

Tadeusz Kowalski

WPLYW PROCESÓW BIOCHEMICZNYCH NA SKŁAD WÓD POWIERZCHNIOWYCH

Procesy biochemicznego rozkładu substancji organicznych w wodach składają się z kilku etapów, w których złożone związki organiczne są rozkładane do prostych (kwasy, aldehydy, alkohole), czy też związków nieorganicznych (CO_2 , NH_4^+) w zależności od tego czy przebiegają procesy tlenowe lub beztlenowe. W wodzie występują zazwyczaj procesy tlenowe, natomiast w strefie przydennej i osadowej spotyka się również procesy beztlenowe. Istotne dla gospodarki wodami powierzchniowymi jest określenie wpływu procesów biochemicznego utleniania na skład wód, od którego zależy efekt usuwania związków organicznych w procesach oczyszczania wody [1, 2]. W miarę postępu procesów biochemicznych maleje ilość związków organicznych podatnych na biochemiczny rozkład, a rośnie zawartość substancji refrakcyjnych. W celu oceny tych przemian należy posłużyć się parametrami opisującymi stężenie substratu i kinetykę procesów biochemicznych. Stopień rozkładu związków organicznych wyznacza się z ilorazu zawartości związków organicznych podatnych na biochemiczny rozkład w stosunku do ich wyjściowej zawartości [3], lub przy pomocy wskaźników. Kempa [4] opracował metodę określania stopnia rozłożenia na podstawie stosunku iloczynu zawartości węgla (C) i wodoru (H) w związkach organicznych do zawartości substancji mineralnych wyrażonych przez ilość popiołu po spaleniu. Stopień biochemicznego rozkładu określany jest również na podstawie szybkości poboru tlenu przez osad [5].

W wodach i ściekach stopień rozłożenia związków organicznych można określić na podstawie składu chemicznego (BZT_5 , zawartości azotu amonowego, azotanowego) lub korzystając z zależności między wskaźnikami organicznego zanieczyszczenia np. wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$

$\frac{\text{ChZT}}{\text{BZT}_5}$ $\frac{\text{OWO}}{\text{ChZT}}$ [5]. Stwierdzono, że w ściekach w miarę wzrostu stopnia oczyszczania maleje wartość stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{OWO}}$ i $\frac{\text{BZT}_5}{\text{OWO}}$ [6]. Stopień biochemicznego rozkładu w wodach określa również zawartość węgla organicznego przy-

swajalnego przez mikroorganizmy [7]. W miarę postępu procesów biochemicznego rozkładu maleje ilość podatnych na utlenianie związków organicznych, a tym samym wzrasta wartość stosunków: $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ $\frac{\text{ChZT}}{\text{BZT}_5}$ Iloraz $\frac{\text{ChZT}}{\text{OWO}}$ obrazuje ilość tlenu jaka jest potrzebna do utleniania związków organicznych w stosunku do zawartości węgla organicznego w strukturze związku. Ponieważ końcowym produktem utlenienia związków organicznych w warunkach tlenowych jest dwutlenek węgla, punktem odniesienia jest wartość tego stosunku wynosząca 2,66 (stosunek masowy tlenu do węgla w cząsteczce dwutlenku węgla). Ze względów praktycznych przydatne są wartości liczbowe relacji $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ i $\frac{\text{ChZT}}{\text{BZT}_5}$. W przypadku obecności w

wodzie substancji inhibitujących lub toksycznych wartość stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{BZT}_5}$ może nie odzwierciedlać przebiegu procesów biochemicznych, dlatego iloraz $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ jest bardziej uniwersalny, a również może wskazać na zaburzenia procesów biochemicznych.

Dla określenia stopnia rozkładu związków organicznych posłużono się zależnościami między wskaźnikami zanieczyszczeń organicznych i związkami nieorganicznymi, a wartością sto-

stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$. Zależności te określono na podstawie badań modelowych, w których w układzie zamkniętym (w warunkach statycznych) wyznaczono przebieg biochemicznego utleniania w wodzie rzecznej na przykładzie rzeki Odry.

Metodyka badań

Pobrane próby wody z rzeki Odry napowietrzano w naczyniach szklanych o pojemności 10 dm³. Seria składała się z trzech prób, w których do dwóch dodano zmienne ilości ścieków surowych (rozcieńczenie 1:11 i 1:22). Próby napowietrzano tak aby powietrze wydzielalo się w postaci pojedynczych pęcherzyków i nie powodowało całkowitego wymieszania zawartości naczynia. Miało to na celu wytworzenie przydennej strefy osadowej oraz wywołanie

turbulencji w strefie nadosadowej. Dwa razy w tygodniu pobierano próby do analizy po całkowitym wymieszaniu zawartości zbiornika. Wykonywano następujące oznaczenia (w próbach po przesączeniu przez twardy sącdek oraz w próbach bez sączenia) BZT₄, ChZT, utlenialność, pH, barwę, zawartość substancji humusowych, azotu amonowego, azotanowego i metali ciężkich. BZT₄ wykonywano zamiast BZT₅ ze względu na cykl pracy laboratorium. Wyniki badań przedstawiono graficznie i opracowano matematycznie. Poziomy istotności korelacji wahają się w granicach 0,1 do 0,001.

Wyniki badań

Wykonano w sumie 4 serie badań. Czas trwania serii od 38 do 52 dni.

Na rys. 1-4 przedstawiono przebieg zmian zawartości związków organicznych i azotowych w czasie napowietrzania. Podobne wyniki uzyskano dla pozostałych serii badań. Stwierdzono, że można wyróżnić dwie fazy procesu. W pierwszej obserwuje się zmniejszenie BZT, ChZT, utlenialności, zawartości substancji humusowych, azotu amonowego, azotu organicznego. Trwała ona w warunkach napowietrzania (temp. ok. 298 K) od 16 do 20 dni (rys. 1). Druga faza procesu charakteryzuje się wzrostem zawartości związków organicznych (wzrost ChZT, utlenialności, zawartości substancji hu-

musowych, azotanów, azotu organicznego — rys. 1—4) natomiast BZT pozostaje bez zmian. Związane jest to z przebiegiem procesów fotosyntezy i rozwojem glonów. W próbach zaobserwowano występowanie w dużej ilości glonów z gromady Diatomeae oraz pewne ilości Chlorophyta.

Przeprowadzona analiza ubytku BZT₄ w czasie napowietrzania i odpowiadające mu zmniejszenie ChZT i utlenialności w poszczególnych seriach wykazały, że są to zależności liniowe, które można opisać równaniem:

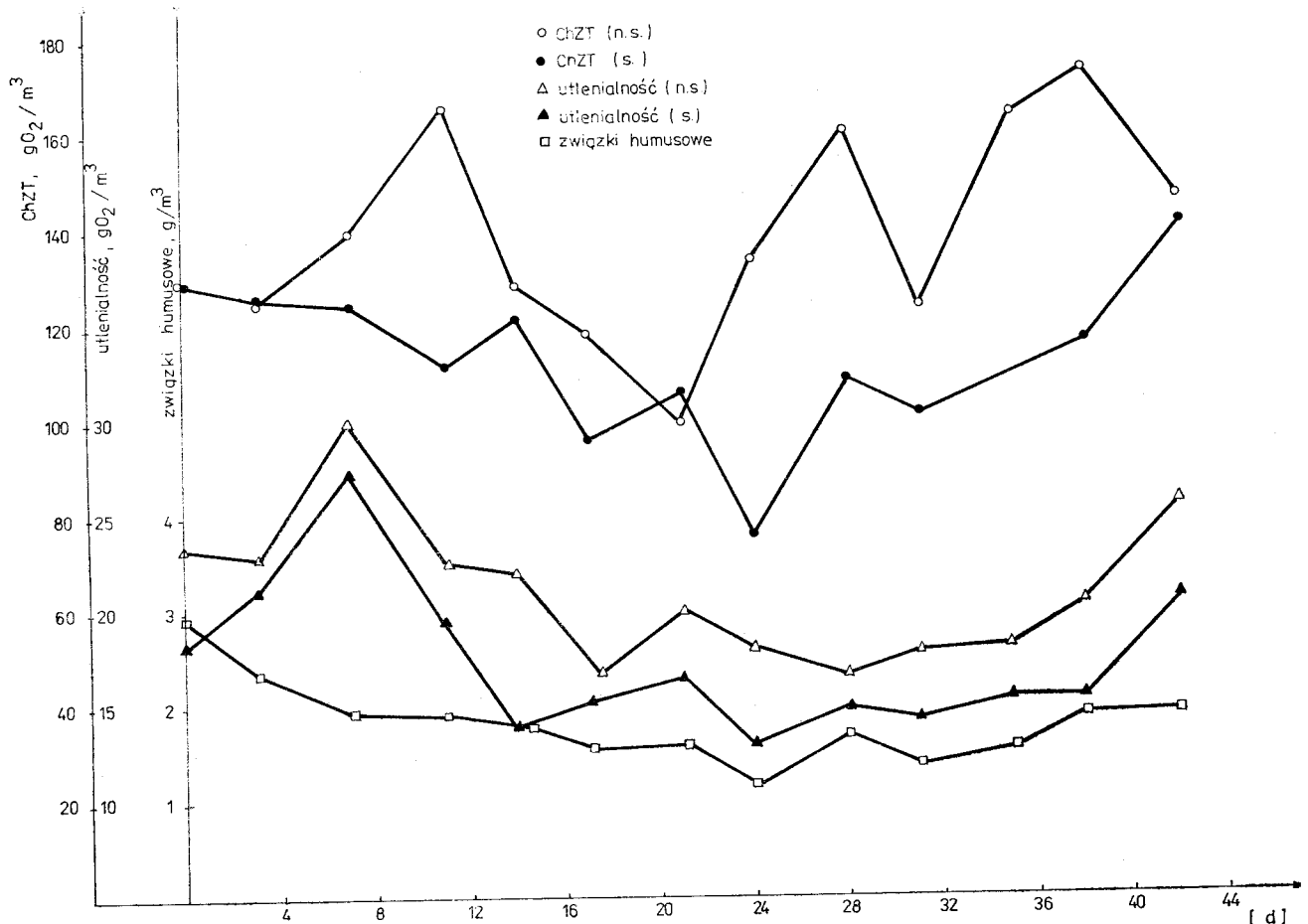
$$\text{ChZT} = 1,6 \Delta \text{BZT}_4 \quad (1)$$

$$\text{utl} = 0,275 \Delta \text{BZT}_4 - 2,75 \quad (2)$$

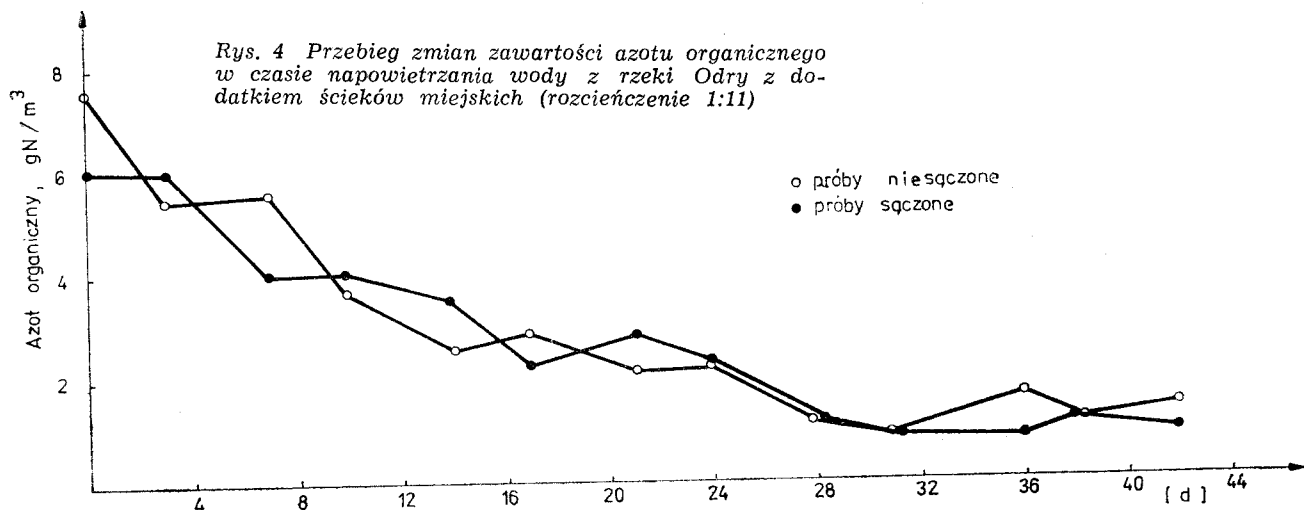
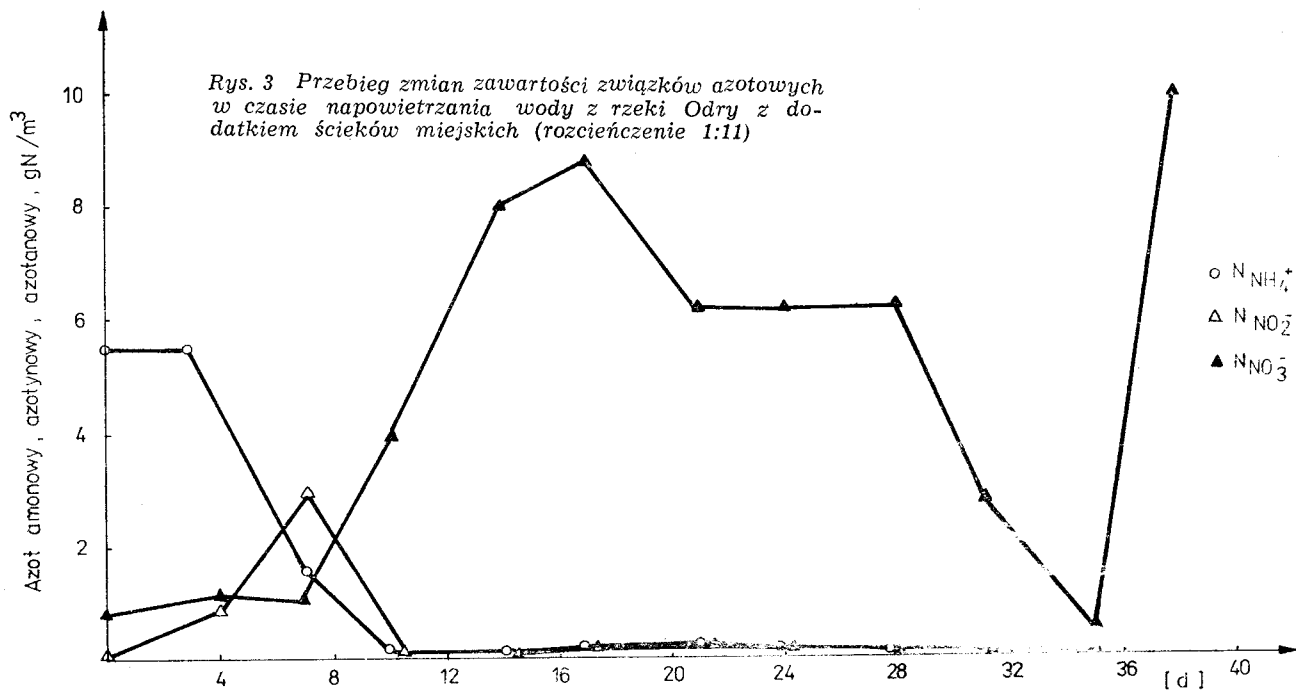
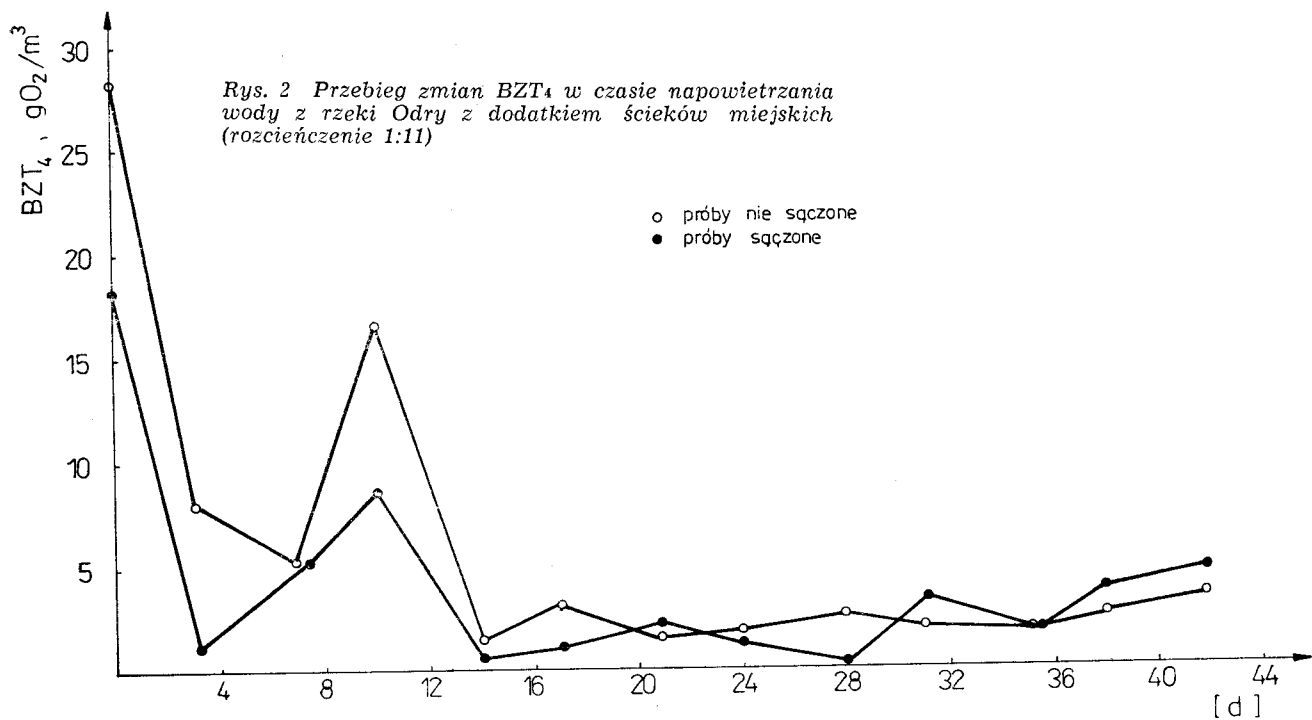
Zależności te przedstawiono na rys. 5. Uzyskane relacje pozwalają wyznaczyć zawartość substancji podatnych na biochemiczny rozkład w próbce wody w przeliczeniu na ChZT.

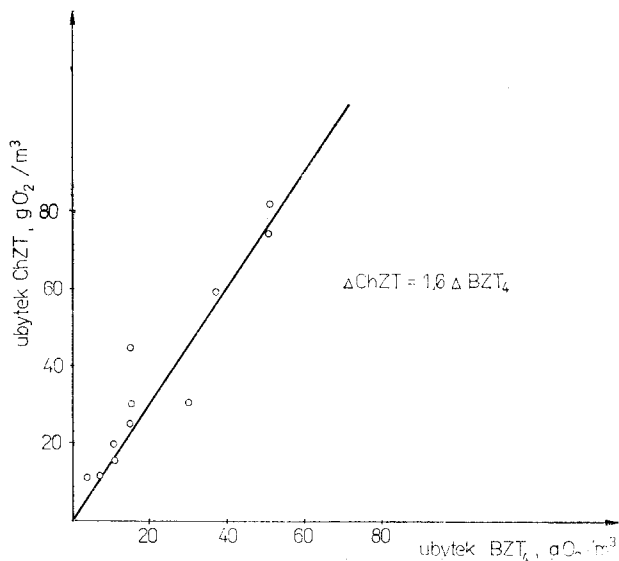
Analiza przydatności wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ jako miernika zmian składu wód

Przeprowadzone badania potwierdziły przydatność wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ dla określania zmian składu wód w wyniku procesów biochemicznego utleniania.



Rys. 1 Przebieg zmian zawartości związków organicznych w czasie napowietrzania wody z rzeki Odry z dodatkiem ścieków miejskich (rozcieńczenie 1:11)



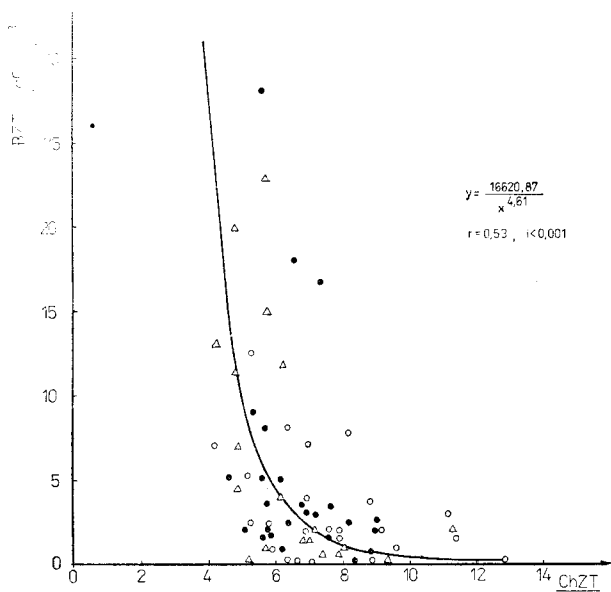


Rys. 5 Zależność ubytku ChZT od ubytku BZT₄ i utlenialności w czasie napowietrzania

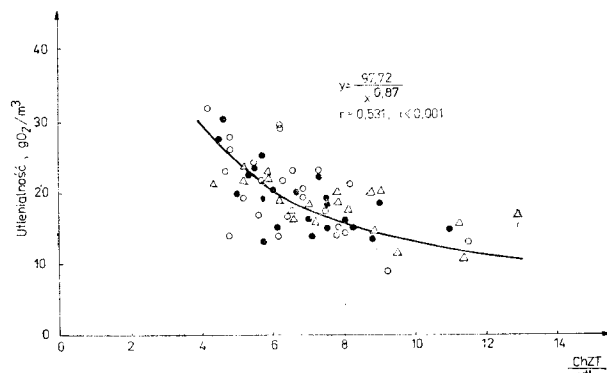
Procesy biochemiczne jak wspomniano we wstępie składają się z szeregu faz tj. utleniania związków organicznych, czego wyrazem jest zmniejszenie się BZT i ubytek azotu organicznego, następnie nityfikacji — ubytek azotu amonowego i przyrost azotu azotanowego. Te poszczególne fazy procesu obrazują uzyskane zależności między wartością stosunku ChZT a BZT₄ i utlenialnością, zawartością azotu amonowego, azotanowego. BZT₄ i utlenialność w czasie napowietrzania w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ obrazuje krzywa (rys. 6 i 7), którą można opisać równaniem:

$$\text{utl, BZT}_4 = \frac{a}{\left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}\right)^b} \quad (3)$$

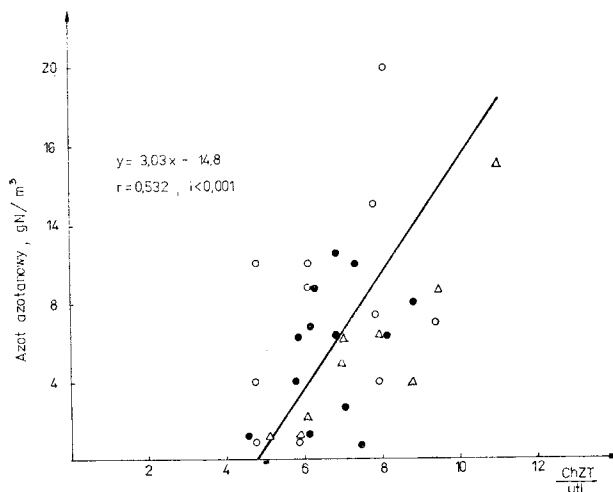
w którym: a i b — stałe.



Rys. 6 BZT₄ w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w czasie napowietrzania



Rys. 7 Utlenialność w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w czasie napowietrzania



Rys. 8 Zawartość azotu azotanowego od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$

Z przedstawionego równania oraz z rys. 6 i 7 wynika, że w miarę postępu procesów biochemicznego utleniania maleje BZT₄ i utlenialność (rys. 1 i 2), natomiast zawartość azotu azotanowego rośnie liniowo ze wzrostem wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ (rys. 8, rys. 3).

Zawartość azotu azotanowego w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ opisuje równanie:

$$\text{N}_{\text{NO}_3^-} = a' \left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}} \right) - b' \quad (4)$$

w którym a' i b' — wartości stałe

W przypadku azotu organicznego problem jest bardziej złożony ponieważ w drugiej fazie procesu biochemicznego utleniania (rys 1) rozwijają się glony. W związku z czym w zależności od tego czy przyrost zawartości azotu organicznego związany z rozwojem glonów był większy lub mniejszy od ubytku azotu organicznego w wyniku biochemicznego utleniania, stężenie azotu organicznego (N_{org}) w zależności od stopnia biochemicznego rozkładu liniowo rosło lub malało, lub zależność tę obrazowała np. parabola o równaniu:

$$N_{\text{org}} = \frac{\left[\left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}} \right) - 6 \right]^{1,96}}{1,08} + 0,7 \quad (5)$$

Z przedstawionego powyżej równania wynika, że początkowo występuje spadek zawartości azotu organicznego na skutek biochemicznego utleniania, a następnie wzrost jego zawartości w wyniku rozwoju glonów. Nie uzyskano natomiast zależności stężenia azotu amonowego od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$, gdyż proces nitrifikacji był zbyt szybki w stosunku do zmian stężenia związków organicznych (rys. 3).

Określenie zawartości substancji refrakcyjnych w czasie napowietrzania

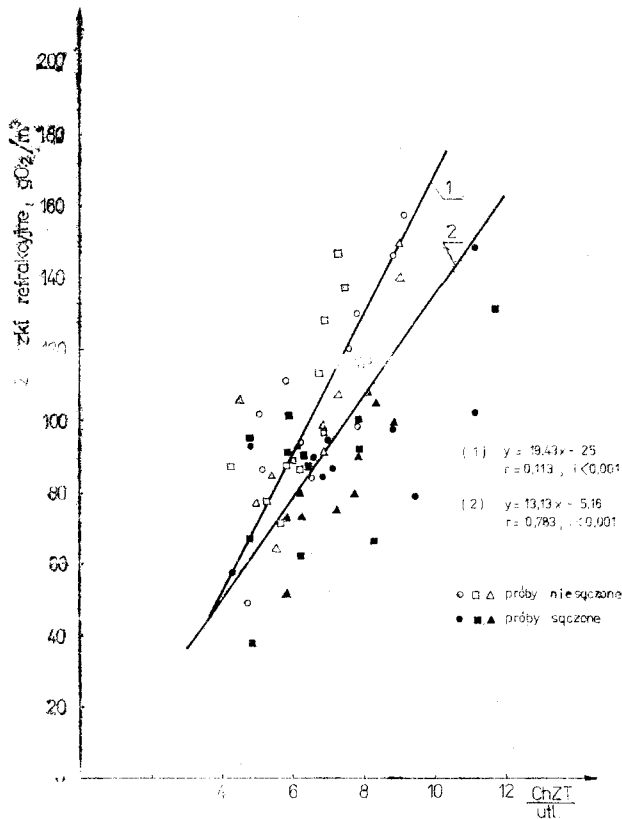
W wyniku przebiegu procesów biochemicznego utleniania w wodzie pozostają związki trudno utleniające oraz powstają nowe produkty przemian biochemicznych (również często trudno utleniające). Związki te ogólnie zwane są substancjami refrakcyjnymi. Na podstawie uzyskanych wyników badań można określić zawartość tych substancji. Korzystając z zależności opisanej równaniem (1) można przeliczyć zawartość substancji podatnych na biochemiczny rozkład na ChZT i tym samym obliczyć z różnicy obu wartości ChZT (obliczonej i mierzonej) zawartość substancji refrakcyjnych. W skład substancji niepodatnych na biochemiczny

rozkład wchodzi również substancje humusowe, które są jednakże bardzo łatwo usuwane w procesie koagulacji. Dlatego od obliczonej zawartości związków refrakcyjnych odjęto wartości ChZT wynikające z zawartości substancji humusowych. Zależność ChZT od barwy wody ustalono, korzystając z alkalicznych roztworów substancji humusowych. Uzyskane wartości są przybliżone, gdyż użyta do badań substancja humusowa była pochodzenia głębokiego.

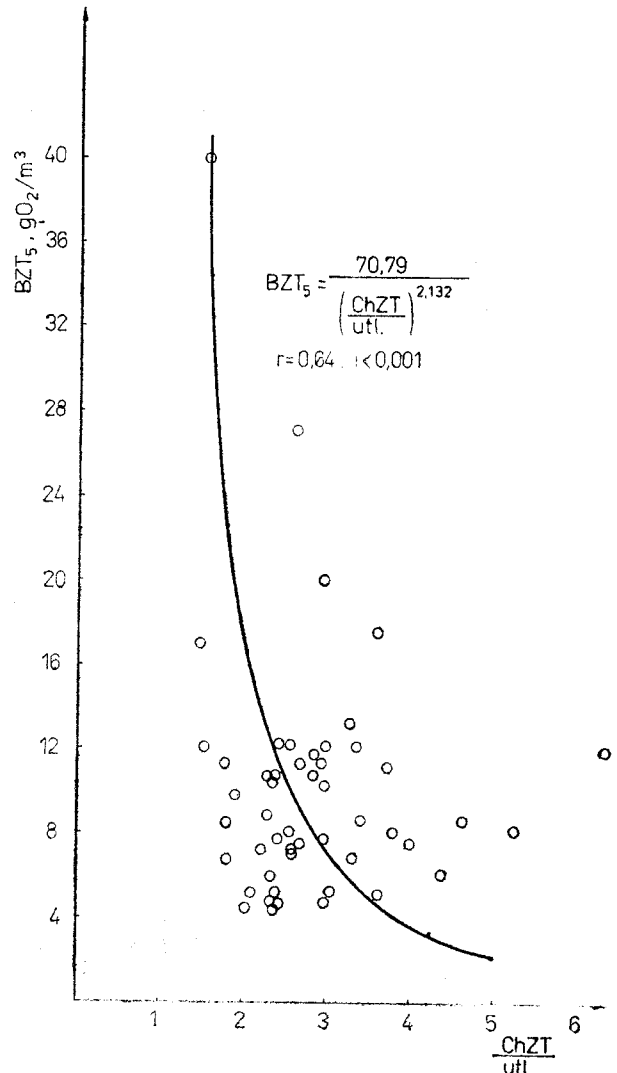
Na podstawie uzyskanych zależności stwierdzono (rys. 9), że w miarę wzrostu stopnia biochemicznego rozkładu w czasie napowietrzania maleje BZT₅, a rośnie zawartość substancji refrakcyjnych (w przeliczeniu na ChZT). Przyrost zawartości substancji refrakcyjnych jest większy niż to wynika ze spadku BZT₅ oraz ich początkowej zawartości, co jest związane z rozwojem glonów. Zawartość substancji refrakcyjnych (Y) w czasie napowietrzania opisuje równanie:

$$Y'' = a'' \left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}} \right) \pm b'' \quad (6)$$

w którym: a'' i b'' – stałe.



Rys. 9 Zawartość substancji refrakcyjnych w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w czasie napowietrzania



Rys. 10 BZT₅ w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w wodzie rzeki Odry (278 km)

Określenie zależności między stężeniem zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych a wartością stosunku ChZT/utl.

Zależności opracowano na podstawie analiz fizyczno-chemicznych wykonywanych przez Ośrodek Badania i Kontroli Środowiska oraz badań własnych. Stwierdzono, że występują podobne zależności jakie wykazano w przedstawionych wyżej badaniach nad napowietrzaniem wód. Zależność BZT₅ i utlenialności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ opisuje krzywa (rys. 10 i 11), której równanie ma taką samą postać jak w przypadku prób napowietrzanych:

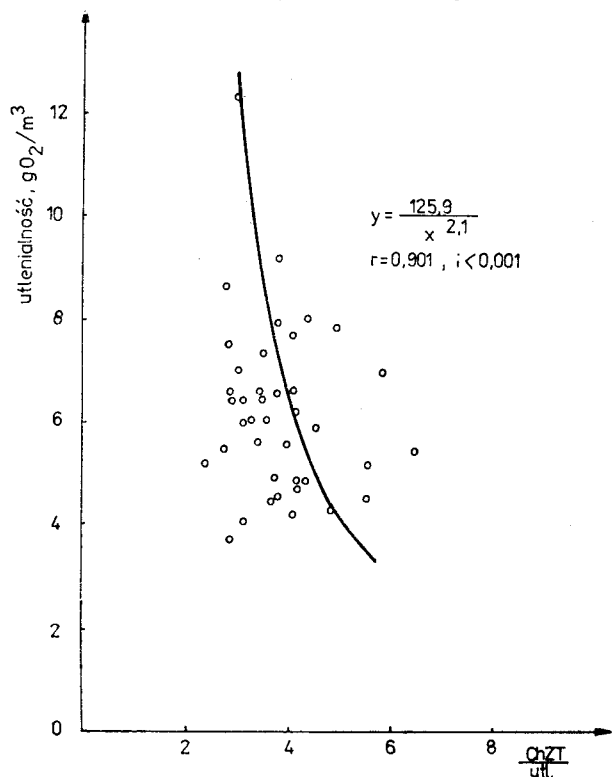
$$\text{utl, BZT}_5 = \frac{A}{\left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}\right)^B} \quad (7)$$

Równania różnią się wartością współczynników A i B (rys. 10 i 11).

Zawartość substancji refrakcyjnych rośnie ze wzrostem stopnia biochemicznego rozkładu i opisuje ją równanie prostej typu:

$$Y = C \left(\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}\right) - D \quad (8)$$

Na rys. 12 i 13 przykładowo przedstawiono zawartość substancji refrakcyjnych w wodzie rzeki Odry w przeliczeniu na ChZT w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$. Z rys. 12 wynika, że zawartość tych substancji w wodzie



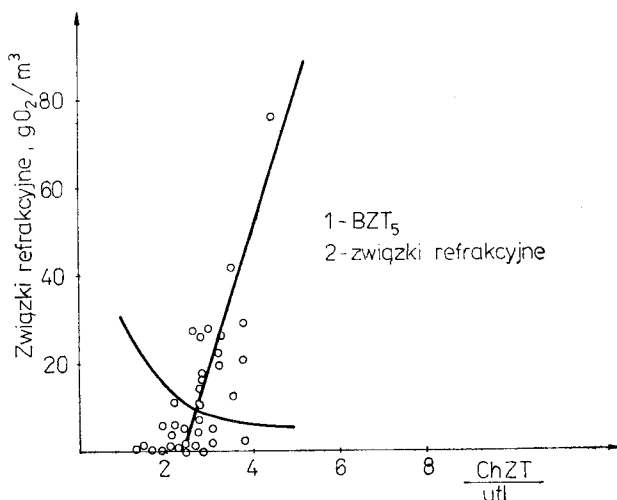
Rys. 11 Utlenialność w zależności od wartości stos. $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w wodzie rzeki Oławy (w rejonie pól wodonośnych)

rzeki Odry waha się od 0 do 70 g O₂/m³ w przeliczeniu na ChZT, a ich procentowy udział waha się od 0 do 90% całkowitego ChZT. W ściekach biologicznie oczyszczonych np. zawartość substancji trudno podatnych na biologiczne utlenianie (taniny i ligniny, anionowe detergenty, ekstrahenty eterowe, substancje humusowe) waha się w granicach od 68 do 77% [8] ogólnej zawartości związków organicznych. Spadek BZT₅ w wodzie rzecznej, ze wzrostem

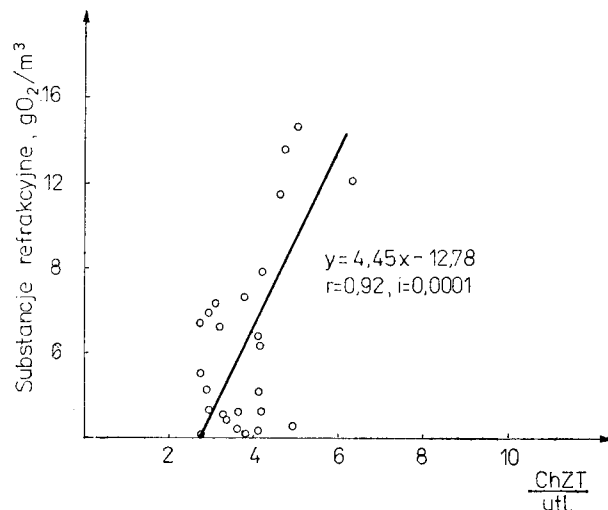
wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ związany jest z kinetyką procesów biochemicznego rozkładu, na którą ma wpływ między innymi temperatura. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury rośnie liniowo wartość stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$. Zależność tą można opisać przy pomocy równania:

$$\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}} = 0,198 T - 50,64 \quad (9)$$

w którym: T — temperatura, K



Rys. 12 Zawartość substancji refrakcyjnych w zależności od wartości stosunku $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w wodzie rzeki Odry (278 km)



Rys. 13 Zawartość substancji refrakcyjnych w zależności od wartości stos. $\frac{\text{ChZT}}{\text{utl}}$ w wodzie rzeki Oławy (rejon pól wodonośnych)

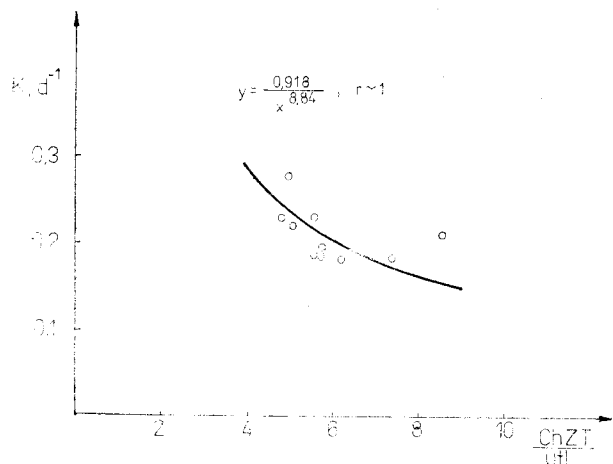
W miarę wzrostu temperatury rośnie stopień biochemicznego rozkładu, a tym samym zmniejsza się zawartość związków organicznych podatnych na biochemiczne utlenianie i jednocześnie zwiększa się stężenie trudno utlenialnych produktów biologicznego rozkładu. Wyrazem tego jest zależność wartości stałej k w równaniu Streetera-Phelpsa od wartości stosunku $\frac{ChZT}{utl}$ (rys. 14), której wielkość zależy między innymi od podatności zanieczyszczeń organicznych na biochemiczny rozkład i można ją opisać równaniem:

$$k = \frac{0,918}{0,84} \left(\frac{ChZT}{utl} \right) \quad (10)$$

Zawartość azotu amonowego w zależności od stopnia biochemicznego rozkładu opisuje podobne równanie jak w przypadku BZT₅,

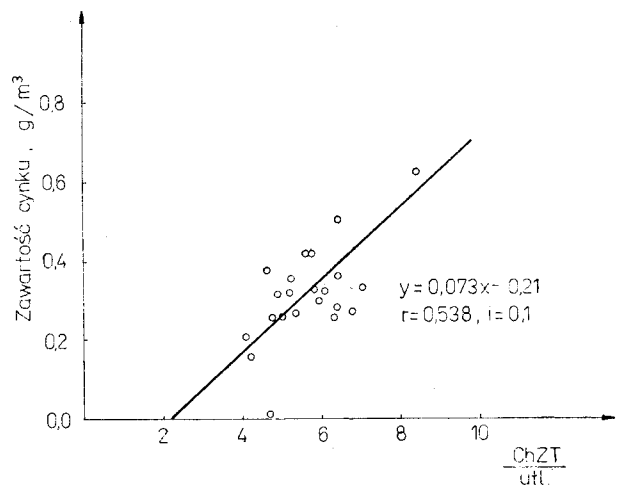
$$\frac{N}{NH_4} = \frac{31,18}{2,06} \left(\frac{ChZT}{utl} \right) \quad (11)$$

Ubytek azotu amonowego w miarę wzrostu wartości stosunku $\frac{ChZT}{utl}$ związany jest z przebiegiem procesów nityfikacji, czego wyrazem jest przyrost azotanów. Natomiast zawartość azotu organicznego (N_{org}) w rzece Odrze nie zależy od wartości tego stosunku. Związane jest to z periodycznym występowaniem glonów w okresach wiosennych i jesiennych.



Rys. 14 Wartość stałej K od wartości stos. $\frac{ChZT}{utl}$ w wodzie rzeki Odry

Stężenie niektórych metali ciężkich (cynku i ołowiu) zależy również od wartości stosunku $\frac{ChZT}{utl}$ (rys. 15). Wynika to z występowania w wodzie kompleksów związków organicznych z metalami [9]. W miarę postępu procesów biochemicznego utleniania metale uwalniane są do roztworu.



Rys. 15 Zawartość cynku w zależności od wartości stos. $\frac{ChZT}{utl}$ w wodzie rzeki Odry (powyżej ujścia Olawy)

Wnioski

Przedstawione wyniki badań oraz uzyskane zależności podstawowych wskaźników zanieczyszczenia organicznego od wartości stosunku $\frac{ChZT}{utl}$ wskazują, że jego wartość charakteryzuje wpływ procesów biochemicznego utleniania na skład wód powierzchniowych. Określenie zależności ubytku ChZT od ubytku BZT pozwala na obliczenie zawartości substancji refrakcyjnych w wodzie. Zależności BZT, utlenialności i innych zanieczyszczeń od wartości stosunku $\frac{ChZT}{utl}$ oraz podobna zależność zawartości substancji refrakcyjnych charakteryzują wody powierzchniowe pod względem postępów biochemicznego utleniania oraz obciążenia odbiornika zanieczyszczeniami organicznymi. Mogą być one również wykorzystane do klasyfikacji wód pod względem przydatności do celów wodociągowych.

LITERATURA

1. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Wpływ stopnia biochemicznego rozkładu na usuwanie związków organicznych w procesie uzdatniania wody. Materiały Konferencyjne, Poznań 1982.
2. A. L. KOWAL, T. KOWALSKI: Warunki wykorzystania wód rzeki Odry dla celów chłodniczych, budowlanych i przemysłu metalowego. Zeszyty Naukowe Instytutu Śląskiego w Opolu, seria Odra i Nadodrze, Opole 1983.
3. W. W. ECKENFELDER i in.: Materiały kursu WHO Poland, Projekt 26 t. III i IV, Austin 1967.
4. E. KEMPA: Aerobic sludge-digestion studies. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 20, Konferencje Nr 12, 1973.
5. Praca zbiorowa, Oczyszczanie ścieków miejskich, Arkady 1972, Warszawa.
6. W. W. ECKENFELDER: Water quality engineering for practicing engineers. Professional engineering career development series. Copyright, 1970 by Barnes and Nobel, Inc.

7. DIRK VAN DER KOOIJ, A. VISSER AND A. M. HIJNEM.: Determining the concentration of easily assimilable carbon in drinking water. JAWWA. 10, vol. 74, s. 540, 1983.
8. J. MANKA et. al.: Characterization of organics in secondary effluents Environmental Science and Technology, Nov. 1974, p. 1017 in Handbook of Advanced Wastewater Treatment Von Nostrand Reinhold Company Company N. Y.
9. Micropollutants in river sediments. Euro Reports and Studies nr 61 Raport of a WHO Working Group, Regional Office of Europe WHO Copenhagen 1982 ICP/PCE.

T. Kowalski

EFFECT OF BIOCHEMICAL PROCESSES ON THE COMPOSITION OF SURFACE WATER

The value of the dichromate COD/permanganate COD ratio describes the relationship between the biochemical degradation of organic substances and the composition of surface water. BOD, permanganate COD, as well as the concentrations of nitrogen compounds, refrac-

tory substances and zinc were related to the value of this ratio. The data obtained describe the course of the biochemical processes involved, i.e. oxidation of organic compounds (along with the resulting decrease of BOD and permanganate COD), generation of biodegradation products (increase of refractory substances) and generation of nitrification products (decrease of ammonia nitrogen concentration, increase of nitrate content). The relationships are expressed in terms of mathematical equations which characterize the composition of the river water of interest.