

Andrzej BIELSKI

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Środowiska
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: abielski@riad.usk.pk.edu.pl

Wpływ zrzutu nieoczyszczonych ścieków na środowisko wodne cieków

Przedstawiono sposób oceny wpływu na środowisko wodne nieoczyszczonych ścieków zawierających osad czynny. Odległe w czasie, incydentalne zrzuty ścieków, w szczególności miejskich, wykazują szybki zanik oddziaływania na fazę wodną cieków. W celu wykazania faktu odprowadzenia ścieków, bez względu na ich korzystny czy też niekorzystny wpływ na odbiornik, konieczne było przeprowadzenie badań własności osadów dennych zdeponowanych bezpośrednio powyżej i poniżej przekroju zrzutu ścieków. Zmiana niektórych własności osadu może być wykazana tylko za pomocą modelu matematycznego, opisującego przebiegi procesów zachodzących w próbce wody i próbce wody z osadami. Model matematyczny zawiera równania różniczkowe opisujące zmiany w czasie wskaźników jakości wody oraz koncentracji mikroorganizmów. Równania opisują przebiegi następujących procesów: biochemiczne utlenianie związków organicznych, nityfikację pierwszego i drugiego stopnia, denitryfikację, amonifikację, defosfatację. W równaniach wzrostu mikroorganizmów uwzględniono asymilację azotu i fosforu. W opisie kinetyki wzrostu organizmów heterotroficznych uwzględniono także respirację endogenną oraz zamieranie komórek. Model matematyczny umożliwił określenie maksymalnej szybkości przemian zanieczyszczeń w próbkach wody i wody z osadami pobranych w przekrojach położonych powyżej i poniżej zrzutu ścieków. Na podstawie informacji o stężeniach wybranych substancji oraz szybkościach procesów biochemicznych w próbkach wody i wody z osadami wykazano istnienie w przeszłości zrzutu ścieków do potoku i jego wpływ na osady denne cieków. Próbkę wody zawierającą osady, pobrane powyżej i poniżej zrzutu ścieków zawierających osad czynny, miały różne własności. Dodanie osadów do próbki wody powoduje zmianę szybkości procesów biologicznych w porównaniu z tymi, jakie obserwowano w próbkach wody bez osadów. Próbkę osadów pobranych w przekroju poniżej zrzutu ścieków, dodana do próbki wody, powoduje wystąpienie gwałtownego zużycia tlenu (procesy chemiczne i/lub biochemiczne) w ciągu pierwszych 6 godzin inkubacji próbki wody z osadem. Zużycie to jest większe od zużycia tlenu w próbce z osadem pobranym powyżej zrzutu ścieków. Warunki bez-tlenowe, jakie panowały w osadzie pobranym w przekroju poniżej zrzutu ścieków, przyczyniły się do wzrostu organizmów denitryfikujących. Dodanie tego osadu do próbki wody spowodowało wystąpienie procesu denitryfikacji.

Słowa kluczowe: ścieki, zanieczyszczenia, woda, rzeka, kinetyka przemian zanieczyszczeń

Oznaczenia

Alfabet łaciński:

[N-NH₃] - stężenie azotu amonowego, gN-NH₃/m³

[N-NO₂⁻] - stężenie azotu azotynowego, gN-NO₂⁻/m³

[N_{org.}] - stężenie azotu organicznego, gN_{org.}/m³

$[P_{org.}]$	- stężenie fosforu organicznego, $gP_{org.}/m^3$
$[P-PO_4^{3-}]$	- stężenie ortofosforanów, $gP-PO_4^{3-}/m^3$
C_B	- wartość całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT _C), gO_2/m^3
C_T	- stężenie tlenu, gO_2/m^3
I_T	- stała inhibicji dla denitryfikacji z uwagi na obecność tlenu ok. $0,1 gO_2/m^3$
K_B	- stała Michaelisa-Menten dla BZT _C ok. $100 gO_2/m^3$
$K_{B,D}$	- stała Michaelisa-Menten dla BZT _C dla procesu denitryfikacji ok. $0,01 gO_2/m^3$
k_d	- stała szybkości respiracji endogennej organizmów heterotroficznych ok. $0,1 d^{-1}$
k_{dd}	- stała szybkości zamierania organizmów heterotroficznych ok. $0,01 d^{-1}$
K_{NH_3}	- stała Michaelisa-Menten dla azotu amonowego ok. $0,2 gN-NH_3/m^3$
K_{NO_2}	- stała Michaelisa-Menten dla azotu azotynowego ok. $0,2 gN-NO_2^-/m^3g$
K_{NO_3}	- stała Michaelisa-Menten dla denitryfikacji ok. $0,1 gN-NO_3^-/g$
K_T	- stała Michaelisa-Menten dla tlenu ok. $0,1 gO_2/m^3$
R_B	- szybkość procesu zerowego rzędu zużycia tlenu dla czasu $t \leq 6$ godzin, $gO_2 BZT_C/(m^3d)$
t	- czas procesu, d
w	- współczynnik zmniejszenia BZT _C w wyniku zachodzenia procesu denitryfikacji ok. $3,7 gO_2/gN-NO_3^-$
X_D	- koncentracja denitryfikatorów, $g s.m.org./m^3$
X_H	- koncentracja organizmów heterotroficznych, $g s.m.org./m^3$
$X_{N,I}$	- koncentracja nitryfikatorów I stopnia, $g s.m.org./m^3$
$X_{N,II}$	- koncentracja nitryfikatorów II stopnia, $g s.m.org./m^3$

Alfabet grecki:

α_N	- udział azotu w komórkach organizmów ok. 0,122
α_P	- udział fosforu w komórkach organizmów ok. 0,0226
$\alpha_{S,N}$	- współczynnik stechiometryczny dla azotu
$\alpha_{S,P}$	- współczynnik stechiometryczny dla fosforu
$\Delta x_{j,D}$	- współczynnik wzrostu denitryfikatorów ok. $0,45 g s.m.org./gN-NO_3^-$
$\Delta x_{j,H}$	- współczynnik wzrostu organizmów heterotroficznych ok. $0,5 g s.m.org./gO_2 BZT_C$
$\Delta x_{j,N,I}$	- współczynnik wzrostu nitryfikatorów I stopnia ok. $0,147 g s.m.org./gN-NH_3$
$\Delta x_{j,N,II}$	- współczynnik wzrostu nitryfikatorów II stopnia ok. $0,02 g s.m.org./gN-NO_2^-/g$
$\Delta x_{j,N,T,II}$	- współczynnik zużycia tlenu podczas nitryfikacji II stopnia ok. $1,11 gO_2/gN-NO_2^-$
$\Delta x_{j,T,N,I}$	- współczynnik zużycia tlenu podczas nitryfikacji I stopnia ok. $3,16 gO_2/gN-NH_3$

- μ_B^{\max} - stała szybkości procesu biochemicznego utleniania związków organicznych, d^{-1}
- μ_D^{\max} - stała szybkości denitryfikacji, d^{-1}
- $\mu_{N,II}^{\max}$ - stała szybkości nitryfikacji II stopnia, d^{-1}
- $\mu_{N,I}^{\max}$ - stała szybkości nitryfikacji I stopnia, d^{-1}
- ζ - współczynnika zużycia tlenu na utlenienie biomasy organizmów heterotroficznych ok. 1,455 gO₂/g s.m.org.

Indeksy:

dolny:

o - dotyczy początkowego stężenia lub koncentracji mikroorganizmów (w chwili $t = 0$)

górnny:

' - dotyczy ilorazu koncentracji mikroorganizmów i odpowiedniego współczynnika wzrostu ($X'_j = X_j / \Delta x_j$)

Wstęp

Analiza wpływu ścieków na środowisko wodne, w odległym horyzoncie czasowym, po zakończeniu odprowadzania zanieczyszczeń wymaga przeprowadzenia badań tych elementów środowiska wodnego, których właściwości mogły ulec zmianie. Mogą nimi być osady dennie, zbiorowiska organizmów roślinnych, zwierzęcych lub mikroorganizmów. W opisanym dalej przypadku oddziaływania oczyszczalni na środowisko postanowiono przeprowadzić badania osadów dennych potoku, do którego odprowadzono kilkakrotnie nieoczyszczone ścieki wraz z osadem czynnym. Warstwa osadów zgromadzona na dnie ciek stała się źródłem informacji o historii oddziaływania oczyszczalni ścieków na środowisko wodne.

W celu dokonania oceny zmian w środowisku wodnym przeprowadzono badania porównawcze próbek osadów dennych ciek, pobranych w przekrojach położonych powyżej i poniżej zrzutu ścieków.

Ponieważ opisany w artykule przypadek odprowadzania nieoczyszczonych ścieków do potoku był przedmiotem postępowania sądowego, dlatego wszelkiego rodzaju nazwy własne nie zostaną podane.

Mała biologiczna oczyszczalnia ścieków została wybudowana w latach 1999-2000 na obszarze parku krajobrazowego. W skład wybudowanej oczyszczalni weszły następujące obiekty i urządzenia: punkt zlewny, komora krat, przepompownia ścieków surowych, osadnik wstępny, komora denitryfikacji, komora tlenowa z procesem nitryfikacji, osadniki wtórne, komora pomiarowa.

Ścieki z oczyszczalni miały być odprowadzane do pobliskiego potoku. Oczyszczalnia otrzymała pozwolenie wodnoprawne na odprowadzanie oczyszczonych ścieków komunalnych na okres do 2007 roku.

W 2007 roku rozpoczęło się kolejne postępowanie administracyjne w sprawie wydania nowego pozwolenia wodnoprawnego. W czasie wizji terenowej w 2007 roku stwierdzono nieprawidłowości w działaniu oczyszczalni: odprowadzone ścieki charakteryzowały się nieprzyjemnym zapachem, w rejonie wylotu ścieków do potoku tworzyła się piana, nieczynna była komora krat oraz sonda pomiarowa. Wyniki analiz ścieków surowych i oczyszczonych przeprowadzone w 2007 roku przez różne laboratoria znacznie się różniły. Nieprawidłowości w działaniu oczyszczalni, rozbieżności w wynikach analiz, a także zbyt wysokie stężenie zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych stały się przyczyną odmowy wydania nowego pozwolenia wodnoprawnego. W odmownej decyzji zwrócono ponadto uwagę, że potok prowadzi znikomą ilość wody (w okresie wysokich temperatur i przy małych opadach) i w związku z tym odprowadzanie ścieków niekorzystnie wpłynęłoby na wodę ciekłą poniżej wylotu z oczyszczalni.

W wyniku przerwy w dostawie prądu doszło w 2008 roku do awarii oczyszczalni. Skutkiem awarii był wyciek nieoczyszczonych ścieków do potoku. Przypadki zanieczyszczenia potoku wystąpiły kilkakrotnie wcześniej, w okresie ostatnich trzech lat, i były spowodowane niewłaściwą pracą oczyszczalni oraz nielegalnymi zrzutami ścieków z wozów asenizacyjnych w punkcie zlewnym. W okresie wysokich temperatur i suszy przepływ w potoku jest na tyle niski, że prowadzi on praktycznie tylko ścieki odprowadzane przez oczyszczalnię, których zapach może być traktowany jako efekt zanieczyszczenia ciekłu.

W lipcu 2007 roku doszło do awarii dmuchaw na oczyszczalni, co spowodowało obumarcie osadu czynnego i skutkiem tego niewłaściwą pracą oczyszczalni. W tym samym czasie wystąpiło zanieczyszczenie potoku ściekami. W związku z awarią oczyszczalni podjęta została decyzja o zakończeniu jej eksploatacji w 2008 roku i przekształceniu jej w sieć przepompownię ścieków.

1. Charakterystyka potoku - odbiornika ścieków

Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest mały ciek powierzchniowy o przepływie średniorocznym wynoszącym ok. 0,0415 m³/s. Potok, w dolnym odcinku - aż do ujścia, jest prawie całkowicie zabudowany. Części środkowa i dolna potoku znajdują się na obszarze silnie zurbanizowanym z dużą ilością wylotów kolektorów wód opadowych. Od nieczynnego wylotu ścieków aż do ujścia potok zasilany jest innymi ciekami powierzchniowymi lub wodami z kolektorów. Od byłego miejsca zrzutu ścieków do ujścia długość potoku wynosi około 6300 metrów.

W celu wykazania potencjalnych zmian środowiskowych w potoku na skutek zrzutu ścieków z oczyszczalni wskazane było prowadzenie badań na niezabudowanym odcinku ciekłu. Dalszy odcinek potoku jest na tyle zmieniony przez inne dopływy, że prowadzenie badań nie dałoby możliwości oszacowania zmian środo-

wiskowych, wywołanych zrzutem ścieków, ponieważ ładunek zanieczyszczeń w dopływach jest dominującym.

2. Ilość i jakość ścieków

W 2003 roku oczyszczalnia przyjęła, łącznie z wodami opadowymi, 75 737 m³ ścieków/rok, tj. 207 m³/d. W tym samym roku oczyszczalnia przyjęła i odprowadziła ładunki zanieczyszczeń zestawione w tabeli 1. Na podstawie danych zawartych w niej i znanej ilości ścieków określono stężenia zanieczyszczeń w ściekach (tab. 2).

Tabela 1

Ładunki zanieczyszczeń w ściekach doprowadzonych i odprowadzonych z oczyszczalni - dane za rok 2003

Wskaźnik zanieczyszczeń	Ładunek zanieczyszczeń, kg/rok	
	Dopływający do oczyszczalni	Odprowadzony do odbiornika
BZT ₅	12 221	2006
ChZT	40 941	4545
Zawiesina	21 204	1140
Azot ogólny	1770	1544
Fosfor ogólny	354	121

Tabela 2

Średnie stężenia zanieczyszczeń w ściekach doprowadzonych i odprowadzonych z oczyszczalni - dane za rok 2003 oraz za okres od 01.07.2007 do 31.05.2008 r.

Wskaźnik zanieczyszczeń	Stężenia			
	W dopływie do oczyszczalni		W odpływie z oczyszczalni	
	2003 rok	01.07.2007 do 31.05.2008 r.	2003 rok	01.07.2007 do 31.05.2008 r.
BZT ₅ , gO ₂ /m ³	161,4	234,0	26,5	43,0
ChZT, gO ₂ /m ³	540,6	385,0	60,0	100,0
Zawiesina, g/m ³	280,0	168,0	15,1	27,0
Azot ogólny, gN/m ³	23,4		20,4	
Fosfor ogólny, gP/m ³	4,7		1,6	

W okresie od 01.07.2007 do 31.05.2008 r. nastąpił wzrost, w porównaniu z 2003 rokiem, ilości dopływających ścieków do poziomu 283 m³/d. Pogorszeniu uległy parametry ścieków oczyszczonych (tab. 2). Główną przyczyną wzrostu stężeń za-

nieczyszczeń w ściekach oczyszczonych było prawdopodobnie skrócenie czasu przebywania ścieków w osadnikach i reaktorach biologicznych oraz wzrost stężeń zanieczyszczeń w ściekach surowych. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym okresowemu pogorszeniu jakości ścieków oczyszczonych była nierównomierność dobową i godzinową dopływu ścieków (wzrost przepływów) oraz prawdopodobnie nielegalny zrzut ścieków z wozów asenizacyjnych do kanalizacji.

Wyniki analiz próbek ścieków pobranych w latach 2001-2008 wskazują, że statystycznie stężenia zanieczyszczeń w ściekach surowych są następujące (podano: wartość średnią \pm odchylenie standardowe):

$$\begin{aligned} \text{BZT}_5 &= 265,35 \pm 91,11 \text{ gO}_2/\text{m}^3 \\ \text{ChZT} &= 601,93 \pm 194,13 \text{ gO}_2/\text{m}^3 \\ \text{Zawiesina} &= 285,00 \pm 158,17 \text{ g/m}^3 \end{aligned}$$

natomiast w ściekach oczyszczonych stężenia przyjmują wartości:

$$\begin{aligned} \text{BZT}_5 &= 23,33 \pm 16,69 \text{ gO}_2/\text{m}^3 \\ \text{ChZT} &= 76,30 \pm 37,37 \text{ gO}_2/\text{m}^3 \\ \text{Zawiesina} &= 25,82 \pm 19,57 \text{ g/m}^3 \end{aligned}$$

Ze statystycznego punktu widzenia (przyjęto, że wartości stężeń podlegają rozkładowi normalnemu) najbardziej prawdopodobne są przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń w odniesieniu do BZT_5 (tab. 3) zarówno w przypadku RLM <2000, jak również RLM <2000; 9999>. Przyjęcie dopuszczalnych wartości stężeń dla RLM <2000; 9999> spowodowało wystąpienie przekroczenia dopuszczalnego BZT_5 z prawdopodobieństwem 46%. Jest to wysokie prawdopodobieństwo ryzyka nadmiernego zanieczyszczenia potoku.

Korzystając z rozkładu dwumianowego (Bernoulliego) [1]:

$$P_k = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k} \quad (1)$$

w którym:

P_k - prawdopodobieństwo k -krotnego przekroczenia stężenia dopuszczalnego ($C > C_{\text{dopuszczalne}}$),

n - liczba wszystkich pomiarów stężeń,

k - liczba przekroczeń stężeń dopuszczalnych,

p - prawdopodobieństwo przekroczenia stężenia dopuszczalnego,

q - prawdopodobieństwo nieprzekroczenia stężenia dopuszczalnego,

możliwe jest oszacowanie najbardziej prawdopodobnej (tzn. przy maksymalnej wartości P_k) liczby przekroczeń stężeń dopuszczalnych. Z wyników obliczeń zawartych w tabeli 3 wynika, że najczęstsze przekroczenia musiały występować w odniesieniu do dopuszczalnej wartości $\text{BZT}_5 = 25 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (w 5 przypadkach na 12 comiesięcznych pomiarów lub w 55 przypadkach na 120 comiesięcznych pomiarów).

Tabela 3

Prawdopodobieństwa nieprzekroczenia i przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń w ściekach oczyszczonych oraz najbardziej prawdopodobna liczba przekroczeń stężeń dopuszczalnych

Wskaźnik	Stężenie dopuszczalne odpowiednio dla: RLM < 2000, RLM <2000; 9999>	Prawdopodobieństwo %		Najbardziej prawdopodobna liczba przekroczeń stężeń dopuszczalnych przy:	
		Nieprzekroczenia $q = 1 - p$	Przekroczenia p	12 (1 rok) comiesięcznych pomiarach	120 (10 lat) comiesięcznych pomiarach
BZT ₅	25 gO ₂ /m ³	54,0	46,0	5	55
	40 gO ₂ /m ³	84,1	25,9	3	31
ChZT	125 gO ₂ /m ³	90,3	9,7	1	11
	150 gO ₂ /m ³	97,6	2,4	~0	2
Zawiesina	35 g/m ³	68,1	31,9	4	38
	50 g/m ³	89,3	10,7	1	12

Z obliczeń statystycznych wynika więc, że nadmierne zanieczyszczenie potoku, głównie w odniesieniu do BZT₅, musiało występować dość często mimo braku zgłoszeń interwencyjnych o zanieczyszczeniu potoku.

Z przedstawionych powyżej danych statystycznych dla ścieków surowych wynika, że skład ścieków dopływających do oczyszczalni jest typowy dla ścieków bytowo-gospodarczych. Wyniki analiz próbek ścieków surowych pobranych w dniu 11.06.2007 roku wykazały bardzo dużą zawartość zanieczyszczeń. Wysokie wartości BZT₅, ChZT, zawiesin wskazują na możliwość niekontrolowanego zrzutu do kanalizacji bardzo stężonych ścieków.

W dniu 11.06.2008 roku do potoku odprowadzone zostały również duże ładunki zanieczyszczeń: BZT₅, ChZT, fosforu ogólnego, azotu amonowego, azotu ogólnego, zawiesiny ogólnej. Przy średnim przepływie ścieków Q_{sc} przez oczyszczalnię, wynoszącym ok. 238,65 m³/d, oraz na podstawie analiz ścieków wypływających z kolektora do potoku oszacowane wielkości tych ładunków są następujące:

BZT₅ - 47,8 kgO₂/d
 ChZT - 97,8 kgO₂/d
 fosfor ogólny - 1,99 kgP_{og}/d
 azot amonowy - 14,5 kgN-NH₃/d
 azot ogólny - 18,3 kgN_{og}/d

Na podstawie pomiarów przepływów w potoku i wyników analiz próbek wody ustalono, że w dniu 11.06.2008 roku wielkości zatrzymanych i przetworzonych ładunków zanieczyszczeń w środowisku wodnym tego ciek są następujące:

BZT₅ - 33,0 kgO₂/d
 ChZT - 64,1 kgO₂/d

fosfor ogólny - 0,369 kgP_{og}/d
 azot amonowy - 0,100 kgN-NH₃/d
 azot ogólny - 1,689 kgN_{og}/d

Na podstawie zatrzymanego i przetworzonego ładunku zanieczyszczeń, w dniu 11.06.2008 roku, na niezabudowanym odcinku, począwszy od miejsca zrzutu ścieków, oraz wprowadzonego ładunku zanieczyszczeń do potoku stopień zatrzymania i przetworzenia zanieczyszczeń w potoku wynosi:

69,0% wprowadzonego ładunku BZT₅
 65,5% wprowadzonego ładunku ChZT
 18,5% wprowadzonego ładunku fosforu ogólnego
 0,69% wprowadzonego ładunku azotu amonowego
 9,23% wprowadzonego ładunku azotu ogólnego

Na zatrzymany i przetworzony ładunek zanieczyszczeń w środowisku wodnym potoku składa się nie tylko fizyczna akumulacja w osadach dennych, ale również stopień przemiany ładunku zanieczyszczeń w wyniku zachodzenia procesów chemicznych i biologicznych. Należy zwrócić uwagę, że źle oczyszczone ścieki, odprowadzane do potoku, mogą zawierać osad czynny odpowiedzialny za szereg procesów biologicznych. W tej sytuacji potok stał się reaktorem biologicznym, w którym również zachodziło częściowe oczyszczenie odprowadzonych ścieków.

Najprawdopodobniej zbliżone efekty oddziaływania oczyszczalni na potok miały miejsce w dniu awarii, tj. 28.05.2008 roku, ponieważ analizy ścieków pobranych ze studzienki po oczyszczalni niewiele różniły się od wyników analiz ścieków odprowadzonych do potoku w dniu 11.06.2008 roku. Z uwagi na dość krótki odstęp czasowy prawdopodobnie przepływy w potoku i rowie melioracyjnym były również zbliżone.

Ponieważ przepływ ścieków Q_{sc} przez oczyszczalnię wynosił ok. 238,65 m³/d, na podstawie analiz ścieków wypływających z kolektora do potoku, w dniu awarii, tj. 28.05.2008 r., trwającej co najmniej od 19¹⁴ do co najmniej 21⁴⁰ (tj. 2,43 h), oszacowane wielkości odprowadzonych ładunków (mas) zanieczyszczeń są następujące:

BZT ₅ - 56,1 kgO ₂ /d	(5,68 kgO ₂)
ChZT - 126,2 kgO ₂ /d	(12,8 kgO ₂)
fosfor ogólny - 3,43 kgP _{og} /d	(0,347 kgP _{og})
azot amonowy - 15,2 kgN-NH ₃ /d	(1,54 kgN-NH ₃)
azot ogólny - 19,6 kgN _{og} /d	(1,98 kgN _{og})

Bezpośrednio na podstawie wyników analiz próbek wody i ścieków oraz pomiarów przepływów nie jest możliwe przeprowadzenie dokładniejszych obliczeń i sformułowanie bardziej szczegółowych wniosków, dotyczących oddziaływania oczyszczalni na środowisko. Efekty oddziaływania oczyszczalni na środowisko można wykazać w pośredni sposób, poddając analizie osady denne potoku.

3. Badania potoku

W środowisku wodnym cieków powierzchniowych zachodzi szereg procesów, mających wpływ na stężenia substancji, będących wskaźnikami jakości wód. Niektóre procesy mogą mieć wpływ na stężenie tej samej substancji. W celu określenia szybkości procesów cząstkowych konieczne jest przeprowadzenie badań zmian stężeń wybranych substancji w czasie w próbce wody. Wyznaczone stężenia umożliwiają estymację parametrów modelu matematycznego opisującego zmiany stężeń wybranych substancji. Znając parametry modelu, można oszacować szybkości procesów cząstkowych. Takiego oszacowania nie można przeprowadzić na podstawie znanych przebiegów stężeń w czasie bez wykorzystania modelu matematycznego.

Przedstawiony poniżej model matematyczny uwzględnia szybkości następujących procesów: biochemicznego utleniania węglowych związków organicznych, zużycia tlenu rozpuszczonego w wodzie, amonifikacji naturalnych związków organicznych, nityfikacji I i II stopnia, denityfikacji, defosfatacji naturalnych związków organicznych, asymilacji azotu i fosforu przez mikroorganizmy różnego typu, wzrostu mikroorganizmów różnego typu (organizmy: heterotroficzne, nityfikatory I i II stopnia, denityfikatory). W modelu wykorzystano równania Monoda, opisujące szybkości wzrostu poszczególnych grup mikroorganizmów i szybkości zużywania substratów [2-4]. Podczas wyznaczania BZT_C do próbek dodawany był inhibitor nityfikacji (N-allilotiomicznik), a naczynia reakcyjne były szczelnie zamknięte. W przypadku badań dotyczących zmian stężeń pozostałych wskaźników naczynia reakcyjne były otwarte (próbki miały kontakt z powietrzem atmosferycznym).

Równania modelu matematycznego są następujące:

- a) Zmiany całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie w próbce szczelnie zamkniętej:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta X_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} - R_B(t \leq 6h) + \zeta \cdot k_{dd} X_H \quad (2)$$

- b) Zmiany całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie w pozostałych próbkach:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} = & -\mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta X_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} - R_B(t \leq 6h) \\ & - w \cdot \mu_D^{\max} \frac{X_D}{\Delta X_{j,D}} \frac{[N - NO_3^-]}{K_{NO_3} + [N - NO_3^-]} \frac{I_T}{I_T + C_T} \frac{C_B}{K_{B,D} + C_B} + \zeta \cdot k_{dd} X_H \end{aligned} \quad (3)$$

- c) Zmiany całkowitego biochemicznego zapotrzebowania tlenu w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} = & -\mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta x_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} - R_B (t \leq 6 \text{ h}) \\ & - w \cdot \mu_D^{\max} \frac{X_D}{\Delta x_{j,D}} \frac{[N - NO_3^-]}{K_{NO_3} + [N - NO_3^-]} \frac{I_T}{I_T + C_T} \frac{C_B}{K_{B,D} + C_B} + \zeta \cdot k_{dd} X_H \end{aligned} \quad (4)$$

d) Wzrost organizmów heterotroficznych w czasie:

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_B^{\max} X_H \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} - k_d X_H \frac{C_T}{K_T + C_T} - k_{dd} X_H \quad (5)$$

e) Zmiany stężenia rozpuszczonego tlenu w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{dC_T}{dt} = & -(1 - \zeta \cdot \Delta x_{j,H}) \mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta x_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & - R_B (t \leq 6 \text{ h}) - \zeta \cdot k_d X_H \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & - \Delta x_{j,N,T,I} \cdot \mu_{N,I}^{\max} \frac{X_{N,I}}{\Delta x_{j,N,I}} \frac{[N - NH_3]}{K_{NH_3} + [N - NH_3]} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & - \Delta x_{j,N,T,II} \cdot \mu_{N,II}^{\max} \frac{X_{N,II}}{\Delta x_{j,N,II}} \frac{[N - NO_2^-]}{K_{NO_2} + [N - NO_2^-]} \frac{C_T}{K_T + C_T} \end{aligned} \quad (6)$$

f) Zmiany stężenia rozpuszczonego tlenu w czasie w przypadku wyznaczenia przebiegu BZT_C w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{dC_T}{dt} = & -(1 - \zeta \cdot \Delta x_{j,H}) \mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta x_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & - R_B (t \leq 6 \text{ h}) - \zeta \cdot k_d X_H \frac{C_T}{K_T + C_T} \end{aligned} \quad (7)$$

g) Zmiany stężenia azotu organicznego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{org}}{dt} = & -\alpha_{S,N} \mu_B^{\max} \frac{X_H}{\Delta x_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & + \alpha_N \left(\frac{dX_H}{dt} + k_{dd} X_H + \frac{dX_{N,I}}{dt} + \frac{dX_{N,II}}{dt} + \frac{dX_D}{dt} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

h) Zmiany stężenia azotu amonowego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N} - \text{NH}_3]}{dt} = & \alpha_{\text{S,N}} \mu_{\text{B}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{H}}}{\Delta x_{\text{j,H}}} \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{B}} + C_{\text{B}}} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \\ & - \mu_{\text{N,I}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{N,I}}}{\Delta x_{\text{j,N,I}}} \frac{[\text{N} - \text{NH}_3]}{K_{\text{NH}_3} + [\text{N} - \text{NH}_3]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \\ & - \alpha_{\text{N}} \left(\frac{dX_{\text{H}}}{dt} + k_{\text{dd}} X_{\text{H}} + \frac{dX_{\text{N,I}}}{dt} + \frac{dX_{\text{N,II}}}{dt} + \frac{dX_{\text{D}}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

i) Wzrost nitryfikatorów I stopnia w czasie:

$$\frac{dX_{\text{N,I}}}{dt} = \mu_{\text{N,I}}^{\text{max}} X_{\text{N,I}} \frac{[\text{N} - \text{NH}_3]}{K_{\text{NH}_3} + [\text{N} - \text{NH}_3]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \quad (10)$$

j) Zmiany stężenia azotu azotynowego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N} - \text{NO}_2^-]}{dt} = & \mu_{\text{N,I}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{N,I}}}{\Delta x_{\text{j,N,I}}} \frac{[\text{N} - \text{NH}_3]}{K_{\text{NH}_3} + [\text{N} - \text{NH}_3]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \\ & - \mu_{\text{N,II}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{N,II}}}{\Delta x_{\text{j,N,II}}} \frac{[\text{N} - \text{NO}_2^-]}{K_{\text{NO}_2} + [\text{N} - \text{NO}_2^-]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \end{aligned} \quad (11)$$

k) Zmiany stężenia azotu azotanowego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N} - \text{NO}_3^-]}{dt} = & \mu_{\text{N,II}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{N,II}}}{\Delta x_{\text{j,N,II}}} \frac{[\text{N} - \text{NO}_2^-]}{K_{\text{NO}_2} + [\text{N} - \text{NO}_2^-]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \\ & - \mu_{\text{D}}^{\text{max}} \frac{X_{\text{D}}}{\Delta x_{\text{j,D}}} \frac{[\text{N} - \text{NO}_3^-]}{K_{\text{NO}_3} + [\text{N} - \text{NO}_3^-]} \frac{I_{\text{T}}}{I_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{B,D}} + C_{\text{B}}} \end{aligned} \quad (12)$$

l) Wzrost nitryfikatorów II stopnia w czasie:

$$\frac{dX_{\text{N,II}}}{dt} = \mu_{\text{N,II}}^{\text{max}} X_{\text{N,II}} \frac{[\text{N} - \text{NO}_2^-]}{K_{\text{NO}_2} + [\text{N} - \text{NO}_2^-]} \frac{C_{\text{T}}}{K_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \quad (13)$$

m) Wzrost denitryfikatorów w czasie:

$$\frac{dX_{\text{D}}}{dt} = \mu_{\text{D}}^{\text{max}} X_{\text{D}} \frac{[\text{N} - \text{NO}_3^-]}{K_{\text{NO}_3} + [\text{N} - \text{NO}_3^-]} \frac{I_{\text{T}}}{I_{\text{T}} + C_{\text{T}}} \frac{C_{\text{B}}}{K_{\text{B,D}} + C_{\text{B}}} \quad (14)$$

n) Zmiany stężenia fosforu organicznego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{\text{org}}}{dt} = & -\alpha_{S,P} \mu_B^{\text{max}} \frac{X_H}{\Delta X_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & + \alpha_P \left(\frac{dX_H}{dt} + k_{dd} X_H + \frac{dX_{N,I}}{dt} + \frac{dX_{N,II}}{dt} + \frac{dX_D}{dt} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

o) Zmiany stężenia fosforu ortofosforanowego w czasie:

$$\begin{aligned} \frac{d[P - PO_4^{3-}]}{dt} = & \alpha_{S,P} \mu_B^{\text{max}} \frac{X_H}{\Delta X_{j,H}} \frac{C_B}{K_B + C_B} \frac{C_T}{K_T + C_T} \\ & - \alpha_P \left(\frac{dX_H}{dt} + k_{dd} X_H + \frac{dX_{N,I}}{dt} + \frac{dX_{N,II}}{dt} + \frac{dX_D}{dt} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

p) Warunek dla azotu organicznego:

$$[N_{\text{org}}]_o \geq \alpha_N (X_{H,o} + X_{N,I,o} + X_{N,II,o} + X_{D,o}) \quad (17)$$

q) Warunek dla fosforu organicznego:

$$[P_{\text{org}}]_o \geq \alpha_P (X_{H,o} + X_{N,I,o} + X_{N,II,o} + X_{D,o}) \quad (18)$$

Przedstawiony powyżej model matematyczny jest wzorowany na modelu opisanym przez autora w pracy [5]. Podobne modele są szeroko wykorzystywane w opisie przemian zanieczyszczeń w środowisku wodnym [6-12] i technologii ścieków [3, 13-18]. Wybrane wartości stałych do modelu (podane w wykazie zmiennych) przyjęto na podstawie danych zawartych w wielu pozycjach literaturowych [2, 3, 6, 7, 13-16, 19-23].

W dniu 02.03.2009 roku zostały pobrane próbki wody z potoku oraz próbki osadów z dna cieku w kilku przekrojach kontrolno-pomiarowych - między innymi: w przekroju powyżej (ok. 4 m) wylotu kolektora ściekowego, w przekroju poniżej (ok. 4 m) wylotu kolektora.

Ścieki, które zostały odprowadzone do potoku, w czasie awarii oczyszczalni, mogły spowodować akumulację zanieczyszczeń w osadach dennych potoku. W celu oszacowania stopnia akumulacji zanieczyszczeń konieczne było przeprowadzenie badań procesów zachodzących w próbkach wody oraz w próbkach wody, do których dodano osadu w ilości 20 ml próbki osadu na jeden litr próbki wody.

W próbkach wody i w próbkach wody z osadem badano, z upływem czasu, zmiany stężeń następujących wskaźników: tlenu, azotu organicznego, azotu amonowego, azotu azotynowego, azotu azotanowego, ortofosforanów, fosforu organicznego.

Zbadane zostały również próbki osadów pod kątem: procentowej zawartości suchej masy (s.m., %) w próbce, procentowej zawartości suchej masy organicznej (s.m.org., %) w próbce, procentowej zawartości suchej masy organicznej w suchej masie (s.m.org., % sm), zawartości azotu ogólnego Kjeldahla w suchej masie

(N_{og} , mg N_{og} /kg s.m.), zawartości fosforu ogólnego w suchej masie (P_{og} , mg P_{og} /kg s.m.), (tab. 4).

W dniu poboru próbek zmierzono również przepływy w potoku i dopływach:

1. przekrój powyżej (ok. 4 m) wylotu kolektora z oczyszczalni $Q_1 = 0,05044 \text{ m}^3/\text{s}$
2. wypływ wody z kolektora ściekowego $Q_2 = 0,00386 \text{ m}^3/\text{s}$
3. przekrój poniżej (ok. 4 m) wylotu kolektora $Q_3 = 0,0543 \text{ m}^3/\text{s}$

W próbce osadu z przekroju położonego poniżej wylotu kolektora udziały procentowe dla wszystkich wskaźników są wyższe od udziałów dla próbki położonej powyżej wylotu kolektora (tab. 4). Oznacza to, że zrzut nieoczyszczonych ścieków i osadu czynnego podczas awarii oczyszczalni przyczynił się do akumulacji materii organicznej w osadach dennych ciek.

Tabela 4

Wyniki analiz osadów (s.m. - sucha masa, s.m.org. - sucha masa organiczna, s.m.org., % s.m. - zawartość s.m.org. w s.m., N_{og} - azot Kjeldahla, P_{og} - fosfor ogólny)

Wskaźnik	Przekroje kontrolno-pomiarowe	
	Przekrój powyżej wylotu kolektora	Przekrój poniżej wylotu kolektora
s.m., %	18	22,7
s.m.org., %	1,16	1,58
s.m.org., % s.m.	6,4	7
N_{og} , mg/kg s.m.	2370	2580
P_{og} , mg/kg s.m.	905	1300

Wyniki laboratoryjnych badań próbek wody oraz próbek wody z osadami umożliwiły estymację parametrów modelu opisującego zmiany stężeń różnych substancji w czasie (tab. 5). Przebiegi stężeń różnych substancji w czasie, uzyskane w wyniku całkowania modelu, przedstawiono w postaci ciągłych krzywych na wykresach (rys. 1-32). Błąd względny dopasowania modelu do danych pomiarowych zmieniał się w zakresie od 0,6 do 32,6% (tab. 6). Przyczyną słabego dopasowania modelu w odniesieniu do niektórych substancji, mimo jego znacznej szczegółowości, mogły być niskie stężenia wskaźników jakości próbki i/lub błędy analityczne. Niskie stężenia zwykle obciążone są większym względnym błędem analitycznym.

Dodanie osadu do próbek wody spowodowało większy wzrost wartości parametrów charakteryzujących jakość wody w próbce z przekroju poniżej zrzutu ścieków w porównaniu z próbką pobraną powyżej zrzutu ścieków w przypadku: BZT_C, początkowej szybkości zużycia tlenu w ciągu pierwszych 6 godzin inkubacji próbek, azotu amonowego, azotu azotanowego, fosforu ortofosforanowego (tab. 5). Mniejszemu wzrostowi uległy natomiast wartości takich wskaźników, jak: azot organiczny i fosfor organiczny (tab. 5). Oznaczać to może, że próbki osadów pobrane poniżej zrzutu ścieków zawierających osad czynny zawierały materię organiczną łatwiej

rozkładalną na drodze biologicznej i/lub ilość mikroorganizmów odpowiedzialnych za proces rozkładu była większa od ilości w próbce osadu pobranego w przekroju powyżej zrzutu ścieków.

Tylko w próbce pobranej w przekroju poniżej zrzutu ścieków, do której dodano osadu, stężenie tlenu w czasie badań zmalało do wartości mniejszych od $4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (rys. 32). W próbce tej zaobserwowano zachodzenie procesu denitryfikacji (tab. 5). Przeciętny skład pierwiastkowy mikroorganizmów jest zbliżony do składu materii organicznej pochodzenia naturalnego i jest następujący: $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{O}_{23}\text{N}_{12}\text{P}$ [24]. Całkowite biochemiczne zapotrzebowanie tlenu jednego mola tej materii o masie 1374 g/mol wynosi $2000 \text{ gO}_2/\text{mol}$. W związku z tym udział masowy azotu i fosforu jest następujący: $0,084 \text{ gN/gO}_2 \text{ BZTC}$, $0,0155 \text{ gP/gO}_2 \text{ BZTC}$. Wartości wyestymowanych współczynników stechiometrycznych: $\alpha_{S,N}$ (dla procesu amonifikacji), $\alpha_{S,P}$ (dla procesu defosfatacji) (tab. 5) są zbliżone do wcześniej wymienionych. Oznacza to, że biologicznie rozkładalna materia organiczna zawarta w wodzie i osadach ma skład podobny do materii pochodzenia naturalnego.

Tabela 5

Wyestymowane parametry modelu na podstawie wyników pomiarów dla próbek wody bez osadów i z osadami

Wskaźnik	Jednostki	Przekrój poniżej zrzutu ścieków, próbka bez osadu	Przekrój poniżej zrzutu ścieków, próbka z osadem	Przekrój powyżej zrzutu ścieków, próbka bez osadu	Przekrój powyżej zrzutu ścieków, próbka z osadem
		a	b	c	d
Zawartość suchej masy w osadzie (średnio 20,35%)	%		22,7000		18,0000
C_{Bo}	gO_2/m^3	6,4191	37,7749	5,7118	14,9393
C_{To}	gO_2/m^3	10,4106	10,6005	10,5382	10,5999
X'_{Ho}	$\text{gO}_2 \text{ BZTC}/\text{m}^3$	0,5562	0,5796	0,4245	2,9659
μ_B^{\max}	1/d	16,9063	7,8362	40,8859	14,0226
R_B	$\text{gO}_2/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,0000	28,6880	0,0000	10,2834
$[\text{N-NH}_3]_o$	$\text{gN-NH}_3/\text{m}^3$	0,0385	0,3007	0,0179	0,0956
$[\text{N-NO}_2]_o$	$\text{gN-NO}_2/\text{m}^3$	0,0100	0,0132	0,0101	0,0160
$[\text{N-NO}_3/\text{m}^3]_o$	$\text{gN-NO}_3/\text{m}^3$	3,9465	3,9753	3,7174	3,6640
$[\text{N}_{org}]_o$	$\text{gN}_{org}/\text{m}^3$	0,4005	5,2511	0,3994	8,1584
$[\text{P}_{org}]_o$	$\text{gP}_{org}/\text{m}^3$	0,0107	1,8089	0,0662	2,8354
$[\text{P-PO}_4^{3-}]_o$	$\text{gP-PO}_4^{3-}/\text{m}^3$	0,0586	0,1319	0,0219	0,0488
$\mu_{N,I}^{\max}$	1/d	0,0992	0,0015	0,0102	0,0770
$X'_{N,I o}$	$\text{gN-NH}_3/\text{m}^3$	1,3508	72,8772	12,9239	4,7126
$\mu_{N,II}^{\max}$	1/d	0,4574	2,1609	0,0139	0,9950
$X'_{N,II o}$	$\text{gN-NO}_2/\text{m}^3$	1,0838	0,0182	41,7777	1,2628
μ_{Nden}^{\max}	1/d	0,0000	0,6231	0,0000	0,0000
$X'_{Nden o}$	$\text{gN-NO}_2/\text{m}^3$	0,0000	71,2516	0,0000	0,0000
Współczynnik stechiometryczny $\alpha_{S,N}$	$\text{gN-NH}_3/\text{gO}_2 \text{ BZTC}$	0,0765	0,0578	0,0758	0,0651
Współczynnik stechiometryczny $\alpha_{S,P}$	$\text{gP-PO}_4^{3-}/\text{gO}_2 \text{ BZTC}$	0,0061	0,0054	0,0155	0,0107

Tabela 6

Błędy względne (%) dopasowania modelu do danych pomiarowych

Próbka z przekroju względem zrzutu ścieków	[N _{org.}]	[N-NH ₃]	[N-NO ₂]	[N-NO ₃]	[P _{org.}]	[P-PO ₄ ³⁻]	Tlen (dotyczy BZT _C)
Powyżej bez osadu	19,4	32,6	21,7	2,3	18,0	10,3	2,3
Powyżej z osadem	8,7	4,5	16,5	15,0	0,7	26,5	0,6
Poniżej bez osadu	13,6	11,5	9,8	0,8	13,1	6,3	4,3
Poniżej z osadem	23,6	9,8	10,5	12,5	1,2	30,4	5,9

W tabeli 7 zestawiono wartości początkowych szybkości procesów biologicznych bez inhibicji przy nasyceniu próbki substratami. W związku z tym są to szybkości maksymalne i nie zależą od stężenia zanieczyszczenia, dodatkowego substratu, czynnika hamującego proces. Szybkości takie zależą jedynie od stałej szybkości procesu charakterystycznej dla danego zanieczyszczenia i początkowej koncentracji mikroorganizmów realizujących dany proces. Dodanie do próbek wody osadów dennych spowodowało zmiany wartości maksymalnych początkowych szybkości procesów (tab. 7).

W próbkach zawierających osad obserwuje się dużą początkową szybkość R_B zużycia tlenu - w ciągu pierwszych 6 godzin. Szybkość ta jest większa w próbce z osadem pobranym w przekroju poniżej wylotu kolektora ściekowego. Jest to spowodowane obecnością w osadach dużej ilości substancji łatwo utleniających (o własnościach redukujących) się na drodze chemicznej lub biochemicznej w obecności rozpuszczonego w wodzie tlenu (tab. 7). Substancje takie mogą tworzyć się w osadach w procesach fermentacyjnych przy niskich stężeniach tlenu. Zwarta struktura osadu, będącego mieszaniną materii organicznej, glinokrzemianów, wodorotlenków żelaza (barwa osadu szarżółta do jasnobrązowej), utrudniła dyfuzję tlenu do wnętrza osadu, co przyczyniło się do zmniejszenia koncentracji tlenowych mikroorganizmów. Specyficzne własności osadu pobranego w przekroju poniżej zrzutu ścieków przyczyniły się do zmniejszenia aktywności biologicznej mikroorganizmów zawartych w próbce wody, skutkiem czego było zmniejszenie maksymalnych, początkowych szybkości procesu: biochemicznego utleniania, nityfikacji I i II stopnia, amonifikacji, defosfatacji w stosunku do szybkości obserwowanych w próbce bez osadu (tab. 7). Warunki beztlenowe w osadzie przyczyniły się do wzrostu organizmów denitryfikujących. Dodanie tego osadu do próbki spowodowało wystąpienie denitryfikacji przy stężeniach tlenu większych od $3,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ (rys. 32), której wcześniej nie obserwowano. Osad ten przyczynił się do wystąpienia najniższych stężeń tlenu w czasie pomiarów w porównaniu z innymi próbkami (rys. 8, 16, 24, 32).

W próbkach wody i wody z osadem pochodzących z przekroju położonego powyżej wylotu kolektora ściekowego relacje między szybkościami procesów były inne. Z wyjątkiem procesu denitryfikacji, który w ogóle nie zachodził, maksymal-

ne początkowe szybkości wszystkich pozostałych procesów wzrosły po dodaniu osadów do próbki wody (tab. 7). Oznacza to, że w warstwie tych osadów mogły panować wystarczająco dobre warunki tlenowe, które przyczyniły się do rozwoju tlenowych mikroorganizmów.

W związku z powyższym, osady, które uformowały się na skutek zrzutu nieoczyszczonych ścieków wraz z osadem czynnym, zmieniły swoje właściwości w stosunku do pierwotnych właściwości osadów występujących w cieku.

Tabela 7

Maksymalne początkowe szybkości procesów ($\mu^{\max} \cdot X_0/\Delta x_j$), (szybkości dla próbek z osadami pomnożono przez średnią zawartość suchej masy w osadzie 20,35% i podzielono przez zawartość suchej masy w danym osadzie)

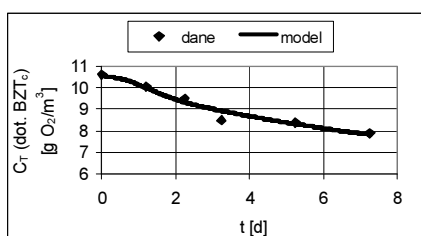
	Jednostki	Przekrój poniżej zrzutu ścieków, próbka bez osadu	Przekrój poniżej zrzutu ścieków, próbka z osadem	Przekrój powyżej zrzutu ścieków, próbka bez osadu	Przekrój powyżej zrzutu ścieków, próbka z osadem
Zawartość suchej masy w osadzie (średnio 20,35%)	%		22,7000		18,0000
Szybkość biochemicznego utleniania	$\text{gO}_2 \text{ BZTC}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	9,4036	4,0719	17,3553	47,0188
Szybkość utleniania związków organicznych wg mechanizmu 0 - rzędu w ciągu pierwszych 6 godzin inkubacji próbki	$\text{gO}_2 \text{ BZTC}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,0000	25,7181	0,0000	11,6259
Szybkość nityfikacji I stopnia	$\text{gN-NH}_3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,1340	0,0977	0,1316	0,4102
Szybkość nityfikacji II stopnia	$\text{gN-NO}_2^-/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,4957	0,0352	0,5818	1,4206
Szybkość denityfikacji	$\text{gN-NO}_3^-/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,0000	39,8003	0,0000	0,0000
Szybkość amonifikacji	$\text{gN-NH}_3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,7194	0,2352	1,3154	3,0630
Szybkość defosfatacji	$\text{gN-NO}_4^{3-}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	0,0577	0,0220	0,2686	0,5047

Dodanie osadów do próbek wody spowodowało wzrost początkowych wartości stężeń zanieczyszczeń (tab. 8). Wzrost: BZTC , $[\text{N-NH}_3]_0$, $[\text{N-NO}_3^-]_0$, $[\text{P-PO}_4^{3-}]_0$ jest większy w przypadku próbek pobieranych w przekroju poniżej zrzutu ścieków, co jest spowodowane zrzutem słabo oczyszczonych ścieków oraz intensywniejszym zachodzeniem procesów: amonifikacji i defosfatacji. Natomiast wzrost $[\text{N-NO}_2^-]_0$, $[\text{N}_{\text{org.}}]_0$, $[\text{P}_{\text{org.}}]_0$ jest większy w przypadku próbek pobranych w przekroju powyżej zrzutu ścieków względem przekroju położonego poniżej (tab. 8). Oznacza to, że materia organiczna zawierająca azot i fosfor rozkładana jest wolniej w przekroju wyższym. Taka sytuacja jest możliwa, ponieważ osady przekroju wyższego nie miały kontaktu ze ściekami, zawierającymi mikroorganizmy osadu czynnego.

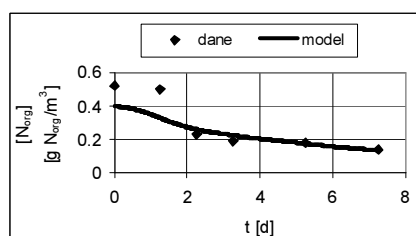
Tabela 8

Przyrosty stężeń (różnice stężeń pomnożono przez średnią zawartość suchej masy w osadzie 20,35% i podzielono przez zawartość suchej masy w danym osadzie)

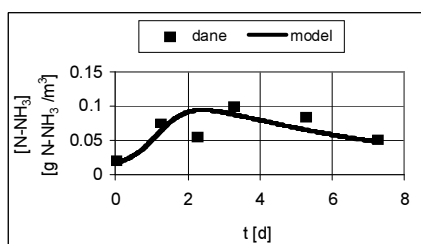
Wskaźnik	Jednostki	Przekrój poniżej zrzutu ścieków, różnica stężeń	Przekrój powyżej zrzutu ścieków, różnica stężeń
		b-a (tab. 5)	d-c (tab. 5)
C_{Bo}	$gO_2 \text{ BZTC}/m^3$	28,1098	10,4321
$[N-NH_3]_0$	$gN-NH_3/m^3$	0,2351	0,0878
$[N-NO_2^-]_0$	$gN-NO_2^-/m^3$	0,0028	0,0067
$[N-NO_3^-]_0$	$gN-NO_3^-/m^3$	0,0258	~0
$[N_{org}]_0$	gN_{org}/m^3	4,3485	8,7720
$[P_{org}]_0$	gP_{org}/m^3	1,6121	3,1307
$[P-PO_4^{3-}]_0$	$gP-PO_4^{3-}/m^3$	0,0657	0,0304



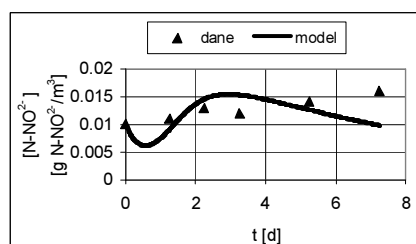
Rys. 1. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



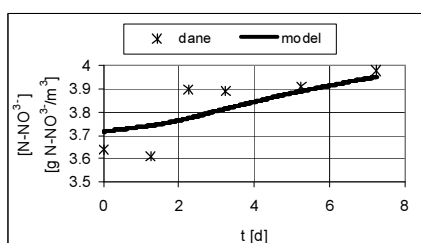
Rys. 2. Przebieg stężenia azotu organicznego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



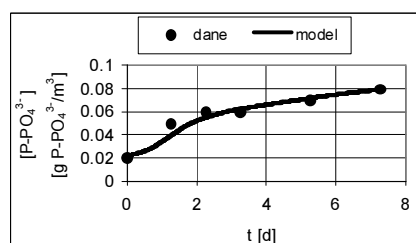
Rys. 3. Przebieg stężenia azotu amonowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



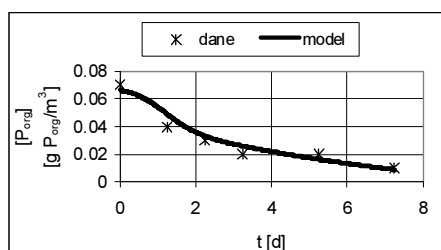
Rys. 4. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



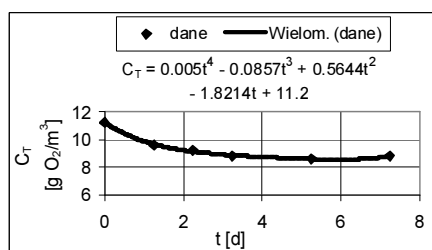
Rys. 5. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



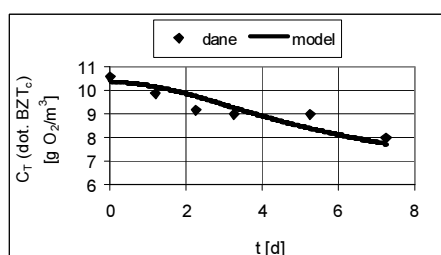
Rys. 6. Przebieg stężenia ortofosforanów w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



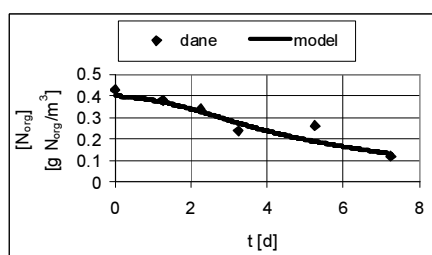
Rys. 7. Przebieg stężenia fosforu organicznego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



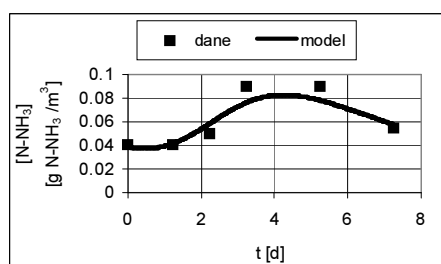
Rys. 8. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu, otwarta



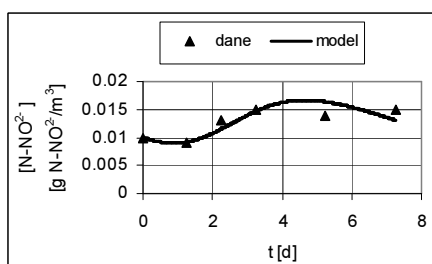
Rys. 9. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



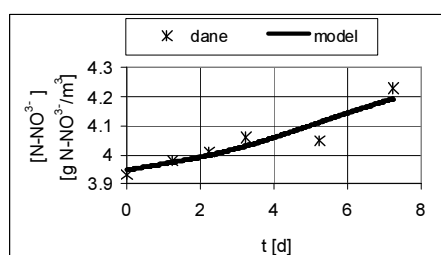
Rys. 10. Przebieg stężenia azotu organicznego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



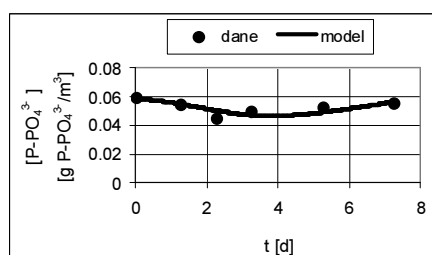
Rys. 11. Przebieg stężenia azotu amonowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



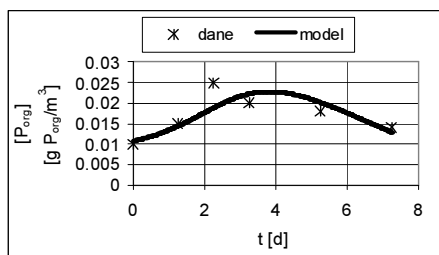
Rys. 12. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



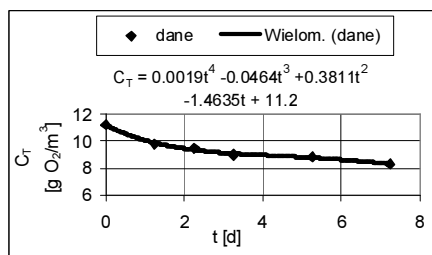
Rys. 13. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



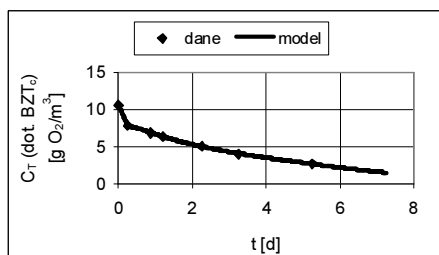
Rys. 14. Przebieg stężenia ortofosforanów w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę bez osadu



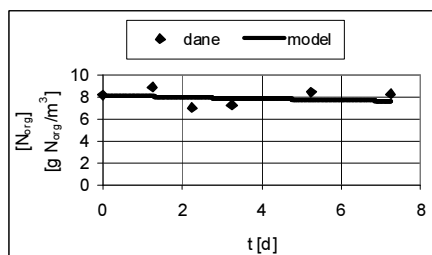
Rys. 15. Przebieg stężenia fosforu organicznego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką bez osadu



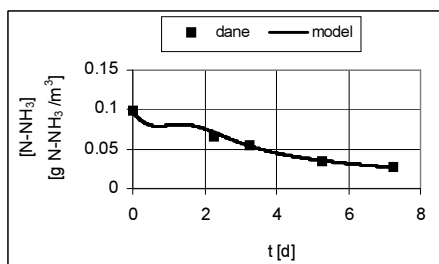
Rys. 16. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką bez osadu, otwarta



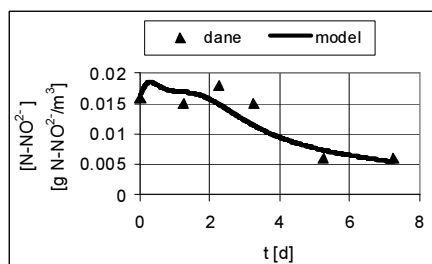
Rys. 17. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



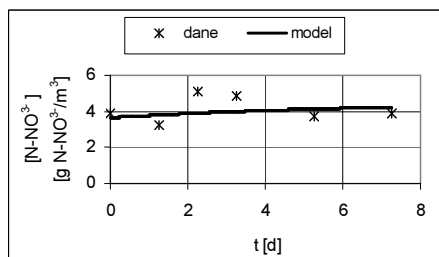
Rys. 18. Przebieg stężenia azotu organicznego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



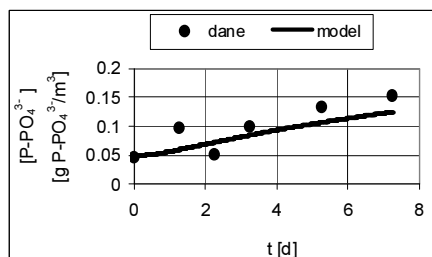
Rys. 19. Przebieg stężenia azotu amonowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



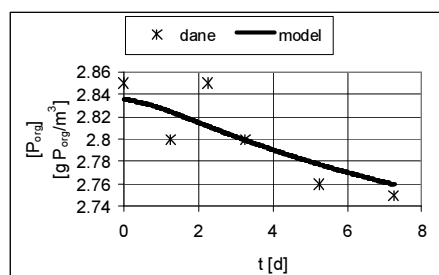
Rys. 20. Przebieg stężenia azotu azotynowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



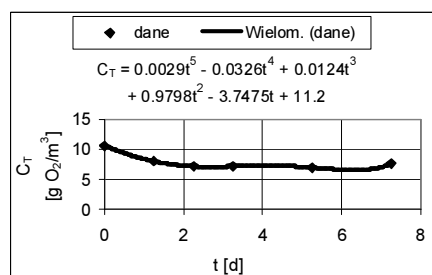
Rys. 21. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



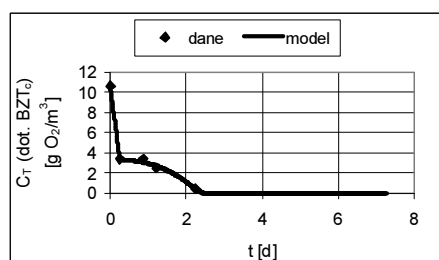
Rys. 22. Przebieg stężenia ortofosforanów w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



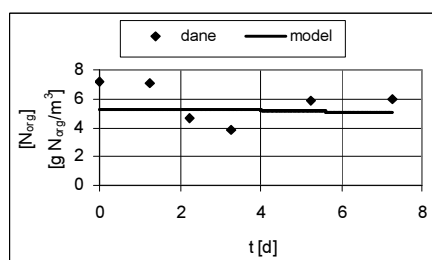
Rys. 23. Przebieg stężenia fosforu organicznego w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



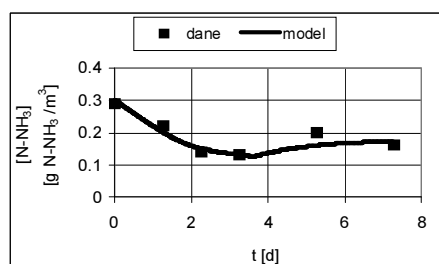
Rys. 24. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój powyżej wylotu kolektora. Próbką z osadem, otwarta



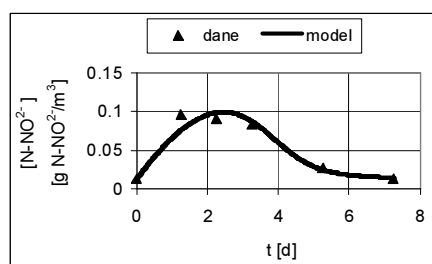
Rys. 25. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



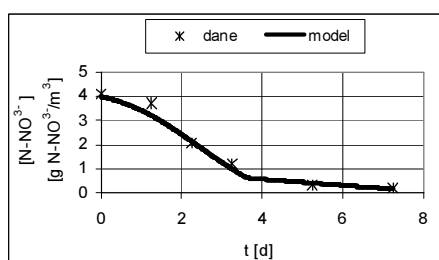
Rys. 26. Przebieg stężenia azotu organicznego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



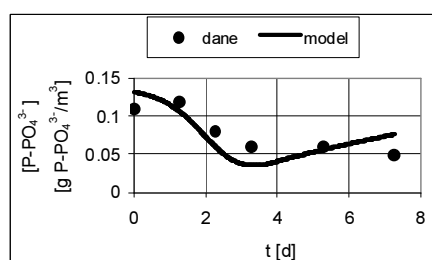
Rys. 27. Przebieg stężenia azotu amonowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



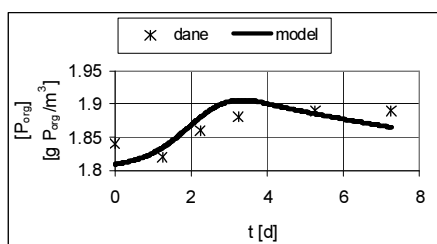
Rys. 28. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



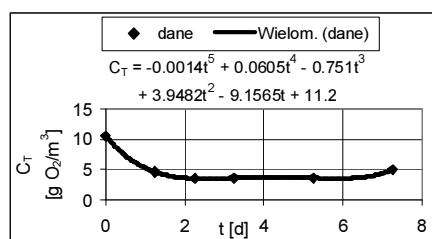
Rys. 29. Przebieg stężenia azotu azotanowego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



Rys. 30. Przebieg stężenia ortofosforanów w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbką z osadem



Rys. 31. Przebieg stężenia fosforu organicznego w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę z osadem



Rys. 32. Przebieg stężenia tlenu w czasie. Przekrój poniżej wylotu kolektora. Próbkę z osadem, otwarta

Podsumowanie i wnioski końcowe

W pracy przedstawiono sposób oceny wpływu na środowisko wodne nieoczyszczonych ścieków zawierających osad czynny. Odległe w czasie, incydentalne zrzuty ścieków, w szczególności miejskich, wykazują szybki zanik oddziaływania na fazę wodną ciek. W celu wykazania faktu odprowadzenia ścieków, bez względu na ich korzystny czy też niekorzystny wpływ na odbiornik, konieczne było przeprowadzenie badań własności osadów dennych zdeponowanych bezpośrednio powyżej i poniżej przekroju zrzutu ścieków. Zmiana niektórych własności osadu może być wykazana tylko za pomocą modelu matematycznego, opisującego przebiegi procesów zachodzących w próbce wody i próbce wody z osadami. Model matematyczny umożliwił określenie maksymalnych szybkości przemian zanieczyszczeń w próbkach wody i wody z osadami pobranych w przekrojach położonych powyżej i poniżej zrzutu ścieków. Na podstawie informacji o stężeniach wybranych substancji oraz szybkościach procesów biochemicznych w próbkach wody i wody z osadami wykazano istnienie w przeszłości zrzutu ścieków do potoku i jego wpływ na osady denne ciek.

Wnioski szczegółowe

1. Na podstawie zatrzymanego i przetworzonego ładunku zanieczyszczeń, na niezabudowanym cieku, począwszy od miejsca zrzutu ścieków, oraz wprowadzonego ładunku zanieczyszczeń do potoku stopień zatrzymania i przetworzenia zanieczyszczeń w potoku wynosi:
 - 69,0% wprowadzonego ładunku BZT₅
 - 65,5% wprowadzonego ładunku ChZT
 - 18,5% wprowadzonego ładunku fosforu ogólnego
 - 0,69% wprowadzonego ładunku azotu amonowego
 - 9,23% wprowadzonego ładunku azotu ogólnego
2. Z obliczeń statystycznych wynika więc, że nadmierne zanieczyszczenie potoku, głównie w odniesieniu do BZT₅, musiało występować dość często mimo braku zgłoszeń interwencyjnych o zanieczyszczeniu ciek.

3. Badania osadów potoku pod kątem zawartości suchej masy organicznej, azotu i fosforu wskazują na akumulację materii organicznej w osadach, której źródłem mogły być nieoczyszczone ścieki zawierające osad czynny, odprowadzone z oczyszczalni w trakcie awarii.
4. Dodanie osadu do próbek wody spowodowało większy wzrost wartości parametrów charakteryzujących jakość wody w próbce z przekroju poniżej zrzutu ścieków w porównaniu z próbką pobraną powyżej zrzutu ścieków w przypadku: BZT_C, początkowej szybkości zużycia tlenu w ciągu pierwszych 6 godzin inkubacji próbek, azotu amonowego, azotu azotanowego, fosforu ortofosforanowego.
5. Dodanie osadu, pobranego poniżej zrzutu ścieków, do próbki wody spowodowało mniejszy wzrost wartości takich wskaźników, jak: azot organiczny i fosfor organiczny w porównaniu z próbką pobraną powyżej zrzutu. Oznaczać to może, że próbki osadów pobrane poniżej zrzutu ścieków zawierających osad czynny zawierały materię organiczną łatwiej rozkładalną na drodze biologicznej i/lub ilość mikroorganizmów odpowiedzialnych za proces rozkładu była większa od ilości w próbce osadu pobranego w przekroju powyżej zrzutu ścieków.
6. Dodanie osadów do próbki wody powoduje zmianę szybkości procesów biologicznych w porównaniu z tymi, jakie obserwowano w próbkach wody bez osadów.
7. Próbka osadów pobranych w przekroju poniżej zrzutu ścieków, dodana do próbki wody, powoduje wystąpienie gwałtownego zużycia tlenu (procesy chemiczne i/lub biochemiczne) w ciągu pierwszych 6 godzin inkubacji próbki wody z osadem. Zużycie to jest większe od zużycia tlenu w próbce z osadem pobranym powyżej zrzutu ścieków.
8. Specyficzne własności osadu pobranego w przekroju poniżej zrzutu ścieków przyczyniły się do zmniejszenia aktywności biologicznej mikroorganizmów zawartych w próbce wody, skutkiem czego było zmniejszenie maksymalnych początkowych szybkości procesu: biochemicznego utleniania, nityfikacji I i II stopnia, amonifikacji, defosfatacji w stosunku do szybkości obserwowanych w próbce bez osadu.
9. Warunki beztlenowe, jakie panowały w osadzie pobranym w przekroju poniżej zrzutu ścieków, przyczyniły się do wzrostu organizmów denitryfikujących. Dodanie tego osadu do próbki wody spowodowało wystąpienie procesu denitryfikacji.
10. W próbkach: wody i wody z osadem pochodzących z przekroju położonego powyżej wylotu kolektora ściekowego proces denitryfikacji w ogóle nie zachodził, natomiast maksymalne, początkowe szybkości wszystkich pozostałych procesów wzrosły po dodaniu osadów do próbki wody. Oznacza to, że w warstwie tych osadów mogły panować wystarczająco dobre warunki tlenowe, które przyczyniły się do rozwoju tlenowych mikroorganizmów.

11. Osady, które uformowały się na skutek zrzutu nieoczyszczonych ścieków wraz z osadem czynnym, zmieniły swoje właściwości w stosunku do pierwotnych właściwości osadów występujących w cieku.
12. Materia organiczna zawarta w ściekach nieoczyszczonych przyczyniła się do powstania warstwy osadów ubogich w tlen. Materia ta ulegnie jednak z upływem czasu mineralizacji i nie będzie stanowić istotnego zagrożenia dla środowiska. Oddziaływanie wytworzonych osadów na środowisko wodne potoku nie jest specjalnie duże. Niewątpliwie istotnej zmianie uległy właściwości osadu dennego znajdującego się w przekroju poniżej zrzutu ścieków. Wytworzył się nowy, o odmiennych właściwościach chemicznych i biologicznych w stosunku do dotychczas istniejących.

Literatura

- [1] Kryszicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M., Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach, cz. I, II, PWN, Warszawa 1986.
- [2] Shuichi Aiba, Humphrey A.E., Millis N.F., Inżynieria biochemiczna, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
- [3] Buraczewski G., Biotechnologia osadu czynnego, WN PWN, Warszawa 1994.
- [4] Kafarow W.W., Winarow A.Ju., Gordiejew L.S., Modelowanie reaktorów biochemicznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1983.
- [5] Bielski A., Zastosowanie metod optymalizacyjnych w projektowaniu stref ochronnych ujęć wód powierzchniowych, zeszyt nr 3, Politechnika Krakowska, Kraków 1997.
- [6] Jorgensen S.E., Model for Lake Glumso, Denmark, [in:] Models for Water Quality Management, ed. A.K. Biswas, McGraw-Hill, 1981.
- [7] Loucks D.P., Water quality models for river systems, [in:] Models for Water Quality Management, ed. A.K. Biswas, McGraw-Hill, 1981.
- [8] Chapra S.C., Surface Water-Quality Modeling, Waveland Press, Inc. 2008.
- [9] Chapra S.C., Pelletier G.J., Tao H., QUAL2K: A modeling framework for simulations river and stream water quality, version 2.07: Documentation and user manual, Civil and Environmental Engineering Dept., Tufts University, Medford 2007.
- [10] Kannel P.R., Seockheon Lee, Young-Soo Lee, Thian Y. Gan, A review of public domain water quality models for simulating dissolved oxygen in rivers and streams, Environmental Modeling & Assessment 2011, 183-204.
- [11] Kannel P.R., Seockheon L., Kanel S.R., Young-Soo Lee, Kyu-H. Ahn, Application of QUAL2Kw for water quality modeling and dissolved oxygen control in the river Bagmati, Environmental Monitoring & Assessment 2007, 201-217.
- [12] Ning S.K., Chang Ni-Bin, Yang L., Chen H.W., Hsu H.Y., Assessing pollution prevention program by QUAL2E simulation analysis for the Kao-Ping river, Taiwan, Journal of Environmental Management 2001, 61-76.
- [13] Metcalf and Eddy, Inc., Wastewater engineering treatment, disposal, reuse, McGraw-Hill, New York 1979.
- [14] Metcalf and Eddy, Inc., Fourth Edition, Wastewater engineering treatment and reuse, McGraw-Hill, New York 2004.
- [15] Process design manual for nitrogen control, U.S. Environmental Protection Agency - Technology Transfer 1975.

- [16] Szewczyk K.W., *Biologiczne metody usuwania związków azotu ze ścieków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005.
- [17] Shundar Lin, *Water and wastewater calculations manual*, McGraw-Hill 2001.
- [18] Henze M., *Biological Wastewater Treatment Principles, Modeling and Design*, IWA Publishing 2008.
- [19] Kączkowski J., *Podstawy biochemii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1982.
- [20] Beler J., Stein A., Tejchman H., *Zaawansowane metody oczyszczania ścieków*, Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1997.
- [21] Grady C.P.L., Lim H.C., *Biological Wastewater Treatment*, Marcel Dekker, New York 1981.
- [22] Cywiński B., Gdula S., Kempa E., Kurbiel J., Płoszański H., *Oczyszczanie ścieków miejskich*, cz. I, II, Arkady, Warszawa 1972.
- [23] Krenkel P.A., Novotny V., *Modeling of Rivers*, (H.W. Shen, ed.), 18-1-18-40, Wiley, New York 1979.
- [24] Henze M., van Loosdrecht M.C.M., Ekama G.A., Brodjanovic D., *Biological Wastewater Treatment*, IWA Publishing 2008.

Influence of Untreated Sewage Discharge on the Aquatic Environment of the Watercourse

The paper presents a method to assess the impact of untreated sewage containing activated sludge on the aquatic environment. Distant in time, incidental sewage discharges, particularly urban show the rapid disappearance of the impact on the aqueous phase of watercourse. In order to demonstrate the fact of sewage discharge, regardless of their beneficial or adverse effect on the receiver, it was necessary to study properties of the deposited sediments directly above and below the cross section of discharge. Amendment of certain properties of sediment can be demonstrated only by means of a mathematical model describing the phenomena in a water sample and in a water sample with the sediments. The mathematical model includes differential equations describing the changes in water quality indicators and concentration of microorganisms with time. The equations describe the following processes: the biochemical oxidation of organic compounds, nitrification of the first and second degree, denitrification, ammonification, defosfatation. The equations of the microbial growth include assimilation of nitrogen and phosphorus. Description of the kinetics of growth of heterotrophic organisms also includes endogenous respiration and decay of cells. The mathematical model allowed the determination of the maximum transformation rates of pollutants in water samples and water samples with sediments collected in sections located above and below the sewage discharge. On the basis of information on concentrations of selected substances and rates of biochemical processes in water samples and water samples with the sediments there has been demonstrated existence in the past the discharge of sewage into the stream and its impact on the stream bottom sediments. Water samples containing sediments above and below the improved discharge wastewater containing activated sludge had different properties. The addition of sediment to the water sample changed the speed of biological processes in comparison with those observed in water samples without the deposits. Sediment sample taken at the discharge section below, added to the samples of water, causes a rapid consumption of oxygen (chemical and/or biochemical processes) during the first 6 hours of incubation of water samples with the sediment. Consumption is greater than the oxygen consumption in a sample of sediment collected above the discharge. Anaerobic conditions that prevailed in the sediment collected in the section below the discharge of sewage contributed to the growth of denitrifying organisms. The addition of sediment to the water sample caused the occurrence of denitrification.

Keywords: sewage, pollutants, water, river, transformation kinetics of pollutants