

Andrzej Bielski

## Ocena wpływu biologicznie rozkładalnych zanieczyszczeń obecnych w ściekach na warunki tlenowe odbiornika – studium przypadku

Odprowadzanie niewłaściwie oczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych najczęściej jest przyczyną niekorzystnych zmian zachodzących w środowisku wodnym odbiornika, a długotrwałe odprowadzanie takich ścieków powoduje trwałe zmiany właściwości osadów dennych w jego korycie. Po zaprzestaniu wprowadzania zanieczyszczeń do odbiornika, zwłaszcza w przypadku małych cieków, obserwuje się występowanie procesów nietypowych w przypadku środowiska wodnego niezmiennego antropogenicznie. Z tego względu prowadzi się badania szybkości zużycia tlenu przez osady dennie rzek, zbiorników wodnych i mórz w celu określenia zmian zachodzących podczas akumulacji zanieczyszczeń w tych osadach [1–5]. Jednym z kierunków takich badań jest określenie kinetyki procesów biochemicznych zachodzących w środowisku wodnym poddanym antropopresji [6].

### Przedmiot badań

Przedmiotem badań był niewielki dopływ Wisły, do którego przez kilka lat zakład przemysłu drobiarskiego odprowadzał wspólnym kolektorem ścieki deszczowe i podczyszczone ścieki poprodukcyjne oraz bytowo-gospodarcze. Ścieki bytowo-gospodarcze i poprodukcyjne kierowane były do oczyszczalni mechaniczno-biologicznej, przy czym zbyt duży ładunek zanieczyszczeń w ściekach mechanicznie oczyszczonych, zwłaszcza organicznych oraz środków czystości, przyczynił się do nieprawidłowego funkcjonowania biologicznej części oczyszczalni.

Ścieki były odprowadzane do analizowanego potoku w odległości około 1500 m od ujścia do Wisły. W odległości około 400 m poniżej wylotu ścieków potok ten tworzy jezioro oraz rozlewiska łąkowe i mokradła o łącznej długości około 500 m i szerokości około 90 m, przy średniej głębokości 0,3 m. W pozwoleniu wodnoprawnym określono, że średni niski przepływ potoku wynosi 1149,1 m<sup>3</sup>/d, absolutnie najniższy (stwierdzony) przepływ to 570 m<sup>3</sup>/d, natomiast przepływ nienaruszalny (biologiczny) – 285 m<sup>3</sup>/d, co wskazuje na znaczną zmienność przepływu w tym odbiorniku. Potok przepływa przez obszar parku krajobrazowego i wraz z jeziorem i rozlewiskami jest miejscem bytowania licznych gatunków ptaków, natomiast łąki otaczające ten obszar stanowią ostoję dla większych, dziko żyjących zwierząt. Jakość potoku odpowiada II klasie czystości wód powierzchniowych [7].

W latach 2003–2006 zakład drobiarski odprowadził do potoku odpowiednio następującą ilość ścieków: 10440 m<sup>3</sup>, 5300 m<sup>3</sup>, 4700 m<sup>3</sup> i 3240 m<sup>3</sup>. Biorąc pod uwagę wartości przepływów charakterystycznych wody w potoku można stwierdzić, że rozcieńczenie ścieków wodami potoku zmieniło się w szerokim zakresie – od kilkudziesięciu- do nawet kilkusetkrotnego.

### Charakterystyka ścieków

Niewłaściwie funkcjonująca oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna spowodowała, że do potoku przez kilka lat odprowadzane były ścieki zawierające znaczne ilości zanieczyszczeń (tab. 1), istotnie przekraczające dopuszczalne wartości określone w przypadku ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi [8]. Biorąc pod uwagę dużą zmienność stopnia rozcieńczenia, ścieki o takiej charakterystyce mogą w znacznym stopniu zwiększyć stan zanieczyszczenia wód potoku.

Tabela 1. Charakterystyka jakości ścieków odprowadzanych do potoku

Table 1. Quality characteristics of wastewater discharged into the watercourse

Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	7,1+7,6
BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	214+1095
OWO, gC/m <sup>3</sup>	314
ChZT, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	543+2416
Fosfor ogólny, gP/m <sup>3</sup>	8+36
Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>	34+142
Azot ogólny, gN/m <sup>3</sup>	49+206
Zawiesiny ogólne, g/m <sup>3</sup>	113+810

Na podstawie dostępnych danych o ilości ścieków przyjęto, że średnio w latach 2003–2006 zakład w ciągu roku odprowadził do analizowanego odbiornika ścieki w ilości 5920 m<sup>3</sup>. Średnia zawartość zawiesin w ściekach w tym czasie wynosiła 327,4 g/m<sup>3</sup>, zatem w ciągu czterech lat zakład odprowadził do potoku zawiesiny o masie 7,7528 t. Zakładając, że wszystkie zawiesiny uległy zdeponowaniu w jeziorze i rozlewiskach (i były to zawiesiny organiczne), to wytworzona warstwa osadów musiałaby w procesie biologicznej stabilizacji spowodować określone zużycie tlenu rozpuszczonego w wodzie. Przy intensywnie przebiegających procesach biologicznych mogłoby zatem dojść do

całkowitego odtlenienia wody, co dałoby początek procesom gnilnym, wpływającym niekorzystnie na stan środowiska wodnego i jego otoczenia. Aby ocenić skalę takiego zjawiska, w pracy oszacowano szybkość powierzchniowego poboru tlenu z fazy wodnej przez osady denne zdeponowane w analizowanym akwie.

### Analiza procesów zachodzących w wodzie

Koryto potoku jest dość wąskie (ok. 1 m, w niektórych miejscach <0,5 m), a prędkość przepływu wody w rejonie kolektora ściekowego stosunkowo duża (w czasie badań 0,44 m/s). Przy takiej prędkości przepływu wody w potoku sedymentacja zawiesin praktycznie nie powinna zachodzić. W celu oceny właściwości zawiesin pobrano próbki materiału dennego z potoku w dwóch przekrojach – 50 m powyżej dopływu ścieków oraz 50 m poniżej wylotu kolektora ściekowego. Oznaczona w nich zawartość frakcji lotnych powyżej dopływu ścieków wynosiła 0,239%, natomiast za dopływem ścieków – 0,415%. Jakkolwiek zwiększenie udziału frakcji lotnych było znaczne, to jednak ich udział był mały, wobec czego akumulacja zawiesin pochodzących ze ścieków w warstwie materiału dna potoku nie miała wpływu na jakość jego wód. Wyniki przeprowadzonych analiz próbek wody i ścieków zestawiono w tabeli 2.

W czasie badania terenowego ustalono, że strumień ścieków odpływających z zakładu wynosił 0,000395 m<sup>3</sup>/s, a strumień objętości wody w potoku – 0,06864 m<sup>3</sup>/s. Stopień rozcieńczenia ścieków był więc równy 1:175. Należy zaznaczyć, że w ciągu tygodnia przed wykonaniem badania terenowego nie wystąpiły opady atmosferyczne, w związku z czym odprowadzane ścieki nie miały charakteru ścieków opadowych. W czasie późniejszych badań terenowych okazało się, że ścieki z zakładu nie były już odprowadzane. Skład ścieków wprowadzanych do potoku podczas badania terenowego zamieszczono w kolumnie c tabeli 2. Wartości takich wskaźników, jak BZT<sub>5</sub> oraz fosfor ogólny przekraczały dopuszczalne wartości w przypadku ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi [8].

W celu wyznaczenia początkowego BZT<sub>c</sub> węglowych związków organicznych przeprowadzono test polegający na pomiarze ilości zużytego tlenu w czasie przebiegu procesu biochemicznego utleniania (rys. 1). Całkowite

biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (C<sub>B,0</sub>) w przypadku węglowych związków organicznych jest lepszym wskaźnikiem zawartości biologicznie rozkładalnych związków organicznych niż BZT<sub>5</sub>, ponieważ nie zależy od liczebności mikroorganizmów heterotroficznych w badanej próbce.

Przyjmując, że zawartość tlenu nie ogranicza szybkości procesów biochemicznych oraz że stała Michaelisa-Menten  $K_B \gg C_B$ , do teoretycznego opisu zmian BZT w czasie wykorzystano model składający się z następujących równań, które opisują kolejno [6, 9]:

– zmianę BZT<sub>c</sub> węglowych związków organicznych:

$$dC_B/dt = -\mu_B^{\text{maks}} X_H' C_B \quad (1)$$

– wzrost organizmów heterotroficznych:

$$dX_H'/dt = \mu_B^{\text{maks}} X_H' C_B - k_d X_H' \quad (2)$$

– zmianę zawartości tlenu rozpuszczonego:

$$dC_T/dt = -(1 - \omega)\mu_B^{\text{maks}} X_H' C_B - \omega k_d X_H' \quad (3)$$

– zmianę BZT:

$$d[BZT(t)]/dt = -dC_T/dt \quad (4)$$

w których:

C<sub>T</sub> – zawartość tlenu, gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>

C<sub>B</sub> – BZT<sub>c</sub> węglowych związków organicznych, gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>

BZT(t) – BZT w chwili t, gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>

$\mu_B^{\text{maks}}$  – maksymalna względna szybkość procesu biochemicznego utleniania węglowych związków organicznych, 1/h

X<sub>H</sub>' – zawartość biomasy mikroorganizmów heterotroficznych, g/m<sup>3</sup>

K<sub>B</sub> – stała Michaelisa-Menten w przypadku procesu biochemicznego utleniania, gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>

$\Delta x_{j,H}$  – współczynnik wzrostu mikroorganizmów, g/gO<sub>2</sub>

k<sub>d</sub> – stała szybkości respiracji endogennej mikroorganizmów heterotroficznych, 1/h

$\zeta$  – współczynnik określający zużycie tlenu niezbędnego do utlenienia komórki mikroorganizmu, gO<sub>2</sub>/g

t – czas, h

$\omega$  – ułamek wykorzystania związków organicznych na wzrost komórek i/lub akumulację tych związków w komórkach lub na ich powierzchni ( $\omega = \zeta \Delta x_{j,H}$ )

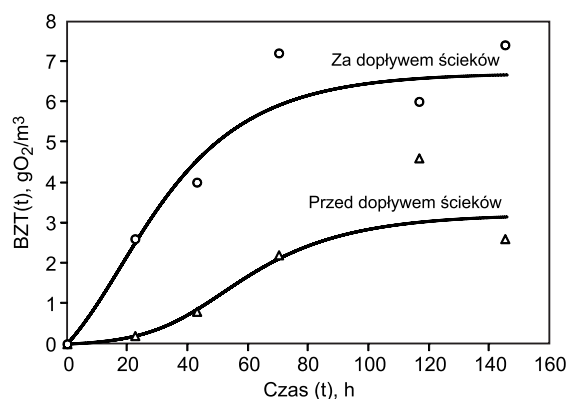
$\mu_B^{\text{maks}'}$  =  $\mu_B^{\text{maks}}/K_B$

$X_H' = X_H/\Delta x_{j,H}$

Tabela 2. Jakość ścieków i wody w potoku  
Table 2. Quality of wastewater and the watercourse water

Wskaźnik, jednostka	Przekrój potoku przed dopływem ścieków	Przekrój potoku za dopływem ścieków [(d-1)a+c]/d	Ścieki (b-a)d+a	Rozcieńczenie ścieków (c-a)/(b-a)
	a	b	c	d
BZT <sub>5</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	3,01	6,57	626,0*	1:175
BZT <sub>c</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	3,50	7,47	698,3*	1:175
C <sub>B,0</sub> , gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	3,48	6,85	593,2*	1:175
Fosforany, gP/m <sup>3</sup>	0,09783	0,1174	3,261	1:161,6*
Fosfor ogólny, gP/m <sup>3</sup>	1,66	1,69*	6,85	1:175
Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>	0,1	0,18	13,0	1:161,3*
Azotyny, gN/m <sup>3</sup>	0,039	0,039	0,02	1:175
Azotany, gN/m <sup>3</sup>	4,69	4,71*	8,1	1:175
Azot Kjeldahla, gN/m <sup>3</sup>	1,76	1,85*	17,64	1:175
Azot ogólny, gN/m <sup>3</sup>	6,489*	6,599*	25,76*	1:175
Azot organiczny, gN/m <sup>3</sup>	1,66*	1,67	4,64*	–

\*wartości obliczone



Rys. 1. Przebieg BZT wody w potoku (punkty – wartości zmierzone, linie – wartości obliczone z modelu (1)–(4))

Fig. 1. Changes of BOD in time (points – measured values, lines – calculated from the model (1)–(4))

Wyniki estymacji parametrów  $C_{B,0}$ ,  $X_{H,0}'$ ,  $\mu_B^{\text{maks}'}$  oraz  $k_d$  modelu (1)–(4), otrzymanych na podstawie pomiarów zmian ilości tlenu w próbkach wody pobranej w przekrojach powyżej i za dopływem ścieków zawiera tabela 3. Przyjmując, że przeciętna wartość współczynnika wzrostu mikroorganizmów (odniesiona do  $BZT_c$ ) wynosi  $\Delta X_{j,H} = 0,4 \text{ g/gO}_2$  oraz  $\zeta = 1,42 \text{ gO}_2/\text{g}$ , zatem współczynnik  $\omega = 0,568$ . Dopływ ścieków spowodował wzrost zawartości biomasy mikroorganizmów heterotroficznych ( $X_{H,0}'$ ), natomiast spadek maksymalnej wartości względnej szybkości procesu ( $\mu_B^{\text{maks}'}$ ) oznacza, że ścieki wprowadzają do potoku związki organiczne nieco trudniej rozkładalne od tych, które były pierwotnie obecne w wodzie.

Tabela 3. Wartości wyestymowanych parametrów modelu (1)–(4)  
Table 3. Estimated model parameters (1)–(4)

Parametr modelu jednostka	Przekrój potoku przed dopływem ścieków	Przekrój potoku za dopływem ścieków
$C_{B,0}$ , $\text{gO}_2/\text{m}^3$	3,480	6,85
$X_{H,0}'$ , $\text{gO}_2/\text{m}^3$	0,0367	1,10
$\mu_B^{\text{maks}'}$ , $\text{m}^3/(\text{gO}_2\text{h})$	0,0385	0,0154
$k_d$ , $1/\text{h}$	0,0511	0,0511

Z obliczonej zawartości tlenu z użyciem modelu (1)–(4) wynika, że całkowita zmiana ilości tlenu w czasie trwania eksperymentu (wartość bliska  $BZT_c$  – jest to  $BZT(t)$  przy  $t \rightarrow \infty$ ) była większa od początkowej wartości  $C_{B,0}$  w próbkach (tab. 2 i 3). Było to spowodowane respiracją endogenną przebiegającą w komórkach mikroorganizmów. Nie analizowano szybkości zamierania komórek, co mogło być źródłem związków organicznych zwiększających wartość  $BZT_c$ . Obliczenia wykazały, że zawartość biomasy mikroorganizmów ( $X_H'$ ) początkowo wzrastała w wyniku syntezy nowych komórek. Wraz z upływem czasu zmniejszała się ilość dostępnych związków pokarmowych (spadek wartości  $C_B$ ), w związku z czym efekty respiracji endogennej zaczynały dominować nad syntezą nowych komórek i ich liczebność została zmniejszona. Ponieważ respiracja endogenna przyczyniła się do zwiększenia wartości  $BZT(t)$ , zatem  $BZT_c$  musiało przewyższyć wartość  $C_{B,0}$  (tab. 2). Różna liczba mikroorganizmów w próbkach wody pobranej powyżej i poniżej dopływu ścieków, inny przebieg procesów biochemicznego utleniania i respiracji endogennej spowodowały, że charakter zmian  $BZT(t)$  w tych

próbkach był odmienny. Skutkiem tego obliczona wartość  $BZT_5$  ścieków, z wykorzystaniem informacji o rozcieńczeniu ścieków przez wodę w potoku, była nieco większa od  $C_{B,0}$  (tab. 2). Gdyby model opisujący zmiany  $C_B$  i  $BZT(t)$  nie uwzględniał wzrostu mikroorganizmów i respiracji endogennej, to  $BZT_5$  ścieków byłoby nadal większe od  $C_{B,0}$ , a ponadto  $C_{B,0} = BZT_c$  (tab. 4). Ponieważ podczas badania wpływu ścieków na środowisko wodne nie zawsze jest możliwy bezpośredni pomiar jakości ścieków (np. kiedy wylot kolektora jest zatopiony), dlatego jakość ścieków określa się na podstawie stopnia ich rozcieńczenia i zmiany wartości wskaźników zanieczyszczenia między przekrojami położonymi powyżej i poniżej wypływu ścieków z kolektora. W takim wypadku  $BZT_5 > C_{B,0}$  oraz  $BZT_c > C_{B,0}$  (tab. 2, kol. c), a więc ocena jakości ścieków może być niejednoznaczna i nieprawdziwa. W związku z tym wskazane jest prowadzenie obliczeń wartości  $C_B$  i  $BZT(t)$  z wykorzystaniem modelu opisanego równaniami (1)–(4), a o stopniu zanieczyszczenia wody lub ścieków węglowymi substancjami organicznymi podlegającymi biochemicznemu utlenianiu powinna decydować wartość początkowego całkowitego biochemicznego zapotrzebowania na tlen ( $C_{B,0}$ ).

Na podstawie znajomości stopnia rozcieńczenia ścieków możliwe było wyznaczenie  $BZT_c$  ścieków, którego wartość wynosiła  $698,3 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  (tab. 2 kol. c). Gdyby nie uwzględnić wzrostu mikroorganizmów i respiracji endogennej, to  $BZT_c$  ścieków byłoby równe  $178,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  (tab. 4, kol. c). Wartość ta znacznie zaniżyłaby ilość biologicznie rozkładalnych związków organicznych w ściekach. Dopływające ścieki powodowały znaczne zwiększenie początkowej szybkości zużycia tlenu na procesy biochemicznego utleniania (wzrost nachylenia krzywej  $BZT(t)$  w przypadku próbki pobranej w przekroju za dopływem ścieków w stosunku do krzywej odnoszącej się do próbki z przekroju powyżej dopływu ścieków – rys. 1).

Tabela 4. Jakość ścieków i wody w potoku, bez uwzględnienia wzrostu mikroorganizmów i respiracji endogennej

Table 4. Quality of wastewater and the watercourse water, not taking into account the microorganism growth and the endogenous respiration

Wskaźnik jednostka	Przekrój potoku przed dopływem ścieków	Przekrój potoku za dopływem ścieków $[(d-1)a+c]/d$	Ścieki $(b-a)d+a$
	a	b	c
$BZT_5$ $\text{gO}_2/\text{m}^3$	3,17	6,93	661,2
$BZT_c$ $\text{gO}_2/\text{m}^3$	6,49	7,47	178,0
$C_{B,0}$ $\text{gO}_2/\text{m}^3$			

$d$  – rozcieńczenie ścieków  $(c-a)/(b-a) = 1:175$

Analizowany potok, przed ujściem do Wisły, tworzy jezioro i rozlewiska. Czas przepływu wody na obszarze jeziora i rozlewisk o długości około 500 m, szerokości około 30 m i średniej głębokości około 0,3 m wynosił 0,76 d, natomiast podczas przepływów niżówkowych – 3,9 d. Przy czasie przepływu 0,76 d szybkość zużycia tlenu na biochemiczne utlenianie zanieczyszczeń wynosiła  $2,59 \text{ gO}_2/(\text{m}^3\text{d})$  (rys. 1, przekrój za dopływem), natomiast przy czasie równym 3,9 d –  $1,63 \text{ gO}_2/(\text{m}^3\text{d})$  (rys. 1, przekrój za dopływem). W związku z tym w okresie letnim, kiedy temperatura wody może sięgać  $20^\circ\text{C}$ , dopływające ścieki mogły powodować

zmniejszenie ilości tlenu w wodzie o  $1,97 \pm 6,36 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  w wyniku zachodzenia procesów biochemicznego utleniania związków organicznych i respiracji endogennej organizmów heterotroficznych obecnych w wodzie. Biorąc pod uwagę dodatkowo proces nityfikacji, można spodziewać się latem znacznego ograniczenia zawartości tlenu w wodzie (aż do wystąpienia jego deficytu) na obszarze jezior i rozlewisk, o ile ścieki będą nadal odprowadzane do potoku.

### Analiza procesów zachodzących w jeziorze i rozlewiskach

Stan warunków tlenowych w wodach powierzchniowych uzależniony jest od przebiegu wielu procesów, np. absorpcji tlenu z atmosfery, biochemicznego utleniania związków organicznych, nityfikacji oraz fotosyntetycznej produkcji tlenu. W celu określenia intensywności tych procesów przeprowadzono analizy próbek wody pobranych przed i za jeziorem i rozlewiskami, których wyniki zawiera tabela 5.

Tabela 5. Jakość wody w potoku przed oraz za jeziorem i rozlewiskami

Table 5. Quality of the watercourse water above and below the lake and floodplains

Wskaźnik, jednostka	Przed rozlewiskami	Za rozlewiskami
Tlen rozpuszczony, $\text{gO}_2/\text{m}^3$	13,4 (T=2°C)	8,2 (T=1,5°C)
Tlen rozpuszczony po 24 h (pr. ciemna), $\text{gO}_2/\text{m}^3$	12,8 (T=1,8°C)	7,6 (T=1,8°C)
Tlen rozpuszczony po 24 h (pr. jasna), $\text{gO}_2/\text{m}^3$	13,0 (T=1,8°C)	7,8 (T=1,8°C)
$d[\text{BZT}_c]/dt$ , $\text{gO}_2/(\text{m}^3\text{d})$	0,3 (T=1,8°C)	0,3 (T=1,8°C)
$(P_f - R_f)$ , $\text{gO}_2/(\text{m}^3\text{d})$	0,1 (T=1,8°C)	0,1 (T=1,8°C)
Fosforany, $\text{gP}/\text{m}^3$	0,166	0,0587
Fosfor ogólny, $\text{gP}/\text{m}^3$	0,22	0,42
Azot amonowy, $\text{gN}/\text{m}^3$	1,2	0,08
Azotyny, $\text{gN}/\text{m}^3$	0,027	0,005
Azotany, $\text{gN}/\text{m}^3$	1,873	1,795
Azot Kjeldahla, $\text{gN}/\text{m}^3$	1,29	0,87
Azot ogólny, $\text{gN}/\text{m}^3$	3,19	2,67
Azot organiczny, $\text{gN}/\text{m}^3$	0,09	0,79

Akumulacja zawieszin pochodzenia ściekowego na obszarze jeziora i rozlewisk może wywierać niekorzystny wpływ na stan warunków tlenowych w wodzie. Konieczne jest zatem określenie powierzchniowej szybkości ( $R_T$ ) zużycia tlenu wywołanego procesami zachodzącymi w osadach dennych. Ponieważ w praktyce bardzo trudno jest wyznaczyć bezpośrednio (na podstawie pomiaru) szybkość  $R_T$ , dlatego zbudowano model opisujący szybkość zmian wybranych wskaźników jakości wody – tlenu, azotu amonowego, azotynów, azotanów oraz azotu organicznego [6, 9–11]. Postać tego modelu jest następująca:

$$dC_T/dt = k_2(C_T^* - C_T) - (d[\text{BZT}_c]/dt)R_{CT} + (R_T/H)R_{CT} + (P_f - R_f) + - R_{NI}(3,16 \text{ gO}_2/\text{gN})R_{[\text{NH}_4^+]}R_{CT} + - R_{NII}(1,11 \text{ gO}_2/\text{gN})R_{[\text{NO}_2^-]}R_{CT} \quad (5)$$

$$k_2 = (5,34/86400)V^{0,67}H^{-1,85}1,0241T^{-20} \quad (6)$$

$$d[\text{NH}_4^+]/dt = (R_A - R_{NI}R_{[\text{NH}_4^+]})R_{CT} \quad (7)$$

$$d[\text{NO}_2^-]/dt = (R_{NI}R_{[\text{NH}_4^+]} - R_{NII}R_{[\text{NO}_2^-]})R_{CT} \quad (8)$$

$$d[\text{NO}_3^-]/dt = R_{NII}R_{[\text{NO}_2^-]}R_{CT} - (R_D/H)R_{[\text{NO}_3^-]} \quad (9)$$

$$d[\text{N}_{\text{org}}]/dt = R_{[\text{N}_{\text{org}}]}/H - R_A R_{CT} \quad (10)$$

$$R_A = (0,084 \text{ gN}/\text{gO}_2)(d[\text{BZT}_c]/dt) \quad (11)$$

$$C_T^* = 14,652 - 0,41022T + 0,007991T^2 - 0,000077774T^3 \quad (12)$$

w którym:

$C_T$  – zawartość tlenu rozpuszczonego,  $\text{gO}_2/\text{m}^3$

$[\text{NH}_4^+]$  – zawartość azotu amonowego,  $\text{gN}/\text{m}^3$

$[\text{NO}_2^-]$  – zawartość azotynów,  $\text{gN}/\text{m}^3$

$[\text{NO}_3^-]$  – zawartość azotanów,  $\text{gN}/\text{m}^3$

$[\text{N}_{\text{org}}]$  – zawartość azotu organicznego,  $\text{gN}/\text{m}^3$

$t$  – czas, s

$k_2$  – stała szybkości absorpcji tlenu z atmosfery,  $1/s$

$T$  – temperatura wody, °C

$C_T^*$  – zawartość tlenu w stanie nasycenia,  $\text{gO}_2/\text{m}^3$

$d[\text{BZT}_c]/dt$  – szybkość zmian  $\text{BZT}_c$ ,  $\text{gO}_2/(\text{m}^3\text{s})$

$R_T$  – powierzchniowa szybkość zużycia tlenu wywołana procesami biochemicznego utleniania związków organicznych zawartych w osadach dennych,  $\text{gO}_2/(\text{m}^2\text{s})$

$H$  – średnia głębokość cieku, m

$V$  – prędkość przepływu wody, m/s

$(P_f - R_f)$  – szybkość fotosyntetycznej produkcji tlenu w fazie wodnej (fotosynteza minus respiracja endogenna fotoautotrofów),  $\text{gO}_2/(\text{m}^3\text{s})$

$R_{NI}$  – szybkość nityfikacji I stopnia,  $\text{gN}/(\text{m}^3\text{s})$

$R_{NII}$  – szybkość nityfikacji II stopnia,  $\text{gN}/(\text{m}^3\text{s})$

$R_D$  – szybkość denityfikacji,  $\text{gN}/(\text{m}^2\text{s})$

$R_A$  – szybkość amonifikacji,  $\text{gN}/(\text{m}^3\text{s})$

$R_{[\text{N}_{\text{org}}]}$  – szybkość tworzenia związków organicznych zawierających azot,  $\text{gN}/(\text{m}^2\text{s})$

$K_{[\text{O}_2]}$  – stała Michaelisa-Menten (ok.  $0,1 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ )

$K_{[\text{NH}_4^+]}$  – stała Michaelisa-Menten (ok.  $0,2 \text{ gN}/\text{m}^3$ )

$K_{[\text{NO}_2^-]}$  – stała Michaelisa-Menten (ok.  $0,2 \text{ gN}/\text{m}^3$ )

$K_{[\text{NO}_3^-]}$  – stała Michaelisa-Menten (ok.  $0,06 \text{ gN}/\text{m}^3$ )

$R_{CT} = C_T/(K_{[\text{O}_2]} + C_T)$

$R_{[\text{NH}_4^+]} = [\text{NH}_4^+]/(K_{[\text{NH}_4^+]} + [\text{NH}_4^+])$

$R_{[\text{NO}_2^-]} = [\text{NO}_2^-]/(K_{[\text{NO}_2^-]} + [\text{NO}_2^-])$

$R_{[\text{NO}_3^-]} = [\text{NO}_3^-]/(K_{[\text{NO}_3^-]} + [\text{NO}_3^-])$

W równaniach (5), (10) i (11) założono, że pochodna  $d[\text{BZT}_c]/dt$  przez pierwsze 48 h była w przybliżeniu stała, co wynika z przebiegu krzywej  $\text{BZT}(t)$  (rys. 1 – próbka pobrana w przekroju za dopływem ścieków), której nachylenie było w przybliżeniu stałe w czasie w przedziale  $0 \div 48$  h.

Całkowanie modelu wymagało przyjęcia następujących założeń: długość rozlewisk 500 m, szerokość rozlewisk 30 m, średnia głębokość 0,3 m, strumień objętości  $0,06864 \text{ m}^3/\text{s}$ . Przy takich założeniach prędkość przepływu wynosiła  $V=0,007627 \text{ m/s}$ , a czas przepływu  $t=65557 \text{ s}$ , tj. 0,76 d. Na podstawie danych pomiarowych (tab. 5) wyestymowano nieznane wartości parametrów modelu opisanego równaniami (5)–(12). Wartości parametrów opisujących szybkość procesów mających wpływ na jakość wody zestawiono w tabeli 6. Szybkości te odnoszą się do warunków

Tabela 6. Wyniki estymacji parametrów modelu (5)–(12)  
Table 6. Results of model parameter estimation (5)–(12)

Parametr, jednostka	Wartość
$R_T$ , $gO_2/(m^2s)$	$-1,7375 \cdot 10^{-5}$
$R_{NI}$ , $gN/(m^3s)$	$2,6069 \cdot 10^{-5}$
$R_{NII}$ , $gN/(m^3s)$	$3,1839 \cdot 10^{-4}$
$R_D$ , $gN/(m^2s)$	$5,8472 \cdot 10^{-6}$
$R_{[N_{org}]}$ , $gN/(m^2s)$	$1,0966 \cdot 10^{-5}$
$R_A$ , $gN/(m^3s)$	$2,9167 \cdot 10^{-7}$

panujących w wodzie w temperaturze około  $1,8^\circ C$ , przy czym w temperaturze zbliżonej do  $20^\circ C$  mogą one być około 3–4-krotnie większe. Na szczególną uwagę zasługuje wartość parametru  $R_T = -1,7375 \cdot 10^{-5} gO_2/(m^2s)$ . W temperaturze  $20^\circ C$  wartość tego parametru będzie wynosiła około  $-6,95 \cdot 10^{-5} gO_2/(m^2s)$ , tj. około  $-6 gO_2/(m^2d)$ .

Wyniki całkowania modelu (5)–(12) przy wartościach początkowych podanych w tabeli 5 wskazują, że na skutek przebiegu procesów biochemicznych w temperaturze  $1,8^\circ C$  nastąpiło znaczne zmniejszenie zawartości tlenu oraz azotu amonowego i azotanów w wodzie. Szybkość procesu nityfikacji II stopnia była w przybliżeniu o rząd większa od szybkości nityfikacji I stopnia (tab. 6) w konsekwencji czego zawartość azotanów była znacznie mniejsza od ilości azotanów (tab. 5). W wodach naturalnych ilość azotanów jest zwykle znacznie mniejsza od azotu amonowego i azotanów na skutek szybko przebiegającej nityfikacji II stopnia [12–14].

Z danych zawartych w pracach [1–3, 15–17] wynika, że osady rzeczne wykazują szybkość zużycia tlenu około  $-2,0 gO_2/(m^2d)$  w temperaturze  $20^\circ C$ , natomiast osady piaszczyste w tej samej temperaturze zużywają tlen w zakresie  $-0,2 \div -1,0 gO_2/(m^2d)$ . W przypadku komunalnych osadów ściekowych szybkość zużycia tlenu zmienia się w zakresie  $-1 \div -20 gO_2/(m^2d)$  w zależności od stopnia tlenowej i/lub beztlenowej stabilizacji osadów. Porównując otrzymaną wartość  $R_{T20}$  z danymi literaturowymi można stwierdzić, że na rozpatrywanym obszarze rozlewisk i jeziora doszło do akumulacji zawieszin pochodzących ze ścieków z zakładu drobiarskiego. Mimo znacznej ilości odprowadzonych zawieszin, utworzone z nich osady, w połączeniu z istniejącymi, powodują stosunkowo małe zużycie tlenu, ponieważ odprowadzanie ścieków było rozłożone w czasie. Czynnikiem sprzyjającym mniejszemu zużyciu tlenu jest zachodzący ciągły proces tlenowej i beztlenowej (w głębszych warstwach) stabilizacji osadów. W okresie letnim, kiedy temperatura wody może zbliżyć się do  $20^\circ C$ , szybkość wszystkich procesów może wzrosnąć 4-krotnie, a procesy fotosyntezy 10-krotnie (wzrost może być jeszcze większy na skutek wzmoczonego rozwoju glonów). Obecność glonów w porze dnia sprzyjać będzie zwiększeniu ilości tlenu w wodzie, lecz w godzinach nocnych w wyniku respiracji endogennej zawartość tlenu może obniżyć się do wartości bliskich zeru. Pozostawiając bez zmian początkowe wartości wskaźników jakości wody (w przypadku tlenu mógłby, z uwagi na fotosyntezę, wystąpić stan przesylenia tlenu), obliczona zawartość tlenu na końcu rozlewisk może osiągnąć wartość  $0,76 gO_2/m^3$  (przy  $4R_T$ ). Jeżeli wraz z upływem czasu osady ulegną dalszej mineralizacji, a szybkość zużycia tlenu przez osady uległaby zwiększeniu (wartość bezwzględna) do  $2R_T$ , to obliczona zawartość tlenu na końcu rozlewisk mogłoby osiągnąć wartość około  $4,4 gO_2/m^3$ . Gdyby w okresie letnim nie wystąpiło

przesycenie wody tlenem, a jego zawartość byłaby bliska stanowi nasycenia (ok.  $9,0 gO_2/m^3$  w temp.  $20^\circ C$ ), to na końcu rozlewisk ilość tlenu uległaby zmniejszeniu przy szybkości  $4R_T$  do  $0,41 gO_2/m^3$ , natomiast przy szybkości  $2R_T$  do  $3,39 gO_2/m^3$ . Obliczenia wykazały, że przy szybkości  $2R_T$  zawartość tlenu osiągnęłaby minimum lokalne o wartości  $3,14 gO_2/m^3$  w przekroju o współrzędnej  $x=175,3 m$ . Począwszy od tego przekroju podaż tlenu przewyższałaby jego zużycie. Przedstawione obliczenia dotyczące okresu letniego są wynikiem obliczeń symulacyjnych, z których wynika, że na obszarze rozlewisk woda może zawierać nieznaczne ilości tlenu, co wpłynie niekorzystnie na rozwój biocenozy. W takich warunkach zachodzą będą procesy beztlenowe, głównie w osadach dennych, powodując powstawanie różnych związków o nieprzyjemnym zapachu np. siarkowodoru, merkaptanów, kwasów organicznych, fosforiaku oraz bezwonnego metanu.

Gdyby ścieki były nadal odprowadzane do potoku, to zawartość tlenu w wodzie na końcu rozlewisk byłaby jeszcze mniejsza. W przypadku, gdyby szybkość zużycia tlenu w procesie biochemicznego utleniania zanieczyszczeń wyniosła  $2,59 gO_2/(m^3d)$  (rys. 1, przekrój za dopływem), to przy początkowej ilości  $13,4 gO_2/m^3$  jego zawartość na końcu rozlewisk wynosiłaby  $0,36 gO_2/m^3$ . W sytuacji, gdyby szybkość zużycia tlenu pozostała bez zmian, lecz początkowa zawartość tlenu zmalała do  $9,0 gO_2/m^3$ , wówczas ilość tlenu na końcu rozlewisk zmniejszyłaby się do  $0,29 gO_2/m^3$ . Analizując przebieg zmian zawartości tlenu w temperaturze  $20^\circ C$ , przy prędkości  $4R_T$  i ilościach początkowych  $13,4 gO_2/m^3$  oraz  $9,0 gO_2/m^3$  stwierdzono, że przypadkowe odprowadzenie ścieków do potoku może spowodować dodatkowe odtlnienie wody, odpowiednio o  $0,4 gO_2/m^3$  i  $0,12 gO_2/m^3$ . Z tego względu zawartość tlenu w wodzie na obszarze rozlewisk i jezior w okresie letnim będzie zbyt mała do rozwoju wyższych tlenowych organizmów zwierzęcych.

Mineralizacja osadów organicznych jest procesem powolnym. Szybkość zużycia tlenu ( $R_T$ ) w wyniku tlenowej mineralizacji osadów można opisać zależnością:

$$dR_T/dt = -k_{RT}R_T \quad (13)$$

$$k_{RT} = k_{RT20}\Theta^{T-20} \quad (14)$$

Stała szybkości  $k_{RT20}$  ( $T=20^\circ C$ ), zależnie od rodzaju osadów, zmienia się w zakresie od  $0,0061$  1/d do  $0,0070$  1/d, a współczynnik temperaturowy ( $\Theta$ ) wynosi około  $1,065$  [15, 16]. W związku z tym, w wyniku zachodzenia biochemicznego utleniania osadów, dwukrotne zmniejszenie powierzchniowego zużycia tlenu ( $R_T$ ) wystąpi po około 107 d (przy  $k_{RT20}=0,0065$  1/d) lub po około 330 d w temperaturze  $T=1,8^\circ C$  (przy  $k_{RT1,8}=0,0021$  1/d). Dwukrotne zmniejszenie wartości  $R_T$  jest wystarczające, aby w jeziorze i rozlewiskach nie wystąpiła zbyt mała zawartość tlenu. W związku z tym po upływie około roku od momentu zakończenia wprowadzania niewłaściwie oczyszczonych ścieków do potoku, osady ściekowe ulegną znacznej tlenowej mineralizacji i nie będą mieć istotnego wpływu na warunki tlenowe środowiska wodnego.

## Podsumowanie

Przedstawiona metoda analizy wpływu ścieków z przemysłu spożywczego na środowisko wodne cieków wodnych wykazała, że zakład przemysłowy odprowadzając niewłaściwie oczyszczone ścieki do potoku przyczynił się do zmiany warunków tlenowych środowiska wodnego. Z uwagi

na dostatecznie dużą prędkość przepływu wody w potoku nie stwierdzono w jego osadach akumulacji zawieszin pochodzących ze ścieków. Odprowadzane ścieki przyczyniły się jednak do znacznego odtlenienia wody w rozlewiskach i jeziorze, do których wpada potok, na skutek akumulacji zawieszin pochodzących ze ścieków w osadach dennych tych akwenów. Wytworzone z zawieszin ściekowych osady, w połączeniu z istniejącymi, charakteryzowały się szybkością powierzchniowego zużycia tlenu zbliżoną do wartości charakterystycznych w przypadku osadów pochodzenia naturalnego, z domieszką osadów ściekowych. Na skutek zaprzestania odprowadzania ścieków, osady wraz z upływem czasu ulegną mineralizacji i nie będą się przyczyniać do istotnego zużycia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Omówiona metoda modelowania procesów zachodzących w środowisku wodnym daje możliwość oszacowania wartości parametrów kinetycznych tych procesów, ich szybkości oraz stopnia zanieczyszczenia wody biologicznie rozkładalnymi substancjami organicznymi.

## LITERATURA

1. K.R. ABHILASH, T.V. RAVEENDRAN, V.P. LIMNA MOL, M.P. DEEPAK: Sediment oxygen demand in cochin backwaters, a tropical estuarine system in the south-west coast of India. *Marine Environmental Research* 2012, Vol. 79, pp. 160–166.
2. B.J. CROMPTON: Effect of land use on sediment oxygen demand dynamics in blackwater streams. University of Georgia, 2005.
3. W.-C. LIU: Measurement of sediment oxygen demand for modeling dissolved oxygen distribution in tidal Keelung River. *Water and Environment Journal* 2009, Vol. 23, pp. 100–109.
4. J.M. EILERS, R. RAYMOND: Sediment Oxygen Demand in Selected Sites of the Lost River and Klamath River. Tetra Tech Inc., Fairfax 2005.
5. C.A. SLAMA: Sediment oxygen demand and sediment nutrient content of reclaimed wetlands in the oil sands region of Northeastern Alberta. University of Windsor, 2010.
6. A. BIELSKI: Wpływ zrzutu nieoczyszczonych ścieków na środowisko wodne cieku. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, t. 15, nr 2, ss. 119–142.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz. U. nr 257, poz. 1545.
8. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód i do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. nr 137, poz. 984.
9. METCALF & EDDY: *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. McGraw Hill, 2004.
10. D.O. OMOLE, E.O. LONGE, A.G. MUSA: An approach to reaeration coefficient modeling in local surface water quality monitoring. *Environmental Modeling and Assessment* 2013, Vol. 18, No. 1, pp. 85–94.
11. C. FAN, W.-S. WANG, K.F.-R. LIU, T.-M. YANG: Sensitivity analysis and water quality modeling of a tidal river using a modified Streeter-Phelps equations with HEC-RAS-calculated hydraulic characteristics. *Environmental Modeling and Assessment* 2012, Vol. 17, No. 6, pp. 639–651.
12. H. WU, J. ZHANG, R. WEI, S. LIANG, C. LI, H. XIE: Nitrogen transformations and balance in constructed wetlands for slightly polluted river water treatment using different macrophytes. *Environmental Science and Pollution Research* 2013, Vol. 20, No. 1, pp. 443–451.
13. H. BU, W. MENG, Y. ZHANG: Nitrogen pollution and source identification in the Haicheng River basin in Northeast China. *Science of the Total Environment* 2011, Vol. 409, No. 18, pp. 3394–3402.
14. Państwowy Monitoring Środowiska: Wyniki badań wód powierzchniowych – rzeki, 2011 rok. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Katowice 2012.
15. M.C. DOYLE, D.D. LYNCH: Sediment oxygen demand in Lake Ewauna and Klamath River, Oregon, June 2003. U.S. Geological Survey, Reston 2005.
16. A.H. ZIADAT, B.W. BERDANIER: Stream depth significance during in-situ sediment oxygen demand measurements in shallow streams. Fairfield University, 2004.
17. M. TRIMMER, D.B. NEDWELL, D.B. SIVYER, S.J. MALCOLM: Seasonal benthic matter mineralisation measured by oxygen uptake and denitrification along a transect of the inner and outer River Thames estuary, UK. *Marine Ecology Progress Series* 2000, Vol. 197, pp. 103–119.

## Bielski, A. Influence of Bio-degradable Wastewater Components on Oxygen Conditions of the Receiver – Case Study. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 2, pp. 37–42.

**Abstract:** A method for analyzing impact of poorly treated wastewater on aquatic environment of a watercourse was presented. Long-term discharge of such wastewater has a long-lasting impact on bottom sediment properties. In order to assess changes in water environment that result from the waste discharge, kinetics of biochemical processes was studied. In a model of biochemical oxidation of organic carbon compounds, equations describing changes in total biochemical oxygen demand as well as content variations of dissolved oxygen in time were used. A sufficiently high watercourse velocity prevented accumulation of suspended solids from the wastewater, in the watercourse sediment. The accumulation did take place in the bottom sediments of the floodplains and the lake that the watercourse flowed into. It was demonstrated that the wastewater discharge

contributed to a significant water deoxygenation, mainly in the floodplains and the lake. In addition, the bottom sediments demonstrated surface oxygen consumption at the same level that was typical for natural deposits with an addition of sewage sludge. Using a mathematical model describing changes in the dissolved oxygen and nitrogen concentrations (organic nitrogen, ammonia, nitrites and nitrates), surface rate of oxygen consumption by sediments, surface rate of organic nitrogen synthesis, surface rate of denitrification as well as the rates of nitrification of the first and second degree, denitrification and ammonification were determined. The method of modeling biochemical processes in aquatic environment enables estimation of kinetic parameters of selected processes, their rate as well as a degree of water pollution with biologically degradable organic substances.

**Keywords:** Aquatic environment, industrial wastewater, bottom sediments, oxygen demand, oxidation kinetics.