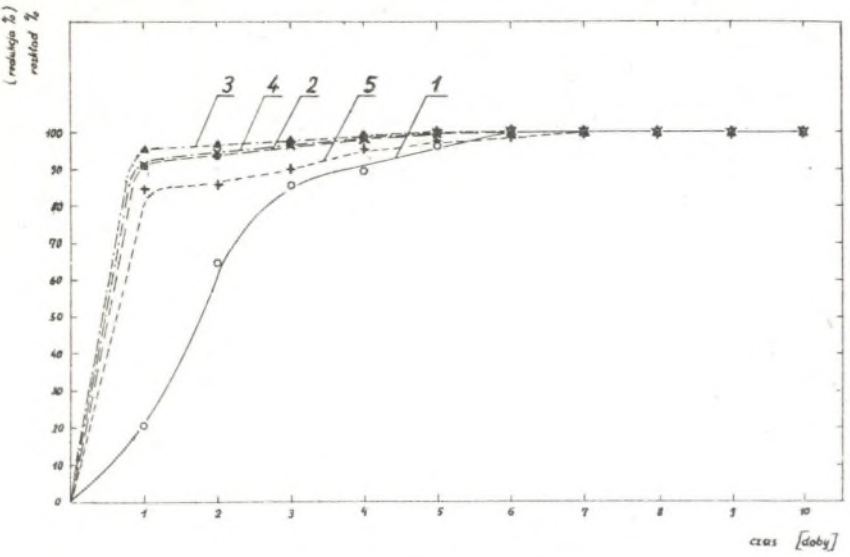
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /900 mg/l/
m = 10,70352 a = 3,79090 c = 0,65621 k = 99,60000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	68,1	88,6	93,0	95,0	95,5	97,4	98,8	98,7	99,4	99,6
	y/dane/-y/oblicz./	-1,011	9,104	3,692	-1,242	-2,782	-1,430	-0,261	-0,487	0,135	0,282

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = 4,99739 a = 4,80607 c = 0,71758 k = 99,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	78,7	89,9	94,0	94,5	94,9	96,5	97,9	97,6	98,9	99,0
	y/dane/-y/oblicz./	-1,047	5,236	4,497	0,436	-2,413	-1,825	-0,706	-1,124	0,112	0,171

Rys. 28. Rozkład alkoholu allilowego osadem czynnym (stężenia 600 do 1000 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /100 mg/l/
a = 33,72906 a = 3,29335 c = 0,17589 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	20,7	64,7	85,9	89,8	96,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-1,306	9,441	-0,521	-8,259	-2,944	0,545	0,399	0,315	0,260	0,221

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /200 mg/l/
a = 2,81648 a = 4,26052 c = 0,03101 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	90,8	93,6	96,9	98,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,010	-0,024	0,467	-0,890	0,029	0,013	0,008	0,006	0,005	0,004

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /300 mg/l/
a = 1,23244 a = 4,59877 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	95,6	96,7	98,2	99,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,035	-0,097	0,170	0,138	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

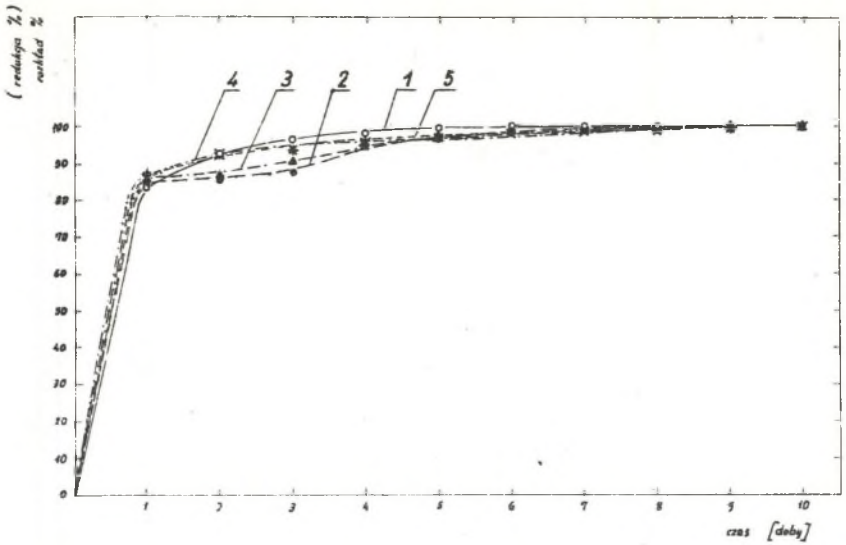
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /400 mg/l/
a = 2,43596 a = 4,43706 c = 0,19295 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	91,4	94,7	96,7	97,6	99,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,193	0,684	0,281	-1,113	-0,616	0,074	0,046	0,033	0,026	0,021

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /500 mg/l/
a = 2,96452 a = 6,37991 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	84,8	85,9	90,9	95,4	97,7	98,4	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,749	-1,116	0,920	2,455	1,791	-0,474	0,000	0,000	0,000	0,000

Rys. 29. Rozkład gliceryny osadem czynnym (stężenia 100 do 500 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /600 mg/l/
m = 7,26864 a = 5,23907 c = 0,12869 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	83,4	92,7	96,2	98,3	99,7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,221	1,891	-1,364	-1,408	-0,169	0,084	0,062	0,049	0,041	0,035

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /700 mg/l/
m = 2,12806 a = 8,72413 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	84,6	85,2	87,8	95,1	96,8	98,3	98,7	98,9	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	1,037	-0,491	-0,019	5,153	4,725	4,097	2,369	0,441	0,000	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /800 mg/l/
m = 2,74974 a = 6,42114 c = 0,05480 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	85,4	87,1	90,9	94,2	97,8	98,3	98,5	99,6	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,314	-0,735	0,318	0,873	1,734	-0,459	-1,437	-0,376	0,015	0,011

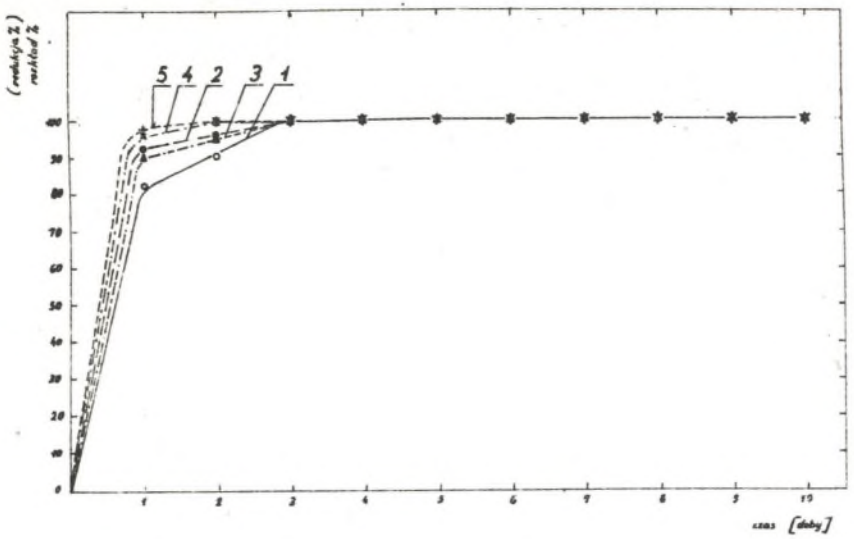
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /900 mg/l/
m = 3,32244 a = 4,77182 c = 2,99728 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	86,2	91,5	93,9	95,9	96,8	97,6	98,6	98,8	99,4	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,640	1,534	0,959	0,331	-0,678	-0,914	-0,414	-0,477	-0,034	0,464

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = 3,05159 a = 4,75189 c = 1,84971 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	87,9	92,0	93,7	96,8	97,9	98,6	99,1	99,5	99,7	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,286	0,882	-0,243	0,318	-0,369	-0,488	-0,321	-0,083	0,024	0,265

Rys. 30. Rozkład gliceryny osadem czynnym (stężenia 600 do 1000 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /50 mg/l/
n = 8,00000 a = 3,20000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	82,4	90,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	1,600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /100 mg/l/
n = 3,60000 a = 3,02778 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu	92,7	96,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /200 mg/l/
n = 5,00000 a = 3,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	90,0	95,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

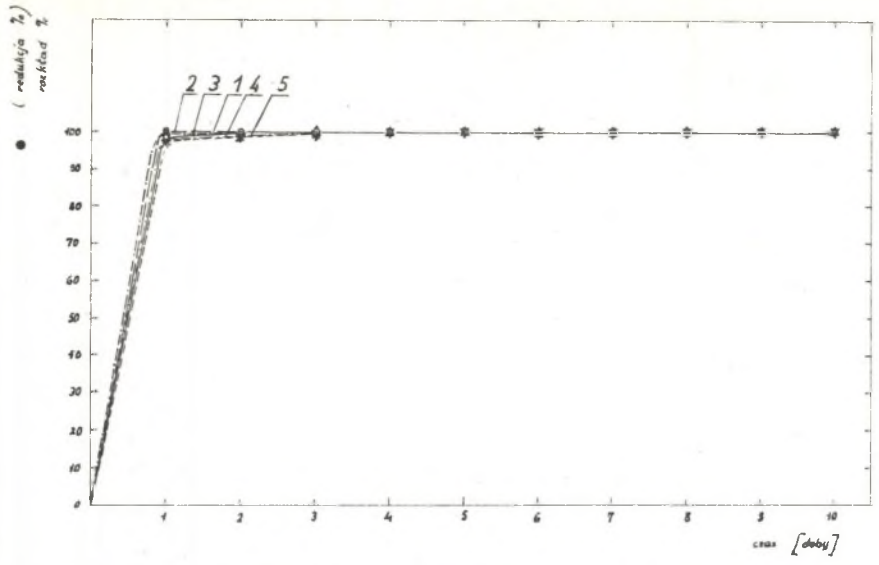
4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /300 mg/l/
n = 3,70000 a = 2,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	96,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /400 mg/l/
n = 2,10000 a = 2,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	97,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Rys. 31. Rozkład aldehydu octowego osadem czynnym (stężenia 50 do 400 mg/l)



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /500 mg/l/
m = 1,70000 a = 2,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	98,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /650 mg/l/
m = 0,00000 a = 0,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /800 mg/l/
m = 0,20000 a = 5,00000 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	99,2	99,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y /dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,400	0,200	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /900 mg/l/
m = 0,58191 a = 4,47355 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	98,0	98,5	99,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,021	-0,061	0,157	0,276	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /1000 mg/l/
m = 0,66368 a = 5,13710 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	97,3	97,8	98,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,046	-0,118	0,218	0,755	0,091	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Rys. 32. Rozkład aldehydu octowego osadem czynnym (stężenia 500 do 1000 mg/l)

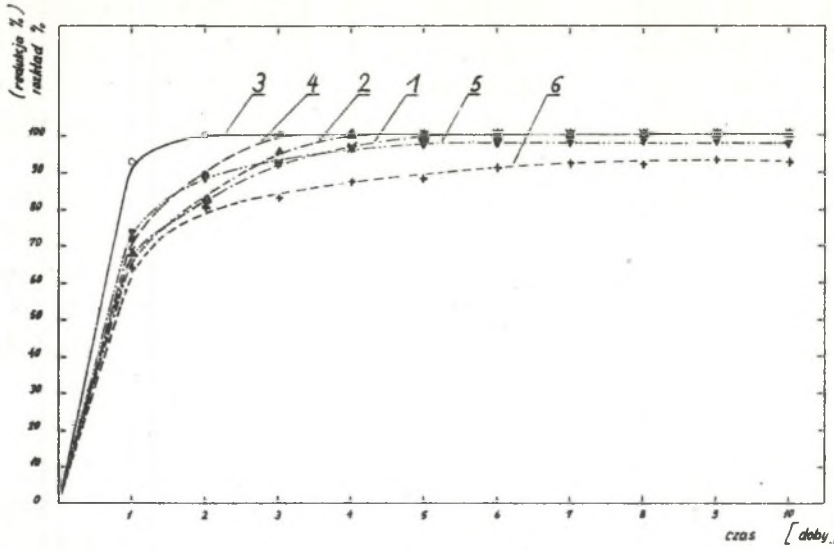
żenia o 50 do 150 mg/l również nie powoduje dużych zmian, jeżeli nie przekroczy się stężenia będącego progiem toksyczności dla organizmów zawartych w kłaczkach osadu czynnego. Próby nad rozkładem alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego prowadzono do stężenia 1000 mg/l, natomiast dla akroleiny do 200 mg/l. Podobnie jak w badaniach na złożach biologicznych zestawione wyniki stanowiły wartości średnie z sześciu pomiarów przeprowadzonych w trzech seriach, przy czym każdorazowo przeprowadzano badania w trzech komorach, z których dwie zawierały wytworzony osad czynny, a trzecia stanowiła układ odniesienia wykazujący naturalny ubytek badanych substancji. Przykłady uzyskanych wyników przedstawiono na rysunkach 33 do 35. Dla uniemożliwienia ewentualnego wytworzenia się osadu czynnego w komorze wzorcowej, co siedem dni całkowicie usuwano ciecz w niej zawartą, a samą komorę przemywano 0,5% wodnym roztworem formaliny.

Biodegradacja akroleiny prowadzona metodą osadu czynnego wykazała 100% rozkład dla stężeń początkowych wynoszących 50, 100 i 150 mg/l, natomiast przy stężeniu 200 mg/l efekt ten po upływie 10 dni od wprowadzenia nowego stężenia dawał 97,1%. Wprowadzenie dawki 250 mg/l akroleiny okazało się toksyczne dla kłaczków osadu czynnego, przy czym efekt rozpadu obniżył się do 10,1%, aby podobnie jak w przypadku błony biologicznej bardzo nieznacznie wzrastać.

W podobny - jak poprzednio - sposób poddano procesowi biodegradacji alkohol allilowy. Stwierdzono, że przy stężeniach 50 i 150 mg/l uzyskano 100% efekt rozkładu, natomiast dziesięciodniowe wpracowywania przy stężeniach początkowych 250, 350, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 mg/l dawało rozkład rzędu 97,9 do 99,6%.

Bardzo dobre rezultaty rozkładu gliceryny metodą osadu czynnego otrzymano dla dawek 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 i 1000 mg/l. We wszystkich przypadkach otrzymano 100% biodegradację, przy czym czas wpracowania wahał się od pięciu do dziesięciu dni.

Ostatni cykl badań wstępnych obejmował biologiczny rozkład aldehydu octowego przeprowadzany dla stężeń 100, 200, 300, 400,



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /50 mg/l/
m = 11,80450 a = 3,63007 c = 0,07519 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	68,7	81,3	92,6	96,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,169	0,677	0,375	-3,066	0,160	0,093	0,066	0,051	0,041	0,035

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /50 mg/l/
m = 14,48897 a = 3,22053 c = 0,00686 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	67,8	82,4	95,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,016	0,105	-0,396	0,032	0,014	0,009	0,007	0,005	0,004	0,004

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /50 mg/l/
m = 17,80000 a = 2,59551 c = 0,00000 k = 100,00000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	71,6	89,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

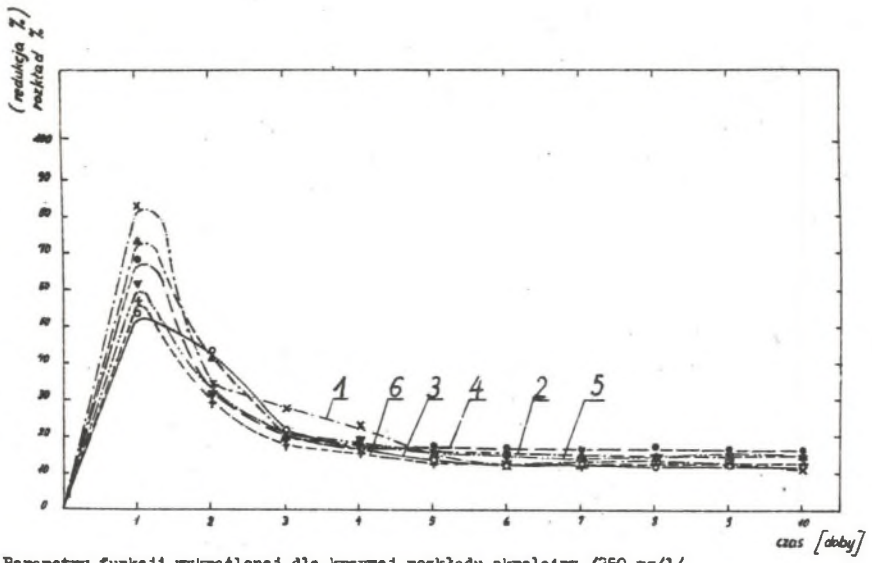
5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu utlenialności
m= 8,26659 a = 3,93116 c = 0,20326 k = 98,30000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	73,2	88,4	92,1	92,1	97,8	98,1	98,0	98,3	98,2	97,9
	y/dane/-y/oblicz./	-0,727	6,279	1,925	-4,599	-0,123	0,001	-0,164	0,103	-0,017	-0,331

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu BZT_5
m = 9,11883 a = 4,03470 c = 1,09332 k = 93,30000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	63,7	80,9	83,1	87,4	88,2	91,4	92,6	92,1	93,3	92,7
	y/dane/-y/oblicz./	-1,129	7,307	1,225	-0,972	-3,013	-0,711	0,116	-0,582	0,497	-0,185

Rys. 33. Rozkład akroleiny (50 mg/l), alkoholu allilowego (50 mg/l) glicerynę (200 mg/l) i aldehydu octowego (500 mg/l) osadem czynnym



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /250 mg/l/
m = -27,86124 a = 3,42365 c = 0,77957 k = 10,80000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	82,4	34,1	27,8	23,0	14,6	12,1	13,0	13,4	12,9	10,8
	y/dane/-y/oblicz./	1,904	-19869	-2,544	5,541	0,590	-0,749	0,704	1,424	1,132	-0,822

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = -32,05731 a = 2,78984 c = 0,34178 k = 14,30000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	73,4	41,6	19,8	17,2	15,3	15,6	14,9	14,3	14,6	15,1
	y/dane/-y/oblicz./	0,231	-1,111	-1,089	0,755	-0,218	0,454	-0,047	-0,524	-0,140	0,421

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = -12,11025 a = 4,47683 c = 0,09670 k = 11,60000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	53,4	43,2	21,5	16,6	13,2	12,1	12,5	11,6	11,9	11,8
	y/dane/-y/oblicz./	-0,389	1,487	-8,181	-1,334	1,083	0,310	0,784	-0,083	0,235	0,147

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego /1000 mg/l/
m = -36,17858 a = 2,40056 c = 0,17954 k = 16,20000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% rozkładu/	68,2	31,6	19,3	16,6	17,2	16,8	16,3	16,9	16,5	16,2
	y/dane/-y/oblicz./	0,196	-2,393	0,665	-0,598	0,379	0,150	-0,252	0,410	0,054	-0,214

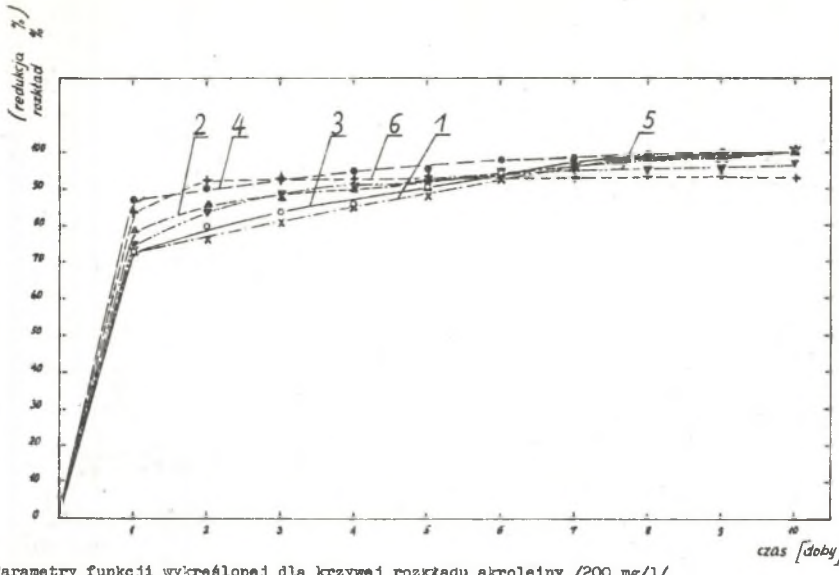
5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji utlenialności
m = -23,83791 a = 2,88752 c = 0,44466 k = 14,10000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	61,2	31,8	20,3	18,9	15,7	14,3	14,1	14,3	15,1	14,8
	y/dane/-y/oblicz./	0,743	-6,110	-0,520	2,600	0,575	-0,642	-0,640	-0,316	0,568	0,328

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji RZT_5
m = -24,54786 a = 2,74706 c = 0,38898 k = 11,90000

Sprawdz. funkcji	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	y /% redukcji/	56,6	29,1	17,4	15,6	12,3	12,5	11,9	12,3	12,8	12,3
	y/dane/-y/oblicz./	0,488	-3,914	0,344	1,900	-0,640	-0,127	-0,558	-0,053	0,519	0,071

Rys. 34. Rozkład akroleiny (200 mg/l), alkoholu allilowego (1000 mg/l), glioeryny (1000 mg/l) i aldehydu octowego (1000 mg/l) osadem czynnym



1. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu akroleiny /200 mg/l/
m = 3,90613 a = 8,01735 c = 0,45488 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	72,8	75,9	80,3	84,7	87,8	92,5	95,7	98,4	98,7	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	0,274	-0,522	-0,013	0,502	-0,268	0,594	0,071	-0,248	-0,891	0,218

2. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu alkoholu allilowego /1000 mg/l/
m = 3,23792 a = 7,19792 c = 2,07754 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	78,4	85,6	87,2	89,8	90,7	93,4	96,2	98,1	98,7	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-1,264	2,748	1,182	0,656	-1,486	-1,626	-1,124	-0,528	-0,482	0,565

3. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu gliceryny /1000 mg/l/
m = 4,54225 a = 6,82214 c = 1,05470 k = 100,00000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	72,5	79,5	83,4	85,8	90,2	94,1	97,8	98,2	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,850	1,649	1,069	-0,970	-0,911	-1,045	-0,237	-0,926	0,522	0,368

4. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej rozkładu aldehydu octowego
m = 2,37084 a = 6,37022 c = 1,27589 k = 100,000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% rozkładu/	86,8	89,9	92,3	94,8	95,1	97,9	98,4	99,3	100,0	100,0
	y/dane/-y/oblicz./	-0,329	0,431	0,509	0,722	-1,171	-0,252	-0,814	-0,281	0,275	0,204

5. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji utlenialności
m = 5,79859 a = 4,46763 c = 2,72712 k = 96,80000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% redukcji/	74,6	83,4	88,7	90,8	91,6	94,4	95,2	95,1	95,2	96,8
	y/dane/-y/oblicz./	-1,011	2,363	2,561	0,332	-1,713	-0,311	-0,177	-0,636	-0,755	0,699

6. Parametry funkcji wykreślonej dla krzywej redukcji BZT_5
m = 0,84205 a = 13,17813 c = 0,00000 k = 93,40000

	x /doby/	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Sprawdz. funkcji	y /% redukcji/	83,4	92,3	92,4	92,6	93,1	92,8	92,8	93,2	93,4	92,9
	y/dane/-y/oblicz./	0,255	8,312	7,570	6,928	6,586	5,444	4,602	4,160	3,518	2,176

Rys. 35. Rozkład akroleiny (250 mg/l), alkoholu allilowego (1000 mg/l), glioeryny (1000 mg/l) i aldehydu octowego (1000 mg/l) osadem czynnym

500, 600, 700, 800, 900 i 1000 mg/l. We wszystkich przypadkach otrzymano 100% efekt rozkładu, przy czym czas wpracowania osadu biologicznego wynosił maksymalnie trzy doby.

Uzyskane rezultaty biodegradacji przebadanych czterech substancji pozwoliły na rozpoczęcie badań nad możliwością ich rozkładu w mieszaninie, to znaczy warunkach odpowiadającym ściekom przemysłowym jakie powstają przy produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową.

Cykl badań rozpoczęto od wprowadzenia ścieków syntetycznych zawierających 50 mg/l akroleiny, 50 mg/l alkoholu allilowego, 200 mg/l gliceryny i 50 mg/l aldehydu octowego.

Oznaczenia analityczne wykazały, iż rozkład akroleiny pierwszego dnia wynosił 68,7%, aby piątego osiągnąć 100%, akroleiny 67,8% a czwartego 100%, gliceryny 93,0% drugiego 100%- oraz aldehydu octowego 71,6% aby trzeciego osiągnąć 100%. Równolegle stwierdzono, iż spadek utlenialności wynosił pierwszego dnia 73,2%, aby piątego osiągnąć 97,8%, a redukcja BZT_5 z 63,7 do 91,4% w szóstym dniu.

Ścieki zawierające 200 mg/l akroleiny oraz po 1000 mg/l alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego były ostatnią próbą przy której uzyskiwano prawidłowy i przewidywany efekt biodegradacji. Otrzymane wyniki wykazały, iż rozkład akroleiny wynosił 72,8% po pierwszym dniu wpracowania, aby w dziesiątym dniu uzyskać 100% rozkład. Podobne wyniki uzyskano dla alkoholu allilowego rozkładającego się po pierwszym dniu w 78,4%, aby po dziesięciu dniach osiągnąć wartość 100%. Rozkład gliceryny po pierwszym dniu wpracowania osadu dla podanych dawek wynosił 72,5%, aby po ośmiu dniach osiągnąć 100%, a aldehydu octowego z 86,8% do 100% również po ośmiu dniach. Spadek utlenialności wynosił odpowiednio 74,6%, aby po sześciu dniach osiągnąć około 95%, a redukcja BZT_5 z 83,4% do około 93% po sześciu dniach wpracowywania.

Badania mikroskopowe osadu czynnego wykazały całkowitą zmianę składu biologicznego. Zawierał on duże ilości nitkowatych form bakterii, grzybów, całkowity brak organizmów wolnopływających. Bardzo trudno ulegał on procesowi osadzania, a

jego struktura była bardzo drobna. Stwierdzono również, że przy tych stężeniach zaczęły pojawiać się niewielkie ilości piany.

Badania prowadzone na ściekach zawierających 250 mg/l akroleiny oraz po 1000 mg/l alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego wykazały, iż ładunek zanieczyszczeń w nich zawartych okazał się toksyczny dla organizmów zawartych w osadzie czynnym. Nastąpiło gwałtowne obniżenie stopnia rozkładu dla wszystkich zanieczyszczeń - w rezultacie uzyskano niży stopień rozkładu wynoszący dla akroleiny około 12%, alkoholu allilowego około 15%, gliceryny około 12% i aldehydu octowego około 16%. Równolegle obniżył się procent spadku utlenialności i redukcji BZT_5 wynoszący odpowiednio około 14% i około 12%. Zaobserwowano silne pęcznienie osadu, efektem czego był gwałtowny wzrost indeksu Mohlmana.

Przeprowadzane codziennie obserwacje mikroskopowe osadu wykazały prawie całkowite zanikanie organizmów w nim zawartych.

PRÓBA APROKSYMOWANIA WYNIKÓW POMIARÓW BIODEGRADACJI PRZY POMOCY FUNKCJI MATEMATYCZNYCH

Uzyskane wyniki badań rozkładu akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego, których przykłady przedstawione na rysunkach 15 do 36 - z wyjątkiem 24 i 36 w których akroleina przekroczyła stężenie toksyczne - wykazały pewną analogię, co zasugerowało przeprowadzenie prób matematycznej interpretacji tych funkcji.

Metodyka obliczeń

Dobrano analitycznie funkcję o zbliżonym kształcie do krzywych pomiarowych, następnie parametry tej funkcji obliczono przy pomocy elektronowej maszyny cyfrowej i w ten sposób określano wszystkie uzyskane krzywe pomiarowe. Okazało się, że aproksymowana funkcja jest dla omawianej grupy krzywych pomia-

rowych taka sama, a zmieniające się parametry odpowiadają x - z pewną dokładnością obliczeń - każdej krzywej pomiarowej.

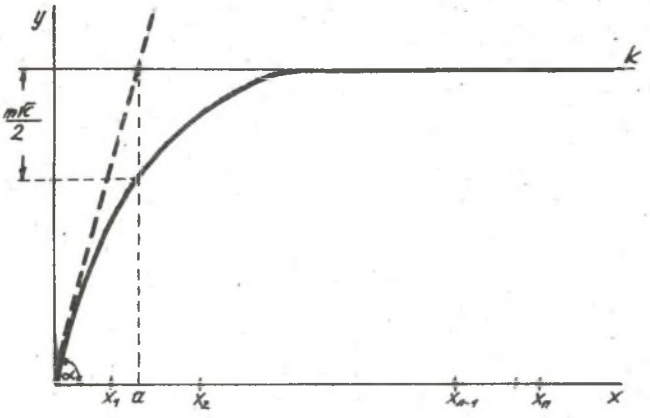
Dla omawianej grupy pomiarów najkorzystniejszą funkcją aproksymującą okazała się funkcja

$$y = f(x) = \frac{m}{2}\left[(x-a) - \sqrt{(x-a)^2+o}\right]+K \qquad (17)$$

której wykres przedstawiono poniżej
gdzie:

$$tg\,\alpha = m \qquad (18)$$

$$K = y_{max} \qquad (19)$$



Rys. 36. Wykres funkcji $y = f(x) = \frac{m}{2}\left[x-a - \sqrt{(x-a)^2 + o}\right] + K$

Parametry tej funkcji obliczono w sposób następujący:
Po przekształceniu wzoru (17) otrzymano

$$\frac{2}{m}(y-K) = (x-a) - \sqrt{(x-a)^2 + o} \qquad (20)$$

w którym oznaczono

$$y - K = g \qquad (21)$$

dla punktów "x_i" zachodzi równość

$$g_i = y_i - K \tag{22}$$

Z równania (20) z uwzględnieniem równania (21) usunięto niewymierność i otrzymano

$$g^2 - mgx + Ag - B = 0 \tag{23}$$

gdzie oznaczono:

$$-ma = A \tag{24}$$

$$\frac{am^2}{4} = B \tag{25}$$

Parametry "m", "a", "e", wyznaczono stosując metodę najmniejszych kwadratów.

Ponieważ wykonano n = 10 pomiarów dane są wartości y_i=10 funkcji $y = f(x)$ w punktach $x_n = 1,2.....10$ dla każdej z krzywych utworzono sumę

$$F(m,A,B) = \sum_{i=1}^{n} (g_i^2 - mg_i x_i - Ag_i - B^2) \tag{26}$$

Parametry funkcji (26) "m", "A", "B", dobierano w ten sposób, aby ta funkcja osiągnęła minimum, przy czym warunkiem koniecznym jest znikanie pochodnych cząstkowych funkcji F względem parametrów "m", "A", "B".

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -2 \sum_{i=1}^{n} (g_i^2 - mg_i x_i - Ag_i - B)\, g_i x_i = 0 \tag{27}$$

$$\frac{\partial F}{\partial A} = -2 \sum_{i=1}^{n} (g_i^2 - mg_i x_i - Ag_i - B)\, g_i = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial B} = -2 \sum_{i=1}^{n} (g_i^2 - mg_i x_i - Ag_i - B) = 0$$

Po przekształceniu otrzymano następujący układ równań z trzema niewiadomymi "m", "A", "B":

$$m\sum g_i^2 x_i^2 + A\sum g_i^2 x_i + B\sum g_i x_i = \sum g_i^3 x_i \qquad (28)$$

$$m\sum g_i^2 x_i + A\sum g_i^2 + B\sum g_i = \sum g_i^3$$

$$m\sum g_i x_i + A\sum g_i + n\,B = \sum g_i^2$$

gdzie:

$$\sum \text{ oznacza } \sum_{i=1}^{n}$$

Po rozwiązaniu tego układu otrzymano wartości "m", "A", "B" stąd uwzględniając wzory (23) i (24) otrzymano szukane wartości parametrów "a" i "c".

Załączone tabelo-wykresy 15 do 36 przedstawiają zależność stopnia biodegradacji badanych substancji, od czasu wpracowania się układu biochemicznego, a obliczenia wykazują różnicę wyników rozkładu określonych doświadczalnie i matematycznie przy pomocy znalezionej funkcji:

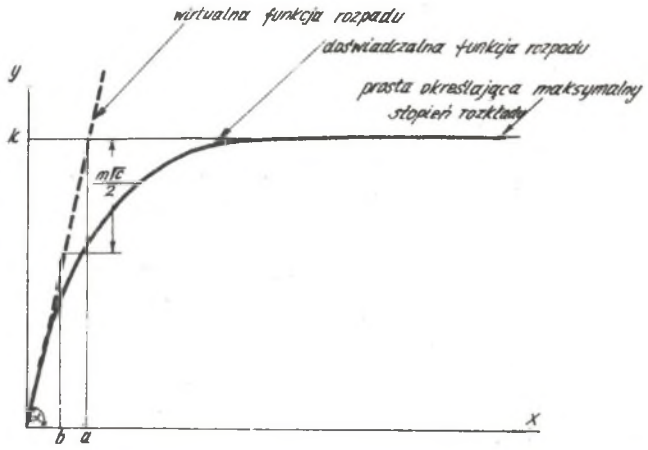
$$y = f(x) = \frac{m}{2}\left[(x-a) - \sqrt{(x-a)^2 + c}\right] + K \qquad (29)$$

Interpretacja technologiczna parametrów znalezionej funkcji matematycznej

Wykreślono wirtualną funkcję rozpadu wychodzącą z początku układu pod kątem "α" i przecinającą prostą "K" określa-

jącą maksymalny stopień rozkładu badanej substancji oraz funkcję wyznaczoną z doświadczalnego rozkładu.

Z przedstawionego rysunku wynika, iż punkt "a" naniesiony na oś "x" (czas wpracowania) stanowi czas po jakim wirtualny rozpad osiąga maksymalny stopień rozpadu doświadczalnego.



Rys. 37. Graficzna interpretacja parametrów znalezionej funkcji

Stąd dla funkcji:

$$y = \frac{m}{2}\left[(x-a) - \sqrt{(x-a)^2 + c}\right] + K \qquad (30)$$

gdy

$$x = a \qquad (31)$$

otrzymamy

$$y = K - \frac{m\sqrt{c}}{2} \qquad (32)$$

Ponieważ

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\frac{m\sqrt{c}}{2}}{a-b} \qquad (33)$$

i

$$tg\alpha = m \tag{34}$$

gdzie:

"b" – czas po którym wirtualny rozkład osiąga wartość doświadczalnej krzywej rozkładu dla czasu "a".

otrzymano

$$tg\alpha = \frac{tg\alpha \frac{\sqrt{c}}{2}}{a-b} \tag{35}$$

czyli

$$(a-b) = \frac{\sqrt{c}}{2} \tag{36}$$

stąd

$$c = [2\ (a-b)]^2 \tag{37}$$

Określenie parametrów "m", "a", "c" i "K" pozwoliło ustalić współzależność między danymi uzyskanymi doświadczalnie i danymi obliczonymi teoretycznie.

USTALENIE ZAKRESU SZKODLIWOŚCI AKROLEINY, ALKOHOLU ALLILOWEGO, GLICERYNY I ALDEHYDU OCTOWEGO NA RÓŻNE MATERIAŁY TESTOWE

M e t o d y k a b a d a ń

W badaniach których celem było poznanie wpływu substancji toksycznych na biocenozę wodną, zastosowano metodę testów roślinnych PRATa [42]. Jest to metoda dająca najbardziej przybliżone wyniki. Polega ona na stosowaniu materiałów testowych w

postaci nasion to jest materiału dostępnego przez cały rok. W metodzie tej określa się zdolność kiełkowania, licząc nasiona wykiełkowane, napęczniałe i pęknięte oraz liniowe przyrosty korzonków i kiełków.

Jako testy roślinne użyto nasiona grochu i kukurydzy.

Badania kiełkowania oraz wzrostu korzeni i kiełków użytych testów roślinnych przeprowadzono wg metodyki PRATa [42] z zastosowaniem modyfikacji wprowadzonej przez HANUSKA [18] oraz PALUCHa i JOSZTową [38]. Do doświadczenia użyto nasion o znanej sile kiełkowania.

Kiełkowanie nasion grochu i kukurydzy przeprowadzono w płytkach Petriego o średnicy 18 cm. Do płytek starannie wymytych w kwasie i ługu wkładano bezpośrednio na dno, po 15 sztuk nasion, zachowując duże odstępy między nasionami. Następnie zalewano je badanymi roztworami, tak aby ziarna były ledwie zakryte. Dla zapobieżenia procesu parowania roztworów płytki nakrywano szklanymi przykrywkami. Płytki z nasionami kukurydzy wstawiono na 7 dni do ciemnego termostatu o temperaturze 27-29°C. Nasiona grochu zostawiono na okres 8 dni pod działaniem światła dziennego, o temperaturze pokojowej, która wówczas wahała się od 19 do 22°C. Codziennie przez cały okres doświadczenia sprawdzano kiełkowanie nasion. Co drugi dzień zmieniano wodę w płytkach aby w ten sposób zapobiec rozkładowi substancji toksycznych i zapewnić takie same stężenie przez cały czas prowadzonego badania. Po zakończeniu hodowli mierzono długość wyrośniętych korzonków i kiełków. Korzonki i kiełki grochu mierzono po ośmiu dniach, zaś kukurydzy po siedmiu dniach hodowli. Równocześnie wykonano próbę kontrolną, to jest próbę roślin hodowanych na wodzie destylowanej. Współczynniki przyrostu korzeni PK_r i współczynniki przyrostu kiełków PKł obliczono według PRATa [42] w sposób następujący:

Z pomierzonych długości korzonków i kiełków obliczono średnie długości korzonków i kiełków dzieląc sumę długości korzonków i kiełków przez ilość nasion wykiełkowanych. Dzieląc te średnie przez średnią długość korzonka i kiełka roślin kontrolnych otrzymano współczynniki przyrostu PKr i PKł. Śred-

nia arytmetyczna wszystkich wartości poszczególnych elementów próbki jest najlepszym przybliżeniem prawdziwej wartości średniej arytmetycznej populacji generalnej.

Różnice w wartości średnich arytmetycznych kilku próbek otrzymuje się wskutek obecności w każdej próbie innego zespołu elementów o innych wartościach badanej cechy. Świadczy to o tym, że średnia arytmetyczna obarczona jest błędem, który wyliczono według niżej podanego wzoru

$$S_x = \sqrt{\frac{E_n^2}{n(n-1)}} \qquad (38)$$

gdzie:

S_x – średni błąd średniej arytmetycznej,

E_n – błąd n-tego pomiaru względem wyniku średniego,

n – ilość pomiarów.

Po obliczeniu błędu średniej arytmetycznej obliczono przedziały ufności. Granice przedziału ufności według wzoru:

$$A = \bar{x} - tS_x \qquad (39)$$

$$B = \bar{x} + tS_x$$

gdzie:

A – dolna granica przedziału ufności,

B – górna granica przedziału ufności,

$\bar{x}$ – średnia arytmetyczna,

S_x – średni błąd średniej arytmetycznej,

t – współczynnik ufności t = 2.

Współczynnik ufności "t" odczytano z tablicy FISCHERA [38] dla prawdopodobieństwa 95%.

W celu przeprowadzenia doświadczeń nad toksycznym działaniem omawianych związków na nasiona roślin lądowych wybrano pszenicę i jęczmień, jako zboża odporne, wymagające dość dob-

rej gleby, powszechnie uprawiane zwłaszcza na terenach nizinnych, odznaczających się dużym uprzemysłowieniem.

Nasiona poddane badaniom umieszczano w doniczkach z piaskiem oraz płytkach Petriego. W toku doświadczeń stwierdzono, iż na płytkach procent kiełkowania nasion był mniejszy (dla jęczmienia w wodzie destylowanej wynosił 50%), niż w doniczkach, a w roztworach wodnych badanych substancji był jeszcze niższy. Piasek rzeczny frakcji 0,25 do 0,5 mm przemyto kwasem solnym, co zapewniło usunięcie substancji organicznych, wyprażono w temperaturze 800°C, przemyto 10% kwasem solnym, dokładnie przepłukano wodą destylowaną i wysuszono. Piaskiem preparowanym w ten sposób napełniono doniczki. Nasiona - w ilości 8 sztuk w jednej doniczce - układano na piasku. Doniczki ustawiono na płytkach Petriego napełnionych wodnymi roztworami poszczególnych badanych substancji toksycznych o różnych stężeniach. Sporządzono - dla każdego stężenia - po dwie próby równoległe oraz globalnie dwie próby kontrolne. Wprowadzane roztwory wymieniano codziennie z uwagi na stałą zmienę stężeń. Utrzymanie jednakowej wilgotności oraz zabezpieczenie roztworów przed zanieczyszczeniem innymi substancjami osiągnięto przez nakrycie stosowanych do doświadczeń naczyń krystalizatorami.

Pierwszą próbę zawężającą, która trwała pięć dni wykonano dla stężeń 0, 10, 100, 1000, 10 000 i 100 000 mg/l. Próba ta określała zakres stężeń, w których nasiona jeszcze kiełkowały. Próby właściwe - ośmiodniowe - obejmowały badania dla 10 stężeń oraz 2 prób kontrolnych. Codziennie liczono ilość wykiełkowanych nasion oraz obserwowano wzrost kiełków i liści. Po ośmiu dniach mierzono długość kiełków i korzonków i obliczano sposobem podanym powyżej.

Do dalszej fazy badań prowadzonych z użyciem bakterii przygotowano i wysterylizowano: pożywkę - bulion agarowy, sól fizjologiczną, płytki Petriego o średnicy 10 cm, pipety i probówki. Do doświadczenia użyto kultury Escherichia coli, otrzymanej ze Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Gliwicach. Z młodej kultury posianej na pożywce agarowej po 24 godzinnym

okresie hodowlanym przygotowano rozcieńczenie rzędu 9 oraz 10. Ostatnie rozcieńczenia zawierały również substancję toksyczną w takiej proporoji aby odpowiadała żądanym stężeniom. Z ostatnich dwóch rozcieńczeń natychmiast wykonano posiewy bakterii i wstawiono do termostatu o temperaturze 37°C. Następne posiewy zostały wykonane po 8 godzinnym okresie kontaktu bakterii z substancją toksyczną oraz po czasie 16 godzin, po czym również wstawiono je do termostatu o temperaturze 37°C. Równolegle wykonano próbę kontrolną. Po okresie hodowlanym 24 i 48 godzin liczono ilość kolonii bakterii wyrosłych na pożywce. W przeprowadzonych badaniach obliczono:

1) ilość bakterii znajdujących się w 1 ml wody, zawierającej substancję toksyczną, w stosunku do próby kontrolnej,

2) średnią granicę toksyczności - czyli próg takiego stężenia trucizny w danych warunkach doświadczenia przy którym połowa bakterii ginie. Średnie granice toksyczności odczytywano z wykresów zrobionych dla każdego stężenia,

3) koncentrację pewności wg TURKULa

$$K_p = \frac{b \cdot 0{,}3}{\left(\frac{a}{b}\right)^2} \qquad (40)$$

gdzie:

a - średnia granica toksyczności w doświadczeniu trwającym 8 godzin,

b - średnica granica toksyczności w doświadczeniu trwającym 16 godzin,

4) stężenie substancji toksycznej nie wywierające widocznego działania szkodliwego na zespół organizmów żywych. Stężenie to otrzymano przez pomnożenie średniej granicy toksyczności w czasie 16 godzinnym kontaktu przez 0,1.

Ostatni cykl badań określający wpływ akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego na biocenozę wodną - w szczególności zaś na faunę zbiorników wodnych - obejmował

przeprowadzenia doświadczenia z Daphnia magna i Tubificidae. Wybrane organizmy jako bardzo rozpowszechnione w naturalnych zbiornikach wodnych, biorą aktywny udział w procesach samooczyszczania wód. Daphnia magna jest czułym wskaźnikiem na substancje toksyczne, ponadto przy pomocy tego organizmu łatwo przeprowadza się próby laboratoryjne, głównie z uwagi na fakt, iż posiada dużą ruchliwość, wystarczająco dostrzegalne wymiary oraz stwarza możliwość operowania znacznymi ilościami żywych egzemplarzy, co jest słuszne z racji szybkiego przebiegu procesów rozmnażania i dojrzewania. Tubificidae - podobnie jak Daphnia magna - można łatwo obserwować zwłaszcza z uwagi na charakterystyczny skurcz: zwijają się one w "sprężynki" i rozwijają pod wpływem czynników zewnętrznych. Martwe organizmy - odznaczające się odmienną barwą - bardzo szybko ulegają rozkładowi. Tubificidae są organizmami odpornymi na toksyczne działanie różnych związków, lecz w przeciwieństwie do Daphnia magna trudne do hodowli, z tego względu do doświadczeń użyto organizmów w skład których wchodziły: Limnodrilus - 70% i Tubifex - 30%. Ponadto podjęcie prób badań z Tubificidae pozwoliło na przeprowadzenie oceny porównawczej odporności: organizmów czystej hodowli Daphnia magna z hodowlą mieszaną w skład której wchodzą gatunki o różnej odporności toksycznej.

Do badań sporządzono roztwory wodne czystej akroleiny i chemicznie czystego alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego. Do obserwacji nad zachowaniem się Daphnia magna i Tubificidae zastosowano porcelanowe parownice o pojemności 2 litrów, które napełniono wodą wodociągowa po 1 litrze i pozostawiono 24-godzinnemu odstawaniu. Odczyn wody w parownicach wynosił 7,1 do 7,3 pH, zawartość tlenu rozpuszczonego 7,5 do 8,5 mg/l O_2, a temperatura 18,0 do 20,0°C. Parametry te odpowiadały wymaganiom jakie są potrzebne dla życia Tubificidae i Daphnia magna [30, 53].

Do doświadczeń dobierano egzemplarze jednej wielkości, lecz nie największe, ponieważ te ginęłyby dość szybko w sposób naturalny. Materiał testowy - osobno Tubificidae i osobno Daphnia magna - umieszczano w ilości 10 sztuk w parownicach z od-

staną wodą, po czym przetrzymywano przez dalsze 48 godzin, celem ich zaadaptowania do warunków w jakich przeprowadzano doświadczenia [6]. Po tym okresie dodawano odpowiednie dawki używanych substancji.

Badania obejmowały po jednej próbie zawężającej i trzech właściwych dla każdego testu zwierzęcego. Próby zawężające - dwudniowe - wskazywały w przybliżeniu zakres roztworu w działaniu toksycznym i wykonano je przez wprowadzenie do parownic (stosowano po trzy dla każdego stężenia) dawek: 0, 10, 100, 1000 i 10000 mg/l używanych substancji toksycznych. Właściwe próby trwały przez okres 5 dni - licząc od momentu dodania roztworu - przy czym każda seria składała się z 10 podwójnych prób kolejno po sobie następujących stężeń oraz z dwóch prób kontrolnych dla czystej wody. Stężenie badanych substancji, odczyn i zawartość tlenu rozpuszczonego sprawdzono pierwszego, trzeciego i piątego dnia doświadczeń. Badania analityczne przeprowadzono metodami podanymi w części obejmującej biodegradację. Ilość martwych organizmów określono po 3, 6, 12, 24, 48, 72, 96 i 120 godzinach. Miernikiem utraty życia przez Daphnia magna była ich trwała nieruchliwość, a w przypadku Tubificidae rozwinięcie "sprężynki" i zmiana barwy. Procent martwych organizmów liczone jako średnią z trzech prób, przesuniętych względem siebie w taki sposób aby czynniki niekontrolowane i nieuchwytne - jak oświetlenie, przypadkowe nagrzanie i inne - nie działały w tym samym nasileniu nie wywierając decydującego wpływu na żadną próbę, co mogłoby się zdarzyć przy jednorazowej próbie z sześcioma równoległymi stężeniami.

Przebieg doświadczeń i wyniki badań

Badania wpływu toksycznego badanych substancji wykazały, że gliceryna jest związkiem wywierającym najmniejsze działanie ujemne na biologiczny wzrost materiału testowego. Co więcej, okazało się, że największą zdolność kiełkowania wykazały rośliny właśnie w obecności gliceryny, mimo że stężenie jej było bardzo wysokie i wynosiło 2500 mg/l. Procentowo średnie długości korzonków i kiełków roślin testowych były również naj-

większe przy kontakcie z glicerynę. Dotyczy to także współczynników przyrostu korzeni PKr i kiełków PKł.

Biorąc pod uwagę nasiona grochu i kukurydzy trzeba stwierdzić, iż zdolności kiełkowania tych roślin pod wpływem glicerynę były zbliżone. Współczynniki przyrostu oraz średnie długości korzeni kukurydzy są o wiele większe od współczynników oraz średnich długości korzeni grochu. Natomiast współczynniki przyrostu kiełków i średnie długości kiełków kukurydzy są mniejsze od współczynników i średnich długości kiełków grochu. U kukurydzy jak i grochu długość korzeni były znacznie większe od długości kiełków. Ujawniło się to we wszystkich stężeniach badanych roztworów glicerynę.

Silniejsze działanie toksyczne od glicerynę wywierał aldehyd octowy. Nasiona grochu i kukurydzy wykazywały zmniejszoną zdolność kiełkowania pod wpływem aldehydu octowego niż glicerynę. Współczynniki przyrostu korzeni i kiełków oraz średnie długości korzeni i kiełków były mniejsze od tych samych wskaźników w przypadku glicerynę. Bardziej odporny na działanie aldehydu octowego był groch. Różnice pomiędzy średnimi długościami korzonków i średnimi długościami kiełków pod wpływem działania glicerynę były znaczne we wszystkich stężeniach. Tymczasem przy działaniu aldehydu octowego, różnice te były duże dla pierwszych trzech stężeń, zaś małe dla następnych trzech koncentracji. U kukurydzy obserwowano przy stężeniu 1600, 2000, 2500 mg/l zahamowanie wzrostu korzeni, dlatego w tych stężeniach średnie długości kiełków były większe od średnich długości korzonków.

Akroleina i alkohol allilowy okazały się związkami o 10-krotnie silniejszym działaniu toksycznym od glicerynę i aldehydu octowego. Wywierały one różny wpływ na kiełkowanie grochu i kukurydzy. Zdolność kiełkowania grochu pod wpływem akroleiny była większa od zdolności kiełkowania grochu pod wpływem alkoholu allilowego. U nasion kukurydzy stwierdzono zależności odwrotne. Natomiast współczynniki przyrostu korzeni i kiełków i średnie długości korzeni i kiełków grochu pod wpływem działania akroleiny były mniejsze od tych samych cech ujawniają-

cych się pod wpływem działania alkoholu allilowego. U kukurydzy również i w tym przypadku zależności te były odwrotne. Przy stężeniu akroleiny i alkoholu allilowego 10 i 20 mg/l średnie długości korzonków grochu były większe od średnich długości kiełków. Następne stężenia powodowały zahamowanie wzrostu korzeni a średnie długości korzeni były mniejsze od średnich długości kiełków.

Również przy stężeniu akroleiny 10, 20 i 200 mg/l oraz alkoholu allilowego 10, 20, 60, 100 i 200 mg/l średnie długości korzonków kukurydzy były większe niż średnie długości kiełków. Zahamowanie wzrostu korzeni nastąpiło przy stężeniu akroleiny 60, 100 i 150 mg/l oraz stężeniu alkoholu allilowego 150 mg/l i w tych to stężeniach średnia długość kiełków okazała się większa od średniej długości korzonków.

Obserwacje wpływu badanych substancji na kiełkowanie nasion pszenicy i jęczmienia, wzrostu ich kiełków, korzonków i liści posłużyły do określenia stężeń, przy których zauważono działanie toksyczne.

Stwierdzono, że gliceryna do stężenia 500 mg/l nie wykazywała szkodliwego działania na pszenicę. W tych stężeniach kiełki i korzonki były nawet nieco dłuższe niż w próbach kontrolnych z wodą destylowaną. Pszenica nie kiełkowała przy stężeniu 100.000 mg/l, a przy 80.000 mg/l następowało pęcznienie i pękanie obserwowanych ziarn. Podobne wyniki uzyskano dla ziarn jęczmienia, przy czym granica działania szkodliwego obniżyła się do 100 mg/l.

Dla prób przeprowadzonych przy użyciu aldehydu octowego stężenie 100 mg/l wywołało już właściwości toksyczne na wzrost korzonków pszenicy i jęczmienia, a stężenie 500 mg/l na wzrost kiełków. W roztworze o stężeniu 10 mg/l pszenica rosła lepiej niż w wodzie destylowanej, przy stężeniu 4.500 mg/l pęczniała, a przy 5.000 mg/l już nie kiełkowała. Stężenia do 100 mg/l aldehydu octowego wpływały korzystnie na wzrost korzonków i kiełków nasion jęczmienia. Działanie trujące występuje począwszy od stężenia 500 mg/l, a przy stężeniu 5.000 mg/l ziarna już nie kiełkują.

Działanie toksyczne alkoholu allilowego na pszenicę następuje powyżej stężenia 10 mg/l, natomiast stężenia poniżej 10 mg/l wpływają korzystnie na wzrost korzonków i kiełków. Stwierdzono również, że przy stężeniu 100 mg/l alkoholu allilowego ziarna pszenicy już nie kiełkują. Próby nad toksycznym wpływem alkoholu allilowego na ziarna jęczmienia wykazały, iż stężenie 5,0 mg/l wpływa niekorzystnie na wzrost korzonków, a 10 mg/l wzrost kiełków, natomiast przy stężeniu 100 mg/l ziarna jęczmienia - podobnie jak pszenicy - już nie ulegają procesowi kiełkowania.

Bardzo silne działanie toksyczne na ziarna obu badanych zbóż wystąpiło w przypadku użycia akroleiny. Doświadczenia wykazały przy stężeniu 0,1 mg/l proces hamowania wzrostu kiełków i korzonków, przy stężeniu 50 mg/l pęcznienie i pękanie ziarn, a przy 75 mg/l całkowity brak kiełkowania.

Powyższa analiza uzyskanych wyników badań pozwala wnioskować, że akroleina, alkohol allilowy, gliceryna i aldehyd octowy, będą bardzo silnie oddziaływać na zboża. Stwierdzono również, że inne rośliny uprawne są mniej odporne od zbóż. Przeprowadzone orientacyjne próby zawężające z ziarnami maku i rzeżuchy wykazały, że nawet dużo mniejsze stężenia przebadanych substancji - niż uzyskane dla pszenicy i jęczmienia - uniemożliwiały ich kiełkowanie i wzrost.

Zachodzi również prawdopodobieństwo, że rośliny wodne są bardziej odporne od innych organizmów żywych. Powyższą hipotezę oparto na jednorazowej - ośmiodniowej - próbie z glonami, w której stwierdzono, iż asymilują one jeszcze przy stężeniach 150.000 mg/l glicerynę, 500 mg/l aldehydu octowego, 100 mg/l alkoholu allilowego i 80 mg/l akroleiny.

Wpływ substancji toksycznych na bakterie Escherichia coli był podobny do działania tych substancji na rośliny. Glicerynа i w tym przypadku była związkiem wykazującym najmniejsze działanie szkodliwe na bakterie.

Z pozostałych trzech związków najsłabsze działanie toksyczne wykazywał alkohol allilowy, zaś najsilniejsze akroleina. U wszystkich tych substancji zauważono duże różnice w ilości

bakterii występujących w zastosowanych kolejnych stężeniach, badanych substancji jak również między ilością bakterii po czasie kontaktu 0, 8 i 16 godzinach. Średnie granice toksyczności dla tych związków okazały się bardzo różne. Były one największe dla alkoholu allilowego i gliceryny. Pomiędzy średnimi granicami toksyczności dla różnych czasów kontaktu bakterii z badanymi roztworami można było zauważyć duże różnice. W przypadku akroleiny i aldehydu octowego te różnice nie były duże. Również granice toksyczności są o wiele mniejsze niż przy glicerynie i alkoholu allilowym, co świadczy o większej toksyczności akroleiny i alkoholu allilowego.

Koncentracja pewności oraz stężenie nie wywierające widocznego ujemnego działania, to są te same wielkości, lecz obliczone różnymi sposobami. Wielkości te we wszystkich czterech związkach były do siebie zbliżone. Koncentracja pewności i stężenie nie wywierające ujemnego działania na bakterie dla tego samego związku różniły się między sobą dość znacznie. Koncentracja pewności dała wyniki mniejsze od stężenia nie wywołującego widocznych zmian w badaniu na bakteriach. Wydaje się, że jest ona bardziej dokładna i należy ją brać pod uwagę.

W obliczeniach przeprowadzonych dla czterech badanych substancji określono ilości bakterii, jakie wyrosły w czasie 24 godzin hodowli lub po 48 godzinach. Z porównania tych obliczeń można było zauważyć, że wyniki dla okresu hodowli 24 godz. są zawężone w stosunku do wyników po okresie hodowlanym 48 godzin. Dlatego wydaje się, że należy brać pod uwagę wyniki z doświadczenia w którym wyrosły wszystkie bakterie to znaczy po 48 godz. okresie hodowlanym.

Doświadczenia z akroleiną pozwoliły stwierdzić, że stężenie 0,01 mg/l nie wywoływały szkodliwych zmian dla obu testów zwierzęcych to jest Daphnia magna i Tubificidae. Przy wyznaczaniu zakresu toksycznego pominięto stężenia nie wywołujące zauważalnych zmian w czasie trwania prób, gdyż stężenia były zawarte poniżej 0,1 mg/l. Granica toksyczności dla obu organizmów wynosiła 0,2 mg/l, a średnia granica toksyczności 0,1 mg/l. W toku badań nie stwierdzono wyraźnych różnic w odporności obu organizmów.

Podczas badań z alkoholem allilowym nie stwierdzono doświadczalnie granicy szkodliwości. Znajduje się ona w stężeniach poniżej 0,5 mg/l, w przypadku Daphnia magna oraz poniżej 1,0 mg/l dla Tubificidae. Ustalono natomiast koncentrację pewności wynoszącą dla Daphnia magna 0,3 mg/l, a dla Tubificidae 0,5 mg/l. Oba organizmy giną po pięciodniowej próbie przy stężeniu 5,0 i 10,0 mg/l, co wskazuje, że Tubificidae są bardziej odporne na działanie alkoholu allilowego od Daphnia magna.

Ustalona dla gliceryny koncentracja pewności z Daphnia magna wynosiły 4.000 mg/l, dla Tubificidae 1.400 mg/l, próg toksyczności dla obu organizmów testowych wynosił 1.000 mg/l, a granice toksyczności odpowiednio 55.000 mg/l i 30.000 mg/l. Z podanych cyfr można wywnioskować, iż zakres działania toksycznego i średnia granica toksyczności są większe dla Daphnia magna niż dla Tubificidae. Wynika stąd stwierdzenie, iż Daphnia magna są bardziej odporne na działanie gliceryny.

Próby określenia toksyczności aldehydu octowego na oba rodzaje organizmów testowych wykazały dla Daphnia magna koncentrację pewności 14 mg/l, zakres działania szkodliwego (granica szkodliwości) 10 do 180 mg/l (granica toksyczności) oraz średnią granicę toksyczności 130 mg/l. Wartości uzyska dla Tubificidae były niższe i odpowiednio wynosiły: koncentracja pewności 7,0 mg/l, granica szkodliwości 10 mg/l, granica toksyczności 150 mg/l a średnia granica toksyczności 40 mg/l.

Wyniki doświadczeń wykazały, iż śmiertelność żywych organizmów wodnych zwiększa się ze wzrostem dawki substancji toksycznej a procent śmiertelności żywych organizmów wzrasta przy zwiększaniu czasu działania roztworu toksycznego. Z tych wniosków wynika, że krzywe śmiertelności były bardziej strome dla czasu kontaktu wynoszącego 2 do 3 dni, a następnie przebiegały łagodniej, szczególnie miało to miejsce dla stężeń wyższych, gdzie dawka była zbliżona do dawki powodującej całkowitą śmiertelność, natomiast dla małych stężeń krzywa wznosiła się bardziej równomiernie.

W technologii biochemicznego rozkładu substancji organicznych zawartych w ściekach poprodukcyjnych dąży się do stosowania najbardziej ekonomicznych sposobów prowadzenia procesu, przy jednoczesnym otrzymywaniu najlepszych efektów. Ciągłe zmiany w technice procesów biodegradacji [15, 21, 24, 43, 52] wykazały, że przy utworzeniu właściwego środowiska można uzyskiwać coraz lepsze rezultaty.

Zasadniczym celem przeprowadzanych doświadczeń było wykazanie, iż akroleina, alkohol allilowy, gliceryna i aldehyd octowy mogą ulegać procesowi biodegradacji, pomimo, iż trzy pierwsze posiadają silne właściwości toksyczne. Wstępne badania przeprowadzone przez autora i współpracowników [8, 61, 62, 63] wykazały, iż pomimo tych własności pojedyncze substancje toksyczne ulegają biochemicznemu rozkładowi w komorach z osadem czynnym i na błonie złóż zraszanych.

Wyniki przeprowadzonych doświadczeń prowadzą do ciekawego wniosku. Niezależnie od rodzaju substratu i metody proces biodegradacji przebiega według ogólnego równania matematycznego. Wniosek ten można uogólnić pomimo pewnego rozrzutu punktów doświadczalnych w stosunku do przebiegów krzywych wyznaczonych teoretycznie.

Nie wolno zakładać, iż proponowany uogólniony wzór matematyczny jest jedynym możliwym sposobem definicji tego zjawiska. Jednak bardzo duża zgodność danych doświadczalnych z danymi wyznaczonymi teoretycznie pozwalają założyć takie uogólnienie za wystarczające przybliżenie inżynierskie.

Podobnym prawidłowościom podporządkowały się próby biodegradacji mieszaniny czterech badanych substancji, co świadczy o fakcie, iż rozkład poszczególnych substancji w mieszaninie – przy założeniu, iż nie istnieje przeciążenie błony złoża biologicznego, względnie osadu czynnego – zachodzi tak jak gdyby dany składnik istniał sam w tym układzie.

Wyniki badań analitycznych przeprowadzonych podczas przebiegu doświadczeń wykazały, że metody biodegradacji można

stosować przy usuwaniu ze ścieków akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynу i aldehydu octowego. Ponieważ istotnymi i dominującymi ilościowo składnikami będą przebadane cztery substancje powyższą metodę można zastosować na skalę techniczną do oczyszczania ścieków powstałych podczas produkcji glicerynу. W toku doświadczeń okazało się, że wahania stężeń poszczególnych składników zawartych w ściekach powodują chwilowe dostrzegalne zmiany efektu biodegradacji. Błona biologiczna złoża, względnie kłaczki osadu czynnego tylko w pierwszym dniu ulegają procesowi zaburzenia, aby już po 24 godzinach przystosować się do nowego stężenia. Zjawisko to może znaleźć zastosowanie przy biodegradacji ścieków przeprowadzanej na skalę techniczną, gdzie istnieją wahania w stężeniu zanieczyszczeń. Ponieważ w praktyce buduje się zbiorniki wyrównawcze dla wyeliminowania ewentualnych wahań w składzie odpływających ścieków można przyjąć, iż wahania stężenia poszczególnych składników nie będą zbyt duże i układ biologiczny będzie mógł pracować bez dostrzegalnych zakłóceń.

Na szczególną uwagę zasługują wyniki biodegradacji akroleiny, ponieważ posiada ona odmienne działanie na kłaczki osadu czynnego i błonę biologiczną złoża. Okazało się, iż pomimo zachowania tych samych parametrów pracy złóż biologicznych i komór z osadem czynnym ustalony próg toksyczności jest różny dla obu metod, przy czym dla osadu czynnego wynosi on około 200 mg/l, a dla błony biologicznej 500 mg/l. Podobne rezultaty uzyskano przy próbach wstępnych, w których przebadano efekt biodegradacji poszczególnych składników. Przekroczenie stężeń toksycznych akroleiny spowodowało gwałtowne obniżenie stopnia biodegradacji, który po upływie kilku dni zatrzymał się na pewnej wartości i w dalszym ciągu nie ulegał żadnym dostrzegalnym zmianom. Z tego wynika, że tak kłaczki osadu czynnego jak i błona biologiczna posiadają jakieś organizmy, które mogą prowadzić proces biodegradacji akroleiny przy stężeniach przekraczających próg toksyczny całego układu biologicznego. Stąd wniosek, że wyodrębnienie tej grupy organizmów, a następnie zaszczepienie nimi błony względnie wytworzenie na ich bazie nowego osadu mogłoby przesunąć do wyższych stężeń granicę

toksycznego wpływu akroleiny na kłaczki osadu czynnego względnie błony biologicznej.

Obserwacje biegu procesu biodegradacji czterech przebadanych substancji wykazały, że przy niższych stężeniach następuje całkowite usunięcie przy czym czas wpracowania waha się od jednego do ośmiu dni. Jest to zrozumiałe w oparciu o kinetyczną teorię biodegradacji - ponieważ wytworzone organizmy zawarte w masie biocznnej nie są zdolne do przerobienia pełnego ładunku wprowadzonych substancji organicznych.

Zainstalowanie w praktyce ruchowej urządzenia do biologicznego rozkładu akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego wymagałoby wstępnego wpracowania układu, przy czym wydaje się, iż lepsze rezultaty uzyskiwano by przy zastosowaniu złóż zraszanych. Jest to spowodowane lepszym efektem rozkładu głównie akroleiny. Może zaistnieć sytuacja wprowadzenia na układ biologiczny ścieków zawierających większe stężenia od przebadanych, wtedy efekt biodegradacji będzie mniejszy. W takim przypadku (awaria) koniecznym jest - przy założeniu, że stężenie akroleiny nie będzie przekraczało wartości toksycznej - albo ponowne zawracanie na układ względnie doczyszczenie metodą aeracji lub sorboji. Obie te metody przebadane przez autora i współpracowników [60, 64] potwierdziły słuszność wysuniętej tezy.

Oddzielne zagadnienie świadczące o konieczności oczyszczania ścieków z produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową stanowią bardzo silne właściwości toksyczne akroleiny, alkoholu allilowego. Przeprowadzone przez autora badania określające toksyczny wpływ tych substancji na biocenozę wodną oraz podstawowe rośliny uprawne, wykazały konieczność usuwania ich przed odprowadzeniem do odbiornika.

Jak wynika z powyższych danych oraz informacji literaturowych - stosowanie testów biologicznych może mieć znaczenie praktyczne. Mianowicie, przy pomocy takich testów można ustalić górną granicę dopuszczalnej zawartości składników zanieczyszczających ścieki i na tej podstawie ustalić możliwość wykorzystania ścieków w gospodarce rolnej. Nasuwają się pytania,

jakie stężenia badanych związków występujących w wodach odpadowych z syntezy gliceryny: alkoholu allilowego, akroleiny, aldehydu octowego nie wywołuje zachwiania biocenozy wodnej po wpuszczeniu do odbiornika? oraz czy ścieki zawierające te związki można wykorzystać w gospodarce rolnej?

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że ścieki zawierające badane substancje toksyczne można wpuszczać do odbiornika wodnego pod warunkiem, że po wymieszaniu z wodą odbiornika nie przekroczą stężeń dopuszczalnych. Te dopuszczalne granice stężeń - jak wynika z przeprowadzonych badań - wynoszą: dla gliceryny 1,2 mg/l, aldehydu octowego 3,97 mg/l, akroleiny 1,4 mg/l i alkoholu allilowego 1,88 mg/l.

Należy jednak uwzględnić to, że w doświadczeniach nie był brany pod uwagę wpływ toksyczny tych substancji w przypadku równoczesnego występowania z innymi związkami chemicznymi zawartymi w ściekach oraz fakt, że doświadczenia przeprowadzano tylko na bakteriach typu coli, zaś nie wiadomo jaki wpływ będą miały te substancje na inne organizmy znajdujące się w odbiorniku wodnym.

Rozważając możliwość rolniczego wykorzystania wód zawierających badane związki można stwierdzić, że te substancje niezależnie od ich rodzaju wywierają ujemny wpływ na zdolność kiełkowania oraz wzrost korzeni i kiełków z tym, że zaznacza się najsłabsze działanie gliceryny. Nie jest więc wskazane wykorzystanie ścieków zawierających badane związki w gospodarce rolnej.

Reasumując zagadnienie usunięcia podstawowych składników ze ścieków powstałych podczas produkcji gliceryny otrzymywanej metodą tlenową przy jednoczesnym uwzględnieniu zagadnień ekonomicznych [13] ustalono ogólny schemat technologiczny procesu oczyszczania tych ścieków.

1) zbiornik wyrównawczy spełniający zarazem funkcję osadnika niewielkiej ilości zawiesiny typu smolistego,

2) złoża biologiczne oraz

3) układ ewentualnego doczyszczania ścieków alternatywne, obejmujący:

a) kolumny sorbcyjne (torf lub węgiel brunatny),
b) napowietrzanie.

Tak oczyszczone ścieki - przy prawidłowo działającej oczyszczalni - można odprowadzać do odbiornika bez obawy o zakłócenie jego równowagi biologicznej.

W N I O S K I

1. Badania nad biodegradacją akroleiny, alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego, podstawowych zanieczyszczeń ścieków powstałych podczas procesów otrzymywania gliceryny metodą tlenową, wykazały możliwość zastosowania złóż biologicznych i osadu czynnego do oczyszczania tych ścieków.

2. Stwierdzono, iż zawartość alkoholu allilowego, gliceryny i aldehydu octowego do 1000 mg/l każdy nie powoduje zachwiania równowagi biegu procesu biologicznego rozkładu, natomiast dawka toksyczna akroleiny dla osadu czynnego wynosi ponad 200 mg/l, a ponad 500 mg/l dla błony złoża biologicznego.

3. Uzyskane wyniki potwierdziły, iż wahania stężenia poszczególnych składników w granicach 100 do 150 mg/l nie ma istotnego wpływu na efekt pracy układu biologicznego.

4. Próby aproksymowania wyników pomiarów przy pomocy funkcji matematycznych wykazały, że rozkład przebadanych czterech substancji przeprowadzony na złożach zraszanych i osadem czynnym przebiega według wspólnego równania ogólnego:

$$y = f(x) = \frac{m}{2}\left[(x-a) - \sqrt{(x-a)^2 + c}\right] + K$$

5. Rozkład badanych substancji przebiega zgodnie z podanym równaniem, bez względu na to czy występują one pojedynczo czy w mieszaninie, pod warunkiem, że stężenie żadnej z nich nie przekroczy dawki toksycznej.

6. Określenie stopnia toksycznego działania badanych związków przeprowadzone metodą testów roślinnych i zwierzęcych wykazały, że akroleina, alkohol allilowy i aldehyd octowy posiadają bardzo silne działanie, natomiast toksyczne oddziaływanie glicerynu jest bardzo słabe.

7. Celem zapewnienia prawidłowego biegu procesu biodegradacji do układu należy dodawać ścieków bytowo-gospodarczych względnie pożywek mineralnych.

LITERATURA

[1] BAZJAKINA N.A. i in.: 1948 - Biologiczeskaja oczistka stoczanych wod sodierżaszczich organiczeskije zagrazniliell. Archiwum WNBJ - WODSEO.

[2] BELLEN Z.: 1959 - Chem. Anal. 25, 640.

[3] BELLEN Z., BELLEN N.: 1959 - Chem. Anal. 1, 19.

[4] BELLEN Z., KOCHEL J.: 1961 - Chem. Anal. 6, 195.

[5] BELLEN Z., SĘKOWSKA B.: 1961 - Chem. Anal. 6, 69.

[6] CABEJSZEK J., LUSZAK J., STASIAK M.: 1950 - Gaz, Woda 2, 50.

[7] CABEJSZEK J., JUST J.: 1959 - Roczn. PZH 1, 4.

[8] CHLĘCH E., WIERZBICKI T.: 1964 - Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 6, 188.

[9] CIRCLE S.J. i in.: 1945 - Ind. Eng. Chem. Anal. 17, 259.

[10] CZERKINSKIJ S.W.: 1960 -"Gigieniczeskije narmirowanie pri odnowremiennom zagriaznienii wodojomow nieskolkimi vrednymi vieszczestwami". Moskwa.

[11] CZERKINSKIJ S.N.: 1962 -"Sanitarnyje usłowija spuska stoczanych vod w vodojemy" Moskwa.

[12] CZICZIBABIN A.E.: 1957 -"Podstawy chemii organicznej" Warszawa

[13] DAWIS R.K.: 1965 - J. Wat. Poll. Contr. Feder. 12, 1696.

[14] ECKENFELDER W.W.: 1956 - "Kinetics of biological oxydation" New Yokr.

[15] ECKENFELDER W.W., GLOYNE B.F.: 1966 - Gaz, Woda 4, 120.

[16] GAŃCZARCZYK J.: 1966 – Oczyszczanie ścieków metodą osadu czynnego Warszawa.

[17] GRYNBERG H., FREDOWICZ S.: 1954 – Przem. Rolny 8, 314.

[18] HANUŠKA L.: 1956 – Biologicke metody skumania a hodnotema vod Bratislava.

[19] HOOVER S.R. i in.: 1951 – Sew. Ind. Wastes 23, 167.

[20] IMHOFF K.: 1957 – Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków Warszawa

[21] JESTIGNIEJEW J.A.: 1966 – Wodosnabż. i Sanit. Techn. 1, 15.

[22] JUST J., HERMANOWICZ W.: 1955 – Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych Warszawa.

[23] Mc KINNEY R.E.: 1962 – Microbiology for Sanitary Engineeres" New York.

[24] Mc KINNEY E.E.: 1965 – J. Wat. Poll. Contr. Feder 12, 1696.

[25] KIOTZ J.K.: 1957 – Energetisc in Biochemical Reactions" New Yokr.

[26] KARLSON P.: 1964 – Zarys biochemii Warszawa.

[27] KLEIN L.: 1957 – Aspects of River Potution London.

[28] KUNICKI-GOLDFINGER W.: 1960 – Mikrobiologia ogólna Warszawa.

[29] LESLIE A.E. i in.: 1952 – Sew. Ind. Wastes 24, 1397.

[30] LIEBMAN K.: 1958 – Handbuch der Frischwasser und Abwasser Jena.

[31] ŁURIE J.J., RYBNIKOWA A.J.: 1963 – Chimiczeskij analiz proizwostwiennych stocznych wod Moskwa.

[32] MARCZEK E., ZIELIŃSKI J.: 1954 – Gaz, Woda 29, 365.

[33] MINER C., DALTON N.: 1953 – Glycerol New York.

[34] MŁODECKA J.: 1959 – Chem. Anal. 1, 53.

[35] MOHLMAN F.W.: 1934 – Sew. Works. Jour. 6, 119.

[36] ODUN E.R.: 1963 – "Podstawy ekologii" Warszawa.

[37] OGINSKY E.: 1955 – An Itroduction to Bacterial Psychology San Francisco.

[38] PALUCH J., JOSZT E.: 1961 – Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 2, 44.

[39] PALUCH J.: 1965 – Podstawy mikrobiologii przemysłowej Warszawa.

[40] POLAK F.: 1956 – Przem. Spożywczy 10, 459.

[41] POLAK F., WILKOSZ L.: 1959 – Chem. Anal. 5, 947.

[42] PRAT S.: 1947 – Sbornik Masarykovy Akademii 120, 1.

[43] RAO B.S., SANDY A.F.: 1966 – J. Wat. Poll. Contr. Feder. 5, 794.

[44] SERVIZI J.A., BOGAN R.H.: 1964 – J. Wat. Poll. Contr. Feder. 5, 607.

[45] SIGGIA S.: 1958 – Quantitative Organic Analisis Via Functional Group" New York.

[46] SIGGIA S., SEGAL E.: 1953 – Anal. Chem. 25, 640.

[47] SIKORSKA D., HETNARSKA K.: 1960 – Chem. Anal. 5, 1061.

[48] STREETER H.W., PHELPS E.B.: 1925 – Publ. Mealth. Bull. 2, 1464.

[49] STRICKLAND J.D., PEARSON T.R.: 1963 – A Manuel of Sea Water Analysis" Ottawa.

[50] SZNEERSON L.J.: 1957 – Białogiczeskaja oczistka stocznych wod sodierżaszczich organiczeskije sojednienia alifaticzeskije i aromaticzeskiej Moskwa.

[51] THIENEMANN A.: 1911 – Landvirtschaft Jahrbücher 41, 26.

[52] TÜRKÖLMEZ S.: 1965 – Wasser, Luft Betrieb. 1, 14.

[53] TÜROBOYSKI L.: 1965 – Gosp. Wodna 1, 20.

[54] STRUSZYŃSKI M.: 1954 – Analiza ilościowa i techniczna Warszawa.

[55] UMBREIT W.W.: 1962 – Modern Microbiology. San Francisco, and London.

[56] UNGER E.: 1958 – Anal. Chem. 30, 975.

[57] WEINBERGER L.: 1949 – Development of a Synthetic Sevage Cambridge Mass.

[58] WESTON R.F., ECKENFELDER W.W.: 1955 – Sew. Ind. Wastes 27, 805.

[59] WIERZBICKI J.: 1956 – Rolnicze wykorzystanie ścieków Warszawa

[60] WIERZBICKI T., SAWINIAK W.: Próby samooczyszczania się ścieków zawierających akroleinę, alkohol allilowy, glicerynę i aldehyd octowy. W przygotowaniu do druku.

[61] WIERZBICKI T., WÓJCIK O.: 1965 – Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 8, 173.

[62] WIERZBICKI T., SAWINIAK J.: 1967 – Zesz. Nauk. Pol. Śl. Inżynieria Sanitarna 11.

[63] WIERZBICKI T.: 1965 – Materiały konferencyjne Rady Naukowo-Technicznej RWPG dla tematu nr 7 Blachownia Śl.

[64] WIERZBICKI T.: Próby usuwania akroleiny, alkoholu allilowego, glicerynu i aldehydu octowego ze ścieków metodą sorpcyjną. Oddane do druku.

[65] WIERZBICKI T.: Oznaczanie akroleiny w ściekach przemysłowych. Chem. Anal. w druku.

[66] WIERZBICKI T.: Oznaczanie alkoholu allilowego w ściekach przemysłowych – Chem. Anal. w druku.

[67] WIERZBICKI T.: Oznaczanie gliceryny w ściekach przemysłowych Chem. Analit. w druku.

[68] WIERZBICKI T., SAWINIAK W.: Oznaczanie aldehydu octowego w ściekach przemysłowych – w druku.

[69] WROŃSKI M.: 1961 – Z. Anal. Chem. 184, 193.

[70] Technologia otrzymywania gliceryny metodą tlenową – materiały niepublikowane.

[71] Konferencja Rady Naukowo-Technicznej RWPG dla tematu 7. 13–16.X.1965 – Blachownia Śl.

[72] 1955 – Standard Methods for the Examination of Water Sevage and Industrial Wastes New York.

[73] 1964 – Technologia chemiczna organiczna, Warszawa.

[74] Kalendarz chemiczny, Warszawa.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИЦЕРИНА, ПОЛУЧЕННОГО АЭРОБНЫМ МЕТОДОМ

Р е з ю м е

Предметом работы было исследование возможности удаления акролеина, алилового алкогола, глицерина и уксусного алдегида, содержащихся в поэксплуатационных сточных водах, образующихся во время процессов получения глицерина пеновым методом – методами биодеградации при применении выработанного активного ила и биологической плёнки орошаемых биофильтров, а также определение объема вредности этих веществ на различные тестовые материалы (тесты растительные и животные).

Исследования по биодеградации выполнены на базе собственных моделей биофильтров и танков с активным илом, при соблюдении постоянных параметров, определенных опытным путем.

В первой фазе опытов наблюдалось разложение отдельных веществ, а затем их смесей, причем, максимальная концентрация, для которых проводенные испытания составляли по 1000 мг/л али-

лового алкогола, глицерина и уксусного алдегида а также 200 мг/л акролеина для активного ила и 500 мг/л для плёнки биологических фильтров. Большие дозы акролеина оказались токсическими дозами для микроорганизмов, живущих в плёнке и хлопьях ила. Параллельно проводились наблюдения, относящиеся к изменениям состава плёнки и ила.

Полученные результаты, сведенные в приложенных таблицо-графиках, показали возможность очистки сточных вод, содержащих рассматриваемые вещества.

Для определения степени разложения отдельных загрязнений разработан количественный метод определения этих соединений - что являлось необходимым ввиду того, что приведенные в доступной технической литературе методы вообще не годились для сточных вод, или содержалась в них значительная измерительная погрешность. Разработанные автором аналитические методы давали погрешность $\pm$ 0,2 - 0,3 мг/л, а именно могли применяться для контрольных определений.

Графическая сводка результатов, полученных в процессе биодеградации, их некоторая аналогия, дали возможность определить математическую зависимость между родом вещества, его концентрации, некогда выработанной биологической системы а эффектом разложения, причем функция эта следующая:

$$y = f(x) = \frac{m}{a}\left[(1x-a) - \sqrt{(x-a)^2 + c}\right] + K$$

Проверенные значения, расчитанные теоретически и найденные опытным путем, сведенны в приложенных таблицо-графиках,

Окончательная часть труда включала исследование по определению токсического влияния акролеина, алилового алкогола, глицерина и уксусного алдегида. Опыты выполнены при применении различных биологических песков, определяющих влияние этих веществ на различные среды. Для исследований употреблялась Daphnia magna, Tubificidae (водные организмы) зерна гороха и кукурузы (садовые растения), ячмень и пшеница (хлеб), а также бактерии. Полученные результаты дали возможность определить токсические дозы отдельных загрязнений, для соответствующего

тестового материала, необходимые при отводе сточных вод в резервуар, или в случае их использования в сельском хозяйстве.

В итоге результатов исследований была определена приведенная ниже общая технологическая схема процесса очистки сточных вод, полученных из производства глицерина:

1. Уравнительный бак, выполняющий одновременно функцию резервуара небольшого количества взвеси смолистого типа.

2. Биофильтр.

3. Система возможной дополнительной очистки сточных вод, включающая вариантно:

а) сорбционную колонну, выполненную торфом или бурым углем (лучшие экономические эффекты),

б) аэрацию.

Так очищенные сточные воды - при правильном ходе процесса очистки - можно отводить в резервуар, не нарушая его биологического равновесия.

INVESTIGATIONS CONCERNING THE TREATMENT OF SEWAGES FROM GLYCERINE PRODUCED BY MEANS OF OXYGEN METHOD

S u m m a r y

The present paper is dealing with investigations devoted to the problem of elimination of acrolein, allyl alcohol, glycerine and acetic aldehyde contained in the industrial wastes, that had been formed during the processes of glycerine production with a froth method - by means of biodegradation method, using an active sediment and a biological film of the sprayed deposit, and establishing the range of harmfulness of these substances on various testing materials (plant and animal tests).

Investigations on biodegradation have been made by means of deposit models and chambers with an active sediment, using constant parameters experimentally established. The models have been designed by the author himself.

In the first stage of experiments a disintegration of substances and then of their mixtures has been observed. The maximum concentrations during the tests were 1000 mg/l of allyl alcohol, glycerine and acetic aldehyde, and 200 mg/l of acrolein for the active sediments, as well as 500 mg/l for the film of biological deposits.

It has turned out that higher doses of acrolein were toxic for the microorganisms living in the film and in the sedimental floccules.

Simultaneously observations were conducted concerning changes in the film and sediment contents. The results have been compared in the enclosed tables-graphs. They pointed out to a possibility of sewage treatment from these substances.

In order to have a definite idea about the disintegration degree of some pollutions, there was a special method worked out of quantitative designation for these compounds.

It as necessary, due to the fact that those methods which were given in the available technical literature on the subject had been completely unsuitable for sewages, or had some measurements mistakes.

The analytical method worked out by the author gave mistakes $\pm$ 0,2–0,3 mg/l. Thus they could be applied the checking designations.

Graphic comparisons of results achieved in the biodegradation process, their certain analogies gave a possibility of establishment of mathematical dependence between the kind of substance, its condensation, time of biological system operation and the effect of disintegration.

This function was:

$$y = f(x) = \frac{m}{a}\left[(x - a) - \sqrt{(x - a)^2 + c}\right] + K$$

Checking of values theoretically calculated and experimentally proved, has been compared in the enclosed table-graphs.

The last part of the paper was dealing with the investigations or the establishment of toxis influence of acrolein, allyl alcohol, glycerine and acetic aldehyde. Experiments were conducted with the application of various biological tests, determining the influence of these substances upon various media.

To these investigations there were used Daphnia magna, Tubificidae (water organisms), peas and maize grains (garden plants) barley and wheat (cereals) and bacteria. The achieved results have enabled establishing of toxic doses for individual pollutions, proper as test material necessary in draining sewages to the receiver, or in case if they were to be used in agriculture.

In summing up the results of investigations, the technological scheme of a sewage treatment from glycerine production has been given.

Technological scheme:

1) Expansion tank which serves simultaneously as a settling tank for a small quantitty of a tarkind suspension.

2) Biological deposit.

3) System of sewages cleaning including:

   a) sorption columns filled up with peat or brown coal (better economic effects),

   b) aeration.

Sewages cleaned in this way, taking into account a regular process of treatment, can be drained to the tank without fear of disturbing its biological equilibrium.

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G. GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii:; IS

Inżynieria Sanitarna z. 1, 1960 r., s. 139, zł 11,25
Inżynieria Sanitarna z. 2, 1962 r., s 109, zł 8,40
Inżynieria Sanitarna z. 3, 1961 r., s. 75, zł 5,80
Inżynieria Sanitarna z. 4, 1962 r., s. 70, zł 4,95
Inżynieria Sanitarna z. 5, 1964 r., s. 76, zł 6,15
Inżynieria Sanitarna z. 6, 1964 r., s. 201, zł 12,30
Inżynieria Sanitarna z. 7, 1965 r., s. 143, zł 4,—
Inżynieria Sanitarna z. 8, 1965 r., s. 200, zł 16,75
Inżynieria Sanitarna z. 9, 1966 r., s. 183, zł 11,—
Inżynieria Sanitarna z. 10, 1966 r., s. 137, zł 8,—