VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Aušra Mažeikienė

GELEŽĮ IR MANGANĄ OKSIDUOJANČIŲ BAKTERIJŲ VEIKLOS INTENSYVINIMO GERIAMAJAM VANDENIUI RUOŠTI TYRIMAS IR PRITAIKYMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka (04T)

Vilnius 2004

Darbas atliktas 2000-2004 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

Darbo vadovas :

Prof. dr. Algirdas Bronislovas MATUZEVIČIUS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka 04T).

TURINYS

ĮVADAS 4

Darbo problema 4
Darbo aktualumas 6
Darbo tikslas 6
Pagrindinai darbo uždaviniai 6
Darbo naujumas 6
Praktinė vertė 7

1. Geležį bei manganą oksiduojančių bakterijų ypatybių ir jų pritaikymo požeminio geriamojo vandens ruošimui analitinė literatūros apžvalga 11

1.1. Gelžbakterių morfologiniai ir fiziologiniai požymiai, augimo sąlygos ir paplitimas Lietuvoje 11
1.2. Biologiniu oksidavimu pagrįstos geriamojo vandens ruošimo technologijos 27
1.3. Išvados 43

2. Gelžbakterių identifikavimo ir kiekybinės apskaitos eksperimentiniai lyginamieji laboratoriniai tyrimai 44

2.1. Tyrimų metodika ir programa 44
2.2. Tyrimų rezultatai 48
2.3. Išvados 57

3. Eksperimentiniai gelžbakterių identifikavimo ir jų biomasės pasiskirstymo atviruosiuose gamybiniuose geriamojo vandens ruošimo koštuvuose tyrimai 58

3.1. Antavilių vandentiekio stoties geležies ir mangano šalinimo technologinių procesų aprašymas 58
3.2. Tyrimų metodika ir programa 62
3.2.1 Vandens savybių tyrimas 62
3.2.2 Gelžbakterių identifikavimas ir apskaita 62
3.2.3 Manganą oksiduojančių bakterijų auginimas mitybinėje terpėje 63
3.3. Tyrimų rezultatai 64
3.4. Išvados 68

4. Fizinio – biologinio geležies bei mangano šalinimo iš požeminio vandens eksperimentiniai tyrimai 69

4.1. Tyrimų programa 69
4.2. Tyrimų metodika 70
4.2.1 Eksperimentinis stendas ir tiriamojo vandens savybės 70
4.2.2 Eksperimentinio technologinio proceso parametrai ir jų nustatymo priemonės 73
4.3. Tyrimų eiga ir rezultatai 80
4.3. Išvados 104
IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS 106
LITERATŪRA 108

ĮVADAS

Darbo problema

Lietuvoje eksploatuojamų vandenviečių požeminio vandens analizė rodo, kad jame yra pernelyg dideli geležies ir mangano kiekiai, kurie kai kuriose vietose (Nidoje, Preiloje, Dauguose, Molėtuose, Širvintose) viršija Lietuvos geriamojo vandens higienos normą šešis kartus pagal geležies analitės vertę ir keturis kartus pagal mangano analitės vertę.

Lietuvos miestų vandentiekiuose veikia apie 100 geležies šalinimo iš požeminio vandens įrenginių, tačiau HN 24:2003 reikalavimus atitinkantį geriamąjį vandenį paruošia tik keletas, kaip pvz. Vilniaus m. Antavilių, Sereikiškių bei Kirtimų ruošyklos. Neefektyvaus darbo priežastys įvairios: tai netinkamai parinkta technologija (Neringos vandenvietėse), vandentiekos įrenginiai eksploatuojami netinkamu režimu, pasenusi atvirųjų koštuvų konstrukcija, geležies šalinimui trukdančios organinės medžiagos vandenyje ir pan. Yra tokių vandens ruošyklų, kuriose geležis šalinama pakankamai efektyviai, tačiau manganas išlieka. Mangano šalinimas iš požeminio vandens yra daug sudėtingesnis, negu geležies, nes mangano junginiai daug patvaresni oksidavimui ir kitoms cheminėms transformacijoms. Manganui šalinti iš vandens reikia didelių investicijų. Todėl šią problemą reikėtų spręsti kompleksiškai, tobulinant vandens kokybės gerinimo metodus, įgalinančius manganą šalinti kartu su geležimi. Naujų (pastatyti 2001m.) Vilniaus miesto Antavilių geležies ir mangano šalinimo įrenginių statybai prireikė apie 29 mln. litų. Šioje vandentiekio stotyje įdiegta bereagentė supaprastinto vandens aeravimo, košiant jį per atvirųjų koštuvų kvarcinio smėlio užpildus, technologinė schema. Nors minėtais įrenginiais gėrimui paruošiamas labai geros kokybės vanduo, košimo greitis yra tik 5-6 m/h, kiekvieno koštuvo plovimui (jų yra 8) reikia apie 350 m^3 vandens. Minėti technologiniai parametrai turi būti tobulinami.

Geležies ir mangano šalinimas iš požeminio vandens grindžiamas jų dvivalenčių junginių oksidavimu į trivalenčius (mangano – keturvalenčius) netirpius vandenyje junginius bei jų sulaikymu. Oksidavimui dažniausiai naudojamas vandenyje ištirpintas deguonis arba reagentai. Kai kurias priemaišas deguonis oksiduoja labai lėtai, o reagentų, stiprių oksidatorių naudojimas geriamojo vandens ruošimui turi trūkumų: vandenyje gali susidaryti žmogaus sveikatai žalingų reakcijos produktų (chloro organinių, kancerogeninių junginių, manganatų ir kt.), vandens ruošimas pabrangsta.

Pastaruoju metu daugelyje šalių (JAV, Kanada, Vokietija, Danija, Suomija, Japonija ir kt.) pradėta naudoti nauja biologinio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens technologija. Ši technologija užtikrina labai geras natūralias gamtines geriamojo vandens savybes bei sutaupo

lėšas jo paruošimui, todėl ji yra perspektyvesnė už visas kitas naudojamas technologijas. Minėta technologija pagrįsta mikroorganizmų (gelžbakterių) gyvybine veikla, kuri reikšminga geležies bei mangano formų ir koncentracijos vandenyje kitimui. Biologinis geležies bei mangano šalinimas iš požeminio vandens lėtaisiais koštuvais plačiai naudojamas Suomijoje. Tačiau košimo greitis koštuve tik 0,05-0,3 m/h. Jei lėtieji koštuvai įrengti atvirame ore, vandens paviršiuje užšąla ledas, taigi šie įrenginiai gali veikti tik pakankamai šilto klimato sąlygomis. Todėl išlieka technologinių parametrų tobulinimo būtinybė.

Požeminis vanduo yra homogeninė daugelio cheminių elementų ir jų junginių sistema, čia oksidacijos reakcijos vyksta tam tikru nuoseklumu: pirmiau oksiduojami aldehidai, po jų sulfidai, metanas, geležis, amonis, manganas. Lietuvos požeminiame vandenyje dažnai pasitaiko amonio jonų, kuriuos privalu suoksiduoti prieš šalinant manganą. Biologinį amonio jonų oksidavimą gamtoje vykdo nitrifikuojančios bakterijos (*Nitrosomonas europea, Nitrosospira*). Kitą grupę vandens mikroorganizmų, vadinamų gelžbakterėmis, sieja bendra savybė: jos kaupia trivalentę geležį ir keturvalentį manganą ląstelių paviršiuje, kapsulėse ar apvalkalėliuose, sudarydamos jų netirpius neorganinius junginius. Susidaro geležies bei mangano hidroksidai, kurių dalis gali būti sorbuota uolienų paviršiuje ir pavirsti nuosėdomis. Ši gelžbakterių savybė oksiduoti ir absorbuoti bei adsorbuoti minėtas vandens priemaišas panaudojama geriamojo vandens ruošimo įrenginiuose. Gelžbakterių kultūrose tam tikromis sąlygomis gali vykti ir redukcijos procesai. Visi šie procesai dar mažai tirti. Dėl didžiulės mikroorganizmų, sąlygiškai priskiriamų gelžbakterių grupei, įvairovės jų vaidmuo geležies formavimuisi požeminiame vandenyje gali būti labai skirtingas.

Geriamasis vanduo vertinamas pagal chemines, mikrobiologines, toksikologines, juslines savybes. Didesnės ištirpusios geležies ir ypač mangano jame koncentracijos neigiamai veikia žmogaus sveikatą. Geležies ir mangano kiekis geriamajame vandenyje ribojamas dėl organoleptinių savybių, didesni šių priemaių kiekiai dažo skalbinius, indus, vanduo įgauna nemalonų skonį bei kvapą. Vamzdynuose bei vandens šildytuvuose atsiradę geležies ir mangano sankaupos apsunkina vandens tiekimą ir jau tampa ekonomine problema. Siekiant užtikrinti galimai patikimesnę geriamojo vandens sanitarinę kokybę ir maksimaliai išsaugoti jo natūralias savybes, geležies ir mangano priemaišoms šalinti iš požeminio vandens labiausiai būtų vertos dėmesio fizinio-biologinio oksidavimo technologijos. Todėl tikslinga ištirti bereagenčio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens procesą bakteriologiniu aspektu ir pritaikyti gelžbakterių veiklai optimalų technologinį režimą, šalinant minėtas priemaišas.

Darbo aktualumas

Geležis ir manganas Lietuvos požeminiame vandenyje – komponentai, kurių kiekis labiausiai pažeidžia geriamojo vandens kokybės normatyvinius reikalavimus. Šiuo metu pažangiausias būdas minėtoms priemaišoms šalinti yra bereagentės technologijos, kur svarbus vaidmuo tenka biologiniam oksidavimui. Tačiau vykstant biologiniam oksidavimui, nenustatyti ir neoptimizuoti tokie technologiniai parametrai, kaip vandens košimo greitis, koštuvų plovimo trukmė bei intensyvumas ir kt. Gelžbakterių veiklos priklausomybė nuo minėtų veiksnių dar nėra pilnai ištirta ir panaudota, kas aktualu šiai dienai.

Darbo tikslas

Ištirti bereagenčio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens procesą bakteriologiniu aspektu. Nustatyti šio proceso pagrindinius technologinius parametrus. Ištirti gelžbakterių veiklos dėsningumus ir tos veiklos intensyvinimo būdus. Pasiūlyti progresyvesnes geležies ir mangano biologinio oksidavimo technologijas šalinant šias medžiagas iš požeminio vandens.

Pagrindinai darbo uždaviniai

- identifikuoti geležį bei manganą oksiduojančias bakterijas Lietuvos vandens ruošimo įrenginiuose;
- kiekybiškai įvertinti gelžbakteres ir ištirti jų pasiskirstymą tam tikruose koštuvų užpildo gyliuose;
- ištirti veiksnius, nuo kurių priklauso šių bakterijų veiklos efektyvumas šalinant geležį ir manganą iš ruošiamo vandens;
- pasiūlyti būdus gelžbakterių veiklos intensyvinimui.

Darbo naujumas

Šiame darbe atliktas hipotezės, kad geležį bei manganą oksiduojančios bakterijos gali augti kai kuriuose Lietuvos požeminio vandens ruošimo įrenginiuose ir įtakoti geležies bei mangano priemaišų šalinimą iš vandens, eksperimentinis patikrinimas. Nauja tai, kad gelžbakterių

identifikavimo ir kultivavimo metodika buvo patobulinta ir pritaikyta Lietuvos geriamojo vandens ruošyklų kvarcinio smėlio apnašose esančių šių mikroorganizmų tyrimui. Pirmą kartą Lietuvoje ištirtas geležį bei manganą oksiduojančių mikroorganizmų kiekybinis pasiskirstymas geriamojo vandens ruošimo koštuvų užpildų smėlio apnašose, rasti gelžbakterių veiklos, šalinant iš vandens geležies bei mangano junginius, dėsningumai ir priklausomybė nuo pagrindinių technologinių parametrų.

Praktinė vertė

Gelžbakterių identifikavimo ir apskaitos metodika patobulinta ir pritaikyta Lietuvos geriamojo vandens ruošyklose esančių geležį bei manganą oksiduojančių mikroorganizmų tyrimui.

Nustatyta, kad Lietuvos požeminis vanduo (iš daugumos vandenviečių, kuriose vandens kokybės analitės artimos tirtąjam Antavilių bei Kirtimų ruošyklų vandeniui) yra tinkamas fiziniam-biologiniam geležies bei mangano šalinimui ir jame natūraliai yra gelžbakterių.

Eksperimentiniais tyrimais nustatyti pagrindiniai technologiniai parametrai (vandens košimo greitis, koštuvų užpildų plovimo intensyvumas, užpildų medžiaga ir grūdelių dydis, aeravimas, vandens temperatūra, pH, $ChDS_b$), įtakojantys gelžbakterių veiklą ir užtikrinantys tinkamą geležies bei mangano šalinimą iš vandens, kai vandens kokybės analitės tam tinkamos.

Matematiškai daugianariais aprašytas geležies, amonio jonų bei mangano koncentracijų kitimas vandenyje, jam patenkant į vis gilesnius koštuvų užpildų sluoksnius, gautos formulės palygintos su iki šiol naudotomis bereagenčiam procesui aprašyti.

Vadovaujantis tyrimų rezultatais, pateiktos rekomendacijos naujos technologijos (kai geležies bei mangano priemaišos šalinamos iš vandens vien fizinių-biologinių procesų dėka) įdiegimui toms geriamojo vandens ruošykloms, kuriose vandens kokybės analitės artimos tirtąjam Antavilių bei Kirtimų ruošyklų vandeniui.

Rezultatų aprobavimas

Pagrindiniai darbo teiginiai ir mokslinių tyrimų rezultatai buvo pateikti ir svastomi trejose tarptautinėse ir šešiose respublikinėse konferencijose. Disertacinio darbo tema paskelbti du straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose, dar vienas straipsnis yra priimtas spausdinti.

Pranešimai konferencijose

1. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Geležį ir manganą oksiduojančių bakterijų veiklos geriamajam vandeniui ruošti tyrimas ir pritaikymas. Pranešimas 2001.02.23 įvykusioje respublikinėje konferencijoje ,,Inžinerinės sistemos'' (Vilnius, VGTU).
2. A Šaltenienė (Mažeikienė). Biologinio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens principai, technologijos, jų taikymo Lietuvoje galimybės. Iš: 4-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos ,,Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2001 m. kovo 15 d., pranešimų medžiaga. Aplinkos apsaugos inžinerija. Vilnius: Technika, 2001, p 75–81.
3. A Šaltenienė (Mažeikienė). Geležies bakterijų biologiniame koštuve eksperimentiniai tyrimai. Pranešimas 2002.03.23 įvykusioje respublikinėje konferencijoje ,,Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities" (Vilnius, VGTU).
4. A Šaltenienė (Mažeikienė). Biologinės oksidacijos ypatumai šalinant iš geriamojo vandens geležį bei manganą. Pranešimas 2002.05.23 – 24 d. įvykusioje tarptautinėje konferencijoje ,,Aplinkos inžinerija" (Vilnius, VGTU).
5. A Šaltenienė (Mažeikienė). Eksperimentiniai gelžbakterių tyrimai Antavilių vandens gerinimo koštuvuose. Iš: Respublikinės konferencijos ,,Inžinerinės sistemos'', įvykusios Vilniuje 2003 m. vasario 23 d., medžiaga. Vilnius: Technika, 2003, p. 63–69.
6. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Biologinio mangano oksidavimo tyrimai gamybiniuose geriamojo vandens ruošimo koštuvuose. Iš: Tarptautinės doktorantų konferencijos ,,Jaunimas siekia pažangos 2003", įvykusios 2003 m. lapkričio 11-14 d., pranešimų medžiaga. Kaunas: LŽŪU Doktorantų Korporacija ,,Kolegos'', 2003, p. 280–284.
7. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Gelžbakterių biomasės augimas eksperimentiniuose koštuvuose. Iš: 7-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos ,,Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities", įvykusios Vilniuje 2004 m. kovo 25 d., pranešimų medžiaga. Aplinkos apsaugos inžinerija. Vilnius: Technika, 2004, p. 71–77.
8. A. Mažeikienė, M. Valentukevičienė, A. Matuzevičius. Экспериментальные исследования биологической очистки подземной воды от железа и марганца. Конференция ,,Научный потенциал мира – 2004''(spaudoje).

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. A. Šaltenienė (Mažeikienė), T. Karosas. Eksperimetiniai biologinio geležies ir mangano šalinimo vienalaipsniu košimu iš aeruoto požeminio vandens tyrimai. *Ekologija*. Vilnius: Mokslo akademijos leidykla. 2003, Nr. 2, p. 3-10.
2. A. Šaltenienė (Mažeikienė), O. Prentkovskis. Experimental investigation of substance concentration changes when filtering water with filters. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, 2004, Vol XII, No 2, p. 71–77.
3. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Gelžbakterių veiklos intensyvinimas eksperimentiniuose smėlio koštuvuose ruošiant geriamąjį vandenį. *Ekologija.* Vilnius: Mokslų akademijos leidykla. 2004, Nr. 4. (priimta spausdinti).

Disertacijos apimtis ir struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, keturi skyriai, išvados ir literatūros sąrašas. Pateikti naudojami terminai ir sutrumpinimai. Disertacijos tekstas išdėstytas 120 puslapių, iš jų 42 paveikslai ir 18 lentelių. Cituojamos literatūros sąrašą sudaro134 publikacijos.

Padėkos

Esu dėkinga VGTU Vandentvatkos katedros vedėjui prof. dr. Algirdui Bronislovui Matuzevičiui už tyrimų problemos suformulavimą, vadovavimą, išsamias konsultacijas ir visokeriopą pagalbą bei pasitikėjimą ir suteiktą galimybę dirbti ir tobulintis katedros dėstytojų gretose.

Dėkoju VGTU Vandentvarkos katedros darbuotojams doc. dr. Marinai Valentukevičienei, doc. dr. Antanui Sakalauskui ir kitiems už konsultacijas ir paramą darbe.

Taip pat dėkoju SP UAB „Vilniaus vandenys'' vadovybei už suteiktą galimybę atlikti eksperimentinius tyrimus pusiau gamybinėmis sąlygomis.

Santrumpos

ChDS – cheminis deguonies sunaudojimas, mgO_2/l.

ChDS, mg O_2/g_u – cheminis deguonies sunaudojimas 1g koštuvų užpildų apnašose esančioms organinėms medžiagoms oksiduoti.

pH – vandenilio rodiklis.

HN 24:2003 – Lietuvos higienos norma „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai “. Patvirtinta 2003 m. liepos 23 d. įsakymu Nr. V-455, 15p.

Eh – elektrocheminis potencialas, mV.

Fe(II), Fe^{2+} – dvivalentės geležies koncentracija, mg/l.

Mn(II), Mn^{2+} – dvivalenčio mangano koncentracija, mg/l.

V_1 – $(NH_4)2Fe(SO_4)_2*6H_2O$ tirpalo kiekis, sunaudotas distiliuoto vandens titravimui, ml.

V_2 – $(NH_4)2Fe(SO_4)_2*6H_2O$ tirpalo kiekis, sunaudotas tiriamojo mėginio titravimui, ml.

Fe(III), Fe^{3+} – trivalentės geležies koncentracija, mg/l.

Mn(IV), Mn^{4+}– keturvalenčio mangano koncentracija, mg/l.

rH – rodiklis, įvertinantis sistemos Eh ir pH, rH = (Eh/29) +2pH.

„Aqua – quant'' testai – MERCK sistemos kolorimetriniai testai, kuriais galima nustatyti bendrosios geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijas vandenyje.

ECO 6 – reaktorius, naudojamas nustatant cheminio deguonies suvartojimo rodiklį.

„MOTIC'' B 1223 A – mikroskopas su keturiais achromatiniais objektyvais ir viršuje prijungtu fotoaparatu, kuriuo galima stebėti bei fotografuoti mėginius, vaizdą didinant 1000 kartų.

„VORTEX'' – purtyklė, kurioje galima vienodu intensyvumu purtyti koštuvų užpildo grūdelius, siekiant nuo jų atskirti gelžbakteres.

k.f.v – kolonijas formuojančių vienetų skaičius. Naudojamas skaičiuojant atskiras gyvas mikroorganizmų ląsteles ar jų grupes, iš kurių selektyviose terpėse gali išaugti mikroorganizmų kolonijos.

Fe_b – bendrosios geležies koncentracija vandenyje, mg/l.

NH_4^+ – amonio jonai.

Moro druska – geležies amonio sulfato ($(NH_4)2Fe(SO_4)_2*6H_2O$) tirpalas.

Geltonoji kraujo druska – kalio heksacianoferoatas $K_4[Fe(CN)_6]$.

1. Geležį bei manganą oksiduojančių bakterijų ypatybių ir jų pritaikymo požeminio geriamojo vandens ruošimui analitinė literatūros apžvalga

1.1. Gelžbakterių morfologiniai ir fiziologiniai požymiai, augimo sąlygos ir paplitimas Lietuvoje

Lietuvoje geležį bei manganą oksiduojančių bakterijų veiklos galimybės gerinant požeminį gėrimui skirtą vandenį nėra tirtos. Užsienio šalių mokslinėje literatūroje šie vandens mikroorganizmai vadinami *,,iron bacteria''*[1-2]. *Gelžbakterėmis* Rusijos mikrobiologas S.Vinogradskis 1952 metais pirmą kartą pavadino chemolitoautotrofiškai egzistuojančius organizmus, oksiduojančius geležį, kad įsisavintų anglies dvideginį. Dabar gelžbakterėms priskiriamas platus ratas autotrofinių ir heterotrofinių organizmų, susijusių su geležies ar mangano oksidavimo procesais [3-14]. Kartu su „klasikinėmis“ geležies bakterijų rūšimis (*Gallionella, Leptothrix, Sphaerotilus, Siderocapsa, Metallogenium, Ochrobium* ir kt.) geležies bei mangano oksidus kaupia daugiau kaip 20 rūšių bakterijų, mikroskopiniai dumbliai ir mikroskopiniai grybai. Metalų junginių kaupimą lemia oksiduotos dvivalentės geležies ar mangano sąveika su bakterijos kapsulėje ar apvalkalėlyje susikaupusiais medžiagų apykaitos produktais. Šių metalų oksidų sankaupos kartais dešimtis kartų viršija ląstelių svorį [15-16].

Iš aukščiau pateiktų duomenų seka, kad geležį ir manganą oksiduojančios bakterijos nesudaro specializuotos fiziologinės grupės. Pats Mn ir Fe oksidavimo procesas apima nespecifines (nors ir fiziologiškais reikšmingas) reakcijas, kuriose sąveikauja nepastovaus valentingumo metalų jonai su toksiniais metabolizmo produktais. Kaip manoma, reakcijų vyksmą apsprendžia ekologinių sąlygų specifika, o ne specializuotų rūšių buvimas. Šią padėtį iliustruoja duomenys apie reakcijos pasikeitimą priešinga kryptimi oksiduojant Mn^{2+} priklausomai nuo organinės medžiagos koncentracijos terpėje:

$$Mn^{2+} \xrightarrow{H_2O_2\text{, katalazė}} Mn^{4+}$$

$$Mn^{4+} \xrightarrow{\text{pertekl. } H_2O_2} Mn^{2+}$$

Bakterijų *Leptothrix, Siderocapsa* ir kt. rūšys gali šią reakciją vykdyti abiem kryptimis. Jei terpėje susidaro metabolizmo produkto H_2O_2 perteklius, mangano hidroksidai ima tirpti. Galutiniai reakcijos produktai įtakojami H_2O_2 susidarymo mikroorganizmams kvėpuojant greičio ir katalazės aktyvumo. Šie faktoriai priklauso nuo organinių medžiagų tirpale koncentracijos bei bakterijų

populiacijos fiziologinės būklės, kuri pasireiškia kaip dviejų mikroorganizmų struktūra, kai vienas tų mikroorganizmų turi aktyvią katalazę, o kitas gamina vandenilio peroksidą [16]. Aukščiau parodytų reakcijų fiziologinė prasmė – nuodingo metabolizmo produkto detoksikacija. Kadangi metabolizmo produktas H_2O_2 susidaro daugelyje biologinių reakcijų, tai paaiškina didelį gelžbakterių išplitimą skirtinguose biotopuose. Pagal turimus duomenis, šių organizmų kiekis vandens telkiniuose gali siekti 70 – 90 % viso bakterioplanktono. Akivaizdu, kad jų geocheminė veikla turi milžiniškus mastus geležies bei mangano apykaitoje ir rūdų susidaryme [17-26].

Požeminiame vandenyje dažnai pasitaikantys geležies ir mangano junginiai sukelia vandentiekio gedimus, blogina geriamojo vandens skonį, spalvą bei kvapą [27-46]. Ištirpusi Fe dažnai būna kompleksinių junginių (bikarbonatų, rečiau sulfatų arba organinių rūgščių) sudėtyje. Ištirpęs Mn dažniausiai sutinkamas oksidų arba karbonatų formos [47-50]. Šių tirpių arba koloidinių junginių skaidymas ir virtimas netirpiais junginiais glaudžiai susijęs su bakteriniais procesais. Iš šiuo metu žinomų apie 60 rūšių geležies bakterijų vienos gyvena autotrofiškai, t. y. jų gyvybinei veiklai nereikalingi organiniai anglies junginiai, kitos pasirinktinai kaip anglies šaltinį naudoja anglies dvideginį arba organinę anglį (miksotrofinės gelžbakterės) ir trečios yra heterotrofiniai organizmai, kurie be organinių junginių iš viso negyvena [51]. Anglies junginių biologiniam pakeitimui reikalinga energija gaunama chemosintetiškai iš autotrofinio gyvenimo būdo, būtent Fe^{2+} į Fe^{3+} oksidacijos metu, o atitinkamai Mn^{2+} į Mn^{4+} oksidacijos metu. Vykstant šiems procesams, aplinkoje turi būti bent nedideli (apie 0,2 mg/l) deguonies kiekiai. Apjungus autotrofines ir fakultatyviai autotrofines gelžbakterių formas ir jas priešpastačius heterotrofinėms, gaunamos dvi pagrindinės mikroorganizmų grupės, apibūdintos Dorfo (1935) ir Bajerio (1937) [51]. Šias grupes sudarančios gelžbakterės pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Pagrindinės gelžbakterių grupės

Gelžbakterių savybės	Autotrofinės ir fakultatyviai autotrofinės gelžbakterės	Heterotrofinės gelžbakterės
Ekologinės savybės	Fe^{2+} ir Mn^{2+} jonai priimami į bakterijos ląstelę. Išsiskyrę oksidai keliskart viršija lastelės dydį. Dažniausiai sutinkamos vandenyse, kur nedaug organinių medžiagų	Fe^{2+} ir Mn^{2+} jonai į ląstelės vidų neprimami, vyksta tik išorinė jų adsorbcija. Tas procesas neteikia energijos. Sutinkamos vandenyse, kur daug organinių medžiagų

1.1 lentelės tęsinys

Gelžbakterių savybės	Autotrofinės ir fakultatyviai autotrofinės gelžbakterės	Heterotrofinės gelžbakterės
Netirpių hidroksidų išskyrimo forma	Fe^{3+} ir Mn^{4+} kaupiasi prie ląstelių sienelių drebučių arba grandinių, kaspinų pavidalu	
	Leptothrix discophora *Leptothrix echinata* *Leptothrix lopholea* *Leptothrix ochracea* *Leptothrix isatchenkai* *Leptothrix mosevaensis* *Leptothrix sibirica* *Leptothrix trichogenes* *Crenothrix polyspora* *Clonothrix fusca*	*Leptothrix major* *Leptothrix thermalis* *Leptothrix pseudovacuolate* *Crenothrix tenuis*
	Sudaro drebučius	
	*Haplak*o bakterijos *Syderocystis vulgaris* *Ochrobium tectum*	 *Siderocapsa mayor* *Siderocapsa treubii*
	Sudaro grandines, kaspinus	
	Gallionella feruginea *Gallionella minor* *Gallionella major* *Siderophagus corneolus*	*Gallionella infurcata*
	Kaupia Fe^{3+} ar Mn^{4+} ant ląstelių sienelių	
	Siderobacter div. Sp. *Naumanniella catenata* *Naumanniella minor* *Naumanniella pygmaea*	*Naumanniella neustonica*
	Metalų hidroksidai nuo ląstelių atsiskyrę	
	Sidерococcus limoniticus	*Sidерococcus communis*

Geležies bei mangano nuosėdų susidarymo procesas veikiant autotrofiniams mikroorganizmams yra toks: dvivalenčiai geležies ir mangano junginiai šarminėje aplinkoje dėka absorbcijos jėgų patenka į ląsteles, ten oksiduojami ir tuo pačiu pereina į neutralių organinių druskų koloidinę formą. Į paviršių išsiskyrę hidrozoliai koaguliuoja susilietę su elektrolitais turtinga aplinka ir pavirsta hidrogeliais, kurie iškrenta nuosėdų pavidalu. Toliau pamažu vykstant koloidinių cheminių struktūrų pokyčiams, susidaro patvarūs hidroksidai arba oksidai. Šiame procese dar nėra aišku, kokios cheminės jėgos turi įtakos adsorbuotų druskų pasikeitimui, kur yra pirminė reakcijos vieta ir kokios praeinamos cheminės pakopos. Manoma, kad neorganinės geležies ir mangano druskos panaudojamos energijos gavimui, taip pat energija gali būti gaunama ir iš kompleksinių geležies bei mangano organinių junginių. Tuomet nuo sieros vandenilio atskeltas geležies oksihidratas pereina į sulfidhidratą, o atskilus vandeniliui ir prisijungus sierai virsta bisulfidu ir netirpiu geležies sulfidu.

Biologinės oksidacijos virsmai nėra pilnai ištirti, todėl išsiskiriančios šilumos kiekis apskaičiuojamas gana sąlygiškai. Buvo pastebėta, kad manganas yra blogesnis šilumos davėjas, negu geležis:

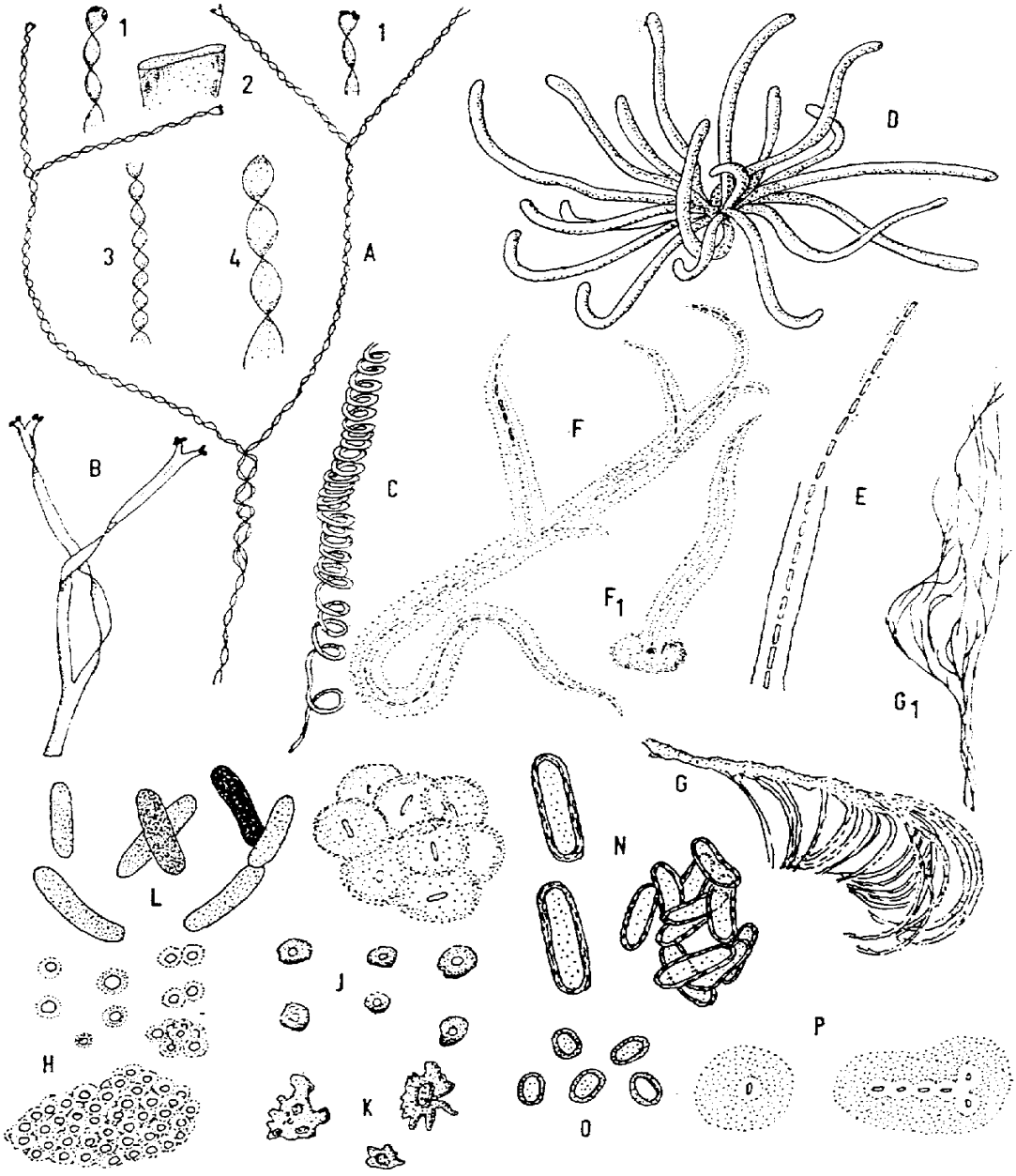
$$\begin{cases} FeCO_3 + 1\,{}^1\!/_2\, H_2O + {}^1\!/_2\, O = Fe(OH)_3 + CO_2 + 94.5\,cal. \\ MnCO_3 + 2H_2O + O = MnO(OH)_2 + CO_2 + 54\,cal. \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} 2FeO + [O] + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 235\,cal. \\ 2MnO + O_2 + 2H_2O = 2MnO(OH)_2 + 40\,cal. \end{cases} \quad (2)$$

Jeigu remsimės pastaraja formulių pora (2), pamatysime, kad mangano virsme išskiriančios šilumos kiekis yra beveik 6 kartus mažesnis negu geležies oksidacijoje. Bakterija, kuri yra tinkama kaip geležies, taip ir mangano nusodinimui, privalo perdirbti daugiau kaip 6 kartus mangano negu geležies, kad gautų tą patį energijos kiekį. Praktiškai vandentiekio įrenginiuose esant gamybiniams sutrikimams, mangano šlakai pasitaiko dažniau, nei geležies.

Šalia pirminio oksidų susidarymo, kurio metu išsiskiria energija, vyksta ir antrasis nuosėdų išsiskyrimo procesas. Jo metu energija neišsiskiria. Auga heterotrofinės bakterijų formos, kurios anglies poreikį patenkina iš organinių šaltinių. Čia mangano ir geležies adsorbcija remiasi specifiniu bakterijos ląstelės sienelių arba ją gaubiančių drebučių apvalkalų poveikiu. Bakterijų buvimo privalumai tame, kad jos savaime dauginasi ir Fe bei Mn oksidaciją ne tik palaiko, bet ir skatina. Antrasis nuosėdų išsiskyrimo procesas – dažniausiai jau mikroorganizmams žuvus – vyksta ir autotrofinėse formose, susidarant nepaprastai sotiems nepermatomiems kaspinams *Gallionella*- arba *Leptothrix*- ir *Crenotrix*- rūšyse. Antrinio nuosėdų išsiskyrimo procesas reikšmingas biologiniu būdu šalinant iš vandens manganą, nes bakterijų veiklos produktas pats adsorbuojančiai veikia

vandenyje ištirpusį dvivalentį Mn. Kai kurios gelžbakterės labiau kaupia geležį, kitos – manganą. Pavyzdžiui, *Clonotrix fusca* mikroorganizmai Scholler [51] bandymuose nuo 4 iki 11 kartų daugiau sukaupė savo „kaspinuose" mangano negu geležies, kai vandenyje buvo 0,2 mg/l Fe_b ir 0,3 mg/l Mn_b. Dažniausiai vandens ūkyje pasitaikantys ir reikšmingi gelžbakterių tipai parodyti šiame paveiksle:



1.1 pav. Kai kurie gelžbakterių tipai, pasitaikantys vandens ūkyje.

Čia: A. *Gallionella ferruginea*. B. *Gallionella minor*. C. *Spirosoma – Typus*. D. *Leptothrix lopholea.*

E. *Leptothrix oxracea*. F, F_1. *Leptothrix disophora*. G, G_1. *Leptothrix trichogenes*. H. *Siderocapsa treubii*.

L. *Siderobacter latum*. K. *Siderocystis vulgaris.* N. *Naumanniella minor.* O. *Naumanniella pygmaea*.

P. *Sidirocystis minor*.

Crenothrix polyspora ir *Clonothrix fusca* priklauso siūlinėms kaspininėms bakterijoms. Pirmosios yra neišsišakojusios, o antrosios tariamai išsišakojusios. Masiškai besivystydamos jos sudaro iki 1 cm storio gleivėtas apnašas pilkos, rusvos, o išsiskiriant manganui – juodos spalvos. Siūlinėms bakterijoms priskiriama daugiarūšė *Leptothrix* bakterija su siaurai išsišakojančia *L. ochracea,* plačiai išsišakojančia *L. discophora*, daugiasiūle *L. lopholea* ir pagal į vištos krūtinėlės formą panašius darinius atpažįstamą *L. trichogenes*. Iš vienaląsčių formų *Gallionella feruginea* yra viena iš išskirtiniausių ir gamybinėse technologijose svarbiausių atstovų. Ji geležies nuosėdas kaupia ne ant ląstelės sienelių ar drebučių apvalkale, bet sudaro apie savo ašį besivyniojantį geležies oksihidrato kaspiną, kuris nusėda ant pagrindo dugno, kai kokai laikosi ant kaspino sklastymo. Kokai maži – vos 1μm ilgio, o kaspinai gali būti nutrūkę, tad mikroskopuojant pastebimi tik jų gabalėliai. Panašios struktūros, bet žymiai stipresnė ir platesnė yra *Gallionella minor.*

Pagal geležies oksidacijos proceso reikšmę pačių bakterijų medžiagų apykaitoje geležies bakterijos skirstomos į 2 grupes: pirmąją, palyginti negausią, sudaro obligatinės acidofilinės ,,tikrosios'' geležies bakterijos, naudojančios dvivalentę geležį kaip energijos šaltinį [52]. Jos dalyvauja geležies oksidacijoje rūgščiuose geležies turinčiuose šaltiniuose, ežeruose, sutinkamos aktyvios vulkaninės veiklos zonose, bet labiausiai jų veikla pasireiškia įvairių rūdų telkiniuose. Optimalus pH šiems organizmams yra mažiau nei 4,5 ir dažniausiai būna nuo 2 iki 3. Įdomu pažymėti, kad oksiduodamos sierą *Sulfolobus* rūšys gali vystytis plačiose pH ribose (nuo 1 iki 7), tuo tarpu jų augimas oksiduojant dvivalentę geležį galimas tik rūgščioje terpėje, kai pH < 3,5. Tai susiję su šių bakterijų kvėpavimo grandinės funkcionavimo ypatumais oksiduojant geležį.

Kitą stambią grupę sudaro mikroorganizmai, oksiduojantys geležį ir manganą neutralioje ar silpnai šarminėje terpėje. Šios grupės atstovai plačiai paplitę gėluose ir jūriniuose vandens telkiniuose ir su jų veikla susijęs nuosėdų susidarymas.

Bendros gelžbakterių charakteristikos pateikiamos [53] leidinyje. Nurodoma, kad bakterijos savo gyvenamojoje vandeningoje terpėje sugeba metabolizuoti redukuotą geležį ir kaupti ją trivalentės geležies oksido forma savo gleivingose išskyrose. Šio tipo bakterijos energiją gauna oksiduodamos geležį iš dvivalentės į trivalentę, pastaroji nusėda trivalentės geležies hidroksido pavidalu. Geležis gali būti paimama iš vandentiekio vamzdžių ar iš vandens juose. Nusėdusio $Fe(OH)_3$ kiekis būna labai didelis, lyginant su apsuptomis ląstelėmis. Panašus veiklos mechanizmas ir bakterijų, oksiduojančių manganą.

Kai kurios gelžbakterės, pačios neoksiduodamos dvivalentės geležies, gali būti geležies ištirpimo ar nusėdimo netiesiogine priežastimi. Augdamos jos arba išlaisvina geležį utilizuodamos organinius junginius, prie kurių yra prikibusi geležis, arba jos pakeičia aplinkos sąlygas ir leidžia geležiai ištirpti ar nusėsti.

Identifikuojant gelžbakteres pasiskirstymo sistemose, iškyla problemų paimant tinkamus identifikacijai bandinius. Oro ar kitų aplinkos pokyčių sukelto Fe(II) oksidavimosi pasekoje atsiradęs pastovus intensyvios geležies nusėdimas dažnai maskuoja gelžbakterių apvalkalus ir stiebus. Tokiuose siūluose ląstelės dažnai žūva ir susiskaido, o siūlai sutraukomi geležies nuosėdų ar sunaikinami.

Literatūros šaltinyje [53] pateikiami kai kurių gelžbakterių morfologiniai ypatumai.

Crenothrix polyspora – bakterijos siūluose, apvalkalo viduje išsidėstę skirtingo dydžio ir formos ląstelės. Ypač pabrėžtinos daugybinės mažos apvalios ląstelės. Šis skiriamasis bruožas davė vardą „polyspora“. Jaunos augančios kolonijos paprastai nėra inkrustuotos geležimi ar manganu. Senesnės kolonijos turi tuščių apvalkalų, kurie yra smarkiai inkrustuoti metalų hidroksidais. Ląstelių dydis gali smarkiai kisti: stiebo pavidalo ląstelių plotis kinta nuo 1,2 iki 2,0 μm, ilgis – nuo 2,4 iki 5,6 μm. Kokono tipo ląstelių diametras apie 0,6 μm.

Sphaerotilus natans siūlai savo viduje kaupia laisvų ląstelių grupeles. Yra „netikrų“ atšakų ir sričių be smulkių ląstelių. Atskirų ląstelių dydis apvalkale gali būti nevienodas, nuo 0,6 iki 0,4 μm pločio ir nuo 1,0 iki 12,0 μm ilgio; daugumos „stygų“ plotis yra nuo 1,1 iki 1,6 μm; ilgis – nuo 2,0 iki 4,0 μm.

Gallionella feruginea suformuoja susuktą $Fe(OH)_3$ stiebą, pati ląstelė dažnai būna stiebo viršūnėje. Stiebai šakojasi ten, kur ląstelės yra pasidalijusios. Neorganinės geležies nuosėdos ant ir aplink stiebus dažnai „ištepa“ kontūrus. Pačios ląstelės yra nuo 0,4 iki 0,6 μm pločio ir nuo 0,7 iki 1,1 μm ilgio.

Siderocapsa trenhii yra vienaląstė geležies bakterija. Paprastai būna apsupta $Fe(OH)_3$ nuosėdomis. Atskiros ląstelės plotis svyruoja nuo 0,4 iki 1,5 μm, ilgis – nuo 0,8 iki 2,5 μm.

Mokslinėje literatūroje pateikiama keletas gelžbakterių identifikavimo metodikų. Viena iš paprastesnių yra vandens mėginių su gelžbakterėmis dažymo ir mikroskopavimo metodika (Kuzniecov, Dubinina, 1989). Siūloma vandenį iš šulinių ar vamzdynų prafiltruoti pro 0,45 μm membraninį filtrą, filtrą išdžiovinti ir su imersija tirti mikroskopu. Fazinio kontrasto mikroskopai leidžia tirti nedažytą kultūros medžiagą. Naudojant įprastinius šviesos mikroskopus, mėginį rekomenduojama dažyti tušu ar laktofenoliu mėlynuoju. Kad ištirpinti $Fe(OH)_3$, ties vienu dengiamojo stikliuko kraštu reikia užlašinti keletą lašų 1N HC1 ir patraukti juos po dengiamuoju stikliuku pridedant filtravimo popierių prie priešingo stikliuko krašto. Kad įsitikinti, ar medžiaga yra geležis, į bandinį ant stikliuko dedama kalio ferocianido tirpalo, uždengiama ir įtraukiama 1N HC1 po dengiamuoju stikliuku. Susidaro mėlynos nuosėdos, nes geležis aplink ląsteles ir siūlus yra

ištirpusi. Mikroorganizmai identifikuojami lyginant su turimais gelžbakterių brėžiniais ar nuotraukomis.

Apskaičiuojamas mikroorganizmų kiekis, kartu kiekybiškai nustatant oksiduotas metalų formas, sukoncentruotas ant ląstelių. Tyrimai parodė, kad beveik visas oksiduotas manganas nuosėdose sukauptas ant ląstelių paviršiaus (Dubinina, 1981).

Kitas kelias įvertinti mikroorganizmų vaidmeniui Fe ir Mn oksidavimo procesuose – gamtinių procesų modeliavimas. Šie procesai vyksta gamtinėje aplinkoje (vandenvietėse) natūralių mikrobiologinių visumų dėka. Biologinių procesų atskyrimui nuo cheminių naudojama ihibitorinė analizė.

Identifikuojant geležį ir manganą oksiduojančius mikroorganizmus, jų auginimui naudojamos diferencialinės terpės. Šios terpės pasižymi nedideliu organinės medžiagos kiekiu, nes, kaip anksčiau minėta, didėjant organinės medžiagos koncentracijai vandenyje daugėja metabolizmo produktų (H_2O_2), kurie tirpdo metalų hidroksidus. Antra sąlyga gelžbakterių auginimui – Fe^{2+} ir Mn^{2+} koncentracijos aplinkoje. Todėl terpių sudėtyje turi būti mažai tirpių arba kompleksinių metalų ir organinės medžiagos junginių (arba Mn $SO_4 \cdot * 4\ H_2O$). Reikia prisiminti, kad dauguma mitybinių terpių, naudojamų identifikuoti daugelį Mn ir Fe oksiduojančių organizmų, nėra selektyvios atskiriems jų atstovams. Tose pačiose terpėse iš gamtinių medžiagų mėginių išauga atskiroms taksonominėms grupėms priklausančių oligotrofinių Mn oksiduojančių organizmų kolonijos. Daugelio žinomų pagal morfologinius aprašymus gelžbakterių nepavyksta auginti maitinamose terpėse. Tarp jų *Ochrobium tectum*, *Crenothrix polyspora*, *Siderococcus, Caulococcus, Toxothrix, Spirothrix* ir kt.

Auginant gelžbakteres žemiau pateiktose terpėse susikaupia geltonai – oranžinis geležies ir rudas mangano hidroksidas. Mažesni šių hidroksidų kiekiai aptinkami juos nudažant benzidino tirpalu arba geltonąja kraujo druska.

Kai kurių geležį ir manganą oksiduojančių bakterijų auginimui skirtos terpės:

Terpė *Sphaerotilus natans* auginimui

(Ambruster, 1969)

Na laktatas	10 mg	$MgSO_4 * 7H_2O$	22,5 mg
NaH_4CI	1,7 mg	$CaCI_2$	27,5 mg
KH_2PO_4	21,5 mg	$FeCI_3 * 6H_2O$	0,25 mg
$Na_2HPO_4 * 7H_2O$	24,4 mg	Dist. vanduo	1000 ml

Laktatas sterilizuojamas atskirai ir 10% tirpalo būvyje įterpiamas į terpę prieš bakterijų išsėjimą. pH turi būti 7,2. Išpilstyta po 25 ml į kolbas terpė užkrečiama bakterijomis. Po 2 – 5 parų terpės paviršiuje pasirodo *Sphaerotilus* gleivėtos plėvės pavidalu.

Terpė *Metallogenium* auginimui

(Zavarzinas, 1961)

Mangano acetatas	0,1 g
Difko agaras	15 g
Vandentiekio vanduo	1000 ml

Ant sustingusios terpės paviršiaus Petri lėkštelėje patalpinamas sėjamos medžiagos lašas. *Metallogenium* taškinių ar difuzinių rudų dėmių pavidalu dažniausiai pasirodo šalia mikroskopinių grybų kolonijų. *Metallogenium* (0,1 – 0,5 μm) pasiskirsto tarp grybų hifų ir susideda iš siūlinių struktūrų arba charakteringų ,,voriukų“ (Perfiljevas, Gabe, 1961).

Terpė *Gallionella* auginimui

(Kucera, Wolfe, 1957)

NH_4CI	1 g	$CaCI_2 * 6H_2O$	0,1 g
K_2HPO_4	0,5 g	FeS, suspensija	Perteklius
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2 g	Dist. vanduo	1000 ml

Suspensija išmaišoma išlydytame agare ir įterpiama į mėgintuvėlio dugną. Agarui sustingus, 5 – 7 cm virš agaro pilama sterili tiršta terpė. Terpė prapučiama anglies dvideginio srove. Dėl to dalis geležies sulfido išyra ir terpėje sumažėja deguonies. Į paruoštą terpę įterpiamos geležingos nuosėdos, kuriose mikroskopiškai aptikta *Gallionella.* pH turi būti 7,2. *Gallionella* augimą parodo oranžinės nuosėdos ant mėgintuvėlio sienelių mikroaerobinėje zonoje, kur joms tinkama geležies ir deguonies koncentracija.

Yra keletas citocheminių metodų išskirti geležį bei manganą oksiduojantiems mikroorganizmams. Identifikuojant geležį oksiduojančius mikroorganizmus naudojama geltonoji kraujo druska, o manganą – benzidininis testas. Abiem atvejais vanduo (5 – 20 ml) filtruojamas per membraninius filtrus (porų diametras 0,2 μm). Norint aptikti geležį oksiduojančias bakterijas, filtrai dažomi geltonąja kraujo druska ir eritrozino tirpalu. Stebint nudažytus filtrus mikroskopu, matyti raudonos spalvos mikroorganizmų ląstelės ir mėlynos spalvos jų kapsulės, kur kaupiasi oksiduota

geležis. Identifikuojant manganą oksiduojančias bakterijas, filtras dažomas eritrozinu ir benzidinu. Ląstelių kapsulės, turinčios mangano oksidų, nusidažo mėlyna ar violetine spalva.

Gelžbakterių aktyvumą ir jų augimui tinkamas sąlygas aprašė Suomijos mokslininkai [54]. Lundgren ir Dean (1979) išskyrė tris gelžbakterių grupes:

I. bakterijos, naudojančios energiją, išsiskiriančią dvivalentės geležies oksidavimo metu;
II. bakterijos, gaminančios geležies nuosėdas, dažnai susijusias su ląstelėmis;
III. bakterijos, redukuojančios trivalentę geležį.

Skirtingos gelžbakterių rūšys turi skirtingus reikalavimus aplinkai, kad jos galėtų augti. Iš 1.2 paveikslo duomenų matyti, kokie pH ir E_h rodikliai sąlygoja skirtingų gelžbakterių rūšių selektyvų augimą.

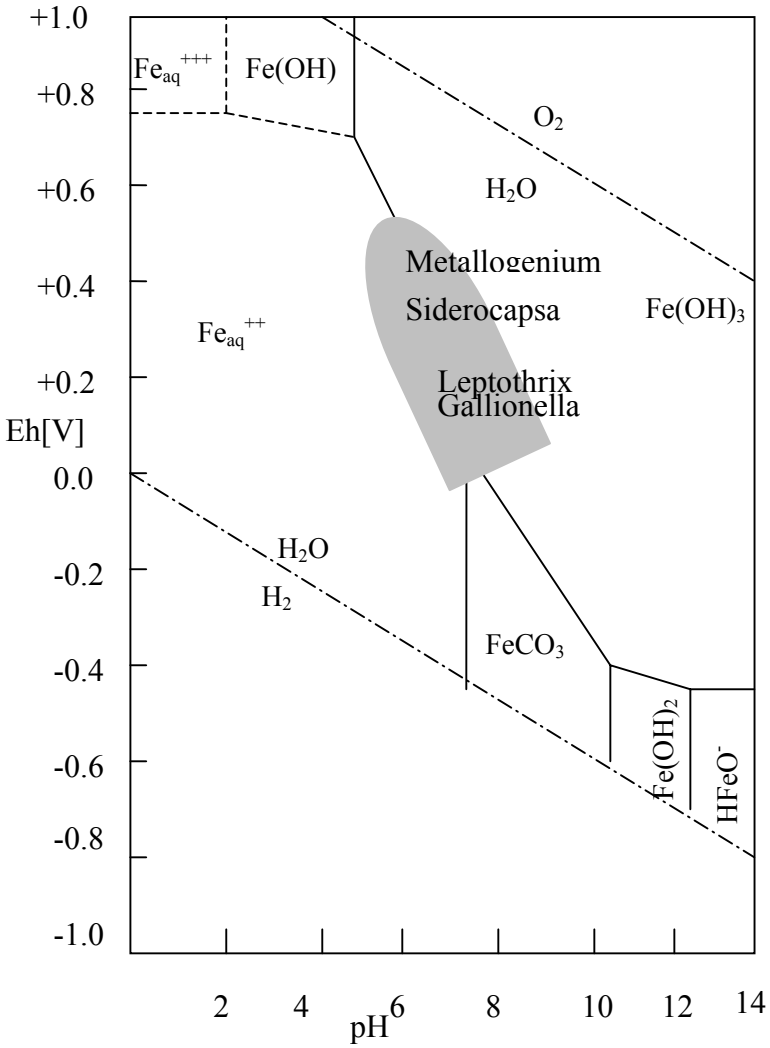
Lungren ir Dean pateikia kai kurių labiau paplitusių gelžbakterių rūšių ypatumus:

Gallionella rūšiai priklauso bakterijos, nusodinančios geležį $Fe(OH)_3$ pavidalu. Šios bakterijos auga priklausomai nuo elektronų tiekimo iš geležies oksidavimo proceso, anglį pasisavina iš CO_2 (Hallberg,1988). *Gallionella* yra autotrofai, vykdo reakciją: $4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O > 4Fe(OH)_3 + 8H^+ + Q\,cal.$ Šios savybės leidžia bakterijoms augti terpėje su mažu organinių medžiagų kiekiu. Joms labiau patinka oligotropinės terpės, kurios labiausiai paplitę auginant geležies ir mangano bakterijas (Hatva ir kt., 1985). Optimalus augimas vyksta, kai pH = 6.0. *Gallionella* ypač aktyvios esant mažiems deguonies kiekiams, kai nevyksta cheminis nusodinimas (Hallberg, 1988).

Leptothrix rūšies bakterijos pagreitina geležies oksidaciją, sudarydamos nuosėdas. Manoma, kad jos tiesiogiai oksidacijoje nedalyvauja (Hallberg, 1988). Bakterijų augimas priklauso nuo tinkamo balanso tarp pH ir E_h , t.y. nuo terpės, sugebančios palaikyti optimalią Fe^{2+} koncentraciją. *Leptothrix* energijos šaltinis greičiausiai yra organinė medžiaga. Yra siūlelio formos rūšių, dažnai sutinkamų su įterptais tiek trivalentės geležies, tiek mangano oksidais. *Leptothrix* bakterijų galima rasti gėlo vandens ežeruose, vandentiekyje ir vandens ruošimo sistemose (Lundgren ir Dean, 1979).

Siderocapsa rūšies bakterijos auga terpėse, kur Fe^{2+} nestabili ir būna organiniuose kompleksuose redukuota forma. *Siderocapsa* mitybai naudoja organinius junginius, tokiu būdu išlaisvindama dvivalentės geležies jonus. Šie jonai oksiduojasi ir nusėda trivalentės geležies hidroksido pavidalu ant ląstelių paviršiaus. Visos *Siderocapsa* rūšys sugeba nusodinti geležį ir manganą ant ląstelių paviršiaus (Lundgren ir Dean, 1979). Atrodo, kad bakterijų augimą skatina didesnis organinės medžiagos kiekis. Paveiksle 1.2 tamsiai pažymėtas plotas, atitikantis toms oksidacijos – redukcijos potencialo ir pH reikšmėms, kurioms esant gali egzistuoti geležį ir

manganą oksiduojančios bakterijos. Šis plotas ribojasi su stabilumo linija, esančia tarp ištirpusios ir kieto pavidalo geležies.



1.2 pav. Kai kurių gelžbakterių augimo sąlygos (pagal Garrels ir Christą, 1965 ir Lundgren ir Dean, 1979).

Geležis nusodinama trivalentės geležies hidroksido, amorfinio rentgeno spinduliams, pavidalu.

Metallogenium rūšies bakterijų pavadinimas, atrodo, apima dvi skirtingas bakterijų grupes: viena susijusi su geležimi, o kita – su manganu. Geležį oksiduojančios bakterijos yra veiklios prie pH ~ 4. Joms augti reikia dvivalentės geležies. *Metallogenium* ant savo siūlelių kaupia trivalentės geležies intarpus (Lundgren ir Dean, 1979; Fechel ir Blachklurn, 1979). Kitas *Metallogenium* tipas buvo rastas surištas su mangano nuosėdomis vandens ruošimo baseinuose (Hatva, 1989). Manganas neutraliuose tirpaluose spontaniškai nenusėda (Fechel ir Blacklurn, 1979). Diem ir Stumm (1984) pastebėjo, kad manganas nenusėda natūraliuose vandenyse be katalizatorių ar *Metallogenium*.

Optimalios augimo sąlygos šioms bakterijoms pagal E_h kriterijų yra nuo + 550 iki + 600 mV (25^oC). Terpė, kurioje, pavyzdžiui, pH < 5,5 – 6,0 ir E_h < 400 mV, netinka aktyviam *Metallogenium* augimui (Hatva, 1989). Iš vandens šalinama geležis koštuvų paviršiuje kaupiasi nuosėdų pavidalu ant *Gallionella* ir *Leptothrix* bakterijų. Manganas nusėda žemesnėje zonoje, 10 cm ar didesniame gylyje, priklausomai nuo smėlio koštuvo hidraulinės apkrovos. Tačiau kai kuriais atvejais iki 50% mangano absorbuoja geležies hidroksidai ties paviršiumi. Suomijos mokslininkų (Hatva, 1989) duomenimis, didžiausios *Metallogenium* populiacijos buvo koštuvo zonoje, kur E_h buvo didesnis (560 – 670 mV*). Metallogenium* gali perdirbti organines atliekas, patenkančias su prasisunkiančiu vandeniu iš aukščiau esančių koštuvo sluoksnių su geležies bakterijų populiacijomis. Nors skirtingos bakterijų rūšys turi savo individualius reikalavimus terpei, kai kurios sąlygos yra bendros optimaliam bakterijų augimui. Visų gelžbakterių veiklai reikia mažų energijos resursų ir jos labiau linkę gyventi prisisiurbę prie paviršiaus negu plaukiojant tirpale. Tokiu būdu įvairių paviršių buvimas skatina bakterijų augimą.

Gelžbakterių augimo terpėje maisto medžiagų C : N : P santykis turėtų būti 125 : 11 :1.

Anglis metabolizmui naudojama iš ištirpusio vandenyje CO_2 arba iš organinių junginių. Organinės anglies kiekio sumažėjimas priklauso nuo bakterijų biomasės padidėjimo (Hatva, 1989). Tokiu būdu bakterijos padeda sumažinti organinės anglies kiekį vandenyje.

Fosforo kiekis terpėje turėtų būti > 10 mg/l, nes mažesnė jo koncentracija gali apriboti manganą nusodinančių bakterijų funkcionavimą. Fosforas reikalingas bent jau pradinėje mangano bakterijų augimo fazėje, jis gali būti imamas iš geležies nuosėdų, kuriose yra absorbuotų maisto medžiagų.

Bakterijų veiklą skatina aukštesnės temperatūros, bet net ir prie mažesnės, nei + 2^oC pastebėtas geležies ir mangano nusėdimas gelžbakterių veiklos pasekoje. Vandenruošos darbus (panaudojant gelžbakteres) pradėjus šiltu metų laiku, procesas tebesitęsė net atšalus (Hatva, 1989).

Hatvos universiteto mokslininkai pateikė išvadą, kad geležies nusodinimui bakterijos nebūtinos, kai tuo tarpu manganui nusodinti jos yra būtinos (naudojant bereagentį Mn šalinimą).

Geležies ir mangano nusodinimui įtakos turi tokie faktoriai, kaip pH, temperatūra, elektronų šaltinis, bakterijos, anglies, azoto ir fosforo kiekis, vandenyje esantys geležies ir mangano junginiai ir koncentracijos; ištirpęs deguonis bei HCO_3^-, Ca^{2+} ir NH_4^+ jonai (Hatva, 1989). Atrodo, kad organinė medžiaga yra pagrindinė kliūtis valant vandenį susijusį su geležimi, nes sudaro sąlygas geležiai ištirpti. Ištirpusi geležis išnešama su vandeniu. Koštuvuose naudojami įvairūs kvarcinio smėlio užpildai, kuriuose nusėda geležies oksidai. Šie užpildai skatina geležies sorbciją nuosėdose. Sorbuota geležis gali sudaryti iki 15 – 20% visos geležies (Hatva ir kt., 1989). Koštuvuose

absorbuota organinė medžiaga gali redukuoti geležį. Tačiau tokį organinės medžiagos poveikį krūvio redukavimui slopina kartu adsorbuoti Ca^{2+}, Mg^{2+} jonai ar didesnis pH .

Didėjant pH, tiek geležis, tiek manganas nusėda lengviau. Rūgščiuose vandenyse (pH < 6,0) mangano nuosėdos neatsiranda be pašarminimo net esant *Metallogenium.*

Be *Metallogenium* bakterijų veiklos Mn nusėdimą teigiamai veikia ir Ca^{2+} jonai (Jenkins ir kt., 1984; Hatva, 1989). Birnesito ((Na, Ca) $Mn_7O_{14} * 3H_2O$) susidarymui reikalingi kalcio jonai. Jenkins ir kt. (1984) tyrimai parodė, kad mangano hidroksiduose vyksta Ca^{2+} sorbcija. Padidėja dalelių suminis krūvis, kuris skatina stambių molekulių sukibimą. Mangano dalelės sukimba viena su kita ar prikimba prie neigiamai įkrautų smėlio dalelių. Suomijoje vandens apdorojimo įrenginiuose buvo panaudotas kalkakmenis, kuris pagerino mangano šalinimą. Kalkakmenio panaudojimas padidina ir HCO_3 koncentraciją (svarbus faktorius, veikiantis mangano nusėdimą) (Hatva ir kt., 1985).

Mn^{2+} oksidavimą lėtina didesnis NH_4^+ jonų kiekis (Hatva, 1987). Nitrifikacija vyksta prie žemesnių E_h reikšmių, negu mangano oksidavimas, tokiu būdu dėl didelio amonio kiekio gali atsirasti deguonies trūkumas.

Skirtinguose valymo proceso etapuose sutinkamos skirtingos geležies ir mangano bakterijų populiacijos. Proceso pradžioje dominuoja oligotropiniai tipai, pvz., *Gallionella.* Pradinio valymo etape būdingi tipai yra *Gallionella* ir *Leptothrix,* o į proceso pabaigą filtruose dažniau pasitaiko eutropiškesni tipai, pav*., Ochrobium*. Juodose Mn nuosėdose, susikaupusiose žemiau smėlio filtro paviršiaus, oksidacijos – redukcijos sąlygos yra tinkamos Mn nusodinančioms bakterijoms, tokioms kaip *Metallogenium*, kurioms tinka didesnis E_h (apie + 500 ar + 600 mV), negu pagrindinės geležį nusodinančios bakterijos (Lundgren ir Dean, 1979). Tai gali paaiškinti efektyvų Mn šalinimą baigiamąjame valymo etape, kur vyrauja didesnis E_h (Hatva ir kt., 1985).

Mokslinės literatūros leidiniuose tėra labai nedaug informacijos apie gelžbakterių paplitimą Lietuvos gėlo požeminio vandens sluoksniuose [55-58]. Lietuvoje geležies koncentracijas požeminiame vandenyje lemiantys veiksniai, jų poveikis vandens kaptažo įrenginių našumui, geležies šalinimo tiesiog vandeningajame sluoksnyje ir antžeminiuose įrenginiuose galimybės daugiausia tirtos Geologijos institute ir VGTU Vandentvarkos katedroje (Дилюнас и др., 1990; Diliūnas, Jurevičius, 1993; Станкявичюс, 1978; Diliūnas, Sakalauskas, 1996 ir kt.).

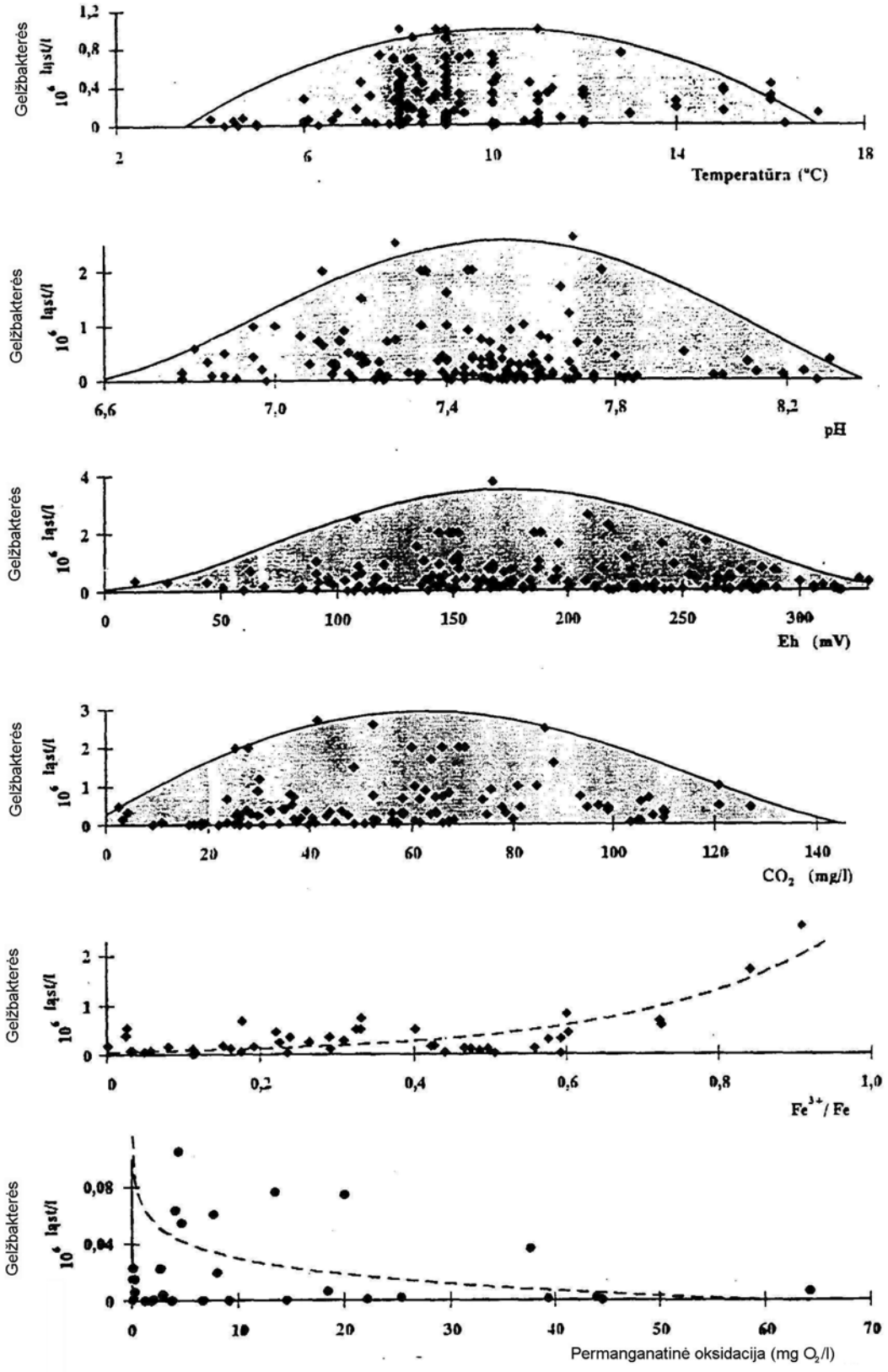
Mikrobiologė V. Usonienė [56] pateikė savo tyrimų analizę. Mokslininkės nuomone, Lietuvos gėlo požeminio vandens sluoksniuose vyrauja gelžbakterės, oksiduojančios geležį ir manganą neutralioje arba silpnai šarminėje aplinkoje. Gelžbakterės aptinkamos visų vandeningųjų horizontų vandenyje. Jų rūšinę sudėtį ir koncentracijas lemia hidrogeodinaminių, fizikinių –

cheminių ir biologinių sąlygų kompleksas. Jei išskiriami trys hidrodinaminiai vandeningieji horizontai (atviri, uždari ir pusiau atviri), tai kiekvienam tipui būdingas savitas gelžbakterių kompleksas bei jų kiekis (Diliūnas ir kt., 1997). Atviro tipo vandeningųjų sluoksnių požeminiame vandenyje vyrauja *Leptothrix* genties mikroorganizmai, uždarų – *Siderocapsa.* Autotrofinių *Gallionella* genties mikroorganizmų visų sluoksnių vandenyje būna mažiau (1.2 lentelė) [56]. Tirtame požeminiame vandenyje optimalios gelžbakterių vystymosi sąlygos apima tokį rodiklių diapazoną: temperatūra: 8 – 12^{o}C; pH: 7 – 7,5; E_h: 125 – 200 mV; rH: 19 – 22 [rH = (E_h/29) +2pH], vandens mineralizacija: 300 – 600 mg/l; kietumas: 5 – 7 mg – ekv/l (1.3 pav.) Sąlygos kompleksiškai veikia gelžbakterių vystymąsi: pirmieji du veiksniai skatina gelžbakterių *Leptothrix, Siderocapsa* vystymąsi; pernelyg didelis dujų, ištirpusių vandenyje, koncentracijos (CO_2 > 0,3 mg/l) jį stabdo. Dauguma gelžbakterių aptinkama vandeninguose horizontuose, kuriuose liekaninė deguonies koncentracija neviršija 0,5 – 1,0 mg/l. Palyginti gerai aeruotuose atviro tipo vandeninguosiuose horizontuose geležies biologinio oksidavimo procesai greitai pasibaigia. Gelžbakterių oksidacinės veiklos produktai – geležies hidroksidai – absorbuojami uolienų paviršiuje. Tuomet bakterijų kiekis ženkliai sumažėja ir stabilizuojasi. Išlieka *Leptothrix, Gallionella* genčių mikroorganizmai, nes jų oksidaciniams procesams reikia stipresnių katalizatorių už gamtinius. Atviro tipo vandeninguosiuose horizontuose gelžbakterių kiekis beveik nepriklauso nuo geležies koncentracijų, išskyrus gruntinį vandenį, kuriame kartais būna daug organiniuose junginiuose susietos geležies. Čia gelžbakterių kiekis gerai koreliuojasi su geležies koncentracijomis požeminiame vandenyje, tačiau oksidavimuisi esminės įtakos neturi (trūksta deguonies, jis intensyviai eikvojamas organikai oksidinti).

Uždaro hidrogeodinaminio tipo sistemose gelžbakterių kiekis (vyrauja *Siderocapsa*) akivaizdžiai priklauso nuo geležies koncentracijų požeminiame vandenyje: auga pagal priklausomybę, artimą laipsninei, didėjant Fe(III)/Fe_b santykiui (1.3 pav.). Iš to matyti, kad *Siderocapsa* genties mikroorganizmai – imliausi geležies oksidintojai, jų veiklos produktai pirmiausia nusėda ar sorbuojami uolienų paviršiuje. Uždaro tipo vandeninguosiuose horizontuose vyrauja biologinio oksidavimo procesai, gelžbakterės yra svarbiausios geležies migracinių formų ir koncentracijos požeminiame vandenyje reguliuotojos.

Gelžbakterių sudėtis, vystymosi ir kiekybiniai santykiai priklauso nuo vandeningųjų horizontų aplinkos veiksnių. Svarbiausia yra sluoksnių izoliuotumas vandensparinėmis uolienomis, lemiantis terminį, dujų režimą, organinių medžiagų, mineralinių druskų, geležies ir mangano koncentracijas. Izoliuotuose vandeninguosiuose horizontuose vyrauja biologiniai geležies oksidavimo procesai, kuriuos lemia *Siderocapsa* mikroorganizmai, atviruose – mažesnio

oksidacinio potencialo *Leptothrix* ir *Gallionella* genčių gelžbakterės. Gelžbakterių ir aplinkos termodinaminių bei hidrocheminių rodiklių ryšiai pateikti 1.3 paveiksle (pagal V. Usonienę).



1.3 pav. Gelžbakterių ir aplinkos termodinaminių bei hidrocheminių rodiklių ryšiai.

1.2 lentelė. Svarbiausi gelžbakterių vystymosi aplinkos hidrogeocheminiai rodikliai (pagal [56])

Hidrogeo-dinaminės sistemos	Vandeningųjų sluoksnių genetiniai tipai	Gentys % nuo visų gelžbakterių kiekio			Dažniausiai aptinkamas gelžbakterių kiekis, ląst/l	Vyraujančios geležies ir mangano koncentracijos		
		Leptothrix	Gallionella	*Sidero-cap*sa		Fe, mg/l	Fe(II) % nuo bendro kiekio	Mn, mg/l
Atviros	Fliuvioglacialinių ir aliuvinių nuosėdų	> (20 – 25)	> 20	< 10	$10^3 – 10^4$	0,1 – 0,3	85 – 90	0,05 – 0,35
	Jūrinių nuosėdų	> (20 – 25)	< 20	> 30	$10^6 – 10^7$	1,5 – 4,0	70 – 72	0,10 – 0,20
Pusiau atviros	Kvartero ledyninių nuosėdų	> (20 – 25)	> 20	> 30	$10^4 – 10^5$	0,5 – 1,0	80 – 90	< 0,1
Uždaros	Kvartero ledyninių nuosėdų	< 10	< 10	> (50 – 80)	$5 \cdot 10^5 – 5 \cdot 10^6$	1,5 – 3,5	80 – 88	0,10 – 0,20
	Prekvartero karbonatinių uolienų	< (5 – 10)	< (10 – 15)	> (60 – 70)	$(1 – 5) \cdot 10^6$	0,7 – 1,2	83 – 87	< 0,05

Gelžbakterių reikšmė požeminio vandens kokybės formavimosi, jo gavybos ir tiekimo aspektais yra ir pozityvi: gali padėti geriau išvalyti vandenį, tačiau jų produkuojama biomasė aktyvina vandens ėmimo įrenginių filtrų bei vandentiekio vamzdžių užakimą. Mikrobiologai iškėlė hipotezę, kad geležį bei manganą oksiduojančios bakterijos gali egzistuoti Lietuvos geriamojo vandens ruošimo įrenginiuose ir įtakoti minėtų priemaišų šalinimo iš vandens procesą [57-60]. Ateityje reikėtų geriau ištirti gelžbakterių fiziologines savybes ir jas panaudoti geotechnologiniuose vandens gerinimo procesuose [61-62].

Lietuvoje vien tik gelžbakterių veikla pagrįstos geriamojo vandens ruošimo technologijos dar nenaudojamos, kai tuo tarpu užsienyje daugiau kaip šimtas šalių turi veikiančius biologinio geležies ir (ar) mangano šalinimo iš geriamojo vandens įrenginius.

1.2. Biologiniu oksidavimu pagrįstos geriamojo vandens ruošimo technologijos

Vokietijos mokslininkai G. Krems , G. Wasser, Boden, K. Hunerberg [63] nustatė, kad geležies bei mangano bakterijos Fe ir Mn kietus hidroksidus išskiria esant labai mažoms deguonies koncentracijoms. Ši bakterijų savybė greitai sumažina įrenginių pralaidumą. Pastebėta, kad tam tikromis sąlygomis (gelžbakterių pagalba) galima labai pagreitinti Fe bei Mn hidroksidų nusėdimą, net naudojant stambesnius smėlio grūdelius ir esant didesniam vandens košimo greičiui. Visa eilė Vokietijos mokslininkų (Hässelharth U., Piefke C., Fuller G. W., Wellman A., Just G., Weiss J., Ahel E., Stumm W., Lee G. F) tyrė geležies šalinimo iš vandens procesus.

Manganą oksiduojančių bakterijų tyrimas vyko kiek kitaip, negu geležies. Breslau ir Dresdene tirtas vanduo, turintis mažai geležies, bet daug mangano. R. Schweisfurth ir H. Brantner 1966 metais izoliavo ir identifikavo daug bakterijų, suformuojančių kietas Mn (IV) nuosėdas. Nustatyta, kad įprastos Mn oksiduojančių bakterijų formos neaptinkamos greituose žvyro filtruose, kai vandenyje geležies daugiau, nei mangano [63]. A. Jackson pranešė, kad manganą oksiduojančios bakterijos gali augti esant mažoms deguonies koncentracijoms. R. Ochler 1969 metais aprašė įmones, biologiškai šalinančias manganą, kai deguonies vandenyje yra tik 2 mg/l.

Berlyno – Dahlemo vandens, dirvos ir vandens higienos instituto mokslininkai U. Hässelharth ir D. Lüdemann 1972 metais atliko gelžbakterių veiklos tyrimą bandomoje įmonėje. Įmonė turėjo du 1,54 m užpildo gylio, 23 m^3 talpos koštuvus. Vandens košimo greitis keitėsi ribose 5 – 50 m/h. Koštuvuose buvo įrengti 8 čiaupai, kurie leido įvairiame gylyje matuoti hidraulinius nuostolius ir imti bakterijų mėginius. Tirta vandens žaliava turėjo 0,9 mg/l Fe(II), 0,2 – 0,3 Fe(III); 0,18 – 0,20 mg/l Mn(II) ir 25 – 30 $\mu g/l$ O_2. Geležį ir manganą oksiduojačios bakterijos buvo

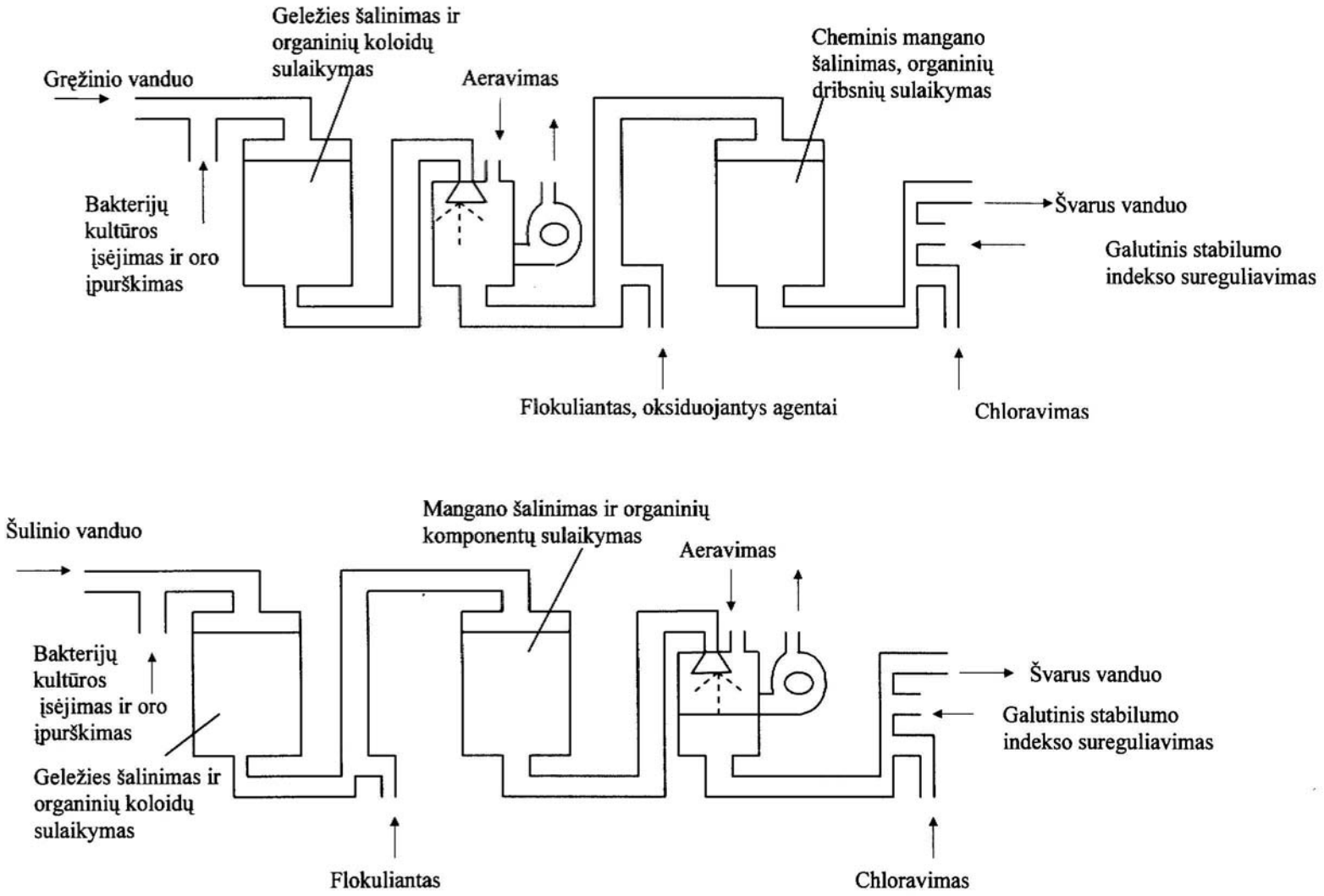
nustatomos mikroskopuojant. Mokslininko R. Schweisfurtho kultūrų metodai buvo naudojami mažoms manganą oksiduojančioms bakterijoms identifikuoti [63].

Mokslininkų U. Hässelharth ir D. Lüdemann teigimu, gelžbakterės *Gallionella, Leptothrix, Crenotrix, Siderocapsa* ir *Sideococcus* sutinkamos beveik visame koštuvų užpildų gylyje. Siderofagai naudoja Fe(II) ir išskiria Fe(III) hidroksidus, kai vandens košimo greitis mažesnis, nei 0,1 m/h, o Fe(II) koncentracija didesnė nei 0,2 mg/l. Kad vyktų biologinės oksidacijos – redukcijos reakcijos, vandens elektrocheminis potencialas turi būti didesnis, nei 10 mV. Prie mažesnių potencialo reikšmių mikroorganizmai lieka be nuosėdų. Žemiau ribinio košimo greičio nuosėdų (Fe(III)) daugėja, didėjant košimo greičiui, Fe(II) koncentracijai ir oksidacijos – redukcijos potencialui. Nuosėdų formavimosi greitis yra labai mažas, analitiškai neaptinkamas.

Maksimalus Fe(II) kiekis, oksiduojamas gelžbakterių stovinčiame tirpale pagal S. Kucera ir R. Wolfe, buvo 14 mg/l Fe^{2+}. Tekančioje terpėje šis rodiklis turėtų būti mažesnis, tačiau U. Hässelharth bandymai parodė 17 mg/l Fe^{2+} sunaudojimą, kai košimo greitis buvo 10 m/h. Biologinio košimo procesai yra daug jautresni koštuvų užpildų plovimui už cheminius. Paprastai nuosėdos būna labiau suslėgtos ir išlieka gilesnėse koštuvų zonose. Aktyvių bakterijų skaičiaus negalima sumažinti labiau, negu būtina. Todėl koštuvo ,,švelnus plovimas'' vyksta sekančiai: maždaug 20 sekundžių paduodamas suspaustas oras, po to – vandens srautas 40 – 60 m/h greičiu. Plovimo pabaigoje vanduo yra ne švarus, bet rudas ir drumstas. Visas plovimas trunka 3 – 5 minutes [63].

Ruošiant naujus koštuvus biologiniam geležies bei mangano šalinimui, paprasčiausias būdas išauginti mikroorganizmų kultūras – praleisti pro koštuvų užpildus požeminį vandenį, turintį kokias nors gelžbakterių rūšis. Bakterijos turi nusėsti ant koštuvų užpildo. Priklausomai nuo bakterijų rūšių, tai užima 2-8 dienas. Nuosėdų formavimasis prasideda, kai ima formuotis antras mikroorganizmų sluoksnis. Tuomet košiamame vandenyje žymiai sumažėja Fe(II) ir koštuvo apatiniuose užpildo sluoksniuose oksidacijos – redukcijos potencialas pakyla virš 80 mV.

Esant tinkamoms sąlygoms, biologinis geležies bei mangano šalinimas gali būti plačiai taikomas vandens ruošimui. Vokietijos mokslininkai teigia, kad įprastinė požeminio vandens apdorojimo schema turi būti apversta. Priešingai įprastoms schemoms, aeravimas turi būti paskutinis vandens apdorojimo žingsnis, leidžiantis tiesiogiai reguliuoti stabilumo indeksą (1.4 pav.). Tai įgalina apsaugoti paskirstymo sistemos vandenį nuo deguonies ir išvengti korozijos. Tokia schema naudojama Vokietijos Speyer mieste. Biologiškai šalinant iš vandens gelžį ir manganą, labiausiai stulbinantis šalutinis efektas buvo organinių koloidų sulaikymas ant bakterinių nuosėdų. Ištirpę organiniai junginiai ant mikrobiologinės plėvelės lengviau sudaro dribsnius, netirpius junginius ir sulaikomi antrojo etapo koštuvuose kartu su mangano nuosėdomis [63].



1.4 pav. Vokietijos Speyer mieste naudojamo geriamo vandens apdorojimo schemos (pagal [63]).

1986 metais Sovietinės Komių autonominės respublikos Uchtos instituto mokslininkai atliko geriamojo vandens tyrimus pelkėtose vietovėse [64]. Ten paviršiniai vandenys, patekę į gilesnius žemės sluoksnius, sukelia pavojingų sveikatai geležies ir humusinių rūgščių junginių susidarymą. Mokslininkai V. I. Semionovas, L. S. Nikitina, V. D. Dmitrijevas, V. A. Skroba pasiūlė geriamojo vandens ruošimo technologiją, naudojant biocheminį geležies – organinių kompleksų oksidavimą. Metodo esmė: požeminis vanduo košiamas per biocheminį oksidatorių (koštuvą), užpildytą žvyru ar skalda. Ant užpildo grūdelių vystosi mikroorganizmų (aerobinių) plėvelė, kuri skaido organinius junginius. Yrant geležies – organikos kompleksams, geležis iškrenta į nuosėdas $Fe(OH)_3$ pavidalu. Kad palaikyti reikiamą bioplėvelės išsivystymo lygį, turi būti išpildytos sąlygos: 1) pastovus šviežio vandens (mitybinės terpės mikroorganizmams) tiekimas; 2) optimalus košimo greitis, sąlygojantis mikroorganizmų augimą ir fiksavimą ant užpildo grūdelių, taip pat šalinantis irimo produktus ir seną bioplėvelę; 3) deguonies buvimas, kad palaikyti aerobinių mikroorganizmų gyvybingumą. Tyrimai buvo atliekami pagal schemą: biocheminis oksidavimas – košimas. Pirmiausiai I pakopos vandens ruošimo įrenginiuose apie 50 dienų buvo auginami mikroorganizmai. Tuo pat metu vyko koštuvų smėlio užpildo pasidengimas adsorbcine – katalitine geležies junginių plėvele. Praėjus minėtam laiko tarpui (50 dienų) iškoštame vandenyje žymiai sumažėjo geležies – tai reiškė, kad mikroorganizmų plėvelė jau išaugusi. Tyrimų metu buvo naudotas įvairus košimo greitis. Pastebėta, kad geriausi rezultatai pasiekiami, kai vandens košimo greitis 20 – 30 m/h. Tuomet sena bioplėvelė pastoviai ardoma, didelis jos kiekis pakeičiamas nauja ir didėja biooksidatoriaus aktyvumas. Bandymais buvo siekta sumažinti geležies koncentraciją iškoštame vandenyje iki 0,3 mg/l. Šis uždavinys buvo išspręstas košiant vandenį apie 36 m/h greičiu. Esant tokiam greičiui, mokslininkai rekomendavo mažus, kompaktinius, lengvai surenkamus kasetinius biocheminius oksidatorius, kurie įrengiami koštuvų prieigose. Šios rekomendacijos buvo įgyvendintos projektuojant Komių ASSR gyvenvietėje požeminio vandens nugeležinimo įrenginius [64].

1987 metais Suomijos Kuopio mieste įvyko tarptautinis simpoziumas, nagrinėjęs biologinio vandens ruošimo klausimus [65]. Suomijos mokslininkai T. Hatva ir kiti siūlė geležį ir manganą iš geriamojo vandens šalinti dviejų fazių procese (pradinė ir lėto košimo fazės). Pirmoji fazė reikalinga sumažinti geležies kiekiui vandenyje iki tokio lygio, kad neužkimštų lėto košimo smėlio koštuvų. Vandens apdorojimo eigoje oksidacijos sąlygos palaipsniui kinta, kol tampa tinkamos cheminiam ir biologiniam geležies, amonio ir mangano šalinimui. Pirmieji bandymai su lėtaisiais smėlio koštuvais buvo atlikti Suomijoje National Board of Waters (Fäätalo 1987, 1981, Mälkki 1984). 1.5 paveiksle pateikta Suomijoje virš 30 metų naudojama geriamojo vandens pradinio apdorojimo ir lėto košimo schema. Naudojami įrenginiai: žalio vandens siurblys, aeravimo įrenginys, kontaktinis koštuvas (– ai), lėtas smėlio koštuvas ir išvalyto vandens siurblys. Pradiniam

apdorojimui naudojamas aeravimo įrenginys ir kontaktinis košuvas (– ai), kuris gali būti neapsemto ar apsemto tipo. Pradinio apdorojimo tikslas – sumažinti geležies kiekį vandens žaliavoje. Šie koštuvai plaunami nevalyto vandens srautu. Jei geležies koncentracija didelė, pradinis valymas gali būti ir didesnio laipsnio, pvz., kombinuojant neapsemtuosius ir apsemtuosius kontaktinius koštuvus (1.5 pav.). Geležis, manganas, amonio ir organinės medžiagos, likusios vandenyje po pradinio košimo, toliau šalinamos lėtu košimu smėlyje. Svarbu, kad procesas nenutrūktų žiemos mėnesiais, kai sunkiau valyti baseinus.

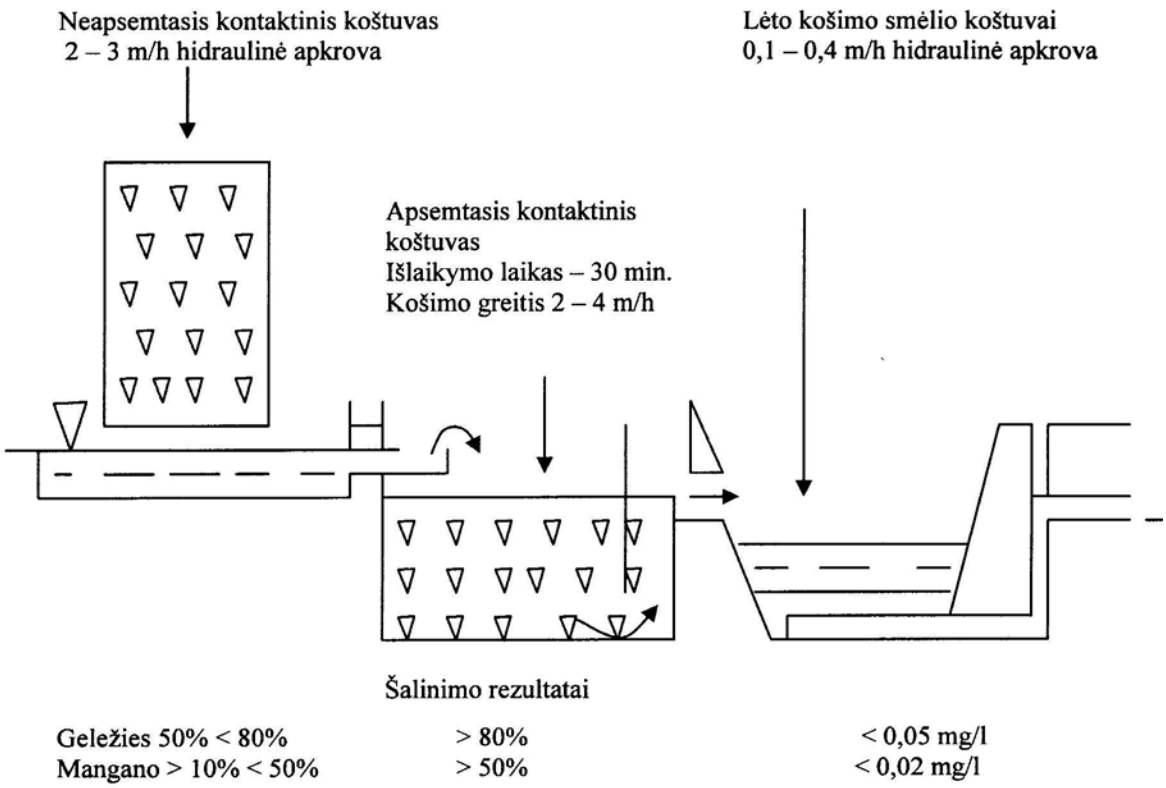
Vykstant valymo procesui, palaipsniui keičiasi oksidacijos – redukcijos sąlygos, ką iliustruoja 1.4 lentelė [65];

1.3 lentelė Oksidacijos – redukcijų sąlygų kitimas košimo metu

Rodikliai	**Žalias vanduo**	**Vanduo po pradinio apdorojimo**	**Apdorotas vanduo**
O_2 (mg/l)	0,7	9,0	9,2
pH	6,5	6,6	6,7
E_h (mV)	+ 261	+ 358	+ 479

Pastaba: lentelėje pateiktos vidutinės reikšmės

Matyti, kad O_2 kiekis vandenyje greitai auga. Net maži O_2 kiekiai (0,2 mg/l) gali greitai pakeisti E_h, jį padidindami daugiau kaip + 250 mV. Geležis dažniausiai nusėda prie pH ≈ 7 ir E_h ~ > 230 mV (Hatva ir kt., 1973), didžiausios E_h reikšmės siekia + 600 mV, tokios būna lėtojo smėlio koštuvo užpildo viršutiniame sluoksnyje. Dėl šios priežasties ir mangano bakterijų populiacijos skiriasi skirtinguose valymo proceso etapuose. Proceso pradžioje dominuoja oligotropiniai tipai, pvz., *Gallionella*. Pradinio valymo etape būdingi tipai yra *Gallionella* ir *Leptothrix*, o į proceso pabaigą košimo baseine dažniau pasitaiko eutropiškesni tipai, pav., *Ochrobium*. Juodose Mn nuosėdose, susikaupusios žemiau smėlio užpildo paviršiaus, oksidacijos – redukcijos sąlygos yra tinkamos Mn nusodinančioms bakterijoms, tokioms, kaip *Metallogenium*, kurioms tinka didesnis E_h (apie + 500 – + 600 mV), negu pagrindinėms geležį nusodinančioms bakterijoms (Lundgren ir Dean, 1979). Tai gali paaiškinti efektyvų Mn šalinimą baigiamajame valymo etape, kur vyrauja dideli E_h (Hatva ir kt., 1985). Jei vandens apdorojimo procesas valdomas teisingai, gelžbakterės lieka prikibusios prie smėlio grūdelių ir nepablogina paruošto vandens kokybės (Hatva ir kt., 1985).

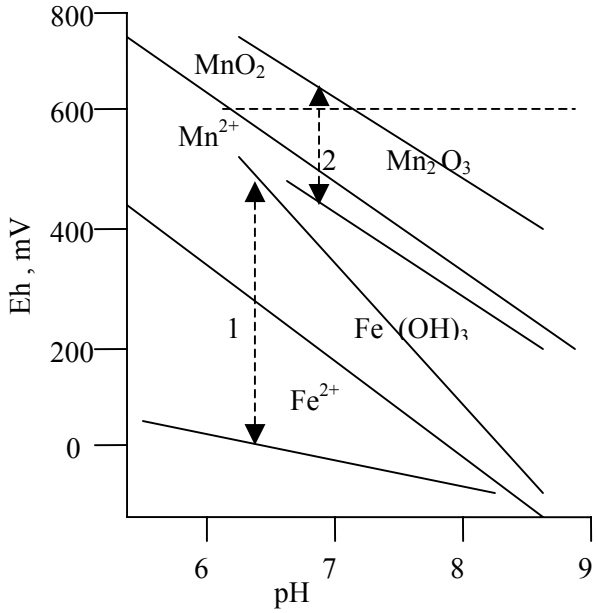


1.5 pav. Suomijoje naudojama geriamojo vandens apdorojimo schema (pagal [65])

Suomijoje National Board of Waters darbuotojų dvejose bandomose įmonėse atliktuose eksperimentuose (naudojant lėtą košimą smėlyje) Fe, Mn ir NH_4 jonų koncentracijos vandenyje sumažėja 94 – 99% (Mälkki ir kt., 1984). Tyrimai ir įgyta patirtis parodė, kad geležies ir mangano šalinimas vyksta labai gerai, kai lėtaisiais smėlio koštuvais vanduo košiamas 0,1 – 0,3 m/h greičiu. Kalkakmenių panaudojimas vietoje silicio tipo uolienų apatiniame lėtųjų smėlio koštuvų sluoksnyje pagerino ištekančio vandens kokybę, jis tapo mažiau korozyvus. Projektuojant minėto tipo vandenvalos įmones, svarbūs faktoriai yra žalio vandens kokybė, Fe koncentracija vandenyje (žaliame ir preliminariai apdorotame), leistinas košimo greitis, koštuvų užpildo medžiaga ir grūdelių dydis, baseinų valymo dažnis [65, 66].

Biologinio geležies bei mangano šalinimo iš vandens procesų tyrimui didelį indėlį įnešė Prancūzijos mokslininkai [67-70]. Biologinio mangano šalinimo iš vandens tyrimai vyko lėčiau, nes šis uždavinys kyla rečiau ir procesas tam tikra prasme yra sudėtingesnis. Kai kurie tiriami vandenys turėjo vien tik mangano. Tai leido identifikuoti mikroorganizmus, susijusius su šiuo cheminiu elementu. Išskyrus *Gallionella* rūšis, oksiduojančias tiktai geležį, manganą oksiduoja nemažai mikroorganizmų rūšių, kurios buvo laikomos geležį oksiduojančiomis bakterijomis. Bendrai, mangano biologinis šalinimas turi tuos pačius pranašumus, kaip ir geležies šalinimas, jei lyginsime

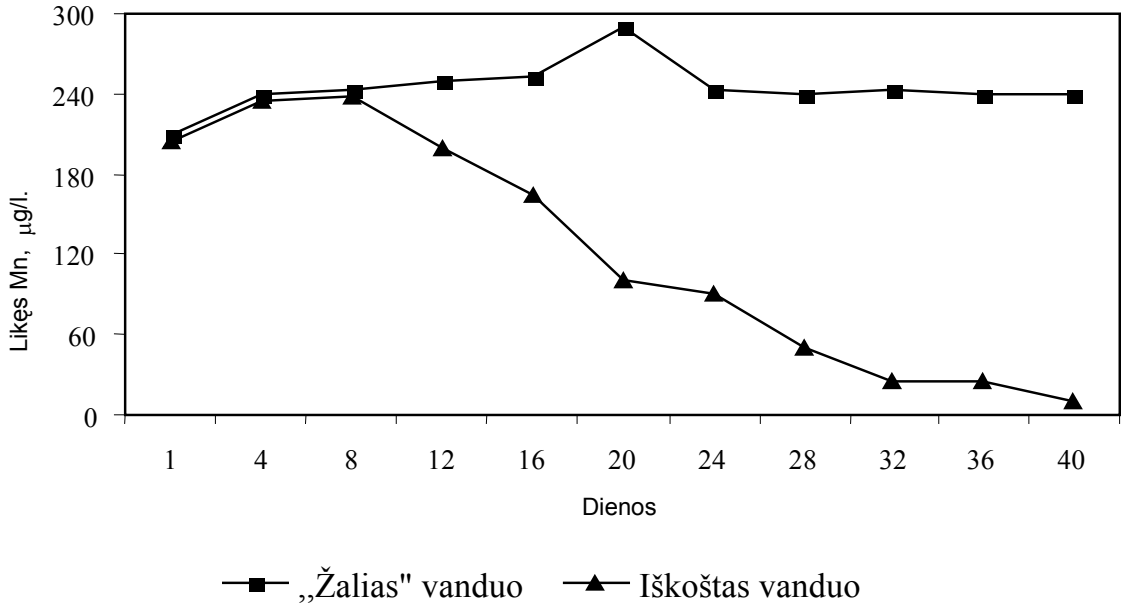
su įprastiniais fiziniais ir cheminiais būdais. Prancūzijos mokslininkų teigimu [67] dėl optimalių geležies ir mangano šalinimo sąlygų skirtumų (1.6 pav.) paprastai yra reikalingi du košimo etapai.



1.6 pav. Geležies bei mangano oksidavimo sąlygų palyginimas (1 – geležies bakterinės oksidacijos sritis; 2 – mangano bakterinės oksidacijos sritis).

Pilnai sukomplektuotą vandens apdorojimo technologiją sudaro: pirminio aeravimo, košimo, pH reguliavimo(naudojant kalkes, kaustinę sodą), antrinio košimo (biologinio Mn šalinimo), galutinės dezinfekcijos įrenginiai. Prancūzija turi daugiau nei dešimt vandens ruošyklų, naudojančių šį principą. Apdorojant Ramelshausen‘o gamyklos vandenį (pH – 6,95; Fe – 2,2 mg/l; Mn – 0,45 mg/l) įprastinėje ruošykloje, prireikė keleto reagentų ir leistinas košimo greitis neviršijo 10 m/h. Apdorojant vandenį biologiniu būdu, bendras (dviejų laipsnių) košimo greitis buvo apie 14 m/h. antrojo laipsnio košimas nuo 15 valandų (apdorojant fiziniu ir cheminiu būdu) buvo pratęstas iki 1 – 2 savaičių (naudojant biologinį būdą). Naudojant biologinį geležies ir mangano šalinimą sumažėjo vandens apdorojimo kaina ir žymiai supaprastėjo operacijos.

Mangano koncentracijos kitimas vandenyje, jį apdorojant biologiniu būdu.pateiktas 1.7 paveiksle. Iš paveikslo matyti, kad košiančiojo užpildo brendimas truko beveik mėnesį. Po mėnesio mangano apdorojamajame vandenyje beveik nebelikdavo. Biologinių procesų panaudojimas šiuo metu yra geriausia alternatyva įprastinėms vandens ruošykloms.



1.7 pav. Mangano biologinio valymo įrenginių Alsace (Prancūzijoje) veiklos rezultatai. Košimo greitis 35 m/h, koštuvų užpildų smėlio grūdelių dydis 2 mm (pagal [67]).

Didžiausi tokių procesų privalumai, lyginant su kitais geriamojo vandens apdorojimo metodais, yra:

- didesnis košimo greitis (iki 50 m/h);
- rupus smėlis (0,95 – 1,35 mm ir daugiau);
- didelė metalų hidroksidų sukaupimo geba (1 – 5 kg Fe ar Mn/m^2);
- cheminių reagentų eliminavimas;
- darbo lankstumas;
- mažesnės kapitalinės ir darbo išlaidos;
- paprastas plovimo vandens apdorojimas.

Biologinių procesų panaudojimas sparčiai plinta, nors jų įgyvendinimas tebereikalauja didelės patirties ir preliminarių bandymų [67-70].

Nuo 1992 m. Anglijoje „Saint‘s Hill’’ vietovėje dirba biologinio vandens apdorojimo ruošykla [71]. Joje iš gruntinio vandens mikroorganizmų pagalba šalinama geležis, amonis ir manganas. Šis apdorojimo metodas, dar naujas Jungtinėje Karalystėje, yra gerai įsisavintas Prancūzijoje, todėl straipsnyje pateikiamos nuorodos į Prancūzijos vandens apdorojimo ruošyklas.

Biologiniams procesams vykdyti reikalingos ypatingos sąlygos. Ne visuomet ekonomiškai apsimoka taip apdoroti vandenį, kad jis tiktų bakterijų veiklai. Be to, geležies ir mangano šalinimo

sąlygos yra skirtingos. Tipinės žalio vandens charakteristikos iš ,,Ashdown'' vandenvietės ,,Saint's Hill''vietovėje duotos 1.4 lentelėje.

1.4 lentelė. Tipiniai žalio vandens iš Ashdown gręžinio ,,Saint's Hill'' vietovėje rodikliai

pH	6,7 – 6,8
Temperatūra (C)	11
Šarmingumas (mg/l kaip $CaCO^3$)	170 – 180
Redox potencialas (mV (NHE))	160
Geležis (µg/l)	2500 – 4000
Manganas (µg/l)	500 – 600
Amonis (mg/l kaip NH_4^+)	0,60
Ištirpęs deguonis (mg/l)	< 1,0

Kaip pavyzdys įrenginių, biologiniu būdu šalinančių iš vandens manganą, gali būti Prancūzijos vandens apdorojimo ruošykla ,,Point d'Epinet'' vietovėj. Ruošykloje apdorojamas vanduo, kuriame mangano koncentracija 1,0 mg/l ir pH = 7, košimo greitis ≈ 20 m/h.

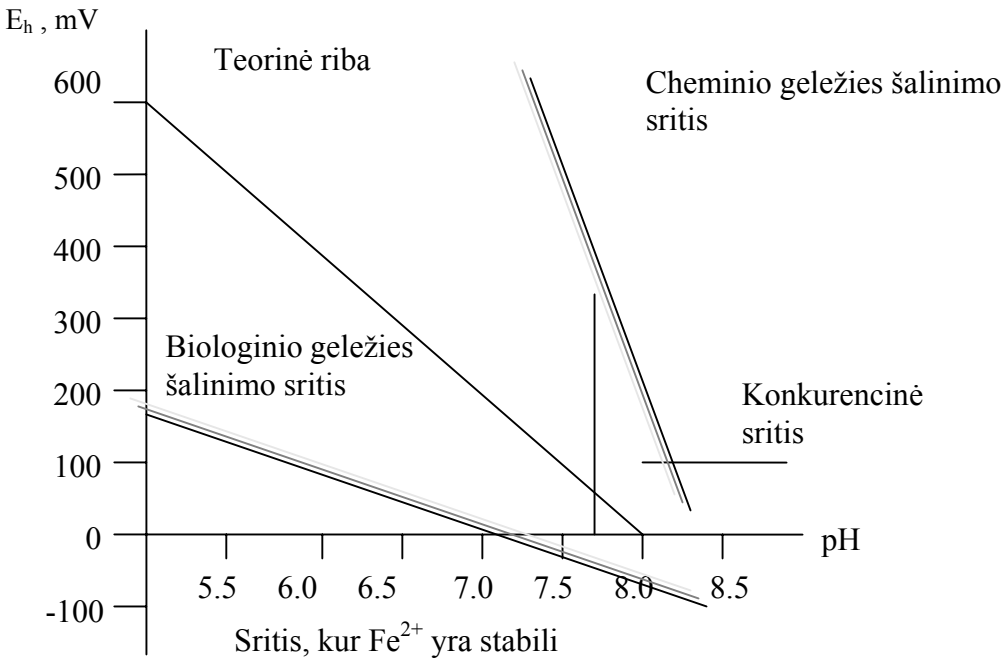
Geležis šalinama bakterijų *Gallionella, Leptothrix, Siderocapsa* pagalba. Išskiriami du bakterijų veiklos mechanizmai:

a) geležies oksidinimas ląstelių viduje (autrofai). Jį vykdo daugiausia Gallionella rūšies bakterijos.
b) oksidacija išorėje aplink ląsteles ir išskirtų polimerų katalitinė funkcija.

Gelžbakterių aktyvumo sritis parodyta 1.8 paveiksle (pagal Prancūzijos P. Mouchet pavyzdį). Matyti, kad ji turi viršutinę ribą. Prie didesnių pH reikšmių (nuo 7,5) ir didesnio cheminio potencialo vyksta cheminis geležies šalinimas.

Apatinė gelžbakterių aktyvumo srities riba yra < 150 mV potencialas ir < 7 pH. Už šios ribos Fe^{2+} yra stabili ir geležis neiškrenta nuosėdų pavidalu.

,,Sant's Hill'' ruošykla yra pirmoji Jungtinėje Karalystėje, kurioje vyksta išskirtinai biologinis vandens apdorojimas. Pradžioje vanduo buvo ruošiamas naudojant cheminį košimą, tačiau procesas netenkino paskutinių vandens kokybės standartų [Water Supply (Water Quality) Regulations, 1989]. Be to, reikėjo ruošti daugiau vandens, nes didėjo Vakarų Kento regiono gyventojų poreikiai.



1.8 pav. Geležies bakterijų aktyvumo sritis.

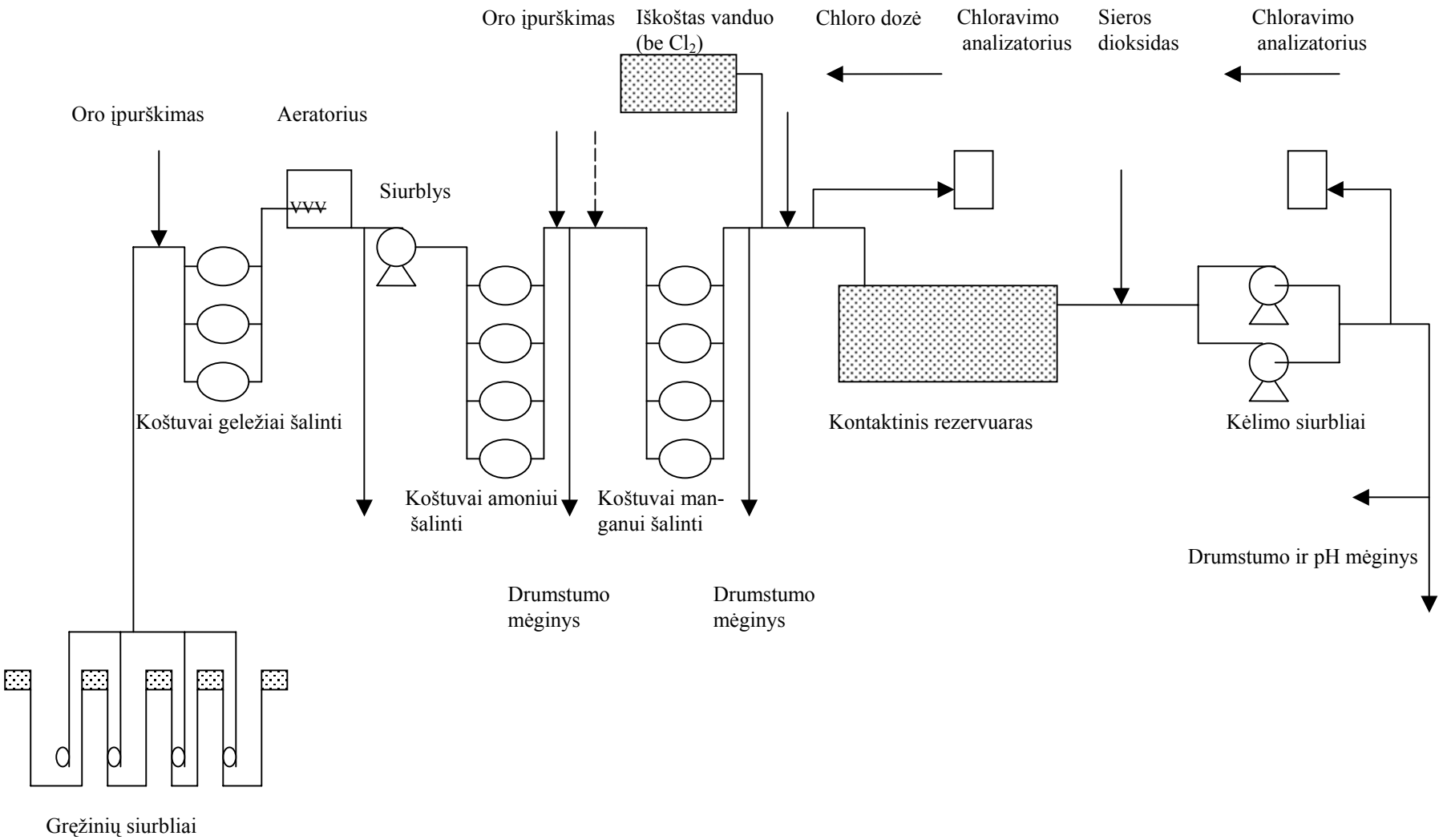
Dėl šių priežasčių ruošykla buvo rekonstruota vandens biologiniam valymui pagal prancūziškosios „Point d'Epinet'' pavyzdį. „Saint's Hill'' vietovėje 1989 m. šešias savaites vyko bandymai, norint įvertinti žalio vandens apdorojimo tinkamumą. Ruošyklą sudarė dvi nuosekliai sujungtos kolonos. Pirmoji – 1,5 m gylio ir 150 mm skersmens buvo skirta šalinti geležį, o antroji – 1,6 m gylio ir 150 mm skersmens – šalinti amoniui ir , galbūt, manganui. Prancūziškasis gamybos prototipas sėkmingai šalino ir amonį, ir manganą. Rezultatai parodė, kad žalias vanduo labai tiko biologiniam geležies oksidavimui. Per 3 dienas išsivystė įsėta pilnai aktyvi biomasė. Po šio inkubacinio periodo išvalyto vandens geležies koncentracija pastoviai sudarė 0,01 mg/l, kai prieš valymą ji buvo 2,4 mg/l (maksimalus greitis – 40 m/h). Amonio šalinimas antrojoje kolonoje buvo labai efektyvus prie pH 7,3 – 7,7. Bakterijų kultūros augimo periodas truko 4 savaites. Tiekiant vandenį 11 m/h, amonis buvo šalinamas be jokių nitratų liekanų. Srauto greičiui padidėjus iki 22 m/h, užfiksuota nitritų koncentracija 0,3 mg/l. Biologinio mangano šalinimo tyrimai truko tris savaites. Vandens srauto greitis buvo < 10 m/h. Yra žinoma, kad biologinis mangano oksidavimas yra labai jautrus pH dydžiui ir, kadangi eksperimentinė ruošykla dirbo be pH reguliavimo (t.y. be anglies dvideginio šalinimo), tai biologinis mangano oksidavimo procesas vyko neoptimaliai. Bandymai eksperimentinėje ruošykloje parodė, kad biologiniam geležies ir amonio šalinimui reikia

mažiausiai 2 atskirų laipsnių. Dėl riboto laiko eksperimentiniai bandymai negalėjo patvirtinti, kad terpė, tinkama efektyviam mangano šalinimui, gali būti sukurta tame pačiame košimo laipsnyje, kaip ir terpė amonio šalinimui. Dėl to buvo nuspręsta mangano šalinimui įvesti atskirą trečią laipsnį. Kadangi manganą oksiduojančių bakterijų populiacija auga lėtai, kaip papildoma priemonė trečiajame laipsnyje buvo dalinis smėlio užpildo pakeitimas katalitine terpe (10% mangano dioksido). Pasibaigus eksperimentiniam laikotarpiui, padarytos išvados:

- Geležies biologinis šalinimas buvo įmanomas koštuvuose, esant košimo greičiui 26 m/h. Prieš amonio šalinimą reikėtų įpurkšti oro, kad praturtinti vandenį deguonimi ir palengvinti anglies dvideginio šalinimą;
- Amonio biologinis šalinimas smėlio koštuvuose vyko, kai greitis buvo 14 m/h;
- Mangano šalinimui turėtų būti įvestas trečiasis laipsnis su smėlio – katalitine terpe biologiniam – cheminiam vandens apdorojimui (košimo greitis 14 m/h).

Vandens ruošimo proceso etapai parodyti 1.9 paveiksle. Galutinė dezinfekcija atliekama po mangano šalinimo etapo.

Biologinis vandens ruošimas, naudojamas kartu su fiziniais ir cheminiais procesais arba vietoje jų labai padidino ruošyklos našumą. Didžiausias jo privalumas buvo didelis košimo greitis, didelė Fe ar Mn sulaikymo geba, mažesnės kapitalinės ir darbo išlaidos. Nežiūrint šių privalumų, egzistuoja tam tikri apribojimai, pvz., kartu esant geležiai ir manganui, reikia dviejų košimo etapų; trukdymus sukelia NH_4^+ – N ir kai kurie inhibitoriai (H_2S, cinkas) [71-81].

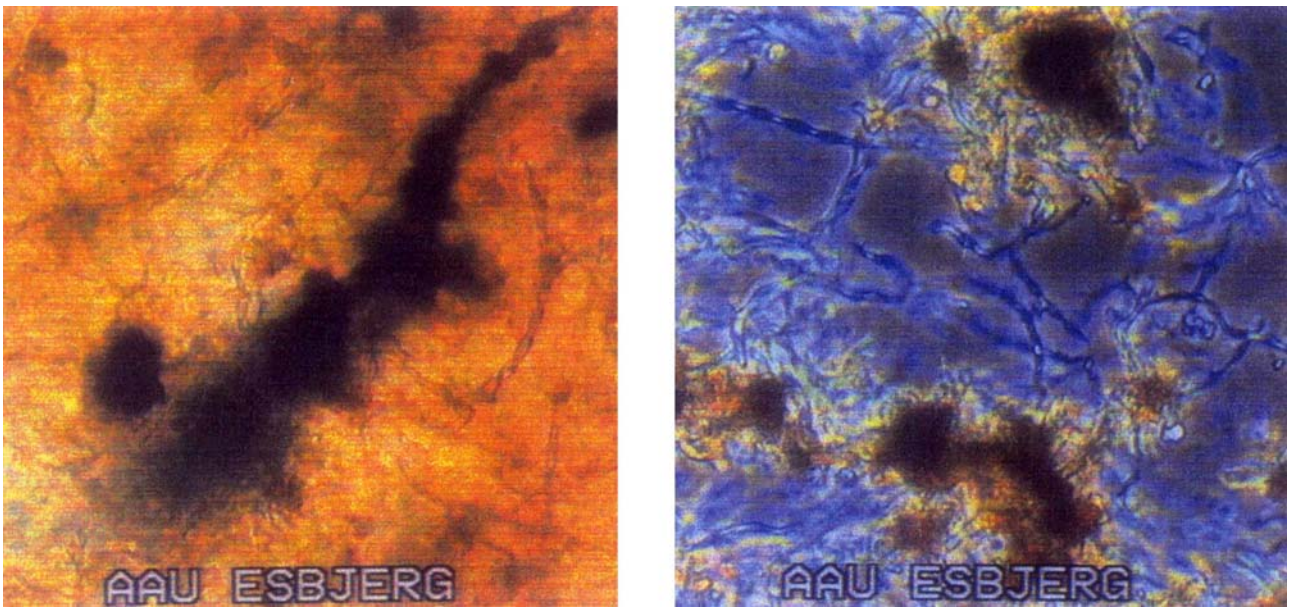


1.9 pav. ,,Saint's Hill'' vandens apdorojimo gamyklos procesų etapai.

1995 metais Danijos firma ,,Krüger A/S'' pateikė Danijos Esbjergo miesto ,,Astrys'' vandens ruošimo įmonės biologinių procesų tyrimą [82, 83]. Danijos mokslininkai per pastaruosius 30 metų su dideliu susidomėjimu studijavo geležies šalinimo procesus vandens ruošimo koštuvuose ir visus šiuos procesus suskirstė į 4 grupes:

- cheminiai nekatalitiniai procesai;
- cheminiai katalitiniai procesai;
- cheminiai katalitiniai / biologiniai procesai;
- biologiniai procesai;

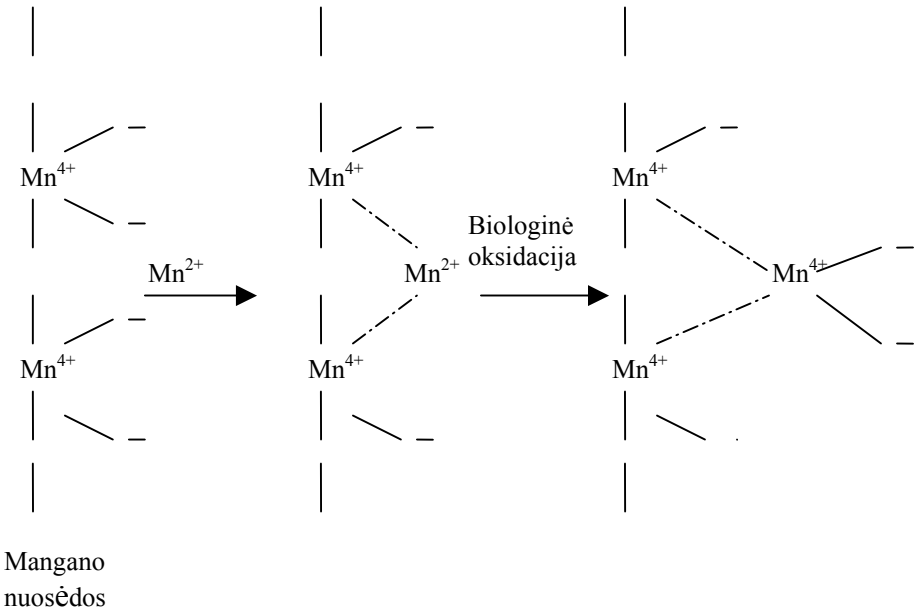
Atlikus bandymus Astrys vandens ruošimo įmonėje paaiškėjo, kad geležies kiekį žaliame vandenyje galima sumažinti nuo ≈ 12 mg/l iki 0,5 – 1,0 mg/l naudojant gelžbakteres, kai košimo greitis 11,6 m/h. Šios įmonės vandens ruošimo koštuvuose aptiktų gelžbakterių fotografijos pateiktos 1.10 paveiksle.



1.10 pav. Danijos ,,Volgshøl Parko'' geriamojo vandens ruošyklos koštuvuose aptiktos gelžbakterės (*Gallionella ferruginea*). Skanuojantis šviesinis mikroskopas OLYMPUS BH 2-RFL. Didinimas 896 kartus.

Gelžbakterių vykdoma geležies adsorbcija biologiniuose procesuose tampa esmine, nes ji yra susijusi su šių bakterijų gaminamų egzopolimerų formavimusi. Iš to seka didesnis dribsnių stiprumas ir tankis, o to pasekoje gali būti surinkta daugiau geležies nuosėdų koštuve. Bandymai parodė, kad biologinis geležies šalinimo iš vandens būdas turi aiškių privalumų prieš cheminį, valant ypač geležingą (12 mg/l) ,,Astrys'' įmonės vandenį. Koštuvuose vandenį valant biologiškai daugiau sukaupiama $Fe(OH)_3$. Vanduo apdorojamas neslėginiais koštuvais, lengva apdoroti plovimo

vandenį, plovimo vandens vienam kg geležies pašalinti iš koštuvo reikia žymiai mažiau, nei apdorojant vandenį kitais metodais. Iš to seka, kad biologinis geležies šalinimas yra patrauklus procesas tiems gruntiniams vandenims, kurių savybės tam tinka. Danų mokslininkai tyrė biologinio mangano nusodinimo mechanizmą. Košiant deguonimi praturtintą vandenį, turintį geležies ir mangano, pro vandens ruošimo įmonių koštuvus, buvo pastebėta, kad geležies šalinimas vyksta koštuvo paviršiuje, kai mangano – žemiau, juoduosiuose sluoksniuose, kur geležies šalinimas jau pasibaigęs. Šiuose sluoksniuose kaupiasi keturvalenčio mangano hidroksidas, kuris yra silpna rūgštis, turi neigiamą krūvį, dėl šios priežasties jis traukia Mn^{2+} jonus, kurie čia nusėda. Toliau prasideda kita šio proseso fazė, t.y. polimerizacija. Mangano jonų kaitos procesas parodytas 1.11 paveiksle.



1.11 pav. Mangano jonų kaitos procesas

Mangano bakterijos (gelžbakterės) koštuvuose sudaro galimybę oksiduoti prikibusius mangano jonus iki keturvalenčio mangano. Tokiu būdu susidaro savaime stiprėjantis priešpriešinių mangano jonų kaitos procesas.

Iš to seka, kad šis apdorojimo procesas skiriasi nuo geležies šalinimo proceso. Kartą prasidėjęs, mangano šalinimas yra stabilesnis, nei geležies, nes ,,jonų mainų masės" neblokuoja geležies nuosėdos, o mangano bakterijų neslopina, pvz., nitritai. Viena iš Danijos vandens įmonių per vieną košimo ciklą pašalina virš 2 mg/l mangano [82].

Esbjergo universiteto mokslininkai E. G. Søgaard, Jørgen C. Blandfort, Knud Pedersen ir kt. 1999 metais [83] atliko biologinio geležies šalinimo iš geriamojo vandens tyrimus ,,Volgshøl Parko'' vandenvietėje ir bandomojoje įmonėje. Tyrimų rezultatai parodė, kad geležies oksidavimas

koštuvuose gali būti dvejopas. Mokslininkai R. De Vitre, B. Sulzberger, J. Buffle nustatė, kad Fe(II) oksidacija gali vykti homogenišku (vienos fazės) ar heterogenišku (dviejų fazių) keliu. Buvo nustatyta, kad esant natūraliam vandens pH (6 < pH < 8) homogeniškas ištirpusio Fe(II) oksidavimo molekuliniu deguonimi greitis yra:

$$-d[Fe(II)]/dt = k[Fe(II)][OH^-]^2 P_{O_2}; \qquad (3)$$

Čia greičio konstantos k dimensija yra min.$^{-1}$ atm.$^{-1}$ M^2 (čia M -- molinė masė, mol/kg; P – slėgis, atm.).

Esant pastoviems pH ir P_{O_2}, ši lygtis supaprastėja iki pseudo pirmos eilės lygties, kurios išraiška yra:

$$[Fe(II)] = [Fe(II)]_0 \exp(-k't), \qquad (4)$$

Čia $k' = k[OH^-]^2 P_{O_2}$ dimensija yra min^{-1}, o $Fe(II)_0$ *yra* $Fe(II)$ koncentracija momentu t = 0.

Manoma, kad Fe(II) oksidacija esant ir Fe(III) hidroksidui, vienu metu vyksta dviem būdais: homogeniška ištirpusios geležies $Fe(II)_{diss}$ oksidacija, charakterizuojama bendros homogeniškos oksidacijos greičio konstanta k'', ir heterogeniška Fe^{2+}, adsorbuotų ant oksido (Fe^{2+}_{ads}) paviršiaus, oksidacija su greičio konstanta k_s. Heterogeninė oksidacija yra autokatilinė, kadangi Fe(III) hidroksido kiekis laikui bėgant didėja. Pilnesnis heterogeniško proceso atvaizdavimas reikštų, kad pradinę Fe^{2+} adsorbciją, kai išstumiamas vandenilio katijonas (1 žingsnis) seka elektronų perdavimas tarp adsorbuotos Fe(II) ir molekulinio deguonies (2 žingsnis) ir galutinė hidrolizė, pradinio paviršiaus regeneracija (3 žingsnis) (R. de Vitre, B. Sulzberger, J. Buffle, 1994).

$$1.\equiv Fe^{LLL}OH + Fe^{2+} \xrightarrow{adsorbcija} \left(\equiv Fe^{LLL} - O - Fe^{LL}\right)^+ + H_3O^+$$

$$2.\left(\equiv Fe^{LLL} - O - Fe^{LL}\right)^+ \xrightarrow{O_2,elektrono\cdot perdavimas} \left(\equiv Fe^{LLL} - O - Fe^{LLL}\right)^+$$

$$3.\left(\equiv Fe^{LLL} - O - Fe^{LLL}\right)^+ \xrightarrow{paviršiaus\cdot hidrolizė} \equiv Fe^{LLL}OH + H^+$$

Esant pastoviems pH > 6 ir P_{O_2} bendra greičio išraiška, įvertinant homogenišką ir heterogenišką oksidacijas, išreiškiama lygtimi:

$$-d(Fe(II)]/dt = (k' + k_a[Fe(II)])[Fe(II)], \qquad (5)$$

kur k' – homogeniška greičio konstanta iš (1) lygties (min^{-1}). k_a – bendra heterogeniška greičio konstanta su dimensijomis M^{-1} min^{-1}, o Fe(II) ir Fe(III) yra vandeny esančių Fe(II) ir Fe(III) bendros koncentracijos [83].

Woodstock miestas Kanadoje nuolat susidurdavo su mangano šalinimo problema, nes į šį miestą tiekiamame vandenyje mangano koncentracija siekdavo 0,7-1,0 mg/l [84]. Miesto valdžios užsakymu buvo atlikta tinkamiausios technologijos paieška. Buvo bandytas košimas per gliaukonitinio smėlio užpildą, ozonavimas ir biologinis šalinimas. Tyrimai parodė, kad taikant biologinį metodą, galima pasiekti didžiausius košimo greičius, o lėšų sąnaudos buvo mažiausios. Be to, nereikėjo naudoti cheminių priedų. Atsižvelgus į pradinių tyrimų rezultatus, buvo įrengta išplėsta biologinio mangano šalinimo sistema. Po 5 savaičių nuo sistemos paleidimo mangano šalinimo efektyvumas pasiekė 90 %, ir mangano koncentracija iškoštame vandenyje sumažėjo iki 0,02-0,03 mg/l (Williams, 2002). Pasekę Woodstock miesto pavyzdžiu, biologinio mangano šalinimo sistemas įsįrengė ir kiti miestai.

Lyginant biologinį metodą su įprastais fiziniais-cheminiais geležies ir mangano šalinimo iš vandens metodais [67-70, 78-80, 82-122], nurodomi šie biologinio metodo privalumai: a) mažesni įrengimai, nes didesni košimo greičiai ir aeravimas bei košimas gali vykti tuo pačiu metu toje pačioje patalpoje; b) ilgesnis koštuvų eksploatacijos laikas, nes jų užpilduose susiformuoja tirštesnės Fe bei Mn junginių nuosėdos; c) tirštesnis plovimo vandens dumblas, kurį lengviau nusausinti; d) didesnė paruošto vandens išeiga, nes koštuvų plovimui reikia mažiau vandens, be to, užpildams plauti galima naudoti žalią vandenį; e) nereikia naudoti cheminių reagentų; f) paruošto vandens kokybė neblogėja; g) mažesnės įrenginių aptarnavimo išlaidos. Be to, buvo pastebėta, kad kai kuriais atvejais, kai geležis ir manganas būna kompleksuose su tokiomis medžiagomis, kaip humusinės rūgštys, polifosfatai, silicio oksidai ir kt., kurios paprastai apsunkina fizinių-cheminių metodų taikymą, bakterijos vis tiek sugeba pašalinti šiuos metalus iš vandens (Gage et al, 2001).

Tačiau, taikant šį metodą, reikalingos ir papildomos sąlygos (Bourgine et al, 1994; Cameron, Bourgine, 1999): a) prieš biologinius koštuvus negalima naudoti vandens chloravimo; b) koštuvų užpildų plovimui negalima naudoti chloruoto vandens; c) reikalingas atskiras rezervuaras iškoštam nechloruotam vandeniui, kuris bus naudojamas užpildų plovimui; d) koštuvų užpildų „subrendimui'' reikalingas laikas; e) proceso metu reikia tikrinti pH ir oksidacijos-redukcijos potencialo dydžius.

1.3. Išvados

1. Gelžbakterės – tai platus ratas vandens mikroorganizmų, kuriuos sieja bendra savybė: jie oksiduoja vandenyje ištirpusius dvivalentės geležies ir (arba) mangano junginius, kaupia susidariusius trivalentės geležies bei keturvalenčio mangano netirpius neorganinius junginius ląstelių paviršiuje, kapsulėse ar apvalkalėliuose.
2. Geležį bei manganą oksiduojančios bakterijos nesudaro specializuotos fiziologinės grupės, pats Fe^{2+} bei Mn^{2+} oksidavimo procesas apima nespecifines (nors ir fiziologiškai reikšmingas) reakcijas, kurių vyksmą apsprendžia ekologinių sąlygų specifika.
3. Lietuvoje gelžbakterės tirtos tik požeminiame vandeningajame sluoksnyje (geologijos instituto mokslininkų tyrimai). Tirtame požeminiame vandenyje optimaliausios gelžbakterių vystymosi sąlygos apima tokį rodiklių diapazoną: temperatūra: 8 – 12^{o}C; pH: 7 – 7,5; E_h: 125 – 200 mV; rH: 19 – 22 [rH = (E_h/29) + 2pH], vandens mineralizacija: 300 – 600 mg/l; kietumas: 5 – 7 mg – ekv/l.
4. Gelžbakterių ypatybės panaudojamos kuriant biologinį geležies ir mangano šalinimo iš vandens metodą ir juo paremtas technologijas. Biologinis geležies, amonio jonų bei mangano šalinimas iš vandens paprastai vyksta keliais etapais, šių priemaišų šalinimui naudojami atskiri koštuvai ir papildomas vandens aeravimas.
5. Darbuose, skirtuose palyginti biologinį metodą su įprastais fiziniais-cheminiais geležies ir mangano šalinimo iš vandens metodais, nurodomi šie biologinio metodo privalumai: a) mažesni įrengimai, nes didesni košimo greičiai ir aeravimas bei košimas gali vykti tuo pačiu metu toje pačioje patalpoje; b) ilgesnis koštuvų eksploatacijos laikas, nes jų užpilduose susiformuoja tirštesnės Fe bei Mn junginių nuosėdos; c) tirštesnis plovimo vandens dumblas, kurį lengviau nusausinti; d) didesnė paruošto vandens išeiga, nes koštuvų plovimui reikia mažiau vandens, be to, užpildams plauti galima naudoti žalią vandenį; e) nereikia naudoti cheminių reagentų; f) paruošto vandens kokybė neblogėja lyginant su žaliu vandeniu pagal kitas analites; g) mažesnės įrenginių aptarnavimo išlaidos.
6. Įdiegiant biologinio geležies bei mangano šalinimo iš požeminio vandens technologijas, reikalingos papildomos sąlygos, todėl tikslinga giliau ištirti gelžbakterių veiklos mechanizmą ir pritaikyti šiai veiklai optimalų technologinį režimą

2. Gelžbakterių identifikavimo ir kiekybinės apskaitos eksperimentiniai lyginamieji laboratoriniai tyrimai

2.1. Tyrimų metodika ir programa

Geležį bei manganą vandenyje oksiduojančių bei adsorbuojančių (absorbuojančių) mikroorganizmų identifikavimas ir kiekybinė apskaita yra sudėtinga dėl šių priežasčių :

- Nėra duomenų apie gelžbakterių identifikavimą Lietuvoje, nėra jų identifikavimo mėginiuose ar auginimo mitybinėse terpėse metodikos.
- Gelžbakterėms priskiriamų mikroorganizmų ratas labai platus, atskiros gelžbakterės priskiriamos įvairioms taksonominėms grupėms ir pasižymi įvairiais medžiagų apykaitos tipais, todėl identifikuoti šiuos mikroorganizmus iki rūšies ar bent iki genties pavadinimo— ilgas ir brangus procesas.
- Gelžbakterių vykdomos Fe(II) ir Mn(II) oksidavimo reakcijos yra nespecifinio pobūdžio.
- Paimant tiriamos medžiagos mėginius gelžbakterių identifikavimui oro ar kitų aplinkos pokyčių sukelto Fe(II) oksidavimosi pasekoje susidarę Fe(III) druskų nuosėdos slepia gelžbakterių apvalkalus ir stiebus. Tokiuose siūluose ląstelės dažnai žūva ir susiskaido, o siūlai sutraukomi geležies nuosėdų ar sunaikinami.
- Negalima griežtai atskirti geležį ir manganą oksiduojančių ir adsorbuojančių (absorbuojančių) mikroorganizmų, nes dauguma gelžbakterių geba oksiduoti ir kaupti ląstelėse ar aplink jas tiek Fe, tiek Mn priklausomai nuo aplinkos sąlygų.
- Fe(III) ir Mn(IV) oksidų kaupimas gelžbakterių ląstelėse ar aplink jas gali būti biologinio (oksidavimas) arba nebiologinio (sorbcinis) pobūdžio. Ši adsorbcija vyksta dėl bakterijų polisacharidų kapsulėse susidariusių trivalentės geležies ir keturvalenčio mangano oksidų. Neturintys apvalkalų *Leptothrix* ir *Sphaerotilus* mutantai nekaupia mangano oksidų.
- Kai kurios gelžbakterės (*Corynebacterium sp., Acinetobacter calcoaceticum*, *Synechocystis ferruginea*) savo vystimosi cikle gali imituoti kitas gelžbakteres (pvz. *Siderocapsa* rūšies). Taip pat *Sphaerotilus natans, Chloronema gigantea* ir kt. gelžbakterės gali imituoti *Leptothrix ochraceae* apvalkalus.

Mokslinės-techninės literatūros šaltinių analizė taip pat leidžia daryti išvadą, kad netikslinga gilintis, koks yra atskirų gelžbakterių rūšių veiklos mechanizmas (nes mangano ir geležies oksidavimo procesas – kaip gelžbakterių veikla – pasireiškia nespecifinėmis reakcijomis).

Gelžbakterių vykdomi Fe(II) ir Mn(II) oksidavimo procesai yra labiau apspręsti ekologinių sąlygų, ką patvirtina biologinio mangano oksidavimo reakcijos virtimas redukavimo reakcija priklausomai nuo organinių medžiagų koncentracijos. Išvardintos priežastys nulėmė gelžbakterių identifikavimo metodikos pasirinkimą. Rusų mokslininkai pateikia apibendrintus gelžbakterių identifikavimo bei kiekybinės apskaitos (citocheminius) metodus, kai gelžbakterės identifikuojamos pagal morfologinius požymius, vandens mėginiai tiesiogiai tiriami mikroskopu:

- Fe (II) oksiduojantys ir adsorbuojantys (absorbuojantys) mikroorganizmai, tiriami dažant geltonąja kraujo druska ($K_4Fe(CN)_6$). Vandens mėginiai (5 – 20 ml), kuriuose gali būti gelžbakterių, filtruojami pro nebranduolinius membraninius „MILIPOR" filtrus (jų akučių dydis 0,2 μm). Po to filtrai 2 – 3 minutėms pamerkiami į 5 % geltonosios kraujo druskos tirpalą. Toliau nepraplauti filtrai 1 – 2 minutėms pamerkiami į 1 % druskos rūgšties (HCl) tirpalą. Praplovus filtrus distiliuotu vandeniu, jie dažomi 5 % eritrozino tirpalu, kurio perteklius nuplaunamas distiliuotu vandeniu. Apdžiūvę filtrai suvilgomi imersiniu aliejumi, dedami ant objektyvinio stiklelio ir tiriami mikroskopu (vaizdą didinant 1000 kartų). Ant filtro paviršiaus sukauptos gelžbakterės nusidažo raudona spalva, o jų apvalkalai bei kapsulės, kuriuose yra Fe(III) oksidų, nusidažo mėlyna spalva.
- Mn(II) oksiduojantys bei adsorbuojantys mikroorganizmai tiriami benzidino testu. Tiriamasis vanduo, kuriame gali būti manganą oksiduojančių bakterijų, filtruojamas pro membraninius filtrus (akučių dydis 0,2 μm). Filtrai su sulaikytomis gelžbakterėmis pirmiausia dažomi eritrozinu, po to išdžiovinami ir suvilgomi benzolu. Po to ant drėgno filtrų paviršiaus užpilamas benzidino tirpalas, kurio perteklius po 2-3 sekundžių pašalinamas sugeriančiuoju popieriumi. Gelžbakterių ląstelių kapsulės, kuriose sukaupti Mn(IV) oksidai, nusidažo melsva arba violetine spalva. Filtrų, ant kurių paviršiaus sukaupti manganą oksiduojantys mikroorganizmai, dažymui skirtas benzidino tirpalas ruošiamas taip: 1 g benzidino ištirpinamas 10-tyje ml 50 % acto rūgšties ir tirpalas praskiedžiamas iki 100 ml distiliuotu vandeniu.

Neturint galimybės gelžbakterių apskaitai panaudoti tokių tikslių prietaisų, kaip kad mokslinėje literatūroje nurodyti mikrozondiniai rentgeno spindulių analizatoriai bei skanuojančios mikroskopijos aparatūra, mikroorganizmų biomasės įvertinimui pasirinktas cheminio deguonies suvartojimo (ChDS) metodas.

Teoriniu požiūriu cheminis deguonies suvartojimas – tai yra deguonies kiekis (arba oksidatoriaus kiekis, perskaičiuotas į deguonį), reikalingas visiškai suoksiduoti vandens mėginyje

esančioms organinėms medžiagoms iki mineralinių komponentų. Biochromatinės oksidacijos metodikoje nurodyta, kad tiriamojo vandens mėginio ChDS apskaičiuojamas taip:

$$ChDS = (b - a)\frac{8000 \cdot N}{x} F, \quad mg\, O_2 / L, \tag{2.1}$$

Čia: b – tuščio (distiliuoto vandens) mėginio titravimui suvartotas geležies amonio sulfato tirpalo tūris (ml); a – tiriamojo vandens mėginio titravimui suvartotas geležies amonio sulfato tirpalo tūris (ml); N – geležies amonio sulfato tirpalo normalinė koncentracija (N = 0,125); X – tiriamojo vandens mėginio tūris (ml); F – faktorius Moro druskos koncentracijai patikslinti; (F = 20/n), kur n – Moro druskos kiekis ml, reikalingas nutitruoti tirpalui: (10 ml 0,25 N kalio dichromato +100 ml distiliuoto vandens +30 ml konc. sieros rūgšties).

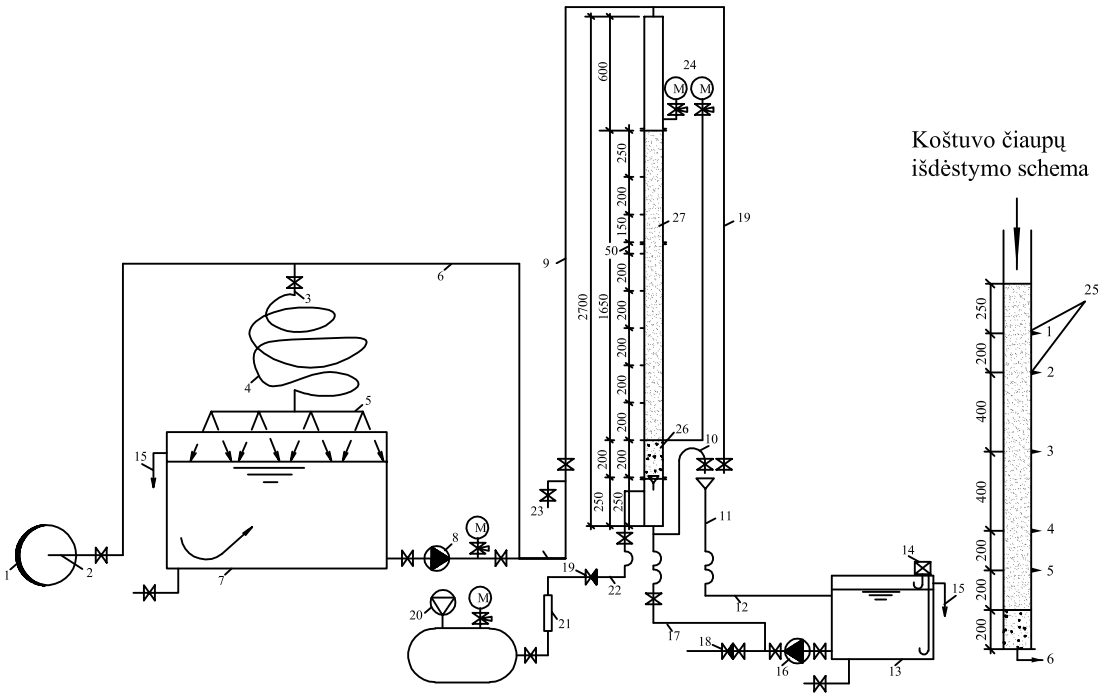
Taikant šį metodą koštuvų užpildų apnašose esančioms organinėms medžiagoms (tarp kurių reikšminga gelžbakterių biomasė) suoksiduoti, formulę galima parašyti taip:

$$ChDS = (b - a)\frac{8 / N}{3} F, \quad mg\, O_2 / g_u, \tag{2.2}$$

Čia: 3 -- nusausinto mėginio iš atitinkamo užpildo gylio svoris gramais.

Kvarcinio smėlio grūdelių su apnašomis mėginių optimalus svoris (3 g) buvo nustatytas bandymų metu (2000 – 2001 metais) tiriant įvairaus svorio (1-10 g) mėginius. Mėginiai iš eksperimentinio koštuvo buvo imami per paėmimo atvamzdžius (2.1 paveiksle pažymėti (25)), kurie buvo pritaikyti paimti tiek vandenį, tiek ir kietą užpildą. Vanduo buvo imamas per lanksčią žarnelę, nuimant spaustuką. Užpildas buvo imamas, raktu atsukus ant atvamzdžio esantį srieginį kamštį. Į sterilius plastmasinius užsukamus mėgintuvėlius paimti mėginiai buvo vežami į laboratoriją. Mėginių ChDS rodikliui nustatyti chemijos laboratorijoje naudotas reaktorius ECO 6 (VELP SCIENTIFICA). Užpildo mėginiai buvo patalpinami į šio reaktoriaus cilindrines 500 ml talpos kolbas, skirtas vandens mėginiams kaitinti. Cheminio deguonies suvartojimo metodas naudotas ir žalio aeruoto požeminio vandens bei iškošto vandens mėginių tyrimui.

2000 – 2001 metais eksperimentiniams gelžbakterių tyrimams pasirinktas Vilniaus Pagirių vandenvietės vanduo bei Kirtimų vandentiekio mazge sumontuoto koštuvo modelio kvarcinio smėlio užpildo apnašos. Principinė eksperimentinio stendo schema pateikta 2.1 paveiksle.



2.1. pav. Principinė eksperimentinio stendo schema: 1 – požeminio žalio vandens magistralė; 2 – įpjova į magistralę; 3 – žalio vandens tiekimas; 4 – lanksti žarna; 5 – čiurkšlinimo įrenginys; 6 – apylankinė linija; 7 – aeruoto vandens bakas; 8 – aeruoto vandens tiekimo siurblys; 9 – slėginės linijos; 10 – iškošto vandens slėginės linijos; 11-- iškošto vandens surinkimo linijos; 12 – iškošto vandens nuleidimo kolektorius; 13 – iškošto vandens bakas; 14 – lygio relė; 15 – persiliejimo atvamzdžiai; 16– iškošto vandens persiurbimo siurblys; 17 – plovimo vandens linija; 18 – atbuliniai vožtuvai; 19 – paplavų nuleidimo linija; 20 – kompresorius; 21 – rotametras; 22 – suslėgto oro linija; 23 – vandens bandinių paėmimo atvamzdžiai ; 24– manometrai; 25– vandens ir smėlio bandinių paėmimo atvamzdžiai; 26 – košiantįjį sluoksnį palaikantieji sluoksniai; 27 – kvarcinio smėlio užpildas.

Stendą sudarė 150 mm skersmens koštuvo modelis, čiurkšlinimo įrenginys, siurbliai, iškošto vandens bakas, kompresorius, vamzdynai vandeniui ir suslėgtam orui tiekti, kontroliniai matavimo prietaisai. Žalias vanduo buvo tiekiamas iš žalio požeminio vandens magistralės aeruojamas ir siurbliu tiekiamas į koštuvą.

Košiantis užpildas iš praplautos ir prasijotos medžiagos buvo supiltas taip: kvarcinis smėlis: d_{min} = 0,71 mm; d_{max} = 2,0 mm; užpildo gylis – 1650 mm, smulki granitinė skalda (laikančiajam sluoksniui): d_{min} = 5,0 mm; d_{max} = 10,0 mm; užpildo gylis -- 200 mm; iš viso 1850 mm.
Eksperimentuojant buvo laikomasi tokių košimo greičių: 7, 10, 15, 20 m/h. Košimo ciklų darbinės dalies trukmės – 60-70 valandų.

Siekiant, kad gelžbakterės košiančiame užpilde per daug neišsiplautų, koštuvas buvo plaunamas žaliu vandeniu, nepasiekiant visiško plovimo vandens skaidrumo. Plovimas truko 10 –

15 min. Plauta 9,5 l/s/m^2 intensyvumu. Vandens savybės buvo nustatomos vietoje, potenciometriniais arba kolorimetriniais metodais.

Bendrosios geležies, mangano, amonio jonų koncentracijos buvo nustatomos MERCK sistemos „Aqua – quant" testais (2.2 lentelė). Košimo greičiai nustatyti tiesioginiais debito matavimais tūriniu metodu. Slėgio nuostoliai koštuvo modelyje matuoti preciziniais manometrais 10 cm v. st. tikslumu.

2.2. Tyrimų rezultatai

Eksperimentiniai tyrimai pradėti 2000 m. gruodžio mėnesį ir tęsėsi iki 2001 m. gegužės mėnesio. Per šį laikotarpį geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijos košiamajame vandenyje (žaliame, vandenyje iš 1-5 čiaupų) bei iškoštame vandenyje pamatuotos ne mažiau, kaip 30-40 kartų, bichromatinio deguonies suvartojimo rodiklis nustatytas 15-20 kartų.

Bandymų rezultatai buvo apdorojami variacinės statistikos (Stjudento) metodu. Skaičiuojant paklaidas, naudotos šios pagrindinės statistinės charakteristikos:

$x(x_1,x_2...x_n)$ – atskiri tyrimų duomenys;

Σ – duomenų suma;

n – atskirų stebėjimo duomenų skaičius;

M – aritmetinis duomenų vidurkis;

σ – vidutinis kvadratinis nukrypimas arba standartinis nukrypimas;

m – vidutinė paklaida;

α – atskirų tyrimo duomenų nukrypimas nuo vidurkio;

t – kriterijus tikimybei P apskaičiuoti;

P – tikimybė, nurodanti randamo skirtumo patikimumą.

Statistinės charakteristikos buvo apskaičiuotos iš formulių:

aritmetinis vidurkis:

$$M = \frac{\sum x}{n} \quad , \qquad (2.3)$$

vidutinis kvadratinis nukrypimas:

$$\sigma = \pm\sqrt{\frac{\sum \alpha^2}{n-1}} \quad , \qquad (2.4)$$

vidutinė paklaida:

$$m = \pm\frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \pm\sqrt{\frac{\sum \alpha^2}{n(n-1)}} \quad ; \qquad (2.5)$$

kriterijus t (priimta, kad lyginamųjų grupių randamas duomenų skirtumas yra statistiškai patikimas, jeigu t yra lygus 3 ir daugiau):

$$t = \frac{M_1 - M_2}{\sqrt{m_1^2 + m_2^2}} \quad ; \qquad (2.6)$$

Tikimybė P buvo randama remiantis dydžiu t ir stebėjimų skaičiumi n iš t lentelės (pateikta variacinės statistikos metodo (pagal Stjudentą) aprašyme [124].

2.2 Tyrimų rezultatai

Į Kirtimų vandentiekio mazgą tiekiamo Pagirių vandenvietės požeminio vandens kokybės rodikliai pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Požeminio vandens analičių vertės Kirtimų vandentiekio mazge (SP UAB ,,Vilniaus vandenys'' duomenimis)

Mėginių ėmimo data	Analitė																	
	Kalcis, mg/l	HCO_3^-, mg/l	Sausa liekana, mg/l	Elektrinis laidis, µs/cm	Permanganatinė oksidacija,	Šarmingumas, mg – ekv/l	H_2S, mg/l	Laisvas CO_2, mg/l	Drumstumas, mg/l	Spalvingumas, laipsniais	Amonio jonai, mg/l	Manganas, mg/l	Trivalentė geležis, mg/l	Dvivalentė geležis, mg/l	Bendroji geležis, mg/l	Deguonis, mg/l	Eh, mV	pH	Temperatūra, ^oC
2000 12-2001 01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08-0,12	0,10-0,12	-	-	1,64-1,82	-	-	-	7,0-8,5
2001 02-2001.04	59,6-74,3	312-328	-	-	0,3-0,5	4,8-5,1	0,095	-	4,0-9,7	-	-	0,09-0,12	0,12-0,16	1,50-1,70	1,62-1,86	0,09-0,10	25-45	7,54-7,60	7,5-9,0

2.1 lentelės tęsinys

Mėginių ėmimo data	Analitė																	
	Kalcis, mg/l	HCO_3^-, mg/l	Sausa liekana, mg/l	Elektrinis laidis, µs/cm	Permanganatinė oksidacija,	Šarmingumas, mg – ekv/l	H_2S, mg/l	Laisvas CO_2, mg/l	Drumstumas, mg/l	Spalvingumas, laipsniais	Amonio jonai, mg/l	Manganas, mg/l	Trivalentė geležis, mg/l	Dvivalentė geležis, mg/l	Bendroji geležis, mg/l	Deguonis, mg/l	Eh, mV	pH	Temperatūra, °C
2001 05	-	314 -332	307-395	520-540	0,3-0,6	4,5-4,8	-	20-25	8,5-12,5	4 -6	0,10-0,15	0,08-0,15	-	-	1,75-2,03	0,10-0,12	35-40	7,45-7,62	8,5-9,0
1997-2000	52,1 – 70,1	-	218 – 380	-	iki 2,7	4,0 – 5,2	-	-	iki 7,9	3-5	iki 0,15	iki 0,15	-	-	iki 1,80	-	-	7,15 – 7,53	7,0 – 10,2

Kaip matyti iš lentelės duomenų, Kirtimų vandentiekio mazge požeminis vanduo turi:

- didesnius geležies ir mangano kiekius, negu leista higienos normoje [27];
- nedidelę organinių medžiagų koncentraciją (vandens permanganatinė oksidacija lygi 0,3-0,6 mgO_2/l (2.1 lentelė);
- artimus daugeliui Lietuvos vandenviečių [1A, 2A] vandens kokybės rodiklius.

Iš 2.1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad bendrosios geležies kiekis Pagirių vandenvietės požeminiame vandenyje 10 kartų, o mangano – 2-3 kartus didesnis už higienos normos reikalavimus. Eksperimentų metu (2000.12.15 – 2001.05.03) geležies kiekis aeruotame vandenyje kito nuo 1,60 iki 2,03 mg/l, o mangano – nuo 0,08 iki 0,15 mg/l. Į koštuvą patekęs aeruotas požeminis vanduo turėjo žymiai mažesnes geležies, amonio jonų bei mangano koncentracijas dėl jau aeruoto vandens bake vykstančių oksidacijos procesų (kas buvo matyti iš susidariusių geležies nuosėdų apnašų ant bako sienelių). Eksperimentinių tyrimų (2000.12.20-2001.01.20) metu ties pirmu čiaupu (2.1 pav. parodyta, kad 1 čiaupas atitinka 250 mm gylį, 2 – 450 mm gylį, 3 – 850 mm gylį, ir t.t.) bendrosios geležies koncentracija vandenyje svyravo nuo 0,7 iki 1,66 mg/l, mangano – nuo 0,03 iki 0,06 mg/l, o amonio jonų – nuo 0,06 iki 0,25 mg/l. Tyrimų rezultatai pateikti 2.2 lentelėje. Košimo ciklas buvo baigiamas, slėgio nuostoliams pasiekus ribinius dydžius arba neleistinai pablogėjus iškošto vandens kokybei. Iš lentelės duomenų matyti, kad geležies, amonio

bei mangano kiekiai košiamame vandenyje mažėjo, jam patenkant į gilesnius užpildo sluoksnius. Košiant požeminį vandenį 7, 10, 15, bei 20 m/h greičiais, buvo pasiektas 100% geležies šalinimo efektas.

Amonis bei manganas iš vandens pilnai pašalinti buvo tik tada, kai jų kiekiai aeruotame vandenyje atitinkamai sudarė 0,06 – 0,07 mg/l ir 0,04 – 0,03 mg/l ir košimas vyko 7 m/h ir 15 m/h greičiais trečiojo bei ketvirtojo ciklų metu. Košiant vandenį 10 m/h greičiu, iškoštame vandenyje (6 čiaupas) dar liko 0,01 mg/l mangano, kai aeruotame vandenyje jo buvo 0,05 mg/l (2.2 lentelė). Košiant vandenį 20 m/h greičiu, iškoštame vandenyje liko 0,02 mg/l mangano. Pastebėta, kad 1 – 2 ciklo metu (košimo greičiai 10 m/h, 20 m/h) aeruotame vandenyje prieš košimą buvo daugiau amonio (0,23 – 0,25 mg/l), dėl ko sumažėjo ir mangano šalinimo efektas. Pirmojo bei antrojo ciklų metu iškoštame vandenyje amonis buvo pašalintas 82,6 – 100%, o manganas atitinkamai 80 – 66,6% (2.2 lentelė). Iš 2.2 lentelės duomenų matyti, kad geležis sparčiai šalinama koštuvo užpildo paviršiuje (1 čiaupas – 250 mm gylis nuo užpildo viršutinės ribos). Čia jos pašalinama daugiau kaip pusė viso kiekio (šalinimo efektas 60,2 – 85,3%). Mangano oksidavimas bei sulaikymas koštuvo užpilde vyksta visame jo gylyje, ties pirmu čiaupu iš vandens jo pašalinama tik apie 20%.

Gelžbakterių biomasės įvertinimui trijų gramų košiančiojo užpildo mėginiams (kvarcinio smėlio grūdeliai su apnašomis) nustatytas ChDS rodiklis pagal (2.2) formulę. Jo reikšmės pateiktos 2.3 lentelėje ir 2.2-2.5 bei 2.7-2.11 paveiksluose.

2.2 lentelė. Vidutiniai eksperimentiniai duomenys (matavimų n = 12)

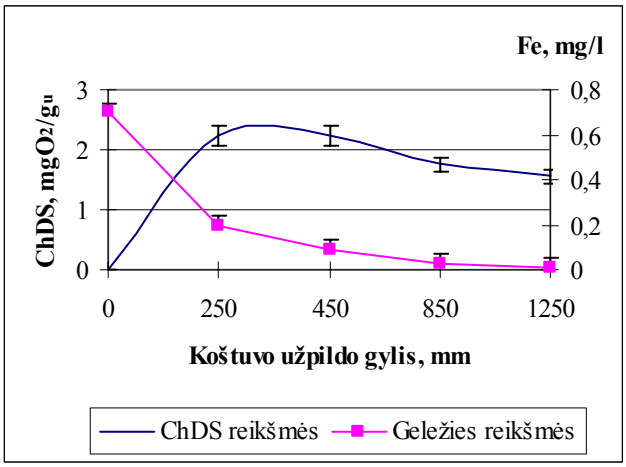
Košimo ciklo Eil. Nr.	Data	Košimo greitis, m/h	Košimo ciklo darbinės dalies trukmė T, h	Iškošto vandens kiekis Q, m^3/m^2	Bendroji geležis				Amonis				Manganas			
					Aeruoto vandens bake mg/l, M+m	Čiaupo		Šalinimo efektas, %	Aeruoto vandens bake mg/l, M+m	Čiaupo		Šalinimo efektas, %	Aeruoto vandens bake mg/l, M+m	Čiaupo		Šalinimo efektas, %
						Eil Nr.	Geležies kiekis, mg/l, M±m			Eil Nr.	Amonio kiekis, mg/l, M±m			Eil. Nr.	Mangano kiekis, mg/l, M±m	
1.	10.20-10.23	10	70,1	750,4	1,66± 0,01	1	0,66±0,01	60,2	0,23± 0,015	1	0,10±0,005	56,5	0,05± 0,01	1	0,04±0,01	20
						2	0,24±0,015	85,5		2	0,06±0,01	73,9		2	0,04±0,015	20
						3	0,05±0,01	97,0		3	0,06±0,015	73,9		3	0,03±0,01	40
						4	0,04±0,015	97,6		4	0,05±0,01	78,3		4	0,02±0,01	60
						5	0,02±0,01	98,8		5	0,04±0,01	82,6		5	0,02±0,005	66
						6	0,00±0,01	100		6	0,04±0,005	82,6		6	0,01±0,01	80
2.	10.23-10.26	20	71,5	1454,2	1,60± 0,015	1	0,34±0,02	78,8	0,25± 0,01	1	0,11±0,01	56	0,06± 0,015	1	0,05±0,005	16,7
						2	0,20±0,01	87,5		2	0,07±0,02	72		2	0,04±0,01	33,3
						3	0,05±0,015	96,9		3	0,03±0,01	88		3	0,03±0,01	50
						4	0,01±0,015	99,4		4	0,01±0,01	96		4	0,02±0,015	66,6
						5	0,01±0,015	99,4		5	0,01±0,005	96		5	0,02±0,01	66,6
						6	0,00±0,01	100		6	0,00±0,01	100		6	0,02±0,01	66,6
3.	11.13-11.16	15	82,5	1118,6	1,43± 0,01	1	0,21±0,01	85,3	0,07± 0,01	1	0,04±0,002	42,9	0,04± 0,015	1	0,02±0,015	50
						2	0,09±0,015	93,7		2	0,02±0,01	71,4		2	0,01±0,01	75
						3	0,04±0,015	97,2		3	0,00±0,01	100		3	0,01±0,01	75
						4	0,02±0,01	98,6		4	0,00±0,015	100		4	0,00±0,01	100
						5	0,01±0,005	99,3		5	0,00±0,02	100		5	0,00±0,015	100
						6	0,00±0,01	100		6	0,00±0,01	100		6	0,00±0,01	100
4.	11.17-11.20	7	66,75	452,5	0,70± 0,01	1	0,20±0,005	71,4	0,06± 0,015	1	0,02±0,01	66,6	0,03± 0,01	1	0,02±0,05	33,3
						2	0,09±0,01	87,1		2	0,00±0,005	100		2	0,01±0,05	66,7
						3	0,03±0,01	95,7		3	0,00±0,01	100		3	0,00±0,01	100
						4	0,01±0,01	98,6		4	0,00±0,015	100		4	0,00±0,01	100
						5	0,00±0,015	100		5	0,00±0,01	100		5	0,00±0,015	100
						6	0,00+0,01	100		6	0,00+0,01	100		6	0,00+0,005	100

2.3 lentelė. ChDS rodiklio matavimų duomenys (n = 6)

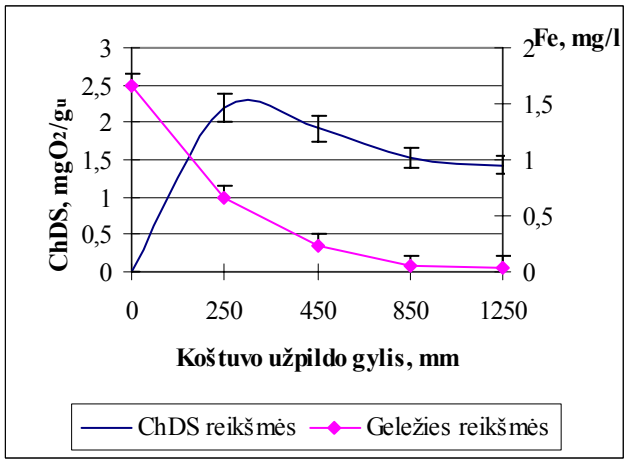
Matavimo Gylis, mm	ChDS (mg O_2/g_u), kai košimo greitis							
	7 m/h		10 m/h		15 m/h		20 m/h	
	M	m	M	m	M	m	M	m
250	2,483	0,20	2,345	0,23	2,482	0,20	2,243	0,19
450	2,305	0,19	1,809	0,22	1,945	0,20	1,905	0,20
850	1,724	0,20	1,503	0,20	1,504	0,21	1,492	0,21
1250	1,516	0,22	1,499	0,19	1,415	0,22	1,383	0,23
250 – 1250	t = 3,25		t = 3,16		t = 3,04		t = 3,45	
	P = 0,01		P = 0,01		P = 0,01		P = 0,01	

Iš 2.3 lentelės duomenų matyti, kad košiant vandenį 7, 10, 15 bei 20 m/h greičiais ChDS rodiklio reikšmės statistiškai patikimai mažėja priklausomai nuo košiančiojo užpildo sluoksnio gylio (nes kriterijus t > 3 ir P = 0,01). Pagal košimo greičius satistiškai patikimų ChDS rodiklių pasiskirstymo koštuvų užpildų gylyje skirtumų nėra.

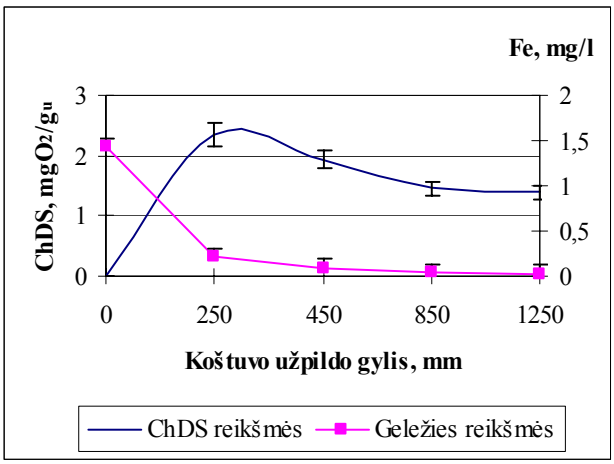
Geležies ir ChDS rodiklių kitimo priklausomybę nuo koštuvo užpildo gylio bei košimo greičio rodo pateikti grafikai 2.2 – 2.5 paveiksluose. Matavimai atlikti košimo ciklo pabaigoje. ChDS rodiklis matuotas ir aeruotame vandenyje, jo reikšmės svyravo tarp 1-2 mgO_2/l. Todėl palyginus su ChDS rodikliu smėlio apnašų skalavimo vandenyje (mg O_2/g_u), buvo artimas nuliui. Pastebėta, kad didžiausios ChDS reikšmės yra koštuvo užpildo mėginiuose iš 1 ir 2 čiaupų (atitinkamai 250 ir 450 mm gylis), kur tikėtina ir didžiausia gelžbakterių biomasės sankaupa.



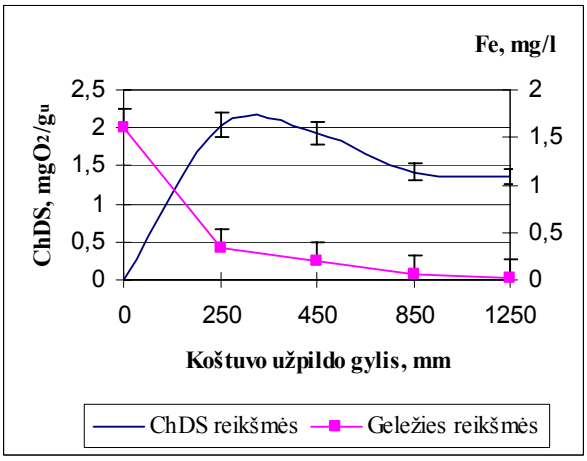
2.2 pav. Bendrosios geležies konc. (mg/l) ir ChDS (mgO_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 7 m/h.



2.3 pav. Bendrosios geležies konc. (mg/l) ir ChDS (mgO_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 10 m/h.



2.4 pav. Geležies (mg/l) ir ChDS (mgO_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 15 m/h.

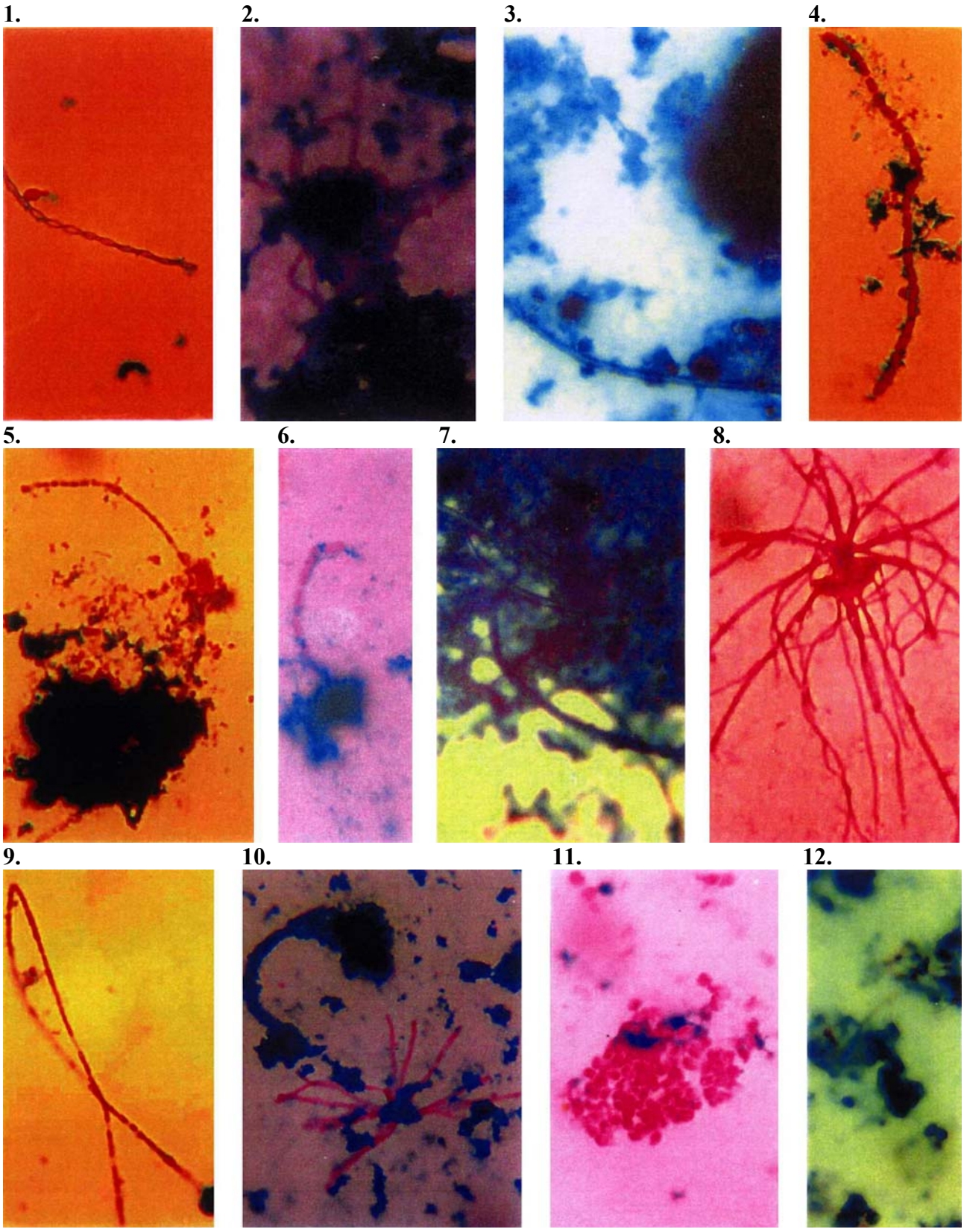


2.5 pav. Geležies (mg/l) ir ChDS (mgO_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 20 m/h.

ChDS rodiklis pagal (2.1) formulę nustatytas ir tiekiamam į koštuvą aeruotam požeminiam vandeniui. Per tyrimų laikotarpį jis vidutiniškai sudarė 5-10 mg O_2/l. Mikrobiologiniams tyrimams atlikti naudotas mikroskopas „MOTIC" B1223A su achromatiniais objektyvais, leidžiantis padidinti tyrinėjimo objektus 1000 kartų ir juos fotografuoti. Koštuvo užpilde esančios gelžbakterės dažytos chemijos laboratorijoje pagal rusų mokslininkės G. A. Dubininos metodiką [A3] bei fotografuotos. Gelžbakterių fotografijos pateiktos 2.6 paveiksle.

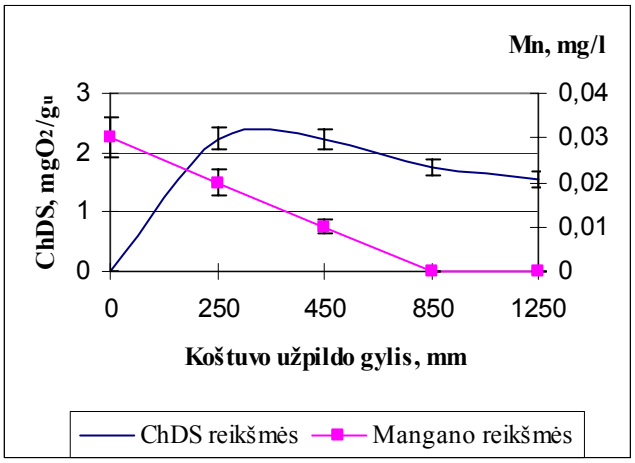
Mikroskopuojant tarpinį filtratą iš 1-mojo čiaupo, rastos gelžbakterės, kaupiančios geležies (kartais mangano) oksidus ląstelių išorėje (žr. 2.6 pav.). Pirmoje fotografijoje *Gallionella* rūšies bakterija su būdinga spiralės formos atauga.

Siūlinės gelžbakterės su metalų oksidų apvalkalais matyti 2-4 fotografijose. Šios gelžbakterės (identifikuotos pagal morfologinius bei fiziologinius požymius, aprašytus mokslinėje literatūroje [11, 12, 16]) oksiduoja labiau geležį, nei manganą (*Gallionella ferruginea* – tik geležį), tai prisideda prie žymaus geležies kiekio sumažėjimo vandenyje ties 1-2 koštuvo čiaupais. Sprendžiant iš morfologinių požymių, tai yra *Sphaerotilus*- genčių mikroorganizmai. 2.7 – 2.10 paveiksluose pateikti grafikai rodo mangano ir ChDS rodiklio kitimo priklausomybę nuo koštuvo užpildo aukščio bei košimo greičio. Iš grafikų matyti, kad manganas šalinamas ir gilesniuose koštuvo sluoksniuose (3 čiaupas – 850 mm gylyje ir giliau). Taigi ten, kur mažai belikę dvivalentės (neoksiduotos) geležies. Iš antrojo bei trečiojo čiaupo paimtuose vandens mėginiuose rasta gelžbakterių, oksiduojančių tiek geležį, tiek ir manganą (2.6 pav. 5-12 fotografijos). Ant ląstelių sienelių plonesni geležies oksidų apvalkalai, gelžbakterių sankaupose rasta keturvalenčio mangano oksidų. Sprendžiant iš išvaizdos, tai *Leptothrix-, Crenothrix-, Siderocapsa- genčių* gelžbakterės.

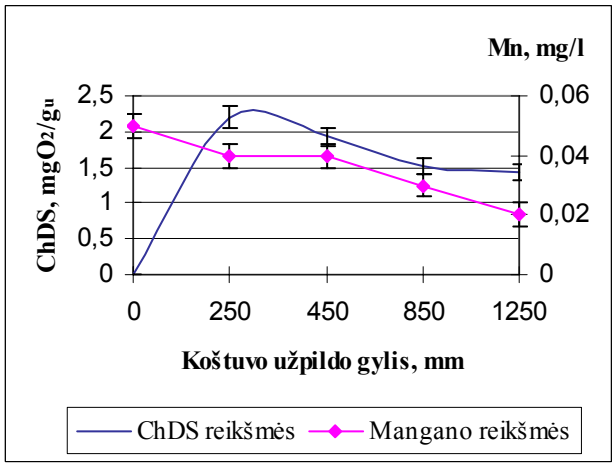


2.6 pav. Kirtimų vandentiekio mazgo eksperimentiniame koštuve aptiktos gelžbakterės:
1-4 fotogr. bakterijos, aptiktos vandenyje iš pirmojo čiaupo (žr. 2.1 pav); 5-8 fotogr. bakterijos, aptiktos vandenyje iš antrojo čiaupo; 9-12 fotogr.– vandenyje iš trečiojo čiaupo (*1. Gallionella ferruginea, 2. Leptothrix oxracea, 3-4. Leptothrix disophora, 5. Leptothrix oxracea, 6. Sideobacter latum, 7. Leptothtix disophora, 8. Leptothrix lopholea, 9. Clonothrix fusca, 10. Leptothrix lopholea, 11. Siderocapsa botryoides, 12. Leptothrix exinata)*. Mikroskopo didinimas – 1000 kartų.

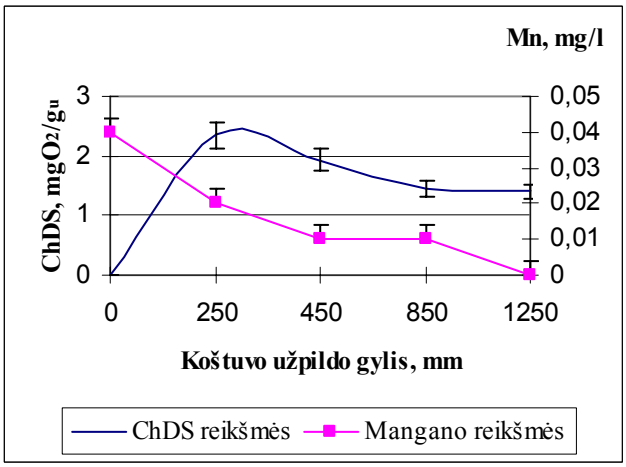
Mokslinėje literatūroje [51] teigiama, kad mangano oksidacijos metu išsiskiriantis šilumos kiekis yra beveik 6 kartus mažesnis, nei oksiduojant geležį. Taigi, bakterija privalo perdirbti daugiau kaip 6 kartus mangano, negu geležies, kad gautų tą patį energijos kiekį. Ši hipotezė paaiškina gelžbakterių biomasės mažėjimą (ChDS rodiklis) gilesniuose koštuvo sluoksniuose (3 – 4 čiaupai).



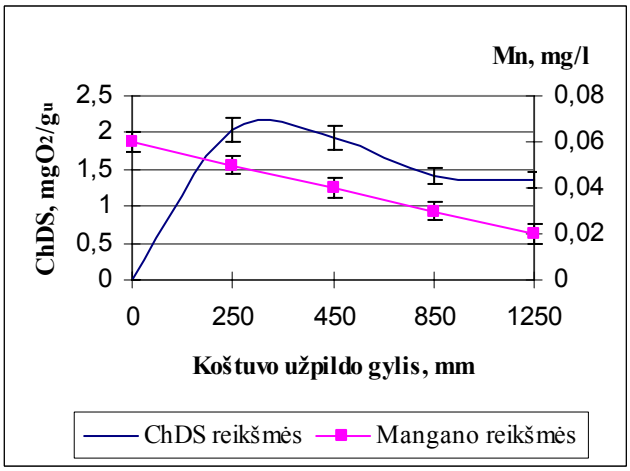
2.7 pav. .Mangano (mg/l) ir ChDS (mg O_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 7 m/h.



2.8 pav. Mangano (mg/l) ir ChDS (mg O_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 10 m/h.



2.9 pav. Mangano (mg/l) ir ChDS (mg O_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 15 m/h.



2.10 pav. Mangano (mg/l) ir ChDS (mg O_2/g_u) rodiklių kitimo priklausomybė nuo koštuvo užpildo gylio; v = 20 m/h.

Visuose 2.2 - 2.5 bei 2.7 - 2.10 paveiksluose matyti, kaip ChDS (rodiklis), didžiausias ties 1-mu koštuvo čiaupu (2,20 – 2,45 mgO_2/g_u) palaipsniui mažėja, ties 4 - tu čiaupu pasiekdamas 1,35-

1,40 mgO_2/g_u reikšmę. Tačiau 3-4 čiaupų gylyje (850 – 1250 mm) vyksta biologinis mangano oksidavimas, ką įrodo mangano kiekio mažėjimas vandenyje (2.2 lentelė) bei 2.6 paveiksle parodytos gelžbakterės.

2.3. Išvados

Analizuojant tyrimų rezultatus galima teigti, kad:

1. Aeruojant ir košiant Pagirių vandenvietės požeminį vandenį kvarcinio smėlio eksperimentiniu koštuvu bei nenaudojant jokių reagentų, geležies, amonio jonų bei mangano koncentracijos vandenyje statistiškai patikimai mažėja didėjant koštuvo užpildo gyliui.
2. Visuose koštuvo užpildo apnašų mėginiuose iš įvairaus gylio (250, 450, 850, 1250 mm) yra mikroorganizmų, pagal morfologinius požymius mokslinėje literatūroje apibūdintų ,,gelžbakterėmis".
3. Priklausomai nuo koštuvo užpildo apnašų mėginių paėmimo gylio gelžbakterių morfologiniai požymiai kinta, taigi, kinta ir jų rūšinė sudėtis. Košiančiojo užpildo viršutiniuose sluoksniuose (0,25 m gylyje) aptikta labiau geležį oksiduojančių (*Gallionella-, Sphaerotilus*-) genčių bakterijų, gilesniuose sluoksniuose yra tiek geležį, tiek manganą oksiduojančių mikroorganizmų (*Leptothrix-, Crenothrix-, Siderocapsa-).*
4. Gelžbakterių biomasės rodiklis ChDS ($mgO_2/g_{užpildo}$) didžiausias koštuvo viršutiniuose sluoksniuose, kuriuose intensyviausiai vyksta dvivalentės geležies oksidavimas.
5. Jei geležies iš požeminio aeruoto vandens šalinimo efektas eksperimentiniame koštuve > 90 % pasiekiamas trečiojo čiaupo (850 mm) gylyje, tai manganas oksiduojamas ir gilesniuose sluoksniuose. Esant 20 m/h košimo greičiui, mangano šalinimo efektas iškoštame vandenyje tik $\approx 67\%$.
6. Košiant vienalaipsniu režimu aeruotą požeminį vandenį per koštuvo modelį 7, 10, 15 ir 20 m/h greičiu, iškoštame vandenyje geležies nebelieka, o mangano lieka 0,01 – 0,02 mg/l, kas atitinka higienos normos [27] reikalavimus.

3. Eksperimentiniai gelžbakterių identifikavimo ir jų biomasės pasiskirstymo atviruosiuose gamybiniuose geriamojo vandens ruošimo koštuvuose tyrimai

3.1. Antavilių vandentiekio stoties geležies ir mangano šalinimo technologinių procesų aprašymas

Vilniaus Antavilių vandentiekio kompleksas, esantis šiaurės rytinėje Vilniaus miesto dalyje, jungia keturias vandenvietes (Nemenčinės, Virių, Karveliškių ir Pečiukų) su jose veikiančiais 78 gręžiniais, vandens gerinimo įrenginius, vandens dezinfekavimo įrenginius, tris po 10.000 m^3 talpos švaraus vandens rezervuarus, antro kėlimo siurblinę ir atitinkamus technologinius vamzdynus. Antavilių vandentiekio stoties geležies ir mangano iš požeminio vandens šalinimo įrenginiai yra nauji (pastatyti 2001-siais metais) ir vieni iš nedaugelio, tiekiantys geriamojo vandens higienos normos reikalavimus [27] atitinkantį vandenį apie 250 000 gyventojams. Šio vandentiekio komplekso vandenviečių žalio vandens rodikliai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Žalio vandens rodikliai Virių, Pečiukų, Nemenčinės ir Karveliškių vandenvietėse (SP UAB „Vilniaus vandenys" duomenys)

Parametrai	Matavimo vnt.	Nevalyto vandens analitės			
		Viriai	Pečiukai	Nemenčinė	Karveliškės
Kvapas	balas	1	1	1	1
Skonis	balas	1	1	1	1
Temperatūra	^oC	8,6	8,55	8,6	8,6
pH		7,33	7,52	7,46	7,5
Permanganatinė oksidacija	mgO_2/l	2,05	1,88	1,96	1,4
Sausosios liekanos	mg/l (110^oC)	307	226	325	319
Kalcis	mgCa/l	71,1	57,8	70,4	74,5
Magnis	mgMg/l	20,5	17,2	22,7	22,7
Amonis	$mgNH_4/l$	0,23	0,19	0,53	0,59
Geležis	mgFe/l	0,72	0,3	1,14	2,86
Manganas	mgMn/l	0,17	0,13	0,15	0,19
Chloridai	mgCl/l	18,7	9,25	32	9,8
Sulfatai	$mgSO_4/l$	53	28	54	82
Nitratai	$mgNO_3/l$	0,30	0,78	0,4	0,1
Fluoridai	mgF/l	0,14	0,06	0,14	0,1
Nikelis	mgNi/l	0,024	0,019	0,022	0,022

Kaip matyti iš lentelės duomenų, visų vandenviečių žalio vandens rodikliai atitinka higienos normos reikalavimus, išskyrus geležies ir mangano koncentracijas. Karveliškių vandenvietės požeminiame vandenyje geležies 10 kartų, o mangano 4 kartus daugiau, nei turėtų būti geriamajame

vandenyje. Atsižvelgiant į žalio vandens rodiklius, geležies ir mangano kiekiui sumažinti iki higienos normoje HN – 24:1998 nurodytos labai geros ir geros kokybės vandeniui, Antavilių vandentiekio stotyje buvo įdiegta bereagentė supaprastinto vandens aeravimo ir košimo per kvarcinio smėlio užpildus atviraisiais koštuvais technologinė schema.

Žalias vanduo iš artezinių gręžinių per esamą sklendžių kamerą, slėginėmis linijomis ∅600 nerūdijančio plieno vamzdžiais paduodamas į pasiskirstymo kamerą. Abiejose koštuvų pastato pusėse yra po vieną paskirstymo kamerą. Jose yra keturios atšakos su elektrinėmis sklendėmis į kiekvieną aeracijos slenksčių grandį. Žalias vanduo tiekiamas tomis atšakomis į aeracijos slenksčius.

Aeracijos slenksčiai yra per visą pastato plotį (18 m) iš abiejų pastato pusių. Aeracijos slenksčiai kiekvieno pastato pusėje atitverti pertvaromis, dalinant juos į keturias grandis. Toks slenksčių atitvėrimas palengvina eksploatacines sąlygas (galimybė atjungti vieną dalį, neatjungiant vandens tiekimo). Kiekvienoje grandyje yra po tris slenksčius. Žalias vanduo krisdamas nuo slenksčio ant slenksčio prisotinamas deguonimi.

Po aeracijos slenksčių vanduo patenka į kanalą, o iš jo dviem V formos kanalais, įrengtais koštuvų pastato šonuose, į koštuvus. Ant aeruoto vandens padavimo į V formos latakus linijos sumontuotos ,,baterflai“ tipo elektrinės sklendės su kolonėlėmis. Persiliedamas per V formos kanalo briaunas vanduo tolygiai per visą koštuvo ilgį patenka į koštuvą.

Yra 8 koštuvai, kurių matmenys plane 11,7 x 4,2 m. Naudingas vieno koštuvo plotas – 37,44m^2. Kiekvienas koštuvas užpildytas 1 – 2 mm stambumo kvarciniu smėliu. Košiančiojo užpildo aukštis – 1600 mm. Po košiančiuoju užpildu yra palaikantysis 2 – 40 mm stambumo žvyro sluoksnis. Palaikančiojo užpildo aukštis 600 mm. Vanduo košiamas per kvarcinio smėlio užpildą. Švaraus vandens nuvedimui koštuvo dugne įrengti drenažiniai gaubtuvėliai.

Persikošęs per kvarcinio smėlio užpildą, švarus vanduo bendra linija ∅600 mm nuvedamas į tarpinį švaraus vandens rezervuarą. Ant švaraus vandens nuvedimo iš kiekvieno koštuvo linijos yra posūkio tipo elektrinės sklendes ∅300mm.

Iš tarpinio švaraus vandens rezervuaro vanduo siurbliais per esamą sklendžių perjungimo kamerą paduodamas į esamus švaraus vandens rezervuarus.

Vandens lygiui koštuvuose pasiekus 4,8 m altitudę, juos reikia plauti. Jie plaunami iškoštu nechloruotu vandeniu bei žaliu vandeniu ,,šlavimui'', todėl koštuvų užpildų apnašose esančios gelžbakterės tik dalinai nuplaunamos, o nenuplautos lieka gyvybingos. Projektinis koštuvų plovimo režimas toks:

Nužeminamas vandens lygis iki plovimo vandens surinkimo latako viršaus per paplavų nuleidimo sklendę;

Košiantysis užpildas plaunamas tiekiant:

- Suslėgtą orą – 70 m/h, – 19,5 l/s/m^2 intensyvumu;
- Švarų plovimo vandenį – 8 m/h, – 2,2 l/s/m^2 intensyvumu;
- Žalią vandenį ,,šlavimui“ – 8 m/h, – 2,2 l/s/m^2 intensyvumu;

Etapo trukmė – 7 min.

- Košiantysis užpildas skalaujamas tiekiant:
- Plovimo vandenį – 16 m/h, – 4,44 l/s/m^2 intensyvumu;
- Žalią vandenį ,,šlavimui“ – 8 m/h, – 2,2 l/s/m^2 intensyvumu;

Etapo trukmė – 5 min.

Konkreti plovimo ir skalavimo trukmė, buvo nustatoma eksploatacijos metu.

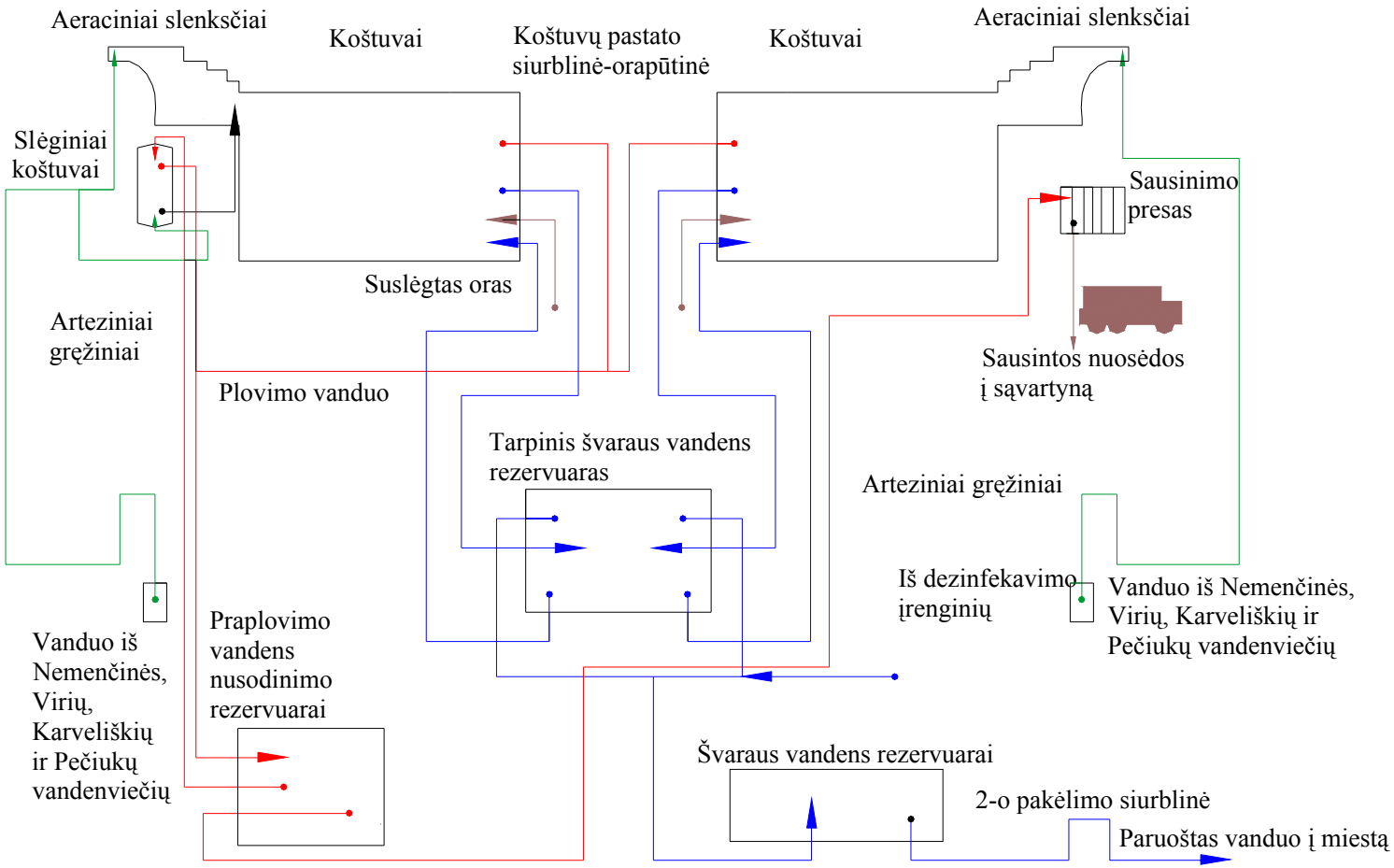
Plovimo vanduo paduodamas siurbliais iš tarpinio vandens rezervuaro. Šio vandens tiekimo linijos įrengtos iš nerūdijančio plieno vamzdžių. Ant kiekvienos šios linijos yra elektrinės posūkio tipo sklendės.

Suslėgtas oras tiekiamas orapūtėmis (viena darbinė, viena atsarginė), esančiomis siurblinės patalpose. Oro tiekimui skirti nerūdijančio plieno vamzdžiai ∅250 mm su rankinėmis sklendėmis ir atbuliniais vožtuvais (∅250 mm).

Paplavos nuvedamos į paplavų rezervuarą. Paplavų nuvedimui sumontuoti nerūdijančio plieno vamzdžiai ∅500 mm ir fasoninės dalys.

Paplavų rezervuaro tūris – apie 350 m^3 (paplavų kiekis praplovus vieną koštuvą apie 150 m^3). Rezervuare talpinamas dviejų koštuvų paplavos. Geresniam nuosėdų sėdimui į paplavas įterpiama aliuminio oksichlorido.

Nuosėdos iš paplavų rezervuarų patenka į košimo presą, kuriame jos nusausinamos, po to išvežamos. Antavilių vandentiekio stoties įrengimų technologinė schema pateikta 3.1 paveiksle



3.1 pav. Antavilių vandentiekio stoties technologinė schema.

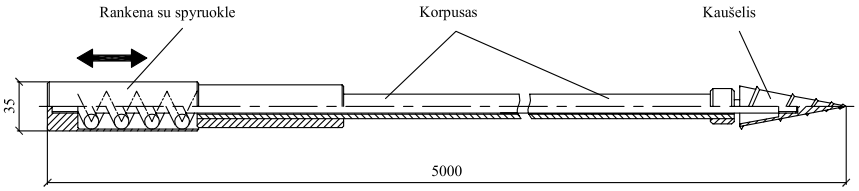
3.2. Tyrimų metodika ir programa

3.2.1 Vandens savybių tyrimas

Eksperimentiniai gelžbakterių tyrimai Antavilių vandentiekio stoties vandenyje bei koštuvų smėlio grūdelių apnašose vykdyti 2003 m. balandžio – birželio mėnesiais. Tirtas žalias požeminis vanduo, aeruotas vanduo prieš koštuvus bei iškoštas vanduo. Aeruoto žalio vandens savybės virš košiančiojo užpildo sluoksnio buvo nustatomos vietoje kolorimetriniais metodais, MERCK sistemos ,,Aqua – quant" testais. Deguonies kiekis vandenyje išmatuotas oksimetru OXI 330, o pH bei Eh (mV) rodikliai – pH-metru pH 325. Per laikotarpį vandens mėginiai tirti ne mažiau, kaip po 10 kartų. Įvertinant žalio bei iškošto vandens analites, pasinaudota SP UAB ,,Vilniaus vandenys" laboratorijos duomenimis.

3.2.2 Gelžbakterių identifikavimas ir apskaita

Smėlio su apnašomis mėginiai iš Antavilių vandentiekio mazgo vandens ruošimo įrenginių atvirųjų koštuvų buvo paimami specialiu prietaisu, kurio schema pateikta 3.2 paveiksle.

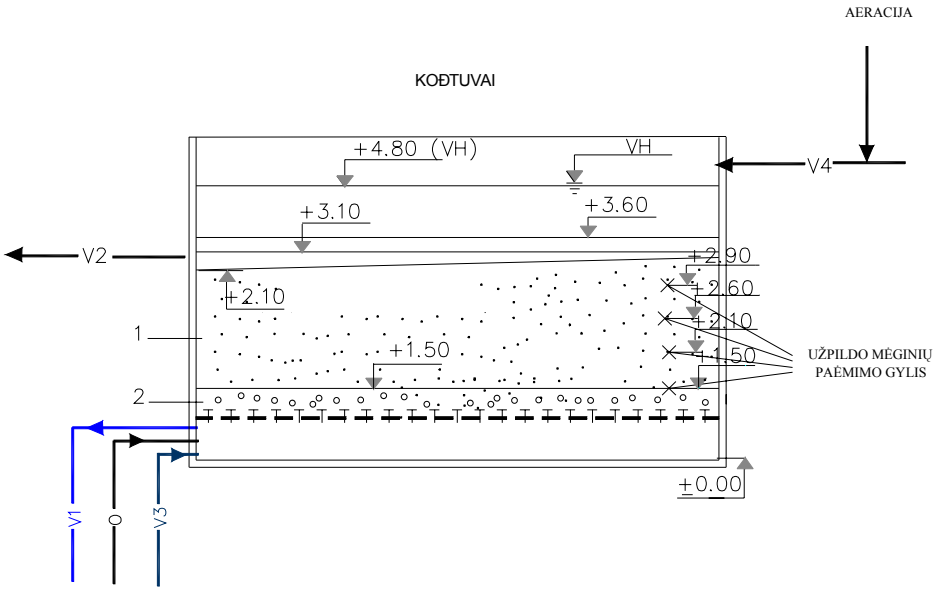


3.2 pav. Prietaisas košiančiojo užpildo mėginiams paimti

Šiuo prietaisu iš pasirinktų atvirųjų koštuvų smėlio užpildų gylių(0,2; 0,5; 1,0 bei 1,6 m (3.3 paveikslas)) į sterilius indus buvo imami smėlio su apnašomis mėginiai, kurie vėliau buvo nuvežami į laboratoriją ir ten tiriami.

Trijų gramų svorio koštuvo užpildo mėginiai chemijos laboratorijoje buvo patalpinami į reaktorių ECO 6 cheminio (bichromatinio) deguonies suvartojimo rodikliui nustatyti. Šis rodiklis, kaip gelžbakterių biomasės išraiška, pamatuotas mg deguonies, tenkančiais 1 g koštuvo užpildo organinėms medžiagoms oksiduoti. Mėginių ChDS rodiklis buvo nustatytas ne mažiau, kaip po 15 kartų kiekviename tirtame gylyje, nepatikimi duomenys buvo atmesti.

Vilniaus m. Antavilių vandens gerinimo įrenginių aukščio schema pateikta 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Vilniaus m. Antavilių vandens gerinimo įrenginių aukščio schema.

Čia – O – suslėgto oro tiekimo vamzdynas; – V1 – iškošto vandens nukreipimo vamzdynas; – V2 – paplavų nukreipimo vamzdynas; – V3 – praplovimo vandens tiekimas; – V4 – aeruoto vandens tiekimo vamzdynas.

Mikrobiologiniams koštuvų užpildo tyrimams atlikti naudotas mikroskopas „MOTIC" B 1223 A. Vidutiniškai dešimt užpildo smėlio grūdelių su 10 ml distiliuoto vandens buvo plakama 30 sekundžių, po to filtruojama per membraninius „MILIPOR" filtriukus (akučių dydis 0,2 μm). Filtriukai su gelžbakterėmis buvo dažomi geltonąja kraujo druska ir eritrozinu, mikroskopuojami su imersija (mikroskopo didinimas 1000 kartų). Pagal šią metodiką gelžbakterių ląstelės nusidažė raudona spalva [A3]. Pastebėtos gelžbakterės, morfologiniais požymiais atitinkančios aprašymą mokslinėje literatūroje, toliau tirtos išsėjant mėginius į selektyvią tipiškoms vienaląstėms gelžį bei manganą oksiduojančioms bakterijoms augti terpę (Krumbein, 1971).

3.2.3 Manganą oksiduojančių bakterijų auginimas mitybinėje terpėje

Kaip teigia mokslinės literatūros šaltiniai, gelžbakterių kiekybinė apskaita paprastai vykdoma auginant jas selektyviose terpėse, kurių sudėtyje yra Fe bei Mn jonų ir labai maži organinių medžiagų kiekiai. Tiriamo vandens su gelžbakterėmis mėginiai atskiedžiami distiliuotu vandeniu tiek kartų, kad galima būtų suskaičiuoti vėliau išaugusias kolonijas ir pasėjami ant mitybinės terpės Petri lėkštelėje paviršiaus. Po kelių parų suskaičiuojamos lėkštelėje išaugusios bakterijų kolonijos.

Vienaląsčių manganą oksiduojančių gelžbakterių apskaitai vandens mėginyje naudota tokios sudėties mitybinė terpė [Krumbein, 1971]:

- 2 g peptono;
- 0,5 g Difko mielių ekstrakto;
- 0,2 g $MnSO4 \cdot 4H_2O$;
- 0,001 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;
- 1000 ml distiliuoto vandens.

Šioje terpėje gali augti ne tik manganą oksiduojančios, bet ir kitos gelžbakterės. Norint iš bendro išaugusių mikroorganizmų kiekio išskirti būtent manganą oksiduojančias bei adsorbuojančias bakterijas, terpių paviršius dažomas acto rūgšties benzidino arba melsvojo berbelino tirpalu. Bakterijų, turinčių savo apvalkaluose Mn(IV) oksidų, kolonijos nusidažo mėlyna spalva.

Kaip matyti iš aprašymo, išvardinti metodai skirti tirti vandeniui, kuriame įtariama esant gelžbakterių. Norint kiekybiškai įvertinti geriamojo vandens ruošimo (kai iš požeminio aeruoto vandens šalinama Fe(II) ir Mn(II) bereagenčiu metodu) koštuvų užpildų apnašose esančias gelžbakteres, mėginiai buvo ruošiami taip: 2 g koštuvo užpildo grūdelių (kvarcinis smėlis bei apnašos iš gelžbakterių, Fe(III) ir Mn(IV) oksidų ir kt.) užpilama dviem mililitrais sterilaus distiliuoto vandens ir 20 sekundžių plakama ,,VORTEX" purtykle bei paliekama nusistovėti 5 – 10 minučių. Gautos nuoplovos prieš išsėjant į mitybinę terpę buvo skiedžiamos 10, 20, 50 ir 100 kartų tokiais santykiais:

- 200 µl nuoplovų + 1800 µl (1,8 ml) sterilaus vandens (skiesta 10 kartų);
- 200 µl nuoplovų + 3800 µl (1,8 ml) sterilaus vandens (skiesta 20 kartų);
- 400 µl nuoplovų, kurios jau buvo skiestos 20 k. + 600 µl sterilaus vandens (skiesta 50 k.);
- 200 µl nuoplovų, kurios jau buvo skiestos 20 k. + 800 µl sterilaus vandens (skiesta 100 k.);

Aprašytas metodas turi trūkumų, kurių svarbiausieji šie:

- Ne visos koštuvo užpildą sudarančių grūdelių apnašose esančios gelžbakterės nusiplauna purtant ,,Vortex'' purtykle;
- Intensyviau purtant dalis gelžbakterių suyra ir žūva.

Dėl išvardintų priežasčių tyrimo rezultatai galėtų būti ne visiškai tikslūs, bet atsižvelgiant į metodikos bendrumą visiems mėginiams, gelžbakterių skaičiaus pasiskirstymas koštuvų užpildo gylio tirtuose sluoksniuose turi tam tikrą pobūdį. Gelžbakterių skaičius mėginiuose nustatytas po 5-6 kartus.

3.3. Tyrimų rezultatai

Vandens analičių vertės 2003 m. balandžio – birželio mėnesiais Antavilių vandentiekio stotyje pateiktos 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Vandens analičių vertės Antavilių vandentiekio stotyje (vidutinės laikotarpiui: balandis – birželis)

Tiriamas vanduo	Analitė												
	T°,C	Vandenilio jonų koncentracija, pH	Savitasis elektros laidis $mScm^{-1}$ 25°C	Kvapo slenkstis	Skonio slenkstis	Spalva mg/l Pt	Drumstumas mg/l	Amoniakas mg/l	Bendroji geležis mg/l	Manganas mg/l	Kolonijas sudarančių vienetų skaičius (1 – me ml) 22°C (k.f.v.)	Eh, mV	Ištirpęs O_2, mg/l
Žalias vanduo*	9,7-12,4	7,45- 7,70	461 - 496	Nepr.	Nepr.	2-4	2,34-2,45	0,10 -0,20	0,8- 1,1	0,06 - 0,11	2 - 6	34 - 43	-
Aeruotas vanduo (prieš koštuvus)	-	-	-	-	-	-	-	0,05- 0,10	0,40- 0,60	0,04- 0,06	-	-	-
Iškoštas vanduo*	9,7-12,4	7,51-0,79	450-522	Priimt.	Priimt.	0	0,10-0,20	Iki 0,05	< 0,01	0,003- 0,005	2 - 5	30 - 35	9,0 - 11,5

* – SP UAB „Vilniaus vandenys'' pateikti duomenys.

Iš lentelės duomenų matyti, kad prieš vandens gerinimą bendrosios geležies koncentracija 4 – 5 kartus, o mangano – 2 kartus viršija higienos normos HN 24:2003 reikalavimus geriamajam vandeniui. Šių priemaišų koncentracijos sumažėja po aeravimo (vandens sluoksnyje virš košiančiojo užpildo ir ypač po košimo atviraisiais smėlio koštuvais. Reikia pažymėti, kad bandymai buvo atlikti 2003 m. balandžio – birželio mėnesiais, kai dar nebuvo patvirtinta nauja geriamojo vandens kokybės norma HN 24:2003. Todėl tyrimų rezultatai buvo lyginami su tuo metu galiojusios HN 24:1998 normos reikalavimais. Žalio vandens (3.2 lentelė) bendrosios geležies koncentracija 8

– 11 kartų viršijo higienos normos HN 24:1998 reikalavimus geriausiai geriamojo vandens klasei (Fe_b iki 0,1 mg/l), o mangano koncentracija taip pat buvo 3 – 5 kartus per didelė (Mn turi būti iki 0,02 mg/l). Šių priemaišų koncentracijos sumažėjo po aeravimo ir po košimo atviraisiais smėlio koštuvais iki < 0,01 mg/l Fe_b ir iki 0,003 – 0,005 mg/l Mn, todėl geležies ir mangano analičių atžvilgiu vanduo atitiko labai geros geriamojo vandens kokybės klasės reikalavimams. Cheminiai reagentai nebuvo naudojami, todėl minėtos priemaišos buvo oksiduojamos ir šalinamos kaip fizinių ir biologinių procesų rezultatas. Į Antavilių atviruosius smėlio koštuvus gelžbakterės pateko natūraliai su požeminiu vandeniu ir ten dauginosi, nes jų augimui palankios aplinkos sąlygos (žr. vandens savybes 3.2 lentelėje) [A4]. Tiriant žalią vandenį gelžbakterių nepastebėta, matyt, tai labai maži kiekiai. Žaliame vandenyje buvo 2-6 kf.v. viename mililitre visų bakterijų, tarp jų galėtų būti ir gelžbakterių (3.2 lentelė). Iškoštame vandenyje gelžbakterių taip pat nerasta, kas atitinka mokslinės literatūros teiginiams, kad gelžbakterės paprastai gyvena prisitvirtinusios prie kietų paviršių (smėlio grūdelių, skaldos ir kt.). Žalio vandens ChDS rodiklis vidutiniškai buvo 10 – 15 mg O_2/l, o iškošto – 10 mg O_2/l. Gelžbakterių biomasė, kaip tikėtasi, kaupėsi koštuvų smėlio grūdelių apnašose, todėl jai įvertinti buvo paskaičiuotas ChDS rodiklis (mg O_2, tenkantys vienam gramui smėlio užpildo grūdelių apnašoms suoksiduoti).

Tyrimų rezultatai pateikti 3.3 lentelėje.

Gelžbakterių (kolonijos formuojančių vienetų) skaičius koštuvų užpildo 0,2; 0,5; 1,0; 1,6 metro gylyje paskaičiuotas vienam ml vandens pagal formulę:

$$x = \frac{S \cdot 10^6 \cdot a}{s \cdot n \cdot v} \quad , \qquad (3.1)$$

Čia: x – bakterijų skaičius 1 ml vandens; S – filtro plotas mm^2; 10^6 – koeficientas perskaičiuoti mm^2 į μm^2; a – bakterijų skaičius, suskaičiuotas n matymo laukų; n – matymo laukų skaičius; s – okuliaro tinklelio, kuriame suskaičiuotos bakterijos, plotas, μm^2; v – filtruoto vandens tūris, ml.

3.3 lentelė. Manganą oksiduojančių bakterijų skaičiaus, ChDS rodiklio, bendrosios geležies, amonio ir mangano analičių priklausomybė nuo mėginio paėmimo gylio

Analitė	Mėginio paėmimo gylis košiančiame užpilde (m)

	0 (virš smėlio sluoksnio)	0,2	0,5	1,0	1,6	>1,6 (iškošto vandens)
Manganą oksiduojančių bakterijų skaičius (viename ml)						
1 para po plovimo	–	$8{,}0 \cdot 10^2$	$9{,}0 \cdot 10^2$	$9{,}0 \cdot 10^2$	$1{,}2 \cdot 10^3$	–
3 paros po plovimo	–	$8{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}05 \cdot 10^3$	$0{,}6 \cdot 10^3$	–
5 paros po plovimo	–	$3{,}7 \cdot 10^3$	$3{,}2 \cdot 10^3$	$2{,}0 \cdot 10^3$	$5{,}0 \cdot 10^2$	–
ChDS rodiklis (mgO_2/g_u)						
1 para po plovimo	–	0,980	0,916	0,865	0,948	–
3 paros po plovimo	–	1,095	1,090	1,085	1,100	–
5 paros po plovimo	–	1,105	1,099	1,089	1,257	–
Bendroji geležis mg/l	0,6	0,2 – 0,1	0,1 – 0	0,1 – 0	0,1 – 0	0,1 – 0
Amonio koncentracija mg/l	0,3 – 0,2	0,15 – 0,1	0,05 – 0	0,05 – 0	0,05 – 0	0,05 – 0
Mangano koncentracija mg/l	0,2 – 0,15	0,1 – 0,06	0,03– 0,06	0,03 – 0	0,03 – 0	0,03 – 0

Paskaičiavus pagal formulę, viename ml vandens gelžbakterių atitinkamame gylyje (0,2; 0,5; 1,0; 1,6 m) buvo $5{,}88 \cdot 10^4$; $4{,}9 \cdot 10^4$; $3{,}92 \cdot 10^4$ ir $7{,}84 \cdot 10^4$ k.s.v. Tačiau mokslinėje literatūroje teigiama, kad tos pačios gelžbakterės (beveik visos) gali oksiduoti bei adsorbuoti tiek geležį, tiek manganą. Todėl lentelėje (3.3) pateiktas manganą oksiduojančių bakterijų skaičius 1 – me ml, kuris gautas skaičiuojant selektyvioje terpėje išaugusias mikroorganizmų kolonijas (mažesnis, nei aptiktas mikroskopuojant).

Iš 3.3 lentelės duomenų matyti, kad, praėjus 3-5 paroms po koštuvų plovimo, didžiausia gyvų manganą oksiduojančių bakterijų sankaupa yra koštuvų 0,2-0,5 m gylyje ir auga didėjant koštuvo darbo trukmei. Literatūros šaltiniuose teigiama, kad manganas didžiąja dalimi oksiduojamas gilesniuose koštuvo sluoksniuose, kai jau suoksiduota dvivalentė geležis bei amonis. Tačiau 3.3 – je lentelėje pateikti duomenys rodo, kad geležies ir amonio koncentracija vandenyje jau 0,2-0,5 m koštuvo užpildo gylyje atitinka reikalavimus geriamosios klasės geriamajam vandeniui pagal HN 24:1998. Iš lentelės duomenų matyti, kad ir mangano koncentracija košiamajame vandenyje pasiekia norimą ribą (≤ 0,02 mg/l) iki 1 m gylyje. Tai galima paaiškinti nedideliu košimo greičiu (5-6 m/h) ir didele vandenyje ištirpusio deguonies koncentracija (3.2 lentelė) be to, koštuvų užpildas pakankamai įdirbtas manganui šalinti, mikroorganizmai prisitaikę prie nedaug kintančių vandens savybių. Mangano oksidavimas vyksta ir gilesniuose koštuvų

užpildų sluoksniuose, tam įtakos turi adsorbciniai procesai (dėl gelžbakterių veiklos produktų), nes koštuvų užpildai yra subrendę mangano šalinimui. Literatūroje [54, 65, 66] minimas ilgesnis mangano šalinimo iš vandens būdas įgalina valyti labiau geležimi ir manganu užterštą vandenį (Fe_b – 2,2 mg/l; Mn – 0,45 mg/l) didesniu greičiu (14 m/h; 35 m/h). Manganą oksiduojančių bakterijų didžiąja dalimi buvimas viršutiniuose koštuvo sluoksniuose paaiškinamas tuo, kad tos pačios bakterijos gali oksiduoti ir dvivalentę geležį. Geležies ir mangano oksidavimo procesai 0,2 – 0,5 m koštuvo užpildo gylyje aktyviausi, todėl čia didžiausias ir gyvų gelžbakterių kiekis. Gilesniuose sluoksniuose gyvų bakterijų mažėja, nes mažėja Fe bei Mn, tačiau ChDS rodiklis (3.3 lentelė) 1,6 m gylyje padidėja, nes čia kaupiasi žuvusios ląstelės ar kitos organinės medžiagos. Kadangi gyvų manganą oksiduojančių bakterijų rasta visuose matavimų taškuose, daroma prielaida, kad manganas šalinamas biologinės oksidacijos įtakoje visame koštuvų užpildo gylyje. Be to, dvivalentį manganą oksiduoja ir žuvusių mikroorganizmų šarveliai (kapsulės), turinčios keturvalenčio Mn hidroksidų.

3.4. Išvados

1. Gamybiniai Antavilių vandens ruošimo įrenginiai išvalo požeminį vandenį nuo geležies ir mangano priemaišų iki higienos normos HN 24:2003 reikalavimų geriamajam vandeniui tik fizinių ir biologinių procesų dėka.
2. Nėra tikslios metodikos nustatyti gelžbakterių, egzistuojančių koštuvų užpildų smėlio grūdelių apnašose, skaičiui.
3. Apytikslis gelžbakterių (kolonijas sudarančių vienetų) skaičius koštuvo užpildo 0,2; 0,5; 1,0; 1,6 m gylyje nustatytas smėlio grūdelių su apnašomis mėginių skalavimo vandenyje būdu, po to tiesiogiai mikroskopuojant.
4. Naudojant selektyvią terpę, smėlio grūdelių apnašose aptiktos ir suskaičiuotos manganą oksiduojančios gelžbakterės. Šių gelžbakterių rasta visuose tirtuose apnašų mėginiuose.
5. Daugiausia gyvų gelžbakterių aptikta 0,2-0,5 m koštuvo užpildo gylyje, kur aktyviausiai vyksta reduktorių oksidavimo procesai. Mangano oksidavimas vyksta ir gilesniuose koštuvų užpildų sluoksniuose, tam įtakos turi adsorbciniai procesai (dėl gelžbakterių veiklos produktų), nes koštuvų užpildai yra subrendę mangano šalinimui.

4. Fizinio – biologinio geležies bei mangano šalinimo iš požeminio vandens eksperimentiniai tyrimai

4.1. Tyrimų programa

Atlikus antrame ir trečiame darbo skyriuose aprašytus gelžbakterių identifikavimo ir kiekybinės apskaitos laboratorinius tyrimus bei tyrimus gamybiniuose geriamojo vandens ruošimo koštuvuose, iškilo naujų uždavinių. Sprendžiant šiuos uždavinius, tyrimai buvo tęsiami Kirtimų vandentiekio mazge sumontuotame eksperimentiniame stende. Eksperimentiniai tyrimai vykdyti keliais etapais. Eksperimentinis stendas buvo naujai sumontuotas 2003 – jų metų vasarą, eksperimentai pradėti 2003 08 13 dieną, įsitikinus eksperimentinio stendo patikimumu. Koštuvų modeliuose Nr. 1 ir Nr. 2 buvo jau naudotas (Druskininkų vandenvietėse) kvarcinio smėlio užpildas, turintis „įdirbį“ manganui šalinti. Trečiasis koštuvo modelis buvo pripildytas naujo kvarcinio smėlio (d_{min} = 0,71 mm; d_{max} = 2,0 mm) užpildu (jo gylis 1650 mm). Kaip ir pirmuosiuose koštuvuose (Nr. 1 ir Nr. 2), po kvarcinio smėlio užpildo sluoksniu buvo supiltas palaikantis granitinės skaldos (d_{min} = 5,0 mm; d_{max} = 10,0 mm) 200 mm gylio sluoksnis. Pirmojo etapo (2003 08 13 – 2003 10 15) tyrimų uždaviniai buvo šie:

- Įvertinti geležies, amonio jonų bei mangano šalinimą iš aeruoto požeminio Pagirių vandenvietės vandens, kai jų oksidavimo bei adsorbcijos procesai vyksta vien fizinių bei biologinių veiksnių įtakoje (košiant vandenį 10, 15 bei 20 m/h greičiais).
- Nustatyti minėtų priemaišų šalinimo iš vandens priklausomybes nuo koštuvų užpildo gylio bei košimo greičio.
- Panaudoti daugianarius Fe^{2+}, NH_4^+ bei Mn^{2+} koncentracijų kitimo charakteringuose koštuvų užpildo taškuose matematiniam aprašymui.

Antrasis tyrimų etapas tęsėsi 2004 01 07 – 2004 03 13 laikotarpiu. Tuomet tyrimų uždaviniai buvo šie:

- Suskaičiuoti įvairiame koštuvų užpildų gylyje esančias gelžbakteres košimo ciklo pradžioje ir pabaigoje.
- Nustatyti gelžbakterių skaičiaus pasiskirstymo koštuvų užpilduose priklausomybes nuo Fe^{2+}, Mn^{2+} koncentracijų vandenyje.
- Palyginti dviejų koštuvų darbo rezultatus bei gelžbakterių skaičių jų užpildų pasirinktame gylyje, kai koštuvai plaunami skirtingu intensyvumu.
- Apskaičiuoti koštuvų plovimo vandens ChDS rodiklį, kai koštuvai plaunami prapūtus oru arba be prapūtimo.

Trečiojo tyrimo etapo (2004 03 17 – 2004 05 11) tikslas buvo gelžbakterių veiklos intensyvinimas. Tyrimais siekta atsakyti į šiuos uždavinius:

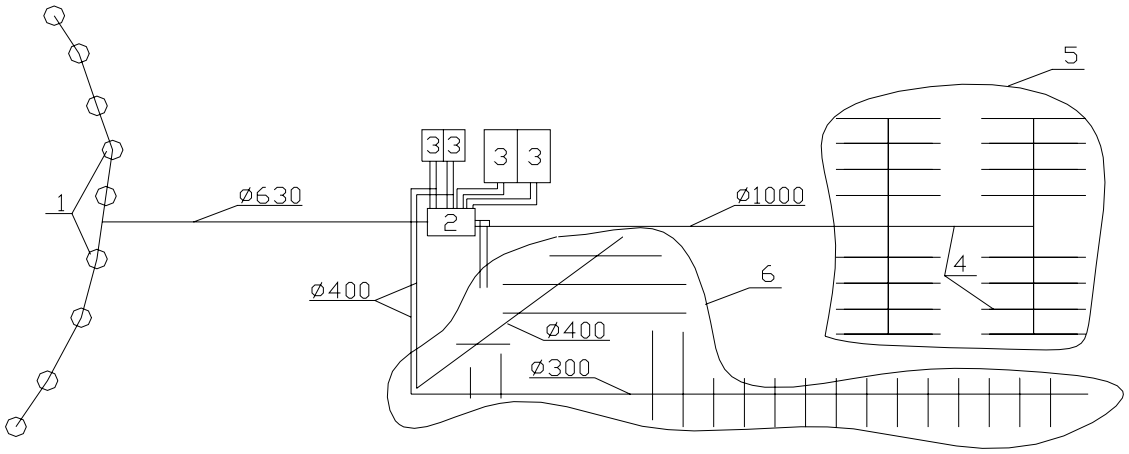
- Kaip keičiasi gelžbakterių (esančių koštuvų užpildų apnašose) skaičius ir jo pasiskirstymas, vandenyje didėjant Fe^{2+}, Mn^{2+} koncentracijoms.
- Kokia yra fizinio – biologinio šių priemaišų šalinimo geba, koštuvams dirbant 10, 15, 20 m/h greičiu ir ar ji priklauso nuo gelžbakterių skaičiaus.
- Kokią įtaką gelžbakterių skaičiui ir veiklai turi intensyvesnis koštuvų užpildų plovimas (prapūtus oru ir be prapūtimo).

4.2. Tyrimų metodika

4.2.1 Eksperimentinis stendas ir tiriamojo vandens savybės

Gelžbakterių veiklos eksperimentiniams tyrimams 2003.08.13 – 2003.10.15 laikotarpiu pasirinktas Vilniaus m. Kirtimų vandentiekio mazgo Pagirių vandenvietės vanduo. Pagirių vandenvietės įnašas į visų miesto vandenviečių tiekiamo vandens kiekį sudaro 6,76% [28]. Pagirių vandenvietė tiekia vandenį Vilniaus miesto Kirtimų ir Naujininkų mikrorajonams ir apie 25 000 šių rajonų gyventojų aprūpina geriamuoju vandeniu.

Ši vandenvietė įsikūrusi Vokės upės pakarantėje, tarp Pagirių ir Kaišialakių km. Pagirių vandenvietė pradėta naudoti 1989 metais. Eksploatuojami vandeningi horizontai yra Kvartero nuogulų „Žemaitijos – Dainavos “ vandeningasis horizontas, du rezerviniai gręžiniai ir Permo „Naujosios Akmenės“ vandeningasis horizontas: 6 eksploataciniai ir 1 rezervinis gręžinys. Kirtimų vandentiekio mazgo schema pateikta 4.1 paveiksle.



4.1 pav. Principinė Kirtimų vandentiekio mazgo schema.

Čia: 1 – gręžiniai; 2 – sklendžių kamera; 3 – švaraus vandens rezervuarai (ŠVR); 4 – vandentiekio

tinklas; 5 – Naujininkų mikrorajono vandentiekio tinklas; 6 – Pagirių vandenvietės mikrorajono vandentiekio tinklas.

Kirtimų vandentiekio mazgui tiekiamo Pagirių vandenvietės požeminio vandens kokybės rodikliai, būdingi daugeliui Lietuvos vandenviečių, pateikti 4.1 lentelėje.

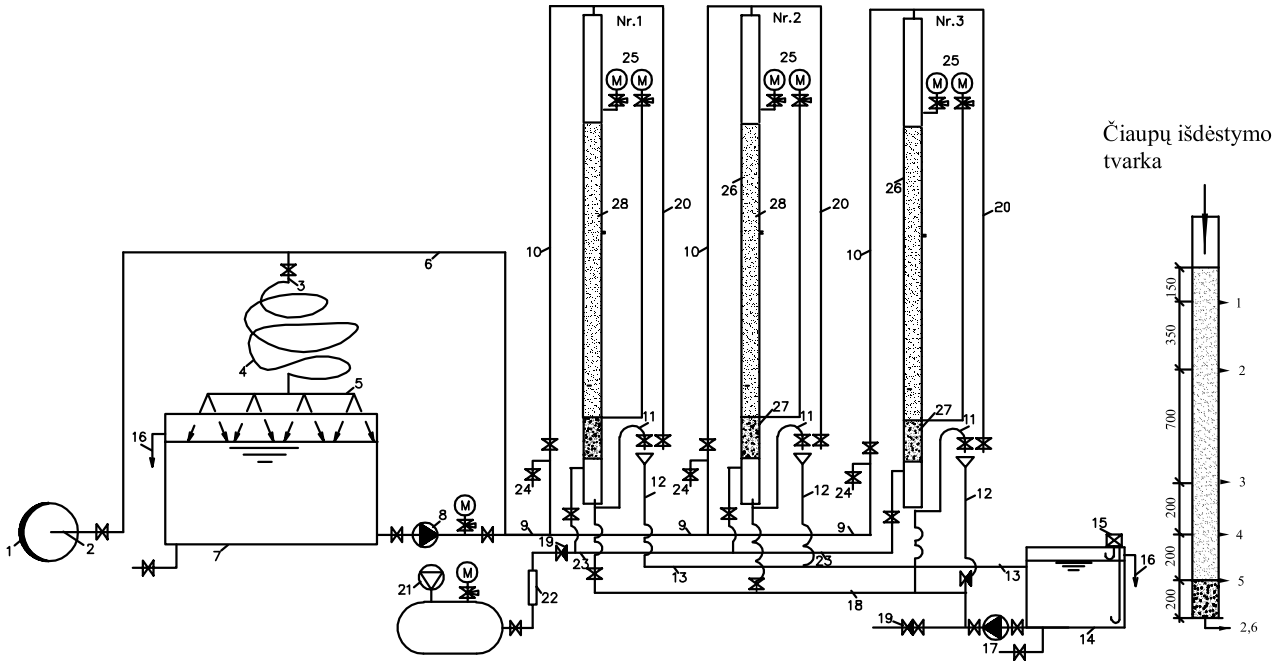
4.1 lentelė. Požeminio vandens analičių vertės Kirtimų vandentiekio mazge

Mėginių ėmimo data	Analizė																	
	Kalcis, mg/l	HCO3, mg/l	Sausa liekana, mg/l	Elektrinis laidis, µs/cm	Permanganatinė oksidacija,	Šarmingumas, mg – ekv/l	H_2S, mg/l	Laisvas CO_2, mg/l	Drumstumas, mg/l	Spalvingumas, laipsniais	Amonio jonai, mg/l	Manganas, mg/l	Trivalentė geležis, mg/l	Dvivalentė geležis, mg/l	Bendroji geležis, mg/l	Deguonis, mg/l	Eh, mV	pH	Temperatūra, ^oC
2003 08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,60±0,02	0,41±0,01	–	–	1,20±0,02	–	–	7,5±0,1	9,3±0,2
2001 02	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,46±0,02	0,08±0,01	–	–	1,28±0,02	–	–	7,43±0,1	8,7±0,2
2000 03-2000.05 *	59,6 –84,2	312 -314	307,8 -395	530 -540	0,33 -0,52	4,5 -5,15	0,080 -0,095	18 -20	0,97 -12,5	6 -14	0,03 -0,10	0,085 -0,12	0,08 -0,16	1,95 -1,98	2,03 -2,14	0,1 -0,12	25 -35	7,54 -7,62	8 -9,6
1997-2000*	52,1 – 70,1	–	218 – 380	–	iki 2,7	4,0 – 5,2	–	–	iki 7,9	5	iki 0,15	iki 0,15	–	–	iki 1,80	–	–	7,15 – 7,53	7 – 10,2

* SP UAB „Vilniaus vandenys'' pateikti duomenys

Kaip matyti iš lentelės, geležies ir mangano analizių vertės viršija Lietuvos higienos normoje HN 24:2003 keliamus reikalavimus geriamajam vandeniui. Pagirių vandenvietės požeminiame vandenyje nedaug organinių medžiagų, o tai palanku gelžbakterėms augti ir neapsunkina geležies šalinimo. Žaliame vandenyje tokie dvivalentės geležies, amonio jonų ir dvivalenčio mangano kiekiai, kad pakankamai didelį geležies ir mangano šalinimo efektą galima

pasiekti vienalaipsniu aeravimu ir košimu [A5, A6]. Principinė eksperimentinio stendo schema pateikta 4.2 paveiksle.



4.2 pav. Principinė eksperimentinio stendo schema: 1 – požeminio žalio vandens magistralė; 2 – įpjova į magistralę; 3 – žalio vandens tiekimas; 4 – lanksti žarna; 5 – čiurkšlinimo įrenginys; 6 – apylankinė linija; 7 – aeruoto vandens bakas; 8 – aeruoto vandens tiekimo siurblys; 9 – aeruoto vandens paskirstymo linija; 10 – slėginės linijos; 11 – iškošto vandens slėginės linijos; 12 – iškošto vandens surinkimo linijos; 13 – iškošto vandens nuleidimo kolektorius; 14 – iškošto vandens bakas; 15 – lygio relė; 16 – persiliejimo atvamzdžiai; 17 – iškošto vandens persiurbimo siurblys; 18 – plovimo vandens linija; 19 – atbuliniai vožtuvai; 20 – paplavų nuleidimo linija; 21 – kompresorius; 22 – rotametras; 23 – suslėgto oro linija; 24 – vandens bandinių paėmimo atvamzdžiai ; 25 – manometrai; 26 – vandens ir smėlio bandinių paėmimo atvamzdžiai; 27 – košiantįjį sluoksnį palaikantieji sluoksniai; 28 – kvarcinio smėlio užpildas.

Eksperimentinis stendas buvo sumontuotas Kirtimų vandentiekio mazge, jį sudarė trys 150 mm skersmens, 2700 mm aukščio koštuvų modeliai, čiurkšlinimo įrenginys, aeruoto vandens bakas, iškošto vandens bakas, siurbliai, kompresorius, vamzdynai vandeniui ir suslėgtam orui tiekti, kontroliniai matavimo prietaisai. Košiantis užpildas modeliuose buvo supiltas taip: kvarcinis smėlis: d_{min} = 0,71 mm; d_{max} = 2,0 mm; užpildo gylis 1650 mm smulki granitinė skalda (laikančiajam sluoksniui): d_{min} = 5,0 mm; d_{max} = 10,0 mm; h_2 = 200 mm; iš viso 1850 mm. Pirmame ir antrame koštuvų modeliuose užpildas turėjo kelių metų ,,įdirbį" (naudoti kitose vandenvietėse). Trečiajame modelyje naujai supiltas užpildas (2003.08.13) iš praplautos ir prasijotos medžiagos, kurios granulometrinė sudėtis tokia pat, kaip ir pirmuosiuose dvejuose modeliuose.

Žalias Pagirių vandenvietės požeminis vanduo Kirtimų vandentiekio mazge per įpjovą į magistralę patekdavo į čiurkšlinimo įrenginį, kur buvo aeruojamas. Aeruotas vanduo buvo paskirstomas koštuvų modeliams, košiamas ir tiekiamas į iškošto vandens baką. Eksperimentų atlikimui su dirbtiniu vandeniu (su padidintu geležies bei mangano priemaišų kiekiu) buvo įrengtas reagentų tirpalų įterpimo mazgas.

Eksperimentinio stendo bendras vaizdas pateikiamas 4.3 paveiksle.



4.3 pav. Eksperimentinis stendas, įrengtas Kirtimų vandentiekio mazge.

Čia: 1 – koštuvo modelis Nr. 1; 2 – koštuvo modelis Nr. 2; 3 – koštuvo modelis Nr. 3; 4 – čiurkšlinimo įrenginys; 5 – aeruoto vandens bakas; 6 – manometrai; 7 – mėginių paėmimo atvamzdžiai; 8 – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tirpalo bakas; 9 – $MnSO_4 \cdot H_2O$ tirpalo bakas.

4.2.2 Eksperimentinio technologinio proceso parametrai ir jų nustatymo priemonės

Nustatant technologinius parametrus, košimo greičiai buvo apskaičiuojami iškošto vandens debitą (m^3/h) padalijus iš koštuvo modelio skerspločio ($S = 0{,}018\ m^2$). Skaičiuojant iškošto vandens debitą, panaudotas 1 l talpos taruotas indas, o laikas t, per kurį pripildomas indas, išmatuotas sekundometru. Slėgio nuostoliams matuoti stende buvo įrengti manometrai, košimo ciklas paprastai buvo užbaigiamas slėgio nuostoliams košiančiuose užpilduose pasiekus ribinius dydžius arba

neleistinai pablogėjus iškošto vandens kokybei. Užpildų prapūtimui (prieš plaunant) tiekiamo oro kiekis paskaičiuotas iš formulės:

$$V_S = \frac{V_T \cdot (p_S - p_F)}{t}, \qquad (4.1)$$

čia: V_S – oro tiekimas l/min; V_T – kompresoriaus resiverio talpa $(V_T = 24l)$; p_S – slėgis pradžioje (barai); p_F – slėgis pabaigoje (barai), t – pūtimo laikas (min).

Oras į koštuvų modelius buvo tiekiamas kompresoriumi, kurio tipas AS/230.

Kontroliuojant ir vertinant technologinius procesus eksperimentų metu buvo nustatyti šie vandens kokybės bei košiančiųjų užpildų rodikliai:

- žaliame vandenyje prieš aeravimo įrenginį ir žaliame aeruotame vandenyje: 1) temperatūra; 2) pH; 3)Eh; 4) bendrosios ir dvivalentės geležies koncentracijos; 5) mangano koncentracijos; 6) amonio jonų koncentracijos; 7) ištirpusio deguonies kiekis; 8) cheminis deguonies suvartojimas (ChDS); 9) gelžbakterių skaičius (kolonijas formuojančių vienetų).
- iškoštame vandenyje ir iš įvairaus košiančiojo užpildo klodų gylio paimtame vandenyje: 1) bendrosios geležies koncentracijos; 2) mangano koncentracijos; 3) amonio jonų koncentracijos; 4) pH; 5) Eh; 6) ištirpusio deguonies kiekis; 7) gelžbakterių skaičius (k.f.v.).
- košiančiojo užpildo iš įvairaus gylio klodų mėginiuose: 1) cheminis deguonies suvartojimas (ChDS); 2) gelžbakterių skaičius (k.f.v.); 3) manganą oksiduojančių vienaląsčių gelžbakterių tankis dumble (ląst./l).

Tyrinėjamų procesų eiga kontroliuota šiomis priemonėmis:

1. Žalio neaeruoto, aeruoto ir iškošto vandens, taip pat vandens iš įvairaus košiančiojo užpildo klodų gylio mėginiams tirti buvo naudojamos šios priemonės: bendrosios geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijai nustatyti – kolorimetriniai MERCK sistemos testai; vandens pH, Eh, temperatūrai nustatyti – WTW matuoklis ,,pH325 – B/SET – 2“; cheminiam deguonies suvartojimui nustatyti – reaktorius ECO 6, titravimo įranga ir reagentai.
2. Košiančiojo užpildo dumblo mėginiams tirti buvo naudojamos šios priemonės: gelžbakterių skaičiui (k.f.v.) nustatyti – mikroskopas ,,MOTIC“ B1 223 A su achromatiniais objektyvais, MILIPOR firmos membraniniai filtriukai, reagentai ir filtravimo aparatas; cheminiam deguonies suvartojimui nustatyti – reaktorius ECO6, titravimo įranga ir reagentai; manganą oksiduojančių gelžbakterių skaičiui (ląst./l) nustatyti – selektyvi terpė, autoklavas, mikrobiologiniai indai, ,,VORTEX“ purtyklė, elektroninės svarstyklės.

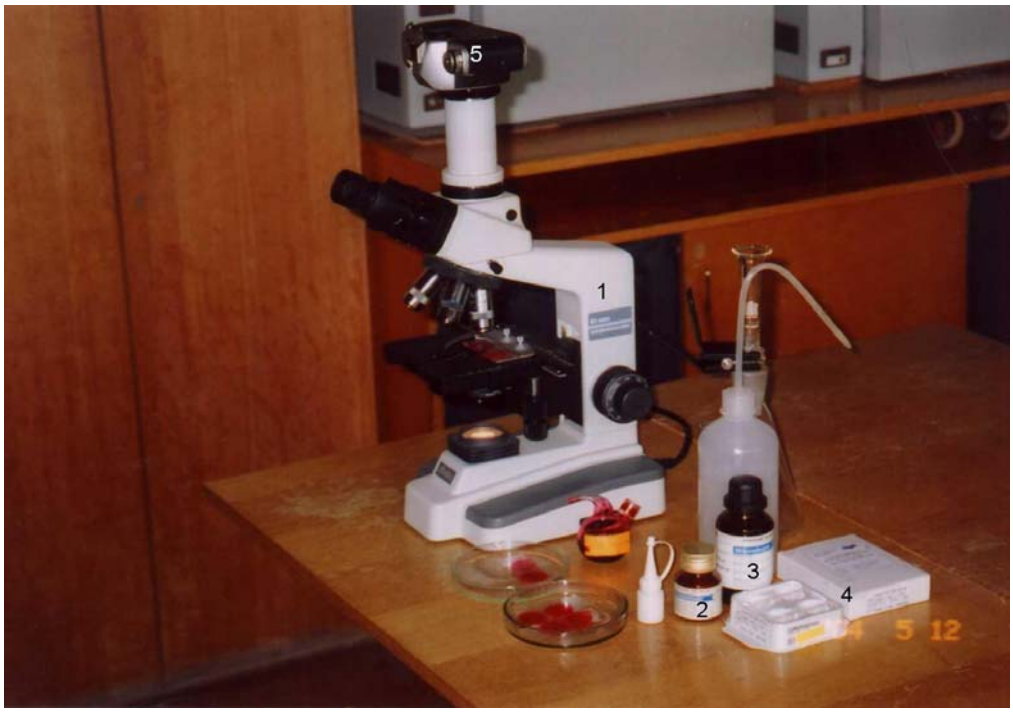
Bichromatinio oksidavimo įranga parodyta 4.4 paveiksle.



1.4 pav. Bichromatinio deguonies suvartojimo matavimo priemonės.

Čia: 1—Reaktorius ECO 6; 2 – titravimo įranga; 3 – 0,250 N bichromato standartinis tirpalas; 4– geležies amonio sulfato standartinis 0,125 N tirpalas.

Mikroskopavimo įranga parodyta 4.5 paveiksle.



4.5 pav. Mikroskopavimo įranga.

Čia: 1 – mikroskopas ,,MOTIC‘‘B1 223; 2 – eritrozino tirpalas mėginių dažymui; 3 – geltonoji kraujo druska; 4 – MILIPOR membraniniai filtriukai; 5 – fotoaparatas ,,PENTAX‘‘.

Užsidumblinančių košiančiųjų užpildų mėginiai buvo imami specialiu imtuvu pro 15 mm skersmens atvamzdžius, esančius koštuvų modelių korpusuose. Košimo greičiai modeliuose tikrinti ir koreguoti kas 12 – 24 valandos. Vandens mėginiai (žalio aeruoto, iškošto bei iš įvairaus gylio košiančiųjų užpildų klodų) buvo imti ir tirti kartą per parą. Vandens mikrobiologiniai tyrimai atlikti bei laboratorinis ChDS rodiklis nustatytas kas dvi paras, maždaug tris kartus košimo ciklo eigoje (pradžioje, viduryje ir pabaigoje). Košiančiųjų užpildų apnašų mėginiai imti taip pat tris kartus per košimo ciklą. Vandens savybės buvo nustatomos vietoje kolorimetriniais bei potenciometriniais metodais. Bendrosios geležies koncentracija vandenyje nustatyta Aqua quant 1.14759.0001 testu (nustatymo ribos 0–5,0 mg/l). Mangano jonų kiekis vandenyje nustatytas Aqua quant 1.14406.0001 testu (nustatymo ribos 0–2,0 mg/l). Šalinant iš vandens mangano priemaišas, reikia atsižvelgti į tai, kaip šalinami amonio jonai, nes manoma, kad manganas Mn^{2+} nesioksiduoja, kol amonio azotas neoksiduotas [67]. Todėl tyrimų metu vandenyje ištirpusių NH_4^+ jonų kiekis buvo nustatomas Aqua quant 1.14400.0001 testu (nustatymo ribos 0–2,0 mg/l). Oksidacinis – redukcinis potencialas (Eh) bei pH rodiklis išmatuoti phmetru pH 325, o ištirpęs deguonies kiekis vandenyje – oksimetru OXI 330. Eksperimentų atlikimui su dirbtiniu vandeniu (su padidintu geležies bei mangano priemaišų kiekiu) virš aeruoto vandens bako buvo įrengtas reagentų tirpalų įterpimo mazgas.

Dirbtinai geležies bei mangano junginiais užterštas vanduo eksperimentiniams tyrimams buvo ruošiamas iš Pagirių vandenvietės žalio vandens, į jį įmaišant geležies bei mangano sulfato tirpalų. Į aeruoto vandens baką buvo dozuojami $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ bei $MnSO_4 \cdot H_2O$ druskų, ištirpintų distiliuotame vandenyje 0,5 mg/ml ir 0,05 mg/ml koncentracijos tirpalai. Atliekant eksperimentinius tyrimus, buvo naudotas toks tirpalo dozavimo būdas: paimtas 20 litrų talpos plastikinis indas su čiaupu, pripildytas paruošto dozuoti geležies ar mangano sulfato tirpalo ir pastatytas virš pastovaus lygio dirbtinio vandens bako. Tirpalai buvo ruošiami taip:

- kadangi viename molyje $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dvivalentės geležies Fe^{2+} yra 56 g, norint gauti 1 l tirpalo, kuriame būtų ištirpę 50 g Fe^{2+}, reikia 248,2 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Norint pagaminti 20 litrų 0,5 mg/ml koncentracijos tirpalą, buvo imta 200 ml anksčiau paruošto tirpalo ir atskiesta distiliuotu vandeniu.
- viename molyje $MnSO_4 \cdot H_2O$ dvivalenčio mangano Mn^{2+} yra 55 g, norint gauti 1 l tirpalo, kuriame būtų ištirpę 5 g Mn^{2+}, reikia 15,3 g $MnSO_4 \cdot H_2O$. Norint pagaminti 20 litrų 0,05 mg/ml koncentracijos tirpalą, 200 ml anksčiau paruošto tirpalo buvo atskiesti distiliuotu vandeniu. Reikalingas tirpalo kiekis pastoviam ištirpusios geležies kiekiui išlaikyti nustatytas apskaičiuojant pagal tūrinį metodą iš formulės:

$$Q_{tir} = \frac{Q_v \cdot (C_{FeN} - C_{FeF})}{500}, \qquad (4.2)$$

čia:

Q_{tir} – dozuojamo geležies sulfato tirpalo, kurio koncentracija 500 mg/Fe^{2+}/l, debitas, ml/min;

Q_v – papildomo žalio vandens debitas, l/min;

C_{FeN} – reikiamoji bendrosios geležies koncentracija dirbtinos kokybės vandenyje, mg/l;

C_{FeF} – esamoji bendrosios geležies koncentracija žaliame vandenyje, mg/l.

Analogiškai nustatytas tirpalo kiekis pastoviam ištirpusio mangano kiekiui vandenyje išlaikyti:

$$Q_{tir} = \frac{Q_v \cdot (C_{MnN} - C_{MnF})}{50}, \qquad (4.3)$$

čia:

Q_{tir} – dozuojamo mangano sulfato tirpalo, kurio koncentracija 50 mg/Mn^{2+}/l, debitas, ml/min;

Eksperimentuojant su dirbtiniu vandeniu, reagentų tirpalų dozavimas buvo sureguliuotas taip, kad dirbtiniame vandenyje būtų 2,0 – 3,0 mg/l geležies ir 0,2 mg/l mangano, nes tokios šių priemaišų koncentracijos dažnai sutinkamos Lietuvos vandenviečių požeminiame vandenyje ir yra šalinamos.

Koštuvų modelių smėlio užpildo mėginiai (smėlio grūdeliai su rudomis apnašomis, kuriose įtarta esant gelžbakterių) specialiu imtuvu paimti pro 15 mm skersmens atvamzdžius (1–5 čiaupai), įrengtus koštuvų modelių korpusuose 150, 500, 1200, 1400 bei 1600 mm gylyje (4.2 pav.).

Mėginiai buvo atvežami į laboratoriją, kur steriliu metaliniu šaukšteliu į sterilų mėgintuvėlį buvo paimami atsverti du gramai košiančiojo užpildo, po to užpilami 2 ml sterilaus distiliuoto vandens. Maišoma maišykle VORTEX (apie 1500 aps/min greičiu) 20 sekundžių, vėliau 5-10 minučių paliekama nusistovėti. Susidariusios nuoplovos buvo praskiedžiamos steriliu distiliuotu vandeniu ir išsėjamos į Petri lėkšteles po 100 µl ant agarizuotos terpės. Išsėta medžiaga buvo tolygiai išskaidoma ant terpės paviršiaus sterilia stikline lazdele. Pradiniame darbo etape, naudojantis literatūra apie geležį ir manganą oksiduojančias bakterijas [10, 11, 12], buvo pasirinktos trys terpės:

1. Metallogenium auginimui:
    - mangano acetatas – 0,1 g;
    - agaras – 15 g;
    - vandentiekio vanduo – 1000 ml.
2. Vienaląstėms manganą oksiduojančioms bakterijoms išskirti:
    - peptonas – 2 g;
    - mielių ekstraktas – 0,5 g;

- $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ – 0,2 g; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,001 g;
- agaras – 15 g;
- distiliuotas vanduo – 1000 ml.

3. Leptothrix auginimui:
    - šieno nuoviras – 50 ml;
    - autolizatas (10%) – 0,1 ml;
    - vitaminas B_{12} – 0,002 g;
    - $MnCO_3$ – 1 g;
    - agaras (viršutinis) – 4g/l;
    - agaras (apatinis) – 8 g/l;
    - vandentiekio vanduo – 950 ml.

Terpės komponentai buvo atsverti ir supilti į distiliuotą vandenį. Po to gerai išmaišyti ir supilstyti į autoklavavimui skirtus indus. Autoklavuota 1,0 atmosferos slėgyje 20 min. Išimta iš autoklavo šilta terpė buvo iš karto ranka išpilstyta į vienkartines Petri lėkšteles po ~ 15 g. Terpei sustingus, lėkštelės padėtos į termostatą ir laikytos apie parą laiko, kad išgaruotų susidaręs kondensatas.

Gelžbakterių skaičių nustatinėti išsėjant jas ant agarizuotų mitybinių terpių buvo nuspręsta todėl, kad mangano oksidacijoje dalyvauja ir daug vienaląsčių bakterijų (Arthrobacter, Pseudomonas, Acinetobacter ir kitų genčių), kurias atpažinti mikroskopuojant yra gana sunku (pagal [10-12]). Užsėtos lėkštelės buvo laikomos kambario temperatūroje 3 paras. Buvo skaičiuojamas bendras išaugusių kolonijų skaičius. Dar po 2 parų (tiriant 1-je ir 2-je terpėse išaugusius mikroorganizmus) jų kolonijos buvo dažomos benzidino tirpalu ir skaičiuojamos mėlynai nusidažiusios kolonijos. Bendras ir mėlynai nusidažiusių kolonijų skaičius buvo perskaičiuotas 1 ml nuoplovų, kas atitiko 1 g užpildo. Statistiniam duomenų patikimumui gelžbakterių skaičius kiekvienam užpildo sluoksnio gyliui buvo nustatytas po 5-6 kartus, nepatikimi duomenys atmesti.

Pirmajame tyrimų etape (2003.08.13 – 2003.10.15 laikotarpiu) tirtas geležies, amonio bei mangano šalinimas iš vandens priklausomai nuo koštuvų užpildo gylio bei košimo greičio. Požeminis vanduo buvo aeruojamas ir košiamas trimis eksperimentiniais koštuvų modeliais 10 m/h greičiu. Nustatytos minėtų priemaišų koncentracijos aeruotame vandenyje prieš košimą, iškoštame vandenyje bei vandenyje iš 0,15; 0,50; 1,20; 1,40 ir 1,60 m gylio užpildų sluoksnių (n = 11). Taip pat nustatytas aeruoto vandens pH bei ištirpusio deguonies kiekis vandenyje ties 1-mu čiaupu (n = 11). Nusistovėjus priemaišų šalinimo procesams, pirmojo bei antrojo modelių košimo geičiai buvo didinami atitinkamai iki 15 bei 20 m/h.

Antrasis tyrimų etapas (2004.01.07 – 2004.03.13) vyko naudojant tik pirmąjį bei antrąjį eksperimentinius koštuvus.

Trečiasis koštuvas laikinai buvo išjungtas. Eksperimentuojant buvo laikomasi 15 m/h greičio, vidutinė košimo ciklų darbinės dalies trukmė – 5 paros. Pirmasis koštuvo modelis pasibaigus košimo ciklui buvo plaunamas tik žaliu vandeniu 11,13 l/s/m^2 intensyvumu, antrasis – prapučiamas suslėgtu oru 30 l/s/m^2 intensyvumu ir po to skalaujamas žaliu vandeniu. Siekiant, kad gelžbakterės, kurios į koštuvų modelius pateko kartu su žaliu aeruotu vandeniu ir ten vegetuoja, iš košiančiojo užpildo per daug neišplautų, koštuvai buvo plaunami 15 – 20 min, nepasiekiant visiško plovimo vandens skaidrumo. Vandens savybės buvo nustatomos vietoje, potenciometriniais arba kolorimetriniais metodais. Bendrosios geležies, mangano, amonio jonų koncentracijos buvo nustatomos MERCK sistemos „Aqua – qant“ testais. Vandens vandenilio jonų rodikliui pH, temperatūrai nustatyti naudotas WTW matuoklis „pH 325 – B/SET – 2“. Koštuvų modelių smėlio užpildų apnašos su gelžbakterėmis tirtos išsėjant mėginius į selektyvias terpes. Pradiniame darbo etape gelžbakterių auginimui buvo pasirinktos trys terpės (žiūr. 4.2 skyriuje). Jas išbandžius, tolesniems tyrimams buvo pasirinkta antroji terpė (Krumbein, 1971).

Trečiasis tyrimų etapas prasidėjo 2004.03.17 ir tęsėsi iki 2004.05.11 dienos. Tyrimams naudoti visi trys koštuvų modeliai. Į kiekvieną modelį požeminis vanduo pateko iš žalio vandens magistralės (iš Pagirių vandenvietės) per čiurkšlinimo įrenginį, kuriame buvo aeruojamas. Modelių košiantieji užpildai buvo praplaunami atgaline iškošto vandens srove. Antrojo ir trečiojo koštuvų užpildai prieš plaunant vandeniu buvo prapučiami suslėgtu oru 30 l/s/m^2 intensyvumu. Plovimas truko 15 – 20 min. Vandens mėginiai tyrimui buvo imami iš aeruoto vandens bako ir iš koštuvų modelių korpusuose įrengtų čiaupų (tarpinis iškoštas vanduo ir galutinai iškoštas vanduo). Iš tų pačių čiaupų buvo imami ir košiančiojo užpildo apnašų su gelžbakterėmis mėginiai. Siekiant intensyvinti geležį bei manganą oksiduojančių (ar absorbuojančių) mikroorganizmų veiklą, kitame tyrimų etape (2004 m. balandžio 27 – gegužės 11 dienomis) į tris koštuvų modelius tiektas dirbtinis (turintis didesnes geležies bei mangano sulfatų koncentracijas) vanduo. Tam iš specialiai įrengto lašintuvo į aeruoto vandens baką buvo lašinami $MnSO_4$ ir $FeSO_4$ tirpalai. Tokiu būdu geležies koncentracija į koštuvus patenkančiame vandenyje buvo padidinta iki 2,0 mg/l, o mangano – iki 0,2 mg/l. Pirmasis modelis ir toliau dirbo 15 m/h greičiu ir buvo plaunamas kas 4 – 5 dienos žaliu vandeniu 9 l/s/m^2 intensyvumu. Kiti du modeliai buvo plaunami prieš tai prapūtus oru 30 l/s/m^2 intensyvumu, po to – žaliu vandeniu 9 l/s/m^2 intensyvumu (iš viso plovimas truko 15 min). Antrasis koštuvo modelis dirbo 10 m/h greičiu, o trečiasis – 20 m/h greičiu. Papildomai matuoti Eh, pH bei ištirpusio vandenyje deguonies rodikliai. Statistiniam duomenų patikimumui matavimai pakartoti po 5-6 kartus.

4.3. Tyrimų eiga ir rezultatai

Pirmajame tyrimų etape (2003.08.13 – 2003.10.15 laikotarpiu) pačią pirmą koštuvų darbo dieną pastebėtas geras geležies šalinimo efektas. Jos 0,1 mg/l koncentracija nustatyta jau 4-me čiaupe (1400 mm gylyje). Mangano oksidavimas ir šalinimas nebuvo toks efektyvus. Koštuvais Nr. 1 bei Nr. 2 iškoštame vandenyje liko 0,02 – 0,03 mg/l mangano koncentracija, o koštuvu Nr. 3 iškoštame vandenyje – 0,1 mg/l Mn bei 0,1 mg/l NH_4^+ koncentracijos. Aeruoto vandens pH buvo ≈ 7,5, o ištirpusio deguonies kiekis 1–me čiaupe – 6,2 mg/l. Šios sąlygos buvo tinkamos fiziniam–biologiniam geležies šalinimui visais trimis koštuvais bei mangano šalinimui koštuvais Nr. 1 ir Nr. 2. Bet mokslinėje – techninėje literatūroje [67, 70] yra nuorodų, kad mangano šalinimui koštuvų smėlio užpildai turi „subręsti“. Brendimo periodas kartais trunka 2 – 3 mėnesius. Greičiausiai, dėl šios priežasties naują kvarcinio smėlio užpildą turintis koštuvas Nr. 3 nesumažino mangano koncentracijos 6-me čiaupe iki higienos normos HN 24:2003 reikalavimų (≤0,05 mg/l). Nuo rugpjūčio 20-tos dienos antrojo koštuvo darbo greitis buvo padidintas nuo 10 m/h iki 20 m/h. Tuomet juo iškoštame vandenyje liko 0,02 mg/l Fe bei 0,03 mg Mn koncentracijos.

Pirmojo koštuvo darbo greitis taip pat buvo didinamas. Nuo rugpjūčio 25 – tos dienos jis buvo padidintas iki 15 m/h, o nuo rugpjūčio 29-tos – iki 20 m/h. Šiuo koštuvu iškoštame vandenyje (6 čiaupas) likdavo 0,1 mg/l geležies bei 0,01-0,03 mg/l mangano koncentracijos. Atrodo, šiais koštuvais Fe, Mn bei NH_4^+ jonų šalinimo iš vandens procesai nusistovėjo. Trečiuoju koštuvu iškošto vandens rodikliai buvo blogesni, nei pirmųjų dviejų, jo darbas nusistovėjo rugsėjo pabaigoje. Trečiojo koštuvo 6-me čiaupe dar likdavo 0,1 mg/l Fe, 0,05 mg/l Mn bei 0,06 mg/l NH_4^+. Tyrimų laikotarpyje slėgio nuostoliai pasiekdavo 1,2 m (košiant vandenį 10 m/h greičiu) ir 3,5 m (košiant 20 m/h greičiu). Košimo ciklas paprastai trukdavo 4-5 paras. Koštuvai buvo plaunami iškoštu vandeniu (v = 40 m/h) 15 min, nepasiekiant visiško paplavų skaidrumo.

Dviejų mėnesių (2003.08 – 2003.10) laikotarpyje Fe, Mn bei NH_4^+ koncentracijos buvo matuotos 11 kartų trijų koštuvų 1-5 čiaupuose bei žaliame aeruotame ir iškoštame vandenyje. Koncentracijų kitimas žaliame aeruotame vandenyje, koštuvų charakteringuose taškuose (čiaupuose) ir iškoštame vandenyje parodytas grafiškai (4. 6pav.).

Kad nebraižyti 33 grafikų (11 dienų x 3 koštuvai), buvo paskaičiuoti tiriamų priemaišų (Fe, Mn, NH_4^+) koncentracijų vidurkiai charakteringuose (1-6 čiaupai) taškuose:

$$\bar{c} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{k} c_i m_i , \qquad (4.4)$$

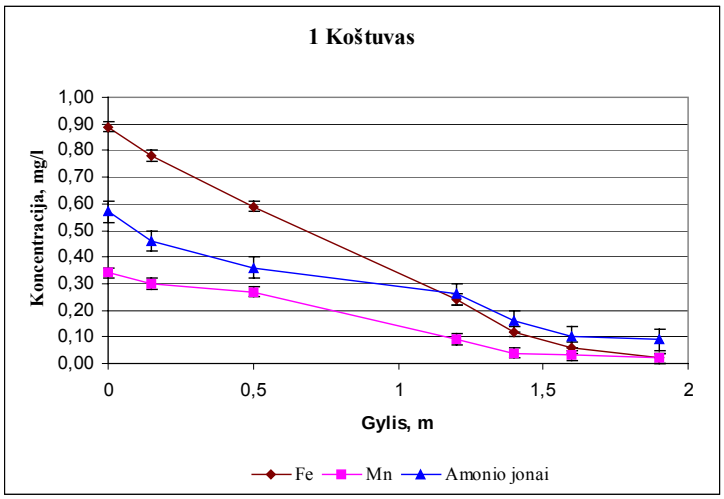
čia: c_i – medžiagos koncentracija charakteringuose taškuose; m_i – medžiagos koncentracijos pasikartojimo dažnis; n – dienų (matavimo kartų) skaičius; k – medžiagos koncentracijos skirtingų reikšmių skaičius. Vidutinės paklaidos apskaičiuotos iš formulės (2.5) ir parodytos 4.6 paveiksle. Jos sudarė 0,02 – 0,04 mg/l.

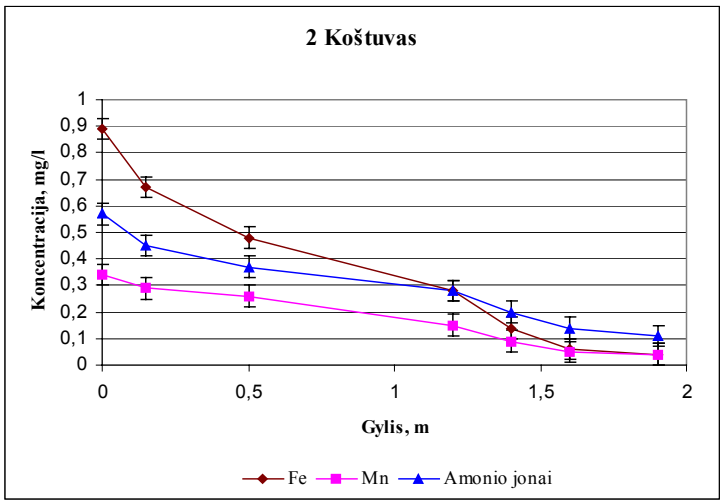
Medžiagų (Fe, Mn ir NH_4^+) vidutinių koncentracijų vidurkiai surašyti į 4.2 lentelę.

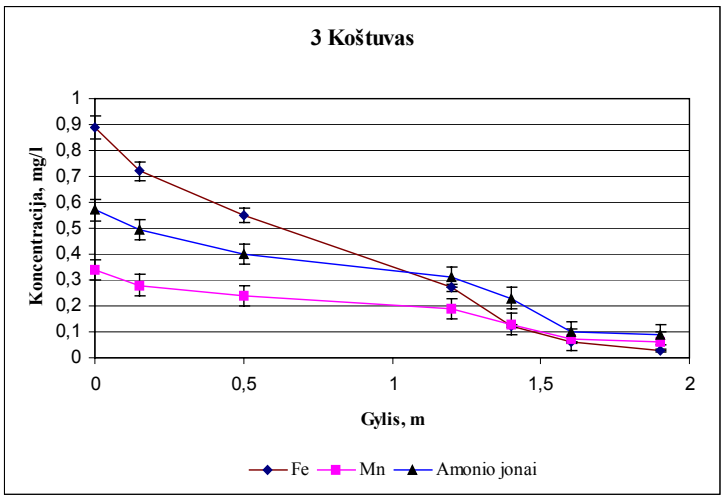
4.2 lentelė. Fe, Mn bei NH_4^+ koncentracijų kitimo eksperimentiniai duomenys

Gylis, m (čiaupo Nr.)	Medžiagų vidutinės koncentracijos (vienuolikos dienų), mg/l								
	1 koštuvas			2 koštuvas			3 koštuvas		
	Fe	Mn	NH^+_4	Fe	Mn	NH^+_4	Fe	Mn	NH^+_4
0,00 (žaliame vandenyje)	0,89	0,34	0,57	0,89	0,34	0,57	0,89	0,34	0,57
0,15 (1 čiaupas)	0,78	0,30	0,46	0,67	0,29	0,45	0,72	0,28	0,49
0,50 (2 čiaupas)	0,59	0,27	0,36	0,48	0,26	0,37	0,55	0,24	0,40
1,20 (3 čiaupas)	0,24	0,09	0,26	0,28	0,15	0,28	0,27	0,19	0,31
1,40 (4 čiaupas)	0,12	0,04	0,16	0,14	0,09	0,20	0,12	0,13	0,23
1,60 (5 čiaupas)	0,06	0,03	0,10	0,06	0,05	0,14	0,06	0,07	0,10
1,90 (iškoštame vandenyje)	0,02	0,02	0,09	0,04	0,04	0,11	0,03	0,06	0,09

Medžiagų (Fe, Mn ir NH_4^+) vidutinių koncentracijų kitimai nuo charakteringų taškų (užpildo 0,00; 0,15; 1,20; 1,40; 1,60; 1,90 metrų) gylio pateikiami 4.6 pav. Iš grafikų matosi, kad visi 3 koštuvai dirba beveik vienodai, didėjant gyliui, medžiagų (Fe, Mn ir NH_4^+) vidutinė koncentracija mažėja.







4.6 pav. Vidutinės Fe, Mn, NH_4^+ koncentracijos koštuvų užpildo gylyje: 0,00 m – žaliame aeruotame vandenyje; 0,15 m – 1 čiaupas; 0,50 m – 2 čiaupas; 1,20 m – 3 čiaupas; 1,40 m – 4 čiaupas; 1,60 m – 5 čiaupas; 1,90 m – iškoštame vandenyje.

Vidutinę medžiagų koncentraciją $\bar{c}$ charakteringuose taškuose galima aprašyti matematiškai, taikant daugianarius:

$$\bar{c}(x) = a_0 + a_1 x + \mathrm{K} + a_n x^n = \sum_{j=0}^{n} a_j x^j, \qquad (4.5)$$

čia: $a_n \neq 0$, n – neneigiamas sveikasis skaičius, vadinamas vieno kintamojo x_n laipsnio daugianariu a_j, (j = 0, 1,…,n), vadinasi daugianario f(x) koeficientais, o koeficientas a_n vadinamas vyriausiuoju koeficientu. Skaičius n vadinamas daugianario f(x) laipsniu ir žymimas deg(f).

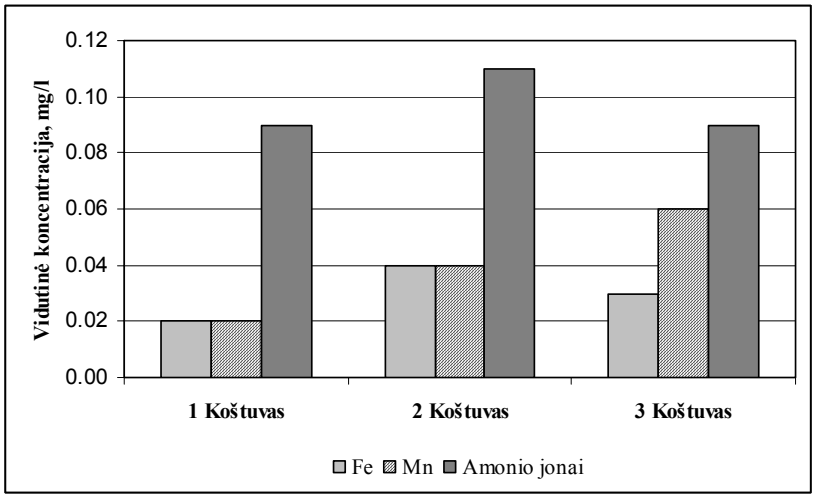
Siekiant išvesti minėtus daugianarius, buvo pasinaudota Maple programų paketu. Maple – vienas iš galingiausių matematinių paketų, kompiuterinės algebros (simbolinių ir analizinių skaičiavimų) sistema. Turėdamas keletą tūkstančių įvairių operatorių, paketas Maple leidžia spręsti algebros, matematinės analizės, diferencialinių lygčių, statistikos ir daugelį kitų matematikos sričių uždavinius.

Daugianarių išraiškos pateikiamos 4.3 lentelėje.

4.3 lentelė. Matematiškai daugianariais aprašytos Fe, Mn bei NH_4^+ koncentracijos charakteringuose koštuvo užpildo gylio taškuose

Medžiaga	Daugianariais aprašytos (Fe, Mn, NH^+_4) koncentracijos (mg/l) charakteringuose koštuvo užpildo gylio taškuose (kur x – charakteringo taško gylis)		
	1 koštuvas	2 koštuvas	3 koštuvas
Fe	$Fe = 0{,}89 - 0{,}65x - 1{,}67x^2 + 5{,}02x^3 - 6{,}54x^4 + 3{,}47x^5 - 0{,}65x^6$	$Fe = 0{,}89 - 1{,}68x + 0{,}95x^2 + 4{,}39x^3 - 7{,}61x^4 + 4{,}27x^5 - 0{,}80x^6$	$Fe = 0{,}89 - 1{,}16x - 0{,}74x^2 + 7{,}46x^3 - 10{,}85x^4 + 5{,}95x^5 - 1{,}13x^6$
Mn	$Mn = 0{,}34 - 0{,}36x + 0{,}63x^2 + 0{,}01x^3 - 1{,}26x^4 + 1{,}04x^5 - 0{,}24x^6$	$Mn = 0{,}34 - 0{,}44x + 0{,}69x^2 + 0{,}10x^3 - 1{,}09x^4 + 0{,}76x^5 - 0{,}15x^6$	$Mn = 0{,}34 - 0{,}51x + 0{,}76x^2 - 0{,}07x^3 - 0{,}55x^4 + 0{,}30x^5 - 0{,}04x^6$
NH_4	$NH_4 = 0{,}57 - 0{,}74x - 0{,}57x^2 + 5{,}08x^3 - 6{,}96x^4 + 3{,}62x^5 - 0{,}66x^6$	$NH_4 = 0{,}57 - 1{,}00x + 1{,}29x^2 + 0{,}70x^3 - 2{,}42x^4 + 1{,}50x^5 - 0{,}29x^6$	$NH_4 = 0{,}57 - 0{,}77x + 2{,}13x^2 - 4{,}55x^3 + 5{,}32x^4 - 2{,}99x^5 + 0{,}62x^6$

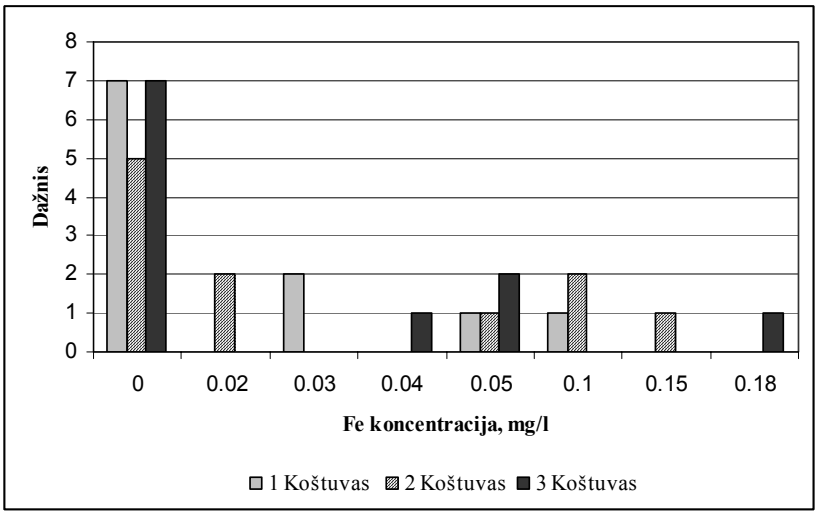
Norint nustatyti, kuris iš trijų koštuvų geriau šalina priemaišas iš vandens, koštuvų darbo rezultatų palyginimas pateiktas 4.7 paveiksle.



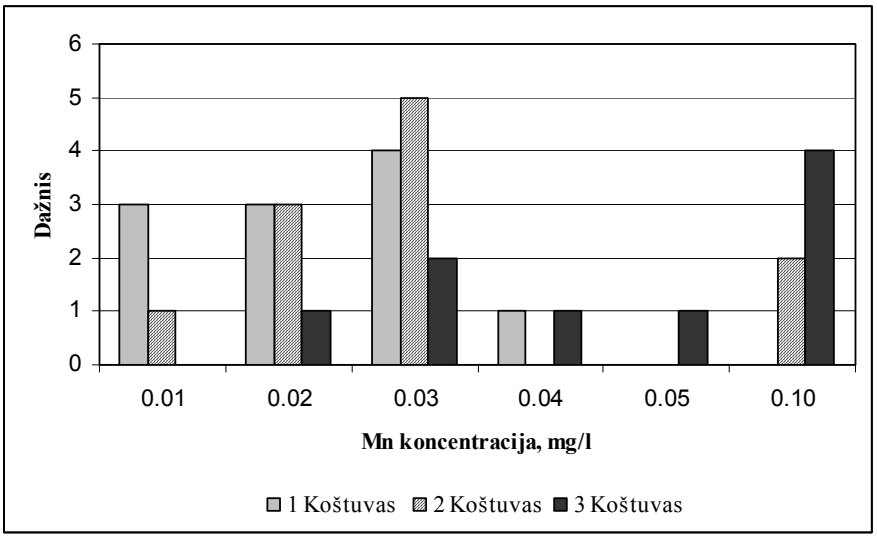
4.7 pav. Vidutinės geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijos iškoštame vandenyje.

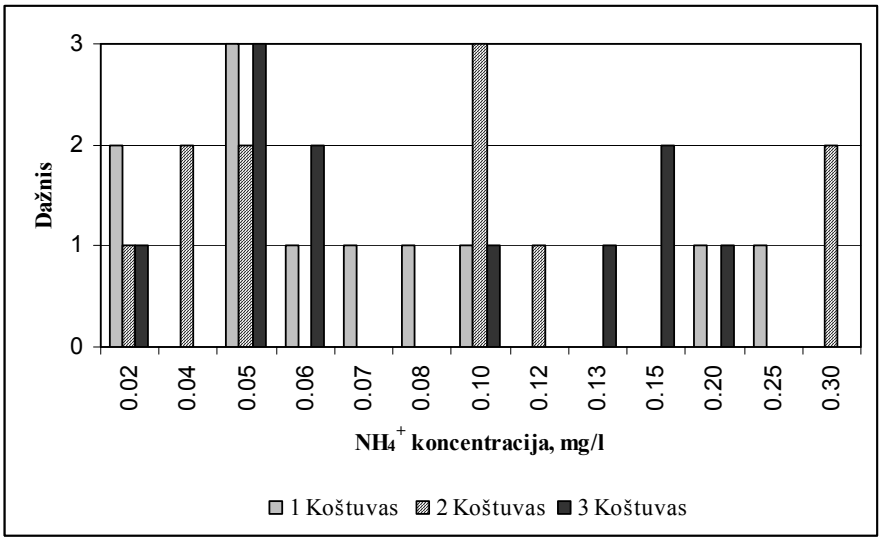
Iš (4.7 pav.)grafiko matome, kad efektyviausiai dirbo 1 – masis koštuvas (iškoštame vandenyje visų medžiagų koncentracija mažiausia). Geležį ir amonio jonus blogiausiai šalino 2 – asis koštuvas, o manganą –trečiasis koštuvas. Pirmojo ir antrojo koštuvo darbo rezultatai tenkino geriamojo vandens normos HN 24:2003 reikalavimus (Fe ≤ 0,2 mg/l, Mn ≤ 0,05 mg/l, NH_4^+ ≤ 0,5 mg/l). Koštuvo Nr. 3 darbo rezultatai tenkino Fe ir NH_4^+ sulaikymo reikalavimus, bet netenkino Mn šalinimo reikalavimų.

4.8 ir 4.9 paveiksluose pateikiami Fe, Mn, NH_4^+ vidutinių koncentracijų pasikartojimo dažniai koštuvais Nr. 1, Nr. 2 bei Nr. 3 iškoštame vandenyje.



4.8 pav. Fe koncentracijos pasikartojimo dažniai iškoštame vandenyje.





4.9 pav. Mn bei NH_4^+ koncentracijų pasikartojimo dažniai iškoštame vandenyje.

Siekiant palyginti eksperimentų metu gautus duomenis su teoriškai apskaičiuojamais, buvo pasinaudota empirinėmis H.Kittner ir L.Bohm formulėmis [89] leistinąjam košimo greičiui apskaičiuoti, kai iš vandens šalinama tik geležis (4.6 formulė) arba tik manganas (4.7 formulė). Kontaktiniai katalitinio geležies šalinimo koštuvų leistinąjį greitį galima apskaičiuoti pagal H.Kittner formulę:

$$v = \left[\frac{(3pH - 18{,}6) T_{\check{Z}}^{\,0,9} \cdot h}{C_{\check{Z}}^{0,1} \cdot (\ln C_{\check{Z}} - \ln C_L) \cdot d_v} \right]^{1,28}, \qquad (4.6)$$

Čia: $T_{ž}$ – žalio vandens temperatūra, ^{o}C;

h – košiamojo užpildo storis, m;

$C_{ž}$ – bendrosios geležies koncentracija žaliame vandenyje, mg/l;

C_l -- likutinė bendrosios geležies koncentracija koštame

vandenyje, mg/l;

d_v – veiksmingasis košiamojo užpildo grūdelių skersmuo, mm.

Analogiškai mangano šalinimo iš požeminio vandens bereagenčiu būdu greitis apskaičiuojamas (pagal L.Bohm [53] formulę):

$$v = k_a \left[\frac{k_{Mn} n h A_m \left(pH - 5{,}6\right) C_{rk}^{0,2} \left(12{,}5 - K_B\right)^{0,3}}{d_v \left(\ln C_{\check{Z}} - \ln C_L\right) \exp\left(5280 / T\right)} \right]^{1,6}, \qquad (4.7)$$

Čia: k_a – atsargos koeficientas, rekomenduojamas imti 0,7;

k_{Mn} – mangano bereagenčio nukošimo spartos pastovioji, būna nuo $7{,}0 \times 10^8$ iki $11{,}6 \times 10^8$, rekomenduojama imti $9{,}3 \times 10^8$;

n – drėgno užpildo poringumas vieneto dalimis, būna nuo 0,2 iki 0,4;

h – užpildo aukštis, m;

A_m – košiamosios medžiagos padengtumas mikrobų gyvenamu mangano oksidu; $A_m > 0{,}3$; bet ne didesnis, kaip 1,0. (Kvarcinio smėlio A_m artimas vienetui. Kai žaliame vandenyje mangano nedaug, rekomenduojama imti mažesnes A_m reikšmes);

C_{rk} – rūgščiųjų karbonatų koncentracija žaliame vandenyje, mol/m^3;

K_b – bendrasis žalio vandens kietumas, mol/m^3;

d_v – veiksmingasis užpildo grūdelių stambumas, mm; imama $d_v = (d_{90} + + d_{10})/2$;

$C_{\check{z}}$ – dvivalenčio mangano koncentracija žaliame vandenyje, g/m^3;

C_l – likutinė dvivalenčio mangano koncentracija koštame vandenyje, g/m^3;

T – absoliuti vandens temperatūra, ^oK.

Atliekant eksperimentinius tyrimus 2003 08 13 – 2003 10 15 laikotarpiu, buvo laikomasi 10 m/h bei 15 m/h košimo greičio. Norint palyginti bandymų metu gautus geležies bei mangano koncentracijų kitimo košiamajame vandenyje rezultatus su teoriškai apskaičiuotaisiais, iš duotų formulių paskaičiuotos likutinės bendrosios geležies (formulė (4.8)) ir dvivalenčio mangano (formulė (4.9)) koncentracijos:

$$C_l = \exp\left(\ln C_{\check{z}} - \frac{\left(3 \cdot pH - 18{,}6\right) \cdot T_{\check{z}}^{0,8} \cdot h}{v^{0,78125} \cdot C_{\check{z}}^{0,1} \cdot d_v} \right), \qquad (4.8)$$

Čia: $T_{\check{z}} = 9{,}3\ ^oC$;

$h_1 = 0{,}15$ m; $h_2 = 0{,}35$ m; $h_3 = 0{,}7$ m; $h_4 = 0{,}2$ m; $h_5 = 0{,}2$ m; $h_6 = 0{,}3$ m (tai yra atstumai tarp charakteringų tyrimo taškų žr. 4.2 lentelėje).

$C_{\check{z}1} = 0{,}98$ mg/l;

$d_v = 1{,}5$ mm;

v_1 = 10m/h; v_2 = 15m/h;

$$C_l = \exp\left(\ln C_{\check{z}} - \frac{k_a^{0,625} \cdot \left(k_{Mn} \cdot n \cdot h \cdot A_m \cdot (pH - 5,6) \cdot C_{rk}^{0,2} \cdot (12,5 - K_b)^{0,3} \right)}{d_v \cdot e^{5280/T} \cdot v^{0,625}} \right), \quad (4.9)$$

Čia: k_a = 0,7;

k_{Mn} = 9,3x10^8;

n = 0,3;

h_1 =0,15 m; h_2 = 0,35 m; h_3 = 0,7 m; h_4 = 0,2 m; h_5 = 0,2 m; h_6 = 0,3 m (tai yra atstumai tarp charakteringų tyrimo taškų žr. 4.2 lentelėje).

A_{m1} = 0,3; A_{m2} = 1,0;

C_{rk} = 4,6, mol/m^3;

K_b = 3,25 mol/m^3;

d_v = 1,5 mm;

$C_{ž1}$ = 0,35 mg/l;

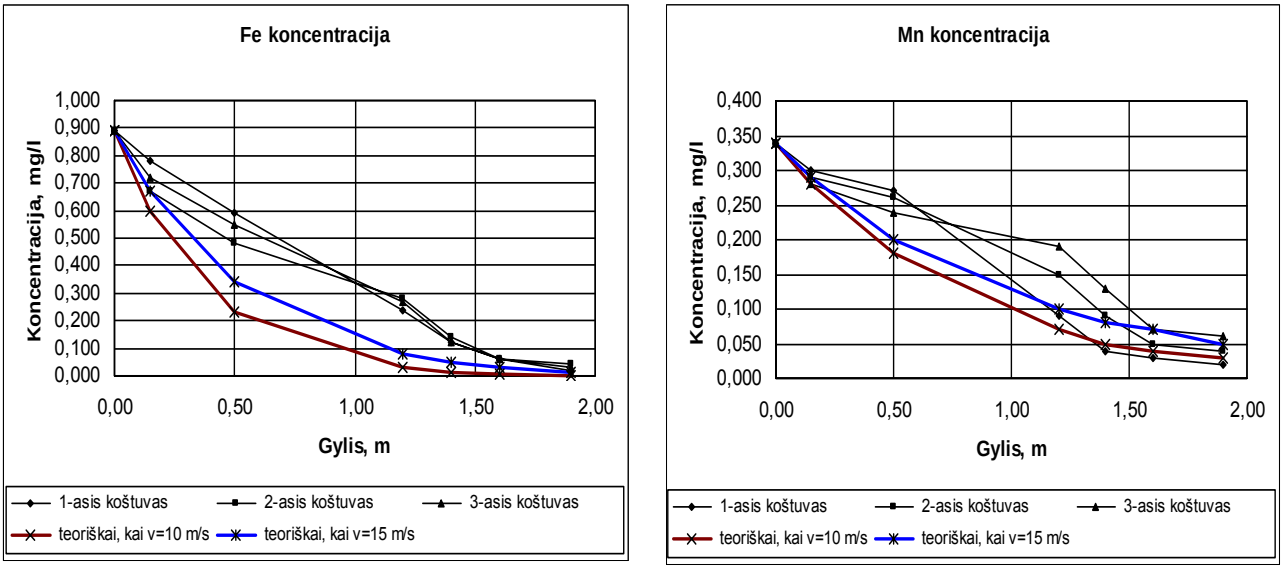
v_1 = 10 m/h; v_2 = 15 m/h.

Šiomis formulėmis apskaičiuotos geležies bei mangano koncentracijos kiekvienam gyliui tarp charakteringų taškų (h_1-h_6 tarpuose), kai iš kiekvieno viršutinio užpildo sluoksnio prasikošusio vandens Fe bei Mn koncentracija C_l kiekvienam giliau esančiam sluoksniui yra pradinė $C_ž$. Teoriškai apskaičiuotosios bendrosios geležies bei dvivalenčio mangano koncentracijų reikšmės visų trijų koštuvų charakteringuose užpildo gylio taškuose (0,00; 0,15; 0,50; 1,20; 1,40; 1,60 bei 1,90 metrų gylyje) pateiktos 4.4 lentelėje.

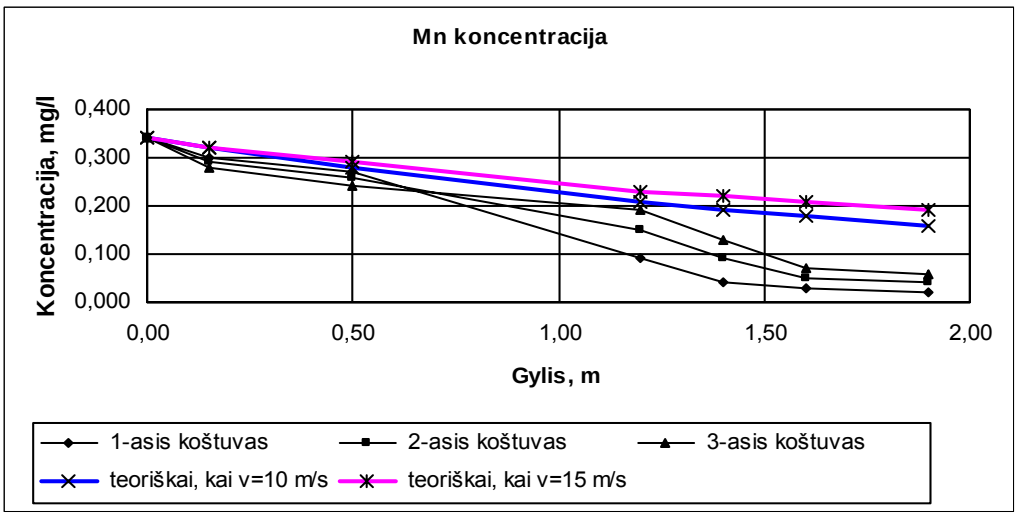
4.4 lentelė. Pagal empirines formules apskaičiuotos geležies bei mangano koncentracijos vandenyje iš tam tikro užpildo gylio.

Gylis, m	Medžiagų koncentracija iškoštame vandenyje, mg/l			
	v = 10 m/s		v = 15 m/s	
	Fe, mg/l	Mn, mg/l	Fe, mg/l	Mn, mg/l
0,00	0,890	0,340	0,890	0,340
0,15	0,600	0,280	0,670	0,290
0,50	0,230	0,180	0,340	0,200
1,20	0,030	0,070	0,080	0,100
1,40	0,010	0,050	0,050	0,080
1,60	0,004	0,040	0,030	0,070
1,90	0,001	0,030	0,010	0,050

Lyginant šiuos duomenis su 4.2 lentelėje pateiktais praktiškai gautaisiais, nubraižyti grafikai, kurie parodyti 4.8 ir 4.9 paveiksluose.



4.10 pav. Išmatuotų bei apskaičiuotų (kai A_m = 1,0) geležies ir mangano koncentracijų kitimo vandenyje iš pasirinkto užpildų gylio palyginimas



4.11 pav. Išmatuotų bei apskaičiuotų (kai A_m = 0,3) mangano koncentracijų kitimo vandenyje iš pasirinkto užpildų gylio palyginimas.

Iš grafikų matyti, kad apskaičiuotosios geležies ir mangano koncentracijos košiamajame vandenyje tirtame užpildų gylyje skiriasi nuo išmatuotųjų 11-34 % (atskiruose taškuose ir daugiau). Be to, išmatuotos likutinės dvivalenčio mangano koncentracijos (4.9 pav.) per tam tikro storio užpildą iškoštame vandenyje yra mažesnės, nei teoriškai apskaičiuotosios , kai A_m = 0,3 (žr. Formulėje (4.9)). Kai A_m = 1,0 , atvirkščiai, išmatuotosios mangano koncentracijos charakteringuose taškuose yra didesnės, nei apskaičiuotos iš formulių. Košiamosios medžiagos padengtumo mikrobų gyvenamu mangano oksidu rodiklis A_m rekomenduojamas imti tokiame intervale: $0,3 < A_m \leq 1,0$. Kadangi (4.6) bei (4.7) empirinės formulės įvertina daug veiksnių ((4.7) formulėje net vienuolika) ir kai kuriuos iš jų galima pasirinkti rekomenduojamuose intervaluose, turint pradinę $C_ž$ bei likutinę C_l, galima nubrėžti daug grafikų. Šiame darbe nubrėžti tik keli iš jų, pasirinkus košiamosios medžiagos padengtumo mikrobų gyvenamu mangano oksidu A_m ribines reikšmes. Be to, L.Bohm ir H.Kittner pasiūlytos formulės ne visiškai tinka tirtąjam procesui, kadangi čia vienalaipsniu košimu iš vandens kartu buvo šalinami geležis bei manganas, o minėtų mokslininkų pateiktos formulės skirtos matematiškai aprašyti atskirai geležies ir atskirai mangano šalinimo bereagenčiu košimu procesams, kur minėtos priemaišos šalinamos atskiruose etapuose. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad, kai aplinkoje (vandenyje) yra geležies ir mangano, gali vykti tokia elektronų mainų reakcija: $Mn^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$, dėl ko susidarę mangano hidroksido nuosėdos ima tirpti ir dvivalenčio mangano koncentracija vandenyje padidėja [16]. Tuo galima paaiškinti blogesnį mangano šalinimą iš vandens, kai jame yra Fe^{2+}.

Iš grafikų 4.8 ir 4.9 paveiksluose matyti, kad geležies bei mangano koncentracijos priklausomai nuo charakteringų taškų gylio kinta pagal polinomines priklausomybes:

Geležies koncentracija, kai vandens košimo greitis 10 m/h, kinta pagal lygtį:

Apskaičiuota iš formulės: $y = 0,4089x^2 – 1,1755x + 0.8107$; $R^2 = 0,968$

Eksperimentinių duomenų: $y = 0,147x^2 – 0,6946x + 0,8288$; $R^2 = 0,9764$

Kai košimo greitis 15 m/h, geležies koncentracija kinta:

Apskaičiuota iš formulės: $y = 0,3335x^2 – 1,0544x + 0,8436$; $R^2 = 0,9897$

Eksperimentinių duomenų: $y = 0,1283x^2 – 0,7138x + 0,8937$; $R^2 = 0,997$

Mangano koncentracija, kai košimo greitis 10 m/h, kinta :

Apskaičiuota iš formulės: $y = 0,094x^2 – 0,3352x + 0,3326$; $R^2 = 0,9979$

Eksperimentinių duomenų: $y = 0,0072x^2 – 0,1753x + 0,3333$; $R^2 = 0,9825$

Košiant vandenį 15 m/h greičiu, mangano koncentracija jame kinta:

Apskaičiuota iš formulės: $y = 0,0733x^2 – 0,2855x + 0,3336$; $R^2 = 0,9974$

Eksperimentinių duomenų: $y = 0,0411x^2 – 0,2611 + 0,3497$; $R^2 = 0,9759$

Sprendžiant iš artimų vienetui determinacijos koeficientų reikšmių, grafikuose parodytų tiek išmatuotųjų, tiek ir apskaičiuotųjų medžiagų koncentracijų kitimas turi polinominės priklausomybės ryšį.

Išvados

1. Kaip matyti iš 4.2 lentelės ir 4.7 paveikslo duomenų, tiriamų medžiagų (Fe, Mn, NH_4^+) koncentracijos košiamajame vandenyje priklausomai nuo koštuvų užpildo gylio mažėja.
2. Košiant tiriamąjį vandenį 10 bei 15 m/h greičiais 1-ju bei 2-ju koštuvais, kurių užpildai „subrendę“ mangano šalinimui, gauti norimi rezultatai (vanduo išvalytas nuo priemaišų iki HN 24:2003 reikalavimų).
3. Košiant vandenį koštuvu (kurio kvarcinio smėlio užpildas buvo naujas) manganas iš vandens buvo šalinamas blogiau ir rezultatai tenkino higienos normos reikalavimus tik po dviejų mėnesių.
4. Padidinus košimo greitį iki 20 m/h, 2-jo koštuvo darbo rezultatai pablogėjo, iškoštame vandenyje liko 0,03 mg/l mangano.
5. Medžiagų koncentracijos kitimo koštuvo charakteringuose taškuose matematiniam aprašymui naudojami daugianariai. Remiantis tokiu aprašymu, galima nustatyti tiriamų medžiagų (Fe, Mn, NH_4^+) koncentracijos kitimą koštuvo charakteringuose taškuose.
6. Geležies bei mangano koncentracijos košiamame vandenyje pasirinktuose taškuose kinta pagal polinomines priklausomybes ($R^2 \sim 0,98$). Šiuose taškuose matavimų rezultatai 11-34 % skiriasi nuo apskaičiuotųjų pagal L.Bohm bei H.Kittner formules.
7. L.Bohm bei H.Kittner formulės iš[53] ne visai tinka bereagenčio geležies ir mangano šalinimo iš vandens matematiniam aprašymui, jos skirtos atskirai geležies ir atskirai

mangano šalinimo procesams aprašyti. Apskaičiuotųjų bei išmatuotųjų rezultatų skirtumus lėmė keliolika vandens kokybės rodiklių, kurių visų tiksliai įvertinti nebuvo galimybės.

Antrojo tyrimų etapo (2004.01.07 – 2004.03.13) metu modelių smėlio užpildų apnašos su gelžbakterėmis tirtos išsėjant mėginius į selektyvias terpes. Pradiniame darbo etape gelžbakterių auginimui buvo pasirinktos trys terpės (žiūr. 4.2.2 skyriuje). Išsėjus koštuvų užpildų mėginių plovimo skystį ant šių terpių, gauti skirtingi rezultatai. Ant pirmosios terpės užaugdavo labai mažai kolonijų. Naudojant trečiąją terpę, viršutiniame agaro sluoksnyje užaugdavo kolonijos, bet jas tiksliai suskaičiuoti būdavo labai sunku, nes terpė ne visai skaidri. Be to, šios kolonijos nesidažė ar labai silpnai dažėsi benzidinu. Ant antrosios terpės užaugdavo daugiausiai kolonijų. Dalis jų dažėsi benzidinu (mėlyna spalva), dalis likdavo nenusidažiusios. Kadangi šiame darbe pagrindinis dėmesys buvo skirtas biologinei mangano oksidacijai, tai tolesniems tyrimams buvo pasirinkta antroji terpė (Krumbein, 1971). Mėlynai nusidažiusių gelžbakterių kolonijos buvo suskaičiuotos. Duomenų statistinis apdorojimas vyko, kaip nurodyta metodikoje, labai nuo aritmetinio vidurkio nukrypę duomenys ($> 3\ \sigma$) buvo atmesti.

Iš lentelės duomenų matyti, kad, priklausomai nuo koštuvo užpildo gylio, košiamajame vandenyje tiek geležies, tiek mangano priemaišų bei gelžbakterių skaičius mažėja.

Tiriamųjų mėginių pH vidutiniškai svyravo nuo 7,45 iki 7,60; temperatūra siekė 8^oC. Šios sąlygos atitinka mokslinėje literatūroje aprašytas sąlygas gelžbakterėms augti ir geležiai bei manganui oksiduoti. Gyvų gelžbakterių rasta visuose užpildų tyrimo taškuose, daugiau jų buvo (4.5 lentelė) pirmojo koštuvo užpildo apnašose, nes šis koštuvas buvo plaunamas tik žaliu vandeniu 11,13 $l/s/m^2$ intensyvumu.

Antrasis koštuvas buvo plaunamas žaliu vandeniu, prieš tai prapūtus suslėgtu oru (30 $l/s/m^2$ intensyvumu). Jame gelžbakterių buvo mažiau, tačiau tą pačią dieną po plovimo praėjus 1,5 valandos, bakterijų skaičius vidutiniškai siekė $0{,}2\cdot10^4$ – $0{,}6\cdot10^4$. Mn bei Fe priemaišos abiejų koštuvų darbo metu iš aeruoto požeminio vandens buvo pašalintos iki HN 24:2003 normos reikalavimų. Antrąjį koštuvą prapūtus suslėgtu oru ir dėl to jo užpilde sumažėjus gelžbakterių skaičiui, iškošto vandens kokybė nepablogėjo. Tai galima paaiškinti nedidele Mn koncentracija žaliame aeruotame vandenyje tyrimų laikotarpiu (0,06 mg/l) bei palankiomis mangano oksidacijai sąlygomis.

Tyrimų rezultatai (aritmetiniai vidurkiai) pateikti 4.5 lentelėje.

4.5entelė. Vandens bei koštuvų užpildų mėginių analizių vidutinės vertės tyrimų laikotarpiu

Mėginio paėmimo gylis (mm)	1 koštuvas								2 koštuvas							
	Tą pačią dieną po plovimo				Po plovimo praėjus 3 – 5 paroms				Tą pačią dieną po plovimo				Po plovimo praėjus 3 – 5 paroms			
	Fe, mg/l	Mn, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	ChDS rodiklis	Fe, mg/l	Mn, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	ChDS rodiklis	Fe, mg/l	Mn, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	ChDS rodiklis	Fe, mg/l	Mn, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	ChDS rodiklis
0	1,20	0,06	$0,67 \cdot 10^4$	10,35	1,20	0,06	$0,67 \cdot 10^4$	10,35	1,20	0,06	$0,67 \cdot 10^4$	10,35	1,20	0,06	$0,67 \cdot 10^4$	10,35
5	0,90	0,05	$1,50 \cdot 10^4$	0,905*	1,20	0,06	$3,5 \cdot 10^4$	2,941*	1,20	0,06	$0,4 \cdot 10^4$	0,674*	1,00	0,06	$2,50 \cdot 10^4$	2,145*
400	0,30	0,04	$0,27 \cdot 10^4$	0,823*	0,80	0,03	$1,20 \cdot 10^4$	1,803*	1,20	0,05	$0,2 \cdot 10^4$	0,735*	0,80	0,06	$1,54 \cdot 10^4$	1,980*
850	0,10	0,03	$0,32 \cdot 10^4$	0,812*	0,00	0,02	$0,75 \cdot 10^4$	1,730*	0,10	0,03	$0,1 \cdot 10^4$	0,642*	0,20	0,03	$1,21 \cdot 10^4$	0,631*
1050	0,02	0,03	$0,15 \cdot 10^4$	0,874*	0,00	0,02	$0,47 \cdot 10^4$	2,025*	0,00	0,03	$0,62 \cdot 10^4$	0,605*	0,02	0,01	$0,78 \cdot 10^4$	0,545*
1200	0,00	0,03	$0,2 \cdot 10^4$	0,90*	0,00	0,02	$0,42 \cdot 10^4$	1,656*	0,00	0,03	$0,47 \cdot 10^4$	0,715*	0,00	0,01	$1,02 \cdot 10^4$	1,128*

Pastaba: ženklu * pažymėtas ChDS rodiklis matuotas mgO_2/g_u

ChDS rodiklio (mgO_2/l vandeniui bei mgO_2/g_u užpildo apnašoms) matavimai pateikti 4.5 lentelėje. Manoma, kad šis rodiklis atspindi bendros bakterijų biomasės (ne vien tik gelžbakterių) pasiskirstymą. Kaip matyti iš lentelės duomenų, šis rodiklis koreliuoja su gelžbakterių (išaugintų terpėje) skaičiumi.

Koštuvų plovimo vandens rodikliai pateikti 4.6 lentelėje.

4.6 lentelė. Koštuvų plovimo vandens ChDS (mgO_2/l) rodikliai

Koštuvo plovimo trukmė (min.)	ChDS (mgO_2/l), M ± m	
	1 koštuvo (plauto tik žaliu vandeniu 11,13 $l/s/m^2$ intensyvumu) plovimo vandenyje	2 koštuvo (plauto žaliu vandeniu 11, 13 $l/s/m^2$ intensyvumu, prieš tai prapūtus oru 30 $l/s/m^2$ intensyvumu) plovimo vandenyje
1	245±8	389±6
2	118±7	241±5
4	46±5	65±8
8	32±7	27±5
12	22±5	16±3
16	14±2	13±3

Kaip matyti iš lentelės rodmenų, pirmąją minutę iš eksperimentinio stendo koštuvų modelių užpildų išplaunama daugiausia bakterijų biomasės (ChDS rodiklis). Prieš plovimą antrojo koštuvo užpildą prapūtus oru 30 $l/s/m^2$ intensyvumu, jo paplavų ChDS rodiklis didesnis (389 mgO_2/l). Ilgėjant plovimo laikui, šis rodiklis mažėja abiejų koštuvų plovimo vandenyje. Plovimo pabaigoje (16 min.) šis rodiklis siekia 13 – 14 mgO_2/l, taigi yra panašus, kaip žalio vandens.

Išvados

1. Visuose koštuvų užpildų mėginių ėmimo taškuose rasta gyvų gelžbakterių, jų skaičius kinta priklausomai nuo Fe, Mn koncentracijų košiamajame vandenyje bei košiančiojo užpildo gylio.
2. Daugiausia gelžbakterių buvo viršutiniuose koštuvų užpildų sluoksniuose (5 mm gylyje), kur didžiausios Fe, Mn koncentracijos ir intensyviausiai vyksta oksidavimo procesai.
3. Abiem koštuvais tiriamas vanduo išvalytas nuo Fe, Mn priemaišų iki HN 24:2003 reikalavimų jau 1200 mm gylyje.
4. Plaunant abiejų koštuvų užpildus (vieną prapūtus oru, kitą be oro prapūtimo) 11, 13 $l/s/m^2$ intensyvumu, daugiausia gelžbakterių išplauta pirmąją minutę.
5. Iš antrojo koštuvo užpildo išplauta daugiau gelžbakterių, nes šis koštuvas prieš plovimą buvo prapūstas oru 30 $l/s/m^2$ intensyvumu.
6. Kai plovimas trunka ≥ 15 min., gelžbakterių skaičius plovimo vandenyje lieka toks, kaip žaliame aeruotame vandenyje.

Trečiasis tyrimų etapas prasidėjo 2004.03.17 ir tęsėsi iki 2004.05.11 dienos. Tyrimams naudoti visi trys koštuvų modeliai. Antrojo ir trečiojo koštuvų užpildai prieš plaunant vandeniu buvo prapučiami suslėgtu oru 30 l/s/m^2 intensyvumu.

Kovo mėnesį į eksperimentinio stendo koštuvų modelius buvo tiekiamas natūralus Pagirių vandenvietės vanduo. Žaliame vandenyje prieš aeravimą buvo 1,4 – 1,6 mg/l bendrosios geležies, 0,08 – 0,12 mg/l mangano ir 0,6 – 0,8 mg/l amonio jonų koncentracija. Po aeravimo šios priemaišų koncentracijos sumažėjo: geležies – iki 1,2 mg/l, mangano – iki 0,1 mg/l ir amonio jonų – iki 0,5 mg/l (4.7 lentelė).

4.7 lentelė. Eksperimentiniai duomenys, košiant natūralų aeruotą požeminį vandenį

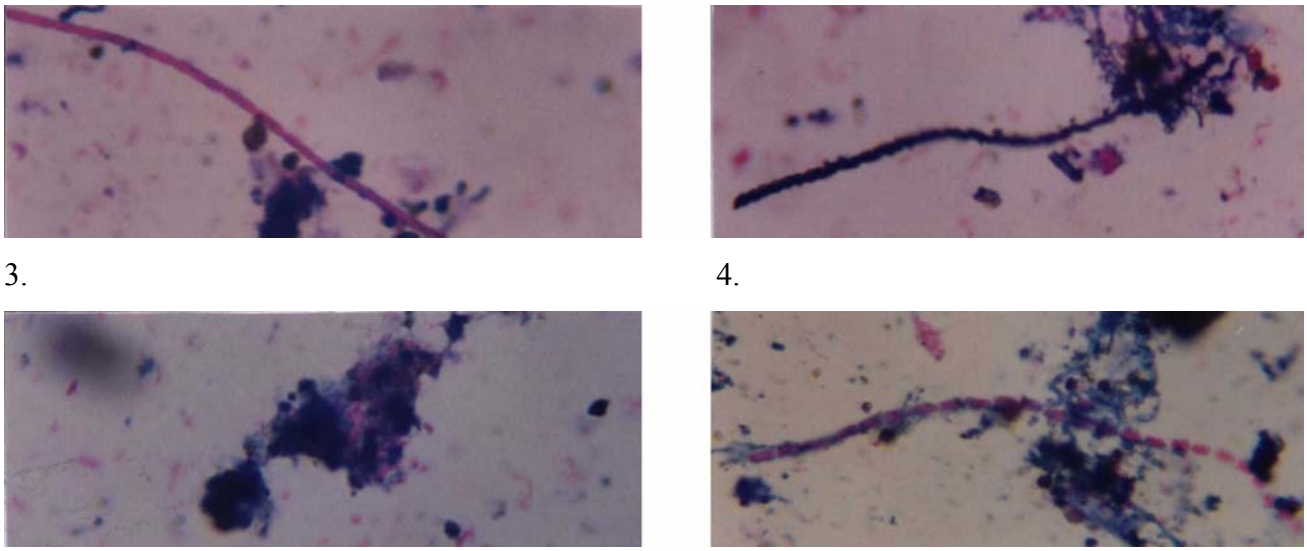
Koštuvo užpildo gylis, m (čiaupo Nr.)	Vidutiniai analičių rodikliai (03.03 – 03.17)											
	1 koštuvas				2 koštuvas				3 koštuvas			
	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Gelžbakterių sk./ml
0,00 (žalias aeruotas vanduo)	1,20	0,10	0,50	20	1,20	0,10	0,50	20	1,20	0,10	0,50	20
0,15 (1 čiaupas)	1,00	0,08	0,40	$2,5 \cdot 10^4$	1,00	0,06	0,30	$2,2 \cdot 10^4$	0,80	0,09	0,30	$2,9 \cdot 10^4$
0,50 (2 čiaupas)	0,80	0,06	0,30	$1,2 \cdot 10^4$	0,70	0,06	0,30	$7,8 \cdot 10^3$	0,70	0,06	0,15	$9,0 \cdot 10^3$
1,20 (3 čiaupas)	0,50	0,04	0,15	$7,5 \cdot 10^3$	0,60	0,05	0,20	$9,0 \cdot 10^3$	0,30	0,05	0,08	$5,6 \cdot 10^3$
1,40 (4 čiaupas)	0,45	0,03	0,04	$4,7 \cdot 10^3$	0,30	0,03	0,04	$7,4 \cdot 10^3$	0,10	0,01	0,06	$6,0 \cdot 10^3$
1,60 (5 čiaupas)	0,20	0,02	0,02	$4,2 \cdot 10^3$	0,10	0,03	0,04	$7,4 \cdot 10^3$	0,00	0,01	0,05	$6,2 \cdot 10^3$
1,90 (iškoštas vanduo)	0,00	0,02	0,02	–	0,10	0,01	0,02	–	0,00	0,01	0,02	–

4.7 lentelėje pateikti vidutiniai laikotarpio (03.03 – 03.17) duomenys. Dviejų savaičių laikotarpyje geležies, mangano ir amonio jonų koncentracijos aeruoto vandens bake, vandenyje iš 1 – 5 koštuvų čiaupų (4.2 pav.) bei iškoštame vandenyje buvo matuojamos du kartus per parą. Kiekvieną parą iš tų pačių 1 – 5 čiaupų buvo paimami košiančiojo užpildo apnašų mėginiai mikrobiologiniams gelžbakterių tyrimams. Į lentelę surašyti geležies, mangano, amonio jonų koncentracijų bei gelžbakterių skaičiaus vidurkiai, apskaičiuoti tam tikruose taškuose (aeruoto vandens bake, nurodytame koštuvų užpildo gylyje bei iškoštame vandenyje).

Statistiniam skaičiavimų patikimumui kiekvienas matavimas buvo atliktas ne mažiau, kaip šešis kartus, nepatikimi duomenys buvo atmesti. Analičių vidurkiai tam tikruose taškuose apskaičiuoti pagal (4.4) formulę, kai: c_i – analitės rodiklio dydis nurodytuose taškuose, m_i – analitės rodiklio dydžio pasikartojimo dažnis, n – matavimo kartų skaičius, k – analitės rodiklio skirtingų reikšmių skaičius.

Iš 4.7 lentelės duomenų matyti, kad visų trijų koštuvų modeliuose bendrosios geležies, amonio jonų bei mangano koncentracijos mažėjo, vandeniui patenkant į vis gilesnius košiančiojo užpildo sluoksnius. Be to, aeruotas vanduo bake jau turėjo mažesnes šių priemaišų koncentracijas, nei žalias vanduo. Gelžbakterių rasta visuose tirtuose mėginiuose (4.7 lentelė). Jų fotografijos pateiktos 4.10 paveiksle.

1. 2.



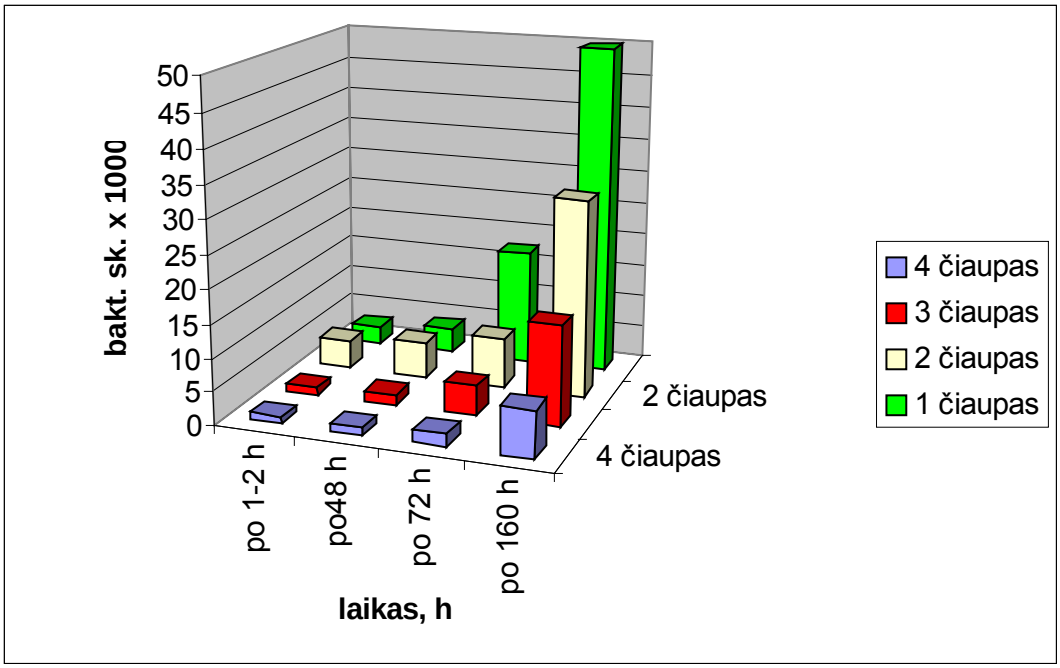
3. 4.

4.10 pav. Koštuvų užpildo apnašose aptiktos gelžbakterės. 1 – Gallionella ferruginea 1500 mm užpildo gylyje; 2 – 3 jaunos, neturinčios Fe bei Mn oksidų apvalkalų Leptothrix bakterijos 500 bei 1200 mm gylyje; 4 – Crenothrix siūlinės bakterijos. Ląstelių dydis – 1,2 – 2,0 μm.

Pagal morfologinius požymius bei augimą gelžbakterėms skirtoje selektyvioje terpėje galima spręsti, kad tai Leptothrix, Crenothrix bei Gallionella šeimų siūlinės bakterijos. Fotografuota

prie mikroskopo pritvirtintu fotoaparatu „PENTAX“, mikroskopo didinimas buvo 1000 kartų. Atskirų ląstelių dydis apvalkale nuo 0,4 iki 0,6 μm pločio ir nuo 0,8 iki 1,1 μm ilgio. Selektyvioje terpėje išaugusios gelžbakterių kolonijos buvo suskaičiuotos ir 4.7 lentelėje pateikti jų skaičiaus viename ml vidurkiai. Matyti, kad gelžbakterių skaičius didžiausias košiančiųjų užpildų paviršiuje ir palaipsniui mažėja gilesniuose sluoksniuose. Tyrimų etapo metu (2004 m. kovo 3 – 17 dienomis) visi trys eksperimentinai koštuvų modeliai dirbo vienodu 15 m/h greičiu, siekiant patikimesnių rezultatų. Iš 4.7– je lentelėje pateiktų rodiklių matyti, kad visų koštuvų darbo rezultatai beveik vienodi, modeliais iškoštas vanduo išvalytas nuo geležies bei mangano priemaišų iki higienos normos HN 24:2003 reikalavimų. Geležies, mangano ir amonio jonų šalinimui jokie reagentai nenaudoti, taigi jų oksidavimas ir šalinimas vyko tik fizinių ir biologinių procesų eigoje. Gelžbakterės į koštuvų modelius pateko su požeminiu vandeniu, aeruotame vandenyje iš bako jų buvo $0,67 \cdot 10^2$ vnt/ml, aplinkos sąlygos košiančiuose užpilduose tiko gelžbakterių gyvybinei veiklai. Visų trijų modelių košiantieji užpildai ciklo (6-7 paros) pabaigoje buvo praplaunami žaliu vandeniu 9 l/s/m^2 intensyvumu, nepasiekiant visiško paplavų skaidrumo (kad gelžbakterės per daug neišsiplautų).

Eksperimentinių tyrimų metu buvo pastebėta, kad gelžbakterių skaičius viršutiniuose užpildų sluoksniuose išauga koštuvo darbo ciklo (nuo vieno plovimo iki kito) eigoje. 4.11 paveiksle parodytas gelžbakterių kiekio kitimas priklausomai nuo koštuvo darbo ciklo fazės. Iš paveikslo matyti, kad iš karto po plovimo (praėjus 1-2 valandoms), gelžbakterių skaičius visuose tirtuose taškuose (pasirinktame užpildo gylyje) buvo nedidelis. Praėjus dviems paroms, (po 48 valandų) jis matomai padidėja tik ties pirmu bei antru čiaupu. Po trijų parų (72 val.) bakterijų kiekis jau visuose koštuvų užpildų sluoksniuose būna žymiai išaugęs, o pirmojo čiaupo lygyje siekia 3,0 x 10^4 vnt/g užpildo. Ciklo darbo pabaigoje (po 7 parų) gelžbakterių kiekis dar labiau padidėja viršutiniuose užpildų sluoksniuose, bet šiek tiek sumažėja apatiniuose. Kaip matyti iš 4.7 lentelės, tyrimų laikotarpio metu į Kirtmų vandentiekio mazgą tiekiamame žaliame vandenyje buvo įprastiniai geležies bei mangano kiekiai. Eksperimentiniai koštuvai jau turėjo „įdirbį‘‘, jų užpildai buvo subrendę tokių šių metalų koncentracijų šalinimui. Todėl minėtos medžiagos buvo šalinamos iš vandens jau viršutiniuose užpildų sluoksniuose, ir buvo galima ilginti koštuvų darbo ciklą.



4.11 pav. Gelžbakterių skaičiaus išaugimas ilgėjant košimo trukmei (nurodytas laikas, praėjęs po koštuvo plovimo).

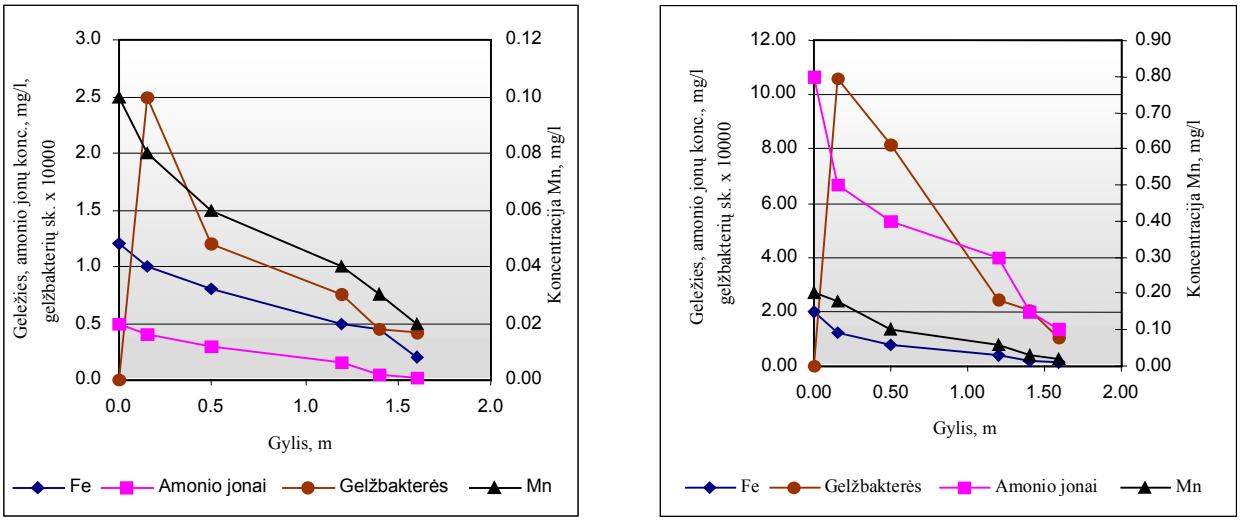
Taip pat buvo pastebėta, kad koštuvų užpilduose lėtai kaupiasi bakterijos. Siekiant intensyvinti geležį bei manganą oksiduojančių (ar absorbuojančių) mikroorganizmų veiklą, kitame tyrimų etape (2004 m. balandžio 27 – gegužės 11 dienomis) į tris koštuvų modelius tiektas dirbtinis (turintis didesnes geležies bei mangano sulfatų koncentracijas) vanduo. Tam iš specialiai įrengto lašintuvo į aeruoto vandens baką buvo lašinami $MnSO_4$ ir $FeSO_4$ tirpalai. Tokiu būdu geležies koncentracija į koštuvus patenkančiame vandenyje buvo padidinta iki 2,0 mg/l, o mangano – iki 0,2 mg/l (4.8 lentelė). Pirmasis modelis ir toliau dirbo 15 m/h greičiu ir buvo plaunamas kas 4 – 5 dienas žaliu vandeniu 9 l/s/m^2 intensyvumu. Kiti du modeliai buvo plaunami prieš tai prapūtus oru 30 l/s/m^2 intensyvumu, po to – žaliu vandeniu 9 l/s/m^2 intensyvumu (iš viso plovimas truko 15 min). Antrasis koštuvo modelis dirbo 10 m/h greičiu, o trečiasis – 20 m/h greičiu. Papildomai matuoti Eh, pH bei ištirpusio vandenyje deguonies rodikliai. Matavimų bei skaičiavimų rezultatai pateikti 4.8-je lentelėje. Lentelėje pateiktos vidutinės analičių vertės, apskaičiutos pagal 4.4 formulę iš 6-8 matavimų. Aritmetinio vidurkio standartinė paklaida sudaro ne daugiau 12 %.

4.8 lentelė. Vidutiniai eksperimentiniai duomenys, košiant dirbtinai užterštą vandenį

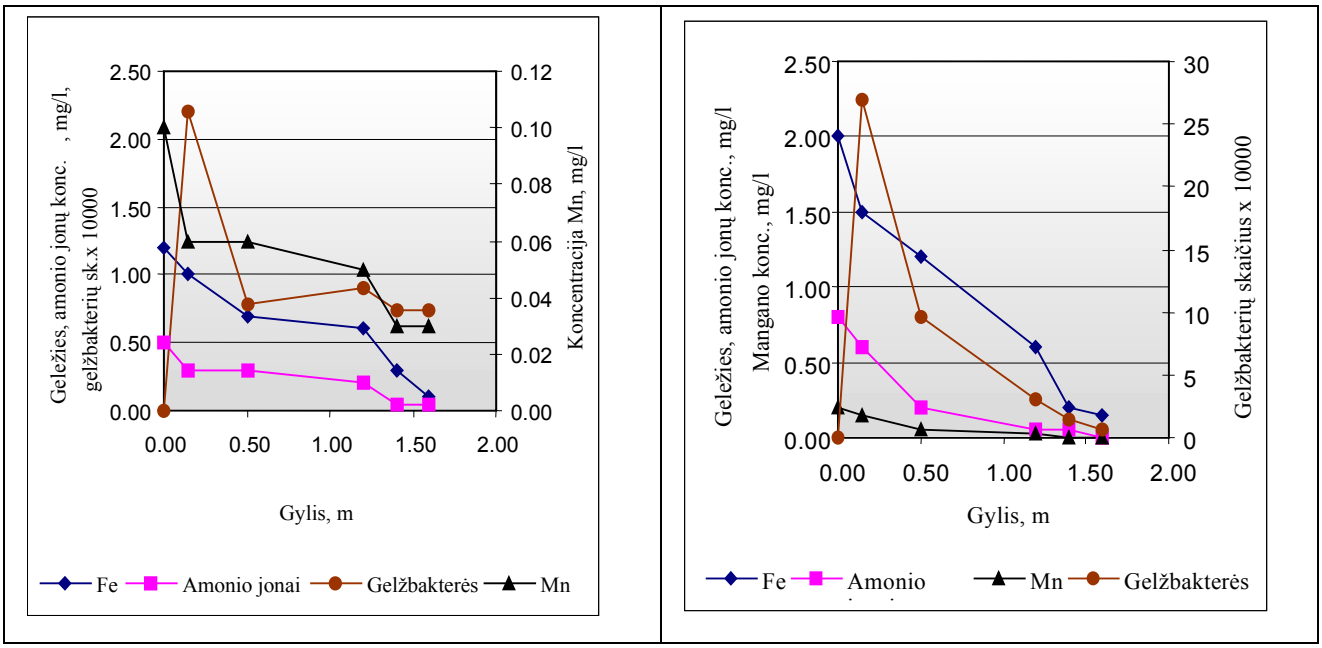
Koštuvo užpildo gylis, m (čiaupo Nr.)	Vidutiniai analičių rodikliai (04.27 – 05.11)																	
	1 koštuvas (plautas neprapučiant oru)						2 koštuvas						3 koštuvas					
	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Eh, mV (H_2)	O_2, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Eh, mV (H_2)	O_2, mg/l	Gelžbakterių sk./ml	Fe, mg/l	Mn, mg/l	NH_4^+, mg/l	Eh, mV (H_2)	O_2, mg/l	Gelžbakterių sk./ml
	Košimo greitis 15 m/h						Košimo greitis 10 m/h						Košimo greitis 20 m/h					
0,00 (žalias aeruotas vanduo)	2,00	0,20	0,80	362	5,2	$0,67 \cdot 10^2$	2,00	0,20	0,80	362	5,2	$0,67 \cdot 10^2$	2,00	0,20	0,80	362	5,2	$0,67 \cdot 10^2$
0,15 1 čiaupas	1,20	0,18	0,50	406	5,1	$1,06 \cdot 10^5$	1,50	0,15	0,60	384	4,6	$2,7 \cdot 10^5$	1,20	0,15	0,50	412	5,1	$5,02 \cdot 10^4$
0,50 2 čiaupas	0,80	0,10	0,40	422	5,0	$8,15 \cdot 10^4$	1,20	0,06	0,20	398	4,2	$9,7 \cdot 10^4$	0,60	0,10	0,40	417	4,7	$1,57 \cdot 10^4$
1,20 3 čiaupas	0,40	0,06	0,30	224	3,4	$2,46 \cdot 10^4$	0,60	0,03	0,05	413	3,8	$3,04 \cdot 10^4$	0,50	0,06	0,20	429	4,6	$1,24 \cdot 10^4$
1,40 m 4 čiaupas	0,20	0,03	0,15	448	3,3	$2,04 \cdot 10^4$	0,20	0,00	0,05	466	3,7	$1,38 \cdot 10^4$	0,20	0,06	0,10	467	4,1	$2,5 \cdot 10^4$
1,60 m 5 čiaupas	0,10	0,02	0,10	452	3,25	$1,00 \cdot 10^4$	0,15	0,00	0,00	490	3,6	$5,9 \cdot 10^3$	0,10	0,03	0,05	482	4,0	$2,1 \cdot 10^3$
1,90 m (iškoštas vanduo)	0,10	0,02	0,10	467	3,20	–	0,00	0,00	0,00	494	3,5	–	0,00	0,03	0,05	490	3,9	–

Kaip matyti iš lentelės duomenų, visų trijų modelių iškoštame vandenyje geležies, mangano ir amonio jonų koncentracijos atitinka higienos normos HN 24:2003 reikalavimus. Gelžbakterių skaičius, lyginant su 4.7 – je lentelėje pateiktais duomenimis, 1 – jo koštuvo įvairiuose užpildo

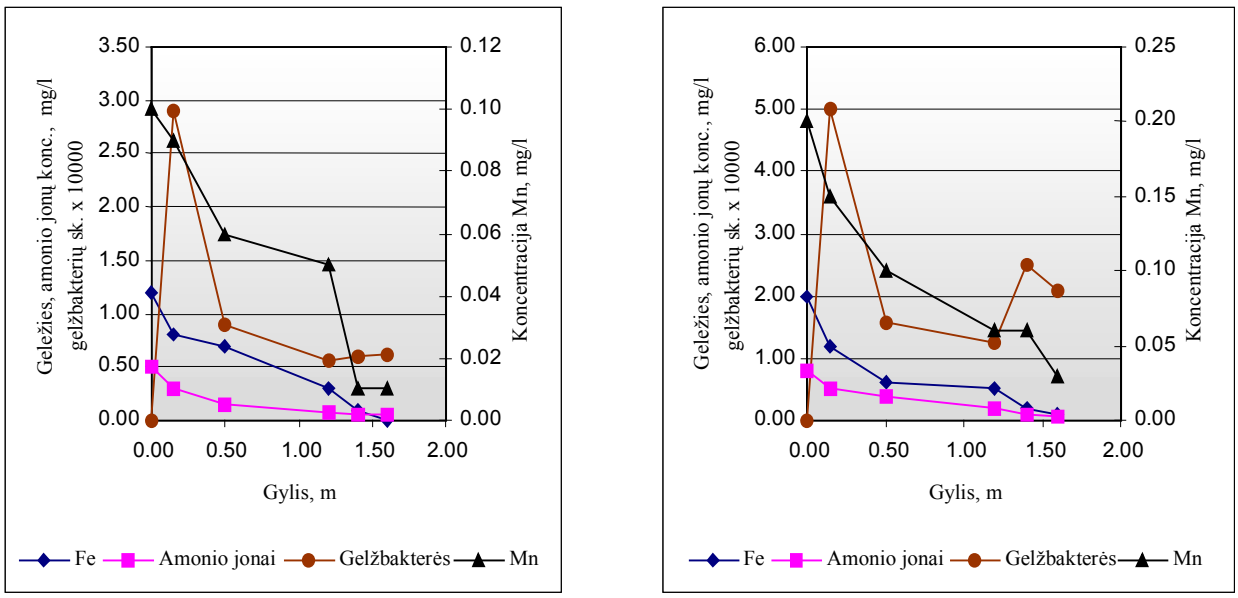
sluoksniuose 3-4 kartus didesnis, 2 – jo koštuvo – 5-10 kartų didesnis, 3 – jo koštuvo – 2 kartus didesnis. Gelžbakterių skaičiaus priklausomybė nuo košiamajame vandenyje ištirpusių bendrosios geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijų įvairiame koštuvų užpildo gylyje parodyta 4.12 – 4.14 paveiksluose.



4.12 pav. Analičių rodiklių kitimo priklausomybė nuo užpildo gylio 1-me koštuve: kairėje – košiant natūralų aeruotą požeminį vandenį (03.03 – 03.17), dešinėje – košiant dirbtinį vandenį (04.27 – 05.11) v = 15 m/h.



4.13 pav. Analičių rodiklių kitimo priklausomybė nuo užpildo gylio 2-me koštuve: kairėje – košiant natūralų aeruotą požeminį vandenį (03.03 – 03.17) v = 15 m/h, dešinėje – košiant dirbtinį vandenį (04.27 – 05.11) v = 10 m/h.



4.14 pav. Analičių rodiklių kitimo priklausomybė nuo užpildo gylio 3-me koštuve: kairėje – košiant natūralų aeruotą požeminį vandenį (03.03 – 03.17) v =15, dešinėje – košiant dirbtinį vandenį (04.27 – 05.11), v =20 m/h.

Iš grafikų 4.12 paveiksle matyti, kad geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijos vandenyje priklausomai nuo charakteringų taškų gylio kinta pagal polinomines priklausomybes:

Košiant natūralų aeruotą požeminį vandenį 15 m/h greičiu :

geležies koncentracija kinta pagal lygtį : $y = 0,0107x^2 – 0,2593x + 1,25$; $R^2 = 0,974$;

mangano koncentracija : $y = 0,0021x^2 – 0,0279x + 0,106$; $R^2 = 0,9975$;

amonio jonų koncentracija : $y = 0,0143x^2 – 0,1877x + 0,588$; $R^2 = 0,9818$;

Košiant dirbtinį vandenį 15 m/h greičiu :

geležies koncentracija kinta pagal lygtį : $y = 0,0571x^2 – 0,6229x + 1,78$; $R^2 = 0,9973$;

mangano koncentracija : $y = 0,0107x^2 – 0,1033x + 0,27$; $R^2 = 0,9963$;

amonio jonų koncentracija : $y = 0,0036x^2 – 0,1264x + 0,63$; $R^2 = 0,986$;

Gelžbakterių skaičius mililitre vandens košiant:

Natūralų vandenį kinta pagal polinominę priklausomybę : $y = 0,1893x^2 – 1,6267x + +3,87$; $R^2 = 0,9865$;

Dirbtinį vandenį – pagal eksponentinę priklausomybę : $y = 21,04\ e^{-0,6107x}$; $R^2 = 0,9513$.

4.13 – 4.14 paveiksluose parodytas gelžbakterių skaičiaus vandenyje kitimas pagal polinomines priklausomybes košiant natūralų vandenį bei jų skaičiaus kitimas pagal eksponentinę bei logaritminę priklausomybes košiant dirbtinį vandenį:

$y = 0,1829x^2 – 1,3931x + 3,24$; $R^2 = 0,8362$ (2-me koštuve, kai v = 15 m/h);

$y = 64,925\ e^{-0,959x}$; $R^2 = 0,9946$ (2-me koštuve, kai v = 10 m/h);

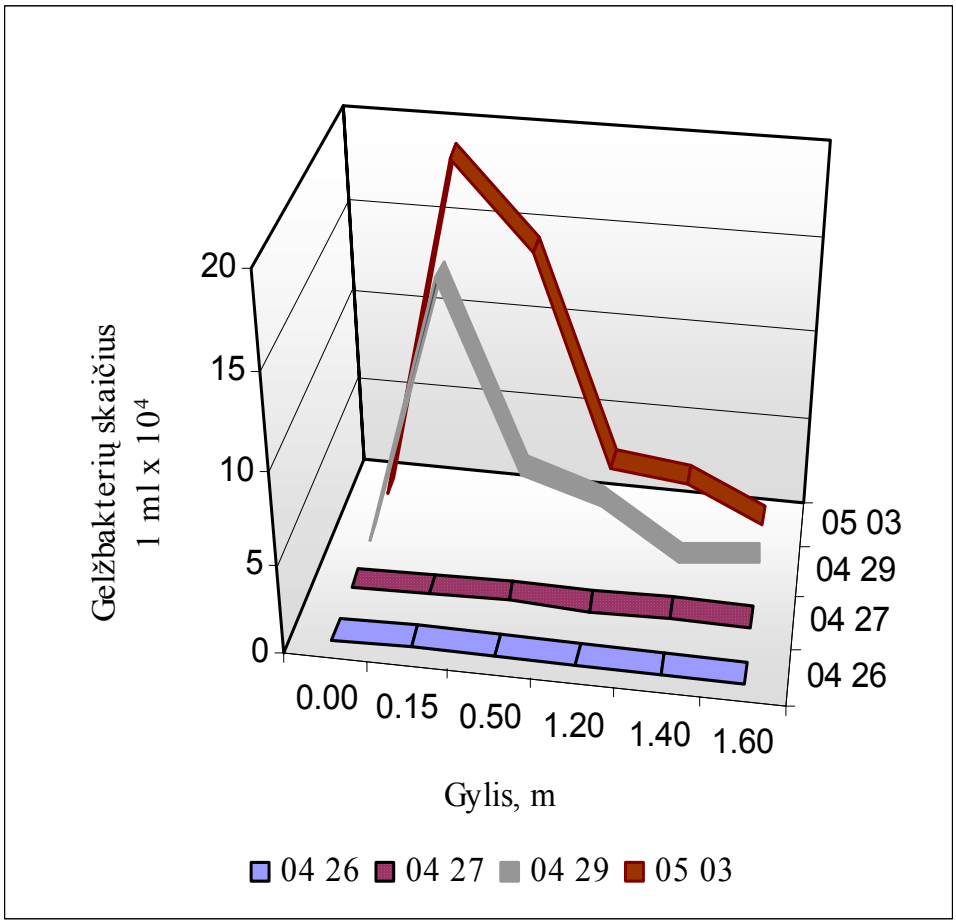
$y = 0,3014x^2 – 2,2746x + 4,604$; $R^2 = 0,9302$ (3-me koštuve, kai v = 15 m/h);

$y = - 2{,}3756 \ln(x) + 4{,}3827$; $R^2 = 0{,}6866$ (3-me koštuve, kai v = 20 m/h).

Įvertinant gautas lygtis ir determinacijos koeficiento R^2 reikšmes galima spręsti, kad gelžbakterių skaičiaus koštuvų užpildų apnašose kitimo priklausomybė nuo to užpildo sluoksnio gylio košiant natūralų vandenį gana patikimai gali būti aprašyta polinominėmis lygtimis (R^2 reikšmė artima vienetui),o košiant dirbtinai paruoštą vandenį 15 bei 10 m/h greičiais – eksponentinėmis lygtimis (atitinkamai $R^2 = 0{,}9513$ ir $R^2 = 0{,}9946$). Košiant dirbtinai paruoštą vandenį 20 m/h greičiu, gelžbakterių skaičiaus kitimas gali būti aprašytas logaritmine lygtimi, tačiau šis duomenų ryšys nepakankamai tikslus ($R^2 = 0{,}6866$).

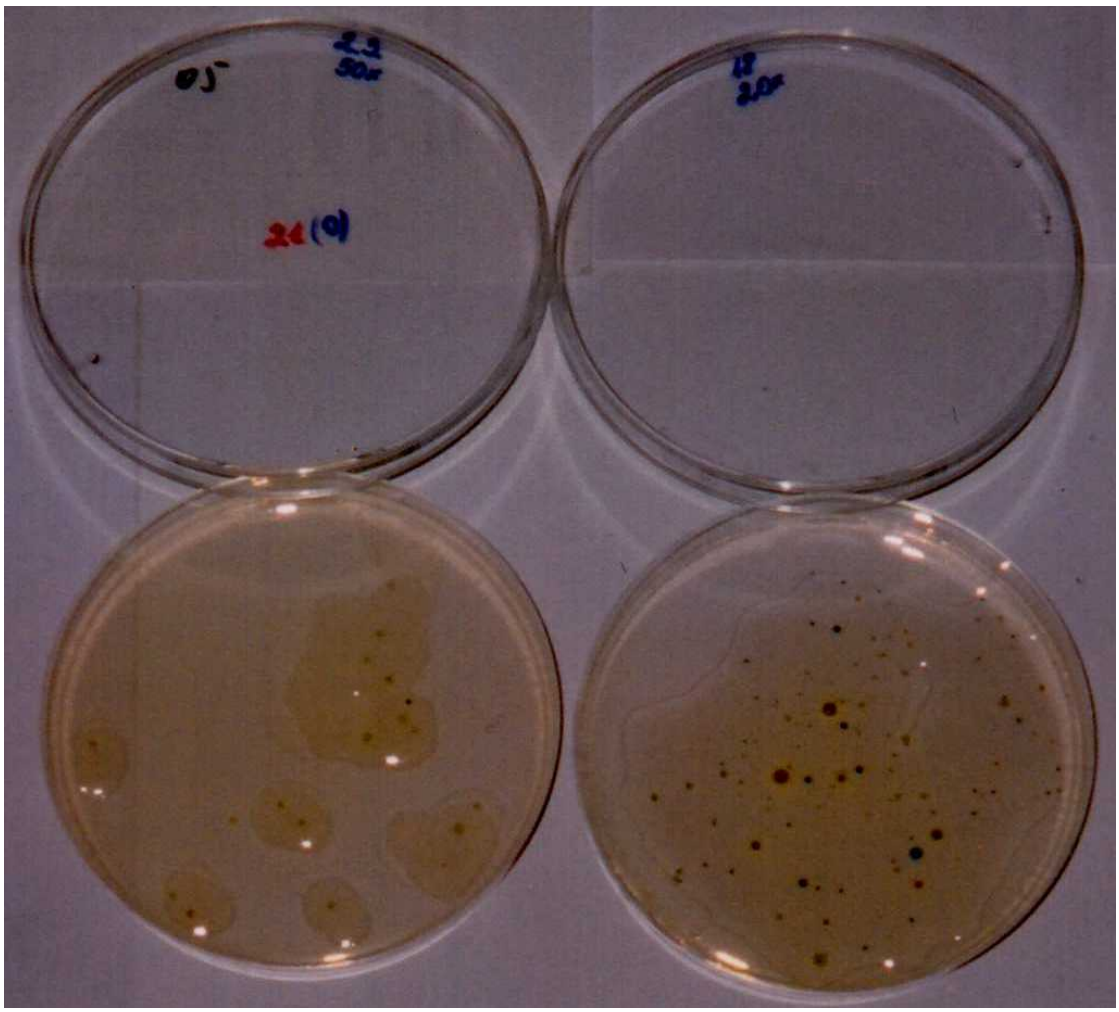
Tyrimų laikotarpio (04.27 – 05.11) metu didžiausias gelžbakterių skaičius aptiktas lėčiausiai dirbančio koštuvo (Nr. 2) viršutiniame sluoksnyje ($2{,}7 \cdot 10^5$ / ml gelžbakterių). Gilesniuose koštuvo užpildo sluoksniuose, mažėjant geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijai', gelžbakterių skaičius mažėjo. Antrasis koštuvas dirbo geriausiai iš visų trijų, juo iškoštame vandenyje nebeliko šalinamų priemaišų. Nors antrasis ir trečiasis koštuvai buvo plaunami intensyviau už pirmąjį (pirmasis – tik vandeniu, o kiti du – vandeniu, prieš tai prapūtus oru), gelžbakterės iš košiančiojo užpildo per daug neišsiplovė. Antrojo koštuvo užpilde gelžbakterių buvo netgi daugiau, nei pirmojo. Trečiojo koštuvo užpildo gelžbakterių rasta mažiausiai, tą galima paaiškinti didesniu jo darbo greičiu. Košiant vandenį 20 m/h greičiu, nors aplinkoje buvo tinkamos gelžbakterėms egzistuoti sąlygos (išmatuotos Eh rodiklio reikšmės, ištirpusio vandenyje deguonies, geležies bei mangano koncentracijos atitinka mokslinėje literatūroje (Bohm, 1995; Mouchet, 1992) paminėtas sąlygas), priemaišų oksidavimo procesai vyko lėčiau . Be to, 20 m/h vandens košimo greitis nebuvo optimalus gelžbakterėms augti ir tvirtintis ant užpildo smėlio grūdelių paviršiaus. Todėl trečiuoju modeliu iškoštame vandenyje dar liko 0,03 mg/l mangano ir 0,05 mg/l amonio jonų. Padidinus geležies ir mangano koncentracijas vandenyje, žymiai sutrumpėjo koštuvų darbo ciklas -- vietoje 6-7 parų, dabar juos reikėjo plauti kas 2-3 paros.

Gelžbakterių skaičiaus išaugimas košiamajame vandenyje, padidinus geležies koncentraciją nuo 1,2 mg/l iki 2,0 mg/l, o mangano – nuo 0,1 iki 0,2 mg/l, parodytas 4.15 – me paveiksle. Šiame paveiksle pateikti 2 – jo koštuvo užpildo apnašose egzistuojančių gelžbakterių tyrimų rezultatai.



4.15 pav. Gelžbakterių skaičiaus pasiskirstymas antrojo koštuvo užpildo gylyje.

Per laikotarpį (04.26 – 05.03) koštuvo užpildą išplovus (prieš tai prapūtus oru) du kartus: 04.28 bei 04.30 dienomis, gelžbakterių skaičius ženkliai išaugo. Balandžio 26 – tą dieną į koštuvo modelį buvo tiekiamas natūralus aeruotas požeminis vanduo. Geležies jame buvo 1,2 mg/l, o mangano – 0,1 mg/l. Daugiausia gelžbakterių buvo koštuvo užpildo 150 mm gylyje ($1{,}2 \cdot 10^3$ vnt/ml). Balandžio 27 d. į aeruoto vandens baką pradėjus lašinti $MnSO_4 \cdot H_2O$ bei $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ tirpalus, per 12 valandų geležies koncentracija išaugo iki 2,0 mg/l, o mangano – iki 0,2 mg/l. Gelžbakterių skaičius visuose tirtuose košiančiojo užpildo sluoksniuose ženkliai išaugo po dviejų dienų, po to dar padidėjo (iki $1{,}9 \cdot 10^5$ vnt/ml 150 mm gylyje) keturių dienų laikotarpyje. Toliau gelžbakterių skaičius nebedidėjo. Gelžbakterių išaugimas agarizuotoje mitybinėje terpėje pateiktas 4.16 paveiksle.



4.16 pav. Selektyvioje agarizuotoje terpėje išaugusios bakterijų kolonijos.

Kairėje *Petri* lėkštelėje ant išaugusių balsvų bakterijų kolonijų užlašinta benzidino tirpalo. Dešinėje – geležį ir manganą oksiduojančios bakterijos (gelžbakterės) nusidažė mėlyna spalva.

Kaip matyti iš paveikslo, terpėje išaugo ir kitokių bakterijų, turinčių įtakos ChDS rodikliui, paskaičiuotam 1-am gramui koštuvų užpildo (smėlio su apnašomis). Tačiau tyrimų metu pastebėta, kad didėjant bendram lėkštelėse išaugusių bakterijų skaičiui, didėja ir geležį bei manganą oksiduojančių (nusidažančių mėlyna spalva) bakterijų skaičius.

Viso tyrimų laikotarpio (04.27 – 05.11) metu geležies, amonio jonų bei mangano priemaišos iš aeruoto vandens visais trimis koštuvais buvo šalinamos taip gerai, kad iškoštame vandenyje šių priemaišų koncentracijos buvo mažesnės, nei reikalaujama geriamojo vandens higienos normoje HN 24:2003. Tokius gerus rezultatus galima paaiškinti eile faktų:

- Eksperimentiniai koštuvų modeliai buvo užpildyti ne nauju kvarcinio smėlio užpildu, bet jau įgavusiu pakankamą „brandumą“ manganui šalinti (šiais modeliais tyrimai atliekami jau keletą metų ir su panašiu (žr. vandens analičių vertes 4.1– je lentelėje) požeminiu vandeniu);
- Technologiniai geležies, mangano ir amonio jonų šalinimo iš vandens parametrai (košimo greitis, plovimo intensyvumas, aeravimas, košimo ciklo trukmė, užpildo medžiaga) bei

aplinka (ištirpęs deguonies kiekis vandenyje, Eh, pH, kintamo valentingumo metalų jonų kiekis ir kt.) yra tokie, kad sudarytos geros sąlygos gelžbakterėms augti;

- Dirbtinis vanduo košimui buvo ruošiamas iš natūralaus požeminio vandens, pridedant $MnSO_4 \cdot H_2O$ bei $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ druskų. Iš mokslinės literatūros analizės (Hem, 1977) žinoma, kad sulfatai skatina biologinę geležies bei mangano oksidaciją. Natūraliame požeminiame vandenyje, kai jame būna didesnis ištirpusių dvivalentės geležies bei dvivalenčio mangano priemaišų kiekis, šios priemaišos būna ir kitokiuose cheminiuose junginiuose, kuriuos sunkiau pašalinti [2, 30].
- Didesnis (20 m/h) vandens košimo greitis trečiajame koštuvo modelyje buvo pasiektas todėl, kad gelžbakterių veiklos pasekoje susidarė kompaktiškos Fe ir Mn junginių nuosėdos, kaip teigiama mokslinėje literatūroje (Boudou, 1995), ir dėl to koštuvas lėčiau kimšosi.

4.3. Išvados

1. Visų trijų eksperimentinių koštuvų kvarcinio smėlio užpildų apnašose aptikta gyvų gelžbakterių, kurių skaičius didžiausias viršutiniuose (150 mm gylyje) užpildų sluoksniuose.
2. Gyvų gelžbakterių skaičius mažėja didėjant košiančiojo užpildo gyliui ir mažėjant geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijoms pagal polinomines priklausomybes ($R^2 \approx 0,98$), košiant natūralų aeruotą vandenį ir šis skaičius kinta pagal eksponentines priklausomybes ($R^2=0,9513$, kai košimo greitis v =15m/h ir $R^2=0,9946$, kai v =10m/h), košiant dirbtinai paruoštą vandenį.
3. Į natūralų požeminį aeruotą Pagirių vandenvietės vandenį įterpus $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ bei $MnSO_4 \cdot H_2O$ tirpalų ir taip padidinus košiamajame vandenyje dvivalentės geležies bei dvivalenčio mangano koncentraciją (atitinkamai iki 2,0 mg/l (Fe) ir 0,2 mg/l (Mn)), gelžbakterių skaičius eksperimentinių koštuvų užpilduose ženkliai išaugo (3-4 kartus pirmame koštuve (košimo greitis 15 m/h), 10 kartų antrame (košimo greitis 10 m/h) bei 2 kartus trečiame (košimo greitis 20 m/h)). Tai įrodo, kad gelžbakterių augimą bei veiklą skatina Fe^{2+} ir Mn^{2+} koncentracijos augimas (bent iki tirtų šiame darbe koncentracijų).
4. Tyrimų metu tiek natūralus aeruotas požeminis Pagirių vandenvietės vanduo, tiek dirbtinis vanduo, košiant jį 10, 15 ir 20 m/h greičiais, buvo išvalyti nuo geležies, amonio jonų bei mangano priemaišų iki geriamojo vandens higienos normos HN 24:2003 reikalavimų šioms priemaišoms.
5. Geriausiai priemaišas (geležį, amonio jonus bei manganą) iš dirbtinio vandens šalino antrasis koštuvo modelis, kuris dirbo lėčiausiai (10 m/h greičiu) ir buvo plaunamas 9 $l/s/m^2$

intensyvumu, prieš tai prapūtus oru 30 l/s/m^2 intensyvumu. Juo iškoštame vandenyje minėtų priemaišų nebeliko.

6. Nors antrasis ir trečiasis koštuvų modeliai buvo plaunami intensyviau, nei pirmasis (antrasis ir trečiasis prieš plovimą prapūsti oru), gelžbakterių skaičius antrojo koštuvo užpilde visuose matavimų taškuose buvo didžiausias, nes jis dirbo lėčiausiai (10 m/h greičiu) .
7. Trečiojo koštuvo užpildo apnašose aptikta mažiausiai gelžbakterių ir jo darbo rezultatai blogiausi (iškoštame vandenyje liko 0,03 mg/l mangano bei 0,05 mg/l amonio jonų). Tai galima paaiškinti didesniu košimo greičiu ir mažesniu šio koštuvo užpildo brandumu.
8. Geri mangano priemaišų šalinimo tiek iš natūralaus, tiek iš dirbtinio vandens rezultatai gauti todėl, kad eksperimentinių koštuvų užpildai buvo brandūs mangano šalinimui.

IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS

1. Laboratoriniais tyrimais gamybinio bei eksperimentinių geriamojo vandens ruošimo koštuvų kvarcinio smėlio užpildų apnašose autorės aptikti mikroorganizmai, morfologiniais požymiais atitinkantys mokslinėje literatūroje aprašytas *Gallionella-, Sphaerotilus*-, *Leptothrix-, Crenothrix*- bei *Siderocapsa*- genčių gelžbakteres.
2. Koštuvų kvarcinio smėlio užpildų apnašų mėginiuose esantys mikroorganizmai autorės išauginti selektyvioje terpėje ir suskaičiuoti. Bakterijų išaugimas specialiose terpėse bei jų dažymasis, kaip aprašyta metodikoje, patvirtina faktą, jog tai gelžbakterės.
3. Matematiškai daugianariais aprašytas Fe, Mn bei NH_4^+ koncentracijų kitimas eksperimentinių koštuvų charakteringuose taškuose (1-6 čiaupų gylyje), pateiktos formulės bei grafikai, iš kurių matyti, kad minėtų medžiagų koncentracijos košiamajame vandenyje didėjant užpildo gyliui mažėja pagal polinomines priklausomybes ($R^2 \approx 0,98$).
4. Nustatytas gelžbakterių skaičiaus (biomasės) pasiskirstymas vieno gamybinio bei trijų eksperimentinių koštuvų užpildų gylyje (jas auginant selektyvioje terpėje ir pagal ChDS rodiklį (mgO_2/g_u)), kuris įtakoja biologinio geležies bei mangano oksidavimo intensyvumą. Gelžbakterių skaičius mažėja didėjant košiančiojo užpildo gyliui ir mažėjant geležies, mangano bei amonio jonų koncentracijoms pagal polinomines priklausomybes ($R^2 \approx 0,98$), košiant natūralų aeruotą vandenį, tačiau šis skaičius kinta pagal eksponentines priklausomybes ($R^2 = 0,9513$, kai košimo greitis v = 15m/h ir $R^2 = 0,9946$, kai v = 10m/h), košiant dirbtinai paruoštą vandenį.
5. Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad Vilniaus m. Virių, Pečiukų, Nemenčinės, Karveliškių bei Kirtimų vandenviečių vanduo (kurio analitės artimos daugeliui Lietuvos vandenviečių) yra tinkamas fiziniam – biologiniam geležies bei mangano šalinimui, jame natūraliai yra gelžbakterių. Požeminį vandenį, kurio savybės panašios į tirtojo Antavilių vandens gerinimo įrenginiuose bei Kirtimų vandentiekio mazge, galima išvalyti nuo geležies bei mangano priemaišų iki higienos normos HN 24:2003 reikalavimų vienalaipsniu košimu vien fiziniais – biologiniais procesais pagrįsta technologija.
6. Fizinis – biologinis amonio jonų bei mangano šalinimas iš vandens iki higienos normos HN 24:2003 reikalavimų įmanomas tik subrendus koštuvų užpildams. Jų brendimas trunka apie du mėnesius.
7. Rekomenduojamas technologinis režimas fiziniam – biologiniam geležies bei mangano šalinimui vienalaipsniu košimu iš vandens būtų: vandens košimo greitis – 10, 15 m/h, koštuvų užpildų plovimas žaliu vandeniu 15 min ≈ 10 l/s/m^2 intensyvumu, prieš tai prapūtus

oru ≈ 30 l/s/m^2 intensyvumu, koštuvai turi būti užpildyti kvarciniu smėliu (d_{min} = 0,71 mm, d_{max} = 2,0 mm, užpildo gylis ≥ 1600 mm), į koštuvus žalias vanduo turi būti tiekiamas po aeravimo, kai jame ištirpę apie 5,0 mg/l deguonies, vandens pH ≥ 7,5, temperatūra – 8-10^oC. Košiamajame vandenyje neturi būti daug organinių medžiagų (ChDS ≤ 15 mgO_2/l), jo savybės (ir cheminė sudėtis: Fe, Mn, NH_4^+ ir kt. koncentracija, parodyta 4.1 lentelėje) turi būti artimos tirtajam vandeniui.

8. Rekomenduojama geležies, amonio jonų bei mangano šalinimo iš požeminio vandens technologija įvertinant Lietuvos sąlygas (tirtose vandenvietėse) yra perspektyvesnė už šių priemaišų šalinimo technologijas (aprašytas eilėje mokslinės literatūros šaltinių) tuo, kad šiuo atveju minėtos priemaišos pašalinamos iš vandens iki higienos normos reikalavimų vienalaipsniu košimu. Jų šalinimui nereikia atskirų dviejų ar trijų etapų bei papildomo aeravimo, kas leidžia sutaupyti lėšas.

LITERATŪRA

1. Bergey‘s Manual of Determinative Bacteriology. Ninth Edition. Baltimore: Williams and Wilkins, 1994, p. 448 - 453.

2. Degremont. Water Treatment Handbook. Sixth edition. Vol. 1 – 2. Degremont, Paris, France. 1992, 2195 p.

3. Илъинский В.В., Гусев М. В., Коронелли Т.В. Углеводородокисляющая микрофлора незагрезнённых морских вод, Микробиология, 1979, 48, 2, с. 348-350.

4. Дилиунас И., Юрявичюс А., Усонене В. Гидрогеологические и биологические условия каптажа подземых вод в прибрежных зонах Литовской ССР // Santechnika ir hidraulika: Mokslo darbai. Vilnius. 1990, Nr. 17,- p. 33 – 46.

5. Методы общей бактериологии. Под редакцией Герхардта Ф. и др. Москва. Мир, 1983, 535 с.

6. Hach. Water Analysis Handbbok 2nd edition. Stockholm. Sweden. 1992, 5000 p.

7. Handbbok of Public Water Systems. Second edition. HDR Engineering, Inc. USA, 2001, 36 p.

8. Семенов В.И., Никитина Л.С. и др. Применение биоокислителей для очистки подземных вод от железо-органических комплексов. Межвуз. Сб. Трудов ЛИСИ, 1986, 9, 13с.

9. Iron in drinking water. http://www.davnor.com/no4.htm. – kreptasi 2001.01.15.

10. Mills A.L., Lawrence M. The community structure of sessile heterotrophic bacteria stressed by acid mine drainage// Microbial Ecology, 1987, p. 219-232.

11. Wilson A., Parrott K., Ross B. Iron and manganese in household water.// Virginia Cooperative Extention. Publication No. 356-478. 2000, 6p. – www.ext.vt.edu – kreiptasi 2001.06.05.

12. Smith S. Iron bacteria problems in wells: a new look //Water Well J., 1984, Nr. 38, p. 76-78.

13. Carlson L., Vourinen A., Lahermo P. Mineralogical, geochemical, and microbiological aspetcs of iron deposits from groundwater // Biochemical of Ancient and Modern Environment, Berlin, 1980, p. 34 – 38.

14. Corstiens P. L., de Vrind J. P. M., Enzymatic iron oxidation by Leptothrix discophora: identification of an iron – oxsidizing protein // Applied and Enviromental, 2002, p. 26 – 35.

15. Горленко В. М., Дубинина Г. А., Кузнецов С. И. Экология водных микроорганизмов, Москва: Наука, 1997. – 261 с.

16. Кузнецов С. И., Дубинина Г. А. Методы изучения водных микроорганизмов. Академия наук СССР. Институт микробиологии. Москва. Наука, 1989, 288с.

17. Diliūnas J, Jurevičius A. Geležies Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje tyrimai.Lietuvos Geologijos Tarnyba, Geologijos institutas, Vilnius, 1998. 76 p.

18. Lietuvos požeminės hidrosferos monitoringas 1997. Informacinis biuletenis. Vilnius. 1998, 120 p.

19. Lietuvos vandenviečių tiekiamo geriamojo vandens kokybės rodiklių suvestinė. Geologijos institutas. 1999. Vilnius. 10 p.

20. Rott U. Physical, chemical and biological aspects of the removal of iron and manganese underground // Wat. Supply, 1985, Vol. 3. p. 143 -150.

21. Борзенков И. А. Формирование химического состава подземных вод в результате бактериалной сульфатредукции // Труды ВСЕГИНГЕО, 1982, Вып. 146, С.15 – 19.

22. Starkey R. L. Transformations of Iron by Bacteria in Water. Jour. AWWA, 37:963 (1945), p. 2 – 6.

23. Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching. Hidrometallurgy Vol. 59, Issues 2 – 3. February 2001, p. 177 – 185.

24. Preat A., Mamet B., Bernard A. and Gillan D. Bacterial mediation, red matrices diagenesis, Devonian, Montagne Noire (southern France). Sedimentary Geology, Vol. 126, Issues 1 – 4. July 1999, p. 223 – 242.

25. Sandstrom A. and Mattsson E.. Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as retreatment for subsequent metal recovery. International Journal of Mineral Processing. Vol. 62, Issues 1 – 4, May 2001, p. 309 – 320.

26. Sogaard E.G., Medenwaldt R. and Abraham – Peskir J.V. Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish freshwater plants and microscopic analysis of precipitate morphology. Water Research. Vol., Issue 10, 2000, p. 2675-2682.

27. HN 24:2003 Lietuvos higienos norma ,,Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai''. Patvirtinta 2003 m. liepos 23 d. įsakymu Nr.V-455, 15 p.

28. SP UAB ,,Vilniaus vandenys'' pateikti duomenys, 2000-2003.

29. Faust S. D.. Chemistry of water treatment. Ann Arbor Press., Inc. 1997. 560 p.

30. Hutzinger O. The handbook of environmental chemistry. Vol.5.P.B. Water pollution. 1995. 890 p.

31. Janickis J. Fizinė chemija, Vilnius, 1963, 257 p.

32. Drinking water quality: contaminants. http://www. Centralsupplyinc. com/statenh/ws-3-8.htm. – kreiptasi 2002.02.09.

33. Kothari, N. Groundwater iron and manganese: An Unwelcome Trio. Water Engrg Mgmt. 135:2:25 (Feb. 1988), p. 25 – 29.

34. Алексеев В. С., Коммунар Г. М., Астрова Н. В. Гидрогеологические проблемы регулирования, Москва, 1984,Т. 9, с. 88.

35. Сомов М.Р. Водопроводные системы и сооружения. М., Стройиздат, 1988, с.398.

36. Николадзе Г. И., Минц Д. М., Кастальский А. А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. М., Высшая школа, 1988, 40 – 52с.

37. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П.// Очистка подземных вод от соединений железа, марганца и органических загрязнений. Водоснабжение и санитарная техника. ВСТ, 1997, 12, с. 16 – 19.

38. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. М., Стойиздат, 1987, 300 с.

39. Dyer A., Hudson M., Williams P. The Proceedings of the Iron Exchange. The Royal Society of Chemistry, 1993. 137 p.

40. Ground Water Treatment (iron removal). http:www.goodh20.com/ironfilt.htm. – kreiptasi 2002.05.24.

41. Ginter M.O. and Grobicki A.M.. Water Research. Vol. 31, Issue 6, June 1997, p. 1261 – 1268.

42. Juodkazis V., Kučingis Š. Geriamojo vandens kokybė ir jos norminimas. Vilnius. 1999. 153 p.

43. Станкявичус В. И. Обезжелезивание воды филтрованием. Вилнюс: Мокслас, 1978,с. 119.

44. Nuotekų šalinimas, vandens ir dujų tiekimas 2001, B713. Statistikos departamentas prie Lietuvos Respublikos Vyriausybės. Vilnius. 2002, 48 p.

45. Varner D., Skipton S., Hay D., Jasa P. Drinking water : iron and manganese. G 96-1280-A. Publication of University of Nebraska, 1996, 8p.

46. Sawyer C.N. and al. Chemistry for environmental engineering. Fourth edition. USA, 1994, 1870 p.

47. Краинов С.Р., Швец В. М. Гидрогеохимия. – Москва: Недра, 1992, 462 с.

48. Diliūnas J. Jurevičius A., Kaminskas M. Manganas Lietuvos gėlame požeminiame vandenyje. Geologijos ir geografijos institutas. Vilnius, 2002, 74p.

49. Kessic M.A., Morgan J.J. Mechanism of autooxidation of manganese in aqueous solution // Environ. Sci. and Technol. 1975, No. 9, p. 157-159.

50. Гончарук В.В., Подлеснюк В.В. И др.//Научные и прикладные аспекты подготовки питьевой воды./ Химия и технология подготовки воды. 1992, 7, с. 23 – 34.

51. Beger H. Leitfaden der Trink – und Brauch wasserbiologie. VEB Gustav FischerVerlag Jena, 1966, p. 88 – 96.

52. Балашова В.В, Дубинина Г.А. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец. Хемосинтез. К 100-летию открытия С.Н. Виноградским, Москва, 1989, С. 101-122.

53. APHA, AWWA, WPCF. Standartd Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, New York, 1995. p. 153-155, 199-201, 912-914.

54. Hatva T. Iron and manganese in groundwater in Finland: Occurrence in glaciofluvial aquifers and removal by biofiltration // National board of waters and the environment. Finland, Helsinki, 1989, 135 p.

55. Diliūnas J., Jurevičius A., Geležis geriamajame vandenyje. Geologijos akiračiai, 1997, Nr.2., p. 17 –25.

56. Diliūnas J., Jurevičius A., Usonienė V. Gelžbakterės Lietuvos požeminiame vandenyje ir jų vaidmuo geležies ir mangano junginių formavimui // Mikroorganizmų veiklos ekologiniai efektai. Tarptautinės konferencijos dalyvių pranešimai, 1997 m. spali. o mėn. 1 -4 d., Vilnius, Lietuva.- Vilnius, 1997, p. 433 – 438.

57. Sakalauskas A., Šulga V. Eksperimentiniai bereagenčio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens tyrimai // Aplinkos inžinerija. 1998. VI t., Nr. 4, p. 154-164.

58. Sakalauskas A. Požeminio vandens geležies šalinimo Lietuvos sąlygomis technologijų tyrimai. Santechnika ir hidraulika., 1993, Nr. 20, p.11-28.

59. Karosas T., Puteikis L. Geležies ir mangano bereagenčio šalinimo iš požeminio vandens Vilniuje Serikiškių vandenvietėje įrenginių veikimo analizė ir technologinis vertimas // Aplinkos inžinerija. 2001. IX t., Nr. 4. p. 233 – 239.

60. Karosas T., Puteikis L. Geležies ir mangano šalinimo Kirtimų vandentiekio mazge eksperimentinių tyrimų metodika // IV Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos ,, Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities" pranešimų medžiaga. 2001, V., ,,Technika", p. 66 – 74.

61. Diliūnas J., Sakalauskas A. Geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens technologijų pagrindo ypatumai Lietuvos hidrogeocheminėmis sąlygomis // Aplinkos inžinerija, 1996, Nr. 8, p. 25 – 39.

62. Sakalauskas A. ir kt. Geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens Lietuvos ąlygomis tyrimų ir atitinkamų normatyvinių dokumentų projekto parengimas. Mokslinis tiriamasis darbas. Darbo ataskaita, 1-a dalis. VGTU. Geologijos institutas, 1997, 211p.

63. Hässelharth U. and Lüdemann D. Removal of iron and manganese from groundwater by microorganisms. Institute of Water, Soil and Air Hygiene, Berlin – Dahlem, 1972, p. 62 – 77.

64. Исследование сетей и сооружений систем водоснабжения городов и посёлков. Межвузный темат. сб. тр., Ленинград, ЛИСИ, 1986, с. 9-13.

65. Treatment of groundwater with slow sand filtration. T. Hatva. From International Symposium on Groundwaters Microbiology; Problems and Biological Treatment. Kuopio, Finland, 4 – 6 August, 1987, p. 1 – 8.

66. Hatva, T. et AL. Removal of iron and manganese from groundwater by rein filtration. Aqua Fenn., 1987, p. 2 – 17.

67. P. Mouchet. From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France // JAWWA., 4, 1992, p. 158 – 166.

68. Mouchet P., Magnin J., Mazounie P. Removal iron and manganese from groundwater: classical problems, recent progress.// Water Supply, 1985 (3), Nr. 1, p. 137 – 149.

69. Mouchet P. et al. Elimination du Fer et du Manganese Contenus dans les Eaux Souterraines: Problemes Slassiques. Progres Recets. Water Supply, 3:137 (1985), p. 8 – 14.

70. Mouchet P. Biological filtration for iron and manganese removal: some casestudies // WQTC 95 (AWWA) New Orleans LA Nov. 1995, p. 12-16.

71. F. P. Bourgine ET AL. Biological Processes at Saint's Hill Water –t reatment Plant, Kent, J. IWEM, 1994, 8, August, p. 380 -383.

72. Knocke W. R., Van Benhoten J. E. and at., Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. J. AWWA, 1983, p. 20-26.

73. Seyfriend C. F., Olthoff R. Underground removal of iron and manganese // Wat. Supply, 1985, Vol. 3, p. 117 – 142.

74. Casey T.J., Unit treatment processes in water and wastewater engineering. Chichester: Wiley, 1997, 635 p.

75. Forsberg A., Johansson A. Removal of iron from drinking water in La Paloma, Uruguay. M.Sc. Project, KTH, Stockholm, 1997. 108 p.

76. Woo T. A technical article on contact oxidation media. World construction Co. http://www.dnr..state.wi.us/org/water/dwg/iron.htm – kreiptasi 2004.09.16.

77. Biological Removal of Iron and Manganese from Potable Water. By Kruger A/S – Denmark. AQUA – TEC EGYPT – 96, p. 1- 14.

78. Economical Technology Development Water Supply. Well M&R Gateway. http://www.groundwatersystems.com/ woomedia.html. – kreiptasi 2003.12.02.

79. Cullsorb Filtration for Iron and Manganese Removal. http://www. culligan.ca/ironproc.html. – kreiptasi 2002.11.28.

80. Applications: Municipal Drinking Water Treatment. http:www.goodh20.com/pyrolox.htm. – kreiptasi 2002.12.13.

81. Ulmanu M., and at. Adsorption processes for water treatment. USA, Florida. 1990. 571 p.

82. Cleasby J.L. Iron and Manganese Removal: A Case Study. Jour. AWWA, 67:3:147 (Mar. 1975), p. 9 – 14.

83. Biological Removal of Iron and Manganese from potable Water. By Kruger A/S – Denmark. AQUA – TEC EGYPT – 96, p. 1-14.

84. Erik G. Søgaard, Jørgen c. Blandfort, Knud Pedersen. The Project Volgsbøl Park Watering pleace. Aalhorg university Esbjerg. 1999, p. 2 – 20.

85. Williams P. Biological iron and manganese removal as a viable alternative for groundwater treatment. //Environmental Science Engineering, 2002. – www.esemag.com – kreiptasi 2004.03

86. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки. Киев: Наукова думка, 1983, 183 с.

87. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. М., Виша школа, Киев, 1986, 352 с.

88. Лукашев Е.А., Квитка Л.А., Роговой В.Л. // Развитие методов физико-химической технологии очистки природных вод. Часть 1. Строительство и архитектура. 1995, с. 1-56.

89. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. М., Высшая школа, 1987. 315 с.

90. Bohm L., Cottbus. Verfahrenstechnik der Entmanganung und Auslegung von Anlagen. DWGW, No. 6, 1995. 1 – 16 p.

91. Carlson L., Schwertmann U., Iron and manganese oxides in Finnish ground water treatment plants. Water Research, 21 (2), 1987, p. 15 – 24.

92. Шевченко М.. А. Перспектива использования окислителей в технологии обработки воды// Химия и технология воды. 1980, 5, с. 440 – 449.

93. Knocke W. R. et al. Soluble manganese removal on oxide – coated filter media. Jour AWWA, SO:12:65 (Dec. 1988) p. 12 – 14.

94. Coogan G.J. Diatomite filtration for removal of iron and manganese. Jour. AWWA. 54:12:1570 (Dec. 1962) p. 11 – 15.

95. Andersen D.R.et al. Iron and Manganese Studies of Nebraska Water Supplies. Jour. AWWA.65:10:635 (Oct. 1973), p. 3 – 9.

96. Baliga K. Y.& O'Connor, J.T. Biologically Mediated Chemical Changes in the Filtration of Aerated Ground Waters. Jour. AWWA, 63:5:292 (May 1971), p. 12 – 16.

97. Richard Y.et al. La Demanganisation Bioloque. Un Exemple d'Installation Industriele: I'Usine de sorques. TSM-L'Eau, 84:4:207 (Apr. 1989), p. 17 – 28.

98. Iron and Manganese Removal in Finland. Proc. IWEM Ann. Sym., 15:1 (1991), p. 9 – 11.

99. Hem John D. Surface Chemical processes in ground – water systems // Proccedings of the second international symposium on water – rock internaction, Strasbourg, August 17-25, 1977. – Strasbourg, 1997, p. 76 – 85.

100. Jegatheesan G., Kastl, Fisher I., Angles M. and Chandy J. Modelling biofilm growth and disinfectant decay in drinking water. Water Science and Technology. Vol. 41 No 4 – 5, p. 339 – 345. Australian Water Technologies 2000.

101. Vandenabeele J., Beer D.de., Germonpre R., de Sande R. Van and Verstraete W. Influence of nitrate on mangenese removing microbial consortia from sand filters. Water Research.Vol. 29, Issue 2 February 1995, p. 579 – 587.

102. Hedberg T., Wahlberg T.A. Upgrading of waterworks with a new biooxidation process for removal of manganese and iron. Wat. Sci. Tech. Vol. No. 9, 1998, p. 121 – 126.

103. Berbenni J., Pollice A., Stabile L. and Nobili F. Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters. Bioresource Technology. Vol. 74, Issue 2, september 2000 p. 109 – 114.

104. Watanable Y., Kimura K. and Suzuki T. Membrane application to water purification process in Japan – development of hybrid membrane system. Wat. Sci. Tech. vol. 41, No, 6, p.141 – 145. IWA Publishing 2000.

105. Koe L.C. and Yang F. A bioscrubber for hydrogen sulphide removal. Wat. Sci. Tech. Vol. 41, No 6, p. 141 – 145. IWA Publishing 2000.

106. Schonborh A., Zust B., and Underwood E.. Long term performance of the sandplant – filter Schattweid (Switzerland). Wat. Sci. Tech. Vol. 35, Issue 5, 1997, p. 307 – 314.

107. Zacharias B., Lang E. and Hannert H. H. Biodegradation of chlorinated aromatic hydrocarbons in slow sand filters simulating conditions in contaminated soil – pilot study for in situ cleaning of an industrial site. Water Research. Vol. 29, Issue 7, July 1995, p.1663 – 1671.

108. Ellis D., Bouchart Ch., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. Desalination, Vol. 130, Issue 3, 2000, p. 225 – 264.

109. Treybal R. E. Mass Transfer Operations, McGraw- Hill Kogakusha ltd., Tokyo, 1980 250 p.

110. Burns F. L. Case ctudy: automatic reservoir aeration to control manganese in raw water Maryborough town water suply Queensland, Australia. Water Sciense and Technology. Vol. 37, Issue 2, p. 301 – 308.

111. Smith Hamidi P. G., Aziz A. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. Water Research, Vol. 30, Issue 2, 1996, p. 486 – 492.

112. Madoni P., Davoli D., Cavagnoli G., Cucchi A., Pedroni M. and Rossi F.. Microfauna and filamentous microflora in biological filters for tap water production. Water Research, Vol. 34, Issue 14, 2000, p. 3561 – 3572.

113. Gouzinis A., Kosmidis N., Vayenas D. V. and Lyberatos G. Removal of Mn and simultaneous removal of NH_3, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. Water Research, Vol. 32, Issue 8, p. 2442 – 2450.

114. Angles I., Chandy M., Kastl J., Jegatheesan G., Cox V. P. and Fisher I. (1998). Influence of disinfection and organic carbon on biofilms in drinking water. Proceedings of the WaterTech conference, Brisbane, Australia, April. (CD ROM).

115. Block J. C. (1992). Biofilms in drinking water distribution systems. Biofilms – Science and Technology, TR Boh, Melo L., Flectcher M. and Capdeville B., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 469 – 485.

116. Costerton J. W., Lewandowski Z., Candwell D. E., Korber D. R. and LappinScott H. M. (1995). Microbial biofilsm. Ann. Rev. Microbiol. 49, p. 711 – 745.

117. Vandens gerinimo sistema su „Macrolite" arba glaukonitinio smėlio filtrais. „Kinetico Community water systems division" JAV vandens ruošimo pasiūlymai Trakų miesto II-ai vandenvietei, 1999, 30 p.

118. Valentukevičienė M. Geležies ir organinių junginių šalinimo iš požeminio vandens eksperimentiniai tyrimai bei taikymas. Daktaro disertacija. VGTU, Vandentvarkos katedra, 2003.

119. Seyfriend C.F., Olthoff R. Underground removal of iron and manganese. Wat. Supply, 1985, Vol. 3, P. 117-142.

120. Cameron I., Bourgine F. New frontier – biological iron and manganese removal from drinking water // National IPWEA Conference. Sydney. 1999, 17 p.

121. Seeling B., Dericson R., Bergsrud I. Treatment systems for household water supply; iron and manganese removal. FO-05940. Publication of Minnesota Extension Service, University of Minnesota, 1992, 7 p.

122. Tech Brief : Iron and Manganese Removal. 1998. National Drinking Water Clearinghouse fact sheed. 4 p. – www.ndwc.wvu.edu. – kreiptasi 2002.04.16.

123. Gage B., O'Down D.H., Williams P. Biological iron and manganese removal, pilot and full scale applications // Ontario Water Works Association Conference, 2001, 3 May, p. 34-45.

124. Sakalauskas V. Statistika su Statistica. Vilnius, 1998. 227 p.

Autoriaus publikacijų sąrašas [A]

1. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Biologinio geležies ir mangano šalinimo iš požeminio vandens principai, technologijos, jų taikymo Lietuvoje galimybės. 2001.03.15 vykusios konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities" medžiaga. Vilnius, Technika, 2001. p 75-81.

2. A. Šaltenienė (Mažeikienė), A. B. Matuzevičius. Eksperimentiniai gelžbakterių tyrimai Antavilių vandens gerinimo koštuvuose" 2003.02.23 konferencijos „Inžinerinės sistemos" medžiagoje. VIilnius, Technika, 2003. p. 63-69.

3. A. Šaltenienė (Mažeikienė), A. B. Matuzevičius. Eksperimentiniai gelžbakterių tyrimai. 2003.03.20 konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities" medžiagoje. Vilnius, Technika, 2003. p. 63-69.

4. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Biologinio mangano oksidavimo tyrimai gamybiniuose geriamojo vandens ruošimo koštuvuose. 2003 lapkričio 11-14 vykusios tarptautinės doktorantų konferencijos „Jaunimas siekia pažangos 2003" medžiagoje. Kaunas, LŽŪU Doktorantų Korporacija „Kolegos'',2003, p. 280-284.

5. A. Šaltenienė (Mažeikienė), T.Karosas. Eksperimetiniai biologinio geležies ir mangano šalinimo vienalaipsniu košimu iš aeruoto požeminio vandens tyrimai. Ekologija, Vilnius: Mokslo akademijos leidykla, 2003. Nr. 2, p. 3-10.

6. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Gelžbakterių biomasės augimas eksperimentiniuose koštuvuose 2004.03.25. vykusios 7-tosios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities'' medžiagoje. Vilnius, Technika, 2004. p. 71-77.

7. A. Šaltenienė (Mažeikienė), O.Prentkovskis. Experimental investigation of substance concentration changes when filtering water with filters. Journal of environmental engineering and landscape management. Vilnius: Technika, 2004, Vol XII, No 2, p. 71-77.

8. A. Šaltenienė (Mažeikienė). Gelžbakterių veiklos intensyvinimas eksperimentiniuose smėlio koštuvuose ruošiant geriamąjį vandenį. Ekologija, Vilnius: Mokslo akademijos leidykla, 2004. (priimta spausdinti).

9. A. Mažeikienė, M. Valentukevičienė, A. Matuzevičius. Экспериментальные исследования биологической очистки подземной воды от железа и марганца. Конференция „Научный потенциал мира – 2004‘‘. http://www.rusnauka.com/ARTICLE/Biology/28.html. – paskelbta 2004.11.30.