

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Przemysław Winiarek

FOSFOR W STREFIE KONTAKTU WODY Z OSADĄ DENNYM RZEKI
OBCIĄŻONEJ ŚCIEKAMI KOMUNALNYMI

Promotor:

dr hab. Piotr Banaszuk, prof. nzw. Politechniki Białostockiej

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Józefa Wiater

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

prof. dr hab. Tomasz Okruszko

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Białystok 2018 r.

1. UZASADNIENIE WYBORU TEMATU

Gwałtowny wzrost demograficzny i rozwój cywilizacyjny powodują rosnącą ilość odpadów wprowadzanych do środowiska, zanieczyszczenie gleb oraz wód powierzchniowych i podziemnych. Efekty procesów zachodzących w zlewni koncentrują się w dolinach rzecznych. Reakcja ekosystemów wodnych na dopływ zanieczyszczeń może być różna. Determinuje ją szereg wzajemnie powiązanych, często typowych jedynie dla danego cieków parametrów i procesów o złożonej, hierarchicznej strukturze wewnętrznej i powiązaniach pomiędzy podsystemami i elementami. Istotną rolę odgrywa również antropogeniczne przekształcenie koryta rzecznej i zagospodarowanie zlewni.

Dopływ substancji rozpuszczonych, w tym fosforu, ze zlewni rzecznych cechuje się sezonowością. Największy ich transport występuje podczas wezbrań wywołanych roztopami lub opadami deszczu, głównie za sprawą odpływu gruntowego oraz spływu podpowierzchniowego i powierzchniowego. Sezonowość jest mniej czytelna w małych zlewniach silnie zurbanizowanych, gdzie na jakość wód powierzchniowych w istotnym stopniu wpływają punktowe źródła zanieczyszczeń, głównie zrzuty oczyszczonych ścieków komunalnych.

W reakcji na generalnie złą jakość wód powierzchniowych kraje UE postawiły sobie ambitny cel, jakim jest ochrona i poprawa stanu ekosystemów wodnych i zapewnienie, co najmniej dobrego stanu wód. By sprostać tym wymaganiom realizowane są działania polegające m.in. na budowie i modernizacji oczyszczalni ścieków wraz z systemami kanalizacyjnymi. Niestety postęp w usuwaniu fosforu ze ścieków i dotrzymywanie przez oczyszczalnie wymaganych stopni oczyszczania ścieków nie zawsze przekładają się na poprawę jakości wody w rzekach będących odbiornikami ścieków, w szczególności w rzekach przepływających przez obszary miejskie. Poza skalą oddziaływania oczyszczalni ścieków, przyczyn takiego stanu upatruje się również w wewnętrznej organizacji samej sieci hydrograficznej, która wraz z rozwojem miast jest poddawana drastycznym przekształceniom ukierunkowanym na jak najszybsze odprowadzanie wody i ścieków, ograniczającym naturalny proces oczyszczania zachodzący w korycie i w dolinie rzecznej. Ponadto powszechny jest brak możliwości dostosowania zrzutu ścieków oczyszczonych (ilość i jakość) do poziomu przepływu w odbiorniku.

Czynnikami broniącym ekosystem wodny przed szybkim postępem eutrofizacji pozostają głównie osady dennie, które powodują czasowe zatrzymanie fosforu i/lub jego transformację

podczas transportu. Udokumentowano, że są one w stanie wiązać znaczne ilości fosforu, aczkolwiek wielkość ta jest bardzo zmienna i uzależniona od uziarnienia, składu chemicznego i mineralnego, w tym w szczególności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, zawartości tlenu, odczynu, temperatury, rodzaju związków, w jakich ten pierwiastek występuje w osadach oraz struktury osadów. Wiele prac udowadnia, że dostawa P do rzek nie koresponduje z jego odpływem ze zlewni, czego przyczyn upatruje się w zatrzymywaniu w systemie rzeczonym i osadach dennych, czyli tzw. samooczyszczaniu wody.

Pomimo licznych badań dotyczących mechanizmów uwalniania i wiązania fosforu w osadach nadal niejasne są zmiany jakim podlega ten pierwiastek w toni wodnej i osadach dennych cieków poddanych silnej antropopresji. Dla cieków będących odbiornikiem oczyszczonych ścieków komunalnych kluczowe jest ustalenie czy osady denne nadal są efektywnym „mechanizmem obronnym” ekosystemu wodnego. Z drugiej strony należy mieć na uwadze, że stan wysycenia osadów fosforem może być zachwiany z chwilą radykalnej zmiany warunków geochemicznych środowiska wodnego. W przypadku osadów dennych istnieje graniczne stężenie fosforu w wodzie, przy którym ustaje sorpcja, a zaczyna dominować desorpcja fosforu do wody ze zdeponowanych zapasów. W konsekwencji mimo zmniejszenia ilości fosforu dopływającego do rzeki ze ściekami możemy mieć do czynienia z długo utrzymującym się wysokim stężeniem fosforu w wodzie.

2. CEL I TEZA

Praca ma na celu ustalenie roli osadów dennych w kształtowaniu obiegu fosforu i samooczyszczaniu wody w rzece podlegającej silnej presji antropogenicznej w postaci zrzutu ścieków oczyszczonych na przykładzie rzeki Białej w Białymstoku.

Realizacja zadań badawczych umożliwić miała weryfikację tezy: „Długotrwałe oddziaływanie oczyszczonych ścieków komunalnych powoduje trwałe wysycenie osadów dennych rzeki fosforem, ogranicza ich naturalne zdolności do buforowania i kształtowania obiegu fosforu w ekosystemie”.

3. ZNACZENIE BADAŃ

Wyniki *Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych* i aktualizacji planów gospodarowania wodami na obszarze dorzeczy wskazują, że w Polsce mimo poprawnego

działania oczyszczalni ścieków, trudne staje się polepszenie stanu wielu ekosystemów wodnych i zapewnienie, co najmniej dobrej jakości wód, będącej celem wspólnotowej polityki wodnej. Określone obecnie w regulacjach prawnych standardy pracy oczyszczalni nie przekładają się na jakość wód w rzekach. Na podstawie przeprowadzonych badań zweryfikowano czy ograniczenie procesu samooczyszczania wody małego ciek przepływającego przez dużą aglomerację uzależnione jest od wyczerpania zdolności wiązania fosforu przez jego osady dennie.

Uzyskane wyniki dostarczają argumentów za koniecznością uzupełnienia systemów gospodarki wodno-ściekowej o rozwiązanie niekonwencjonalne, którymi mogą być stosowane równolegle z klasycznymi metodami sztuczne systemy mokradłowe (ang. *constructed treatment wetland*) umożliwiające depozycję nadmiaru fosforu w osadach dennych i biomase roślinnej w sztucznie wytworzonych ekosystemach.

4. TEREN BADAŃ

Do szczegółowych badań wytypowano rzekę Białą, lewostronny dopływ rzeki Supraśl, której zlewnia jest w większości położona na terenie Białegostoku. Całkowita długość rzeki wynosi 32,7 km, z czego około 20 km znajduje się w granicach miasta. Całkowita powierzchnia zlewni wynosi 133,37 km². W górnym biegu rzeki zlewnia ma charakter rolniczy. Rzeka w środkowym odcinku jest wkomponowana w strukturę funkcjonalno-przestrzenną Białegostoku. Za przekrój zamykający zlewnię środkową można uznać miejsce, w którym następuje odprowadzanie oczyszczonych ścieków komunalnych z miejskiej oczyszczalni ścieków. Po przekroczeniu granicy obszaru gęstej zabudowy śródmiejskiej miasta rzeka płynie szeroką do 1,5 km, okresowo zalewaną doliną o łagodnych zboczach z niską zabudową mieszkaniową na granicach doliny. Ze względu na funkcjonowanie na obszarze zurbanizowanym, środkowy i dolny odcinek Białej zostały silnie zmienione i przystosowane do celu pełnienia funkcji odbiornika wód deszczowych i oczyszczonych ścieków komunalnych. Koryto jest uregulowane, na wielu odcinkach prostoliniowe ze sztucznie ukształtowanymi i umocnionymi brzegami, i mocno skrócone w stosunku do pierwotnego przebiegu.

Szczegółowym badaniom hydrochemicznym poddano dolny odcinek rzeki Białej na długości około 6,4 km w górę od ujścia do Supraśli do punktu zrzutu oczyszczonych ścieków komunalnych z Białegostoku. Na odcinku tym założono 8 przekrojów badawczych (1 powyżej oczyszczalni ścieków, 6 poniżej oczyszczalni i 1 na kolektorze odprowadzającym ścieki

z oczyszczalni). Lokalizacja przekrojów badawczych umożliwiła również analizę wpływu wody Supraśli doprowadzanej do Białej poprzez jaz w odległości około 4 km w górę od ostatecznego ujścia Białej do Supraśli (przekroje badawcze powyżej i poniżej jazu). Dodatkowo 2 przekroje zlokalizowano w korycie rzeki Supraśl, powyżej i poniżej ujścia Białej do Supraśli.

Głównym czynnikiem antropogenicznym na rozpatrywanym odcinku Białej jest oczyszczalnia ścieków komunalnych Białegostoku. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z podwyższonym usuwaniem biogenów i przeróbką osadów ściekowych o parametrach w okresie wykonywania badań:

1. przepustowość biologiczna oczyszczalni określona równoważną liczbą mieszkańców (RLM) wyrażonych w BZT₅ - 394 504 osoby,
2. maksymalna ilość ścieków komunalnych wprowadzanych do rzeki Białej zgodnie z pozwoleniem wodnoprawnym z 1 lutego 2012 r. DIS-V.7322.47.2011 aktualnym na dzień wykonywania badań:
 - a) $Q_{h\max} = 10\,185\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
 - b) $Q_{d\text{śr}} = 100\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$
 - c) $Q_{a\max} = 36\,500\,000\text{ m}^3\cdot\text{rok}^{-1}$
3. Maksymalne dopuszczalne stężenie fosforu w oczyszczonych ściekach – $1\text{ mg P}\cdot\text{dm}^{-3}$.

5. METODY BADAŃ

W pracy wykorzystano podejście badawcze, w którym oprócz standardowego dla monitoringu środowiska zakresu badań podstawowych parametrów wody, ścieków i osadów dennych w przekroju badawczym zamykającym zlewnię, położono nacisk na zbadanie parametrów sorpcji fosforu w osadach dennych rzeki na całym odcinku poniżej punktu zrzutu oczyszczonych ścieków. Przeprowadzone w latach 2010-2015 badania dotyczyły oceny wybranych cech fizykochemicznych ekosystemu wodnego podlegającego długotrwałemu oddziaływaniu komunalnej oczyszczalni ścieków. Realizacji celu podporządkowano zadania badawcze obejmujące:

1. Analizę morfometryczną koryta rzeki Białej i określenie wartości przepływu

W celu określenia morfologii koryta cieków oraz jej zmian wzdłuż biegu rzeki wykonano przekroje poprzeczne koryta. W poszczególnych przekrojach wykonano pomiary głębokości wody, prędkości i wielkości przepływów wody.

2. Analizę wybranych właściwości fizykochemicznych oczyszczonych ścieków odprowadzanych z oczyszczalni i wody rzeki Biała

Próbki wody i oczyszczonych ścieków pobierano sześciokrotnie w roku kalendarzowym. W terenie mierzono temperaturę wody, przewodność elektryczną EC, potencjał redoks Eh, zawartość tlenu rozpuszczonego. W laboratorium oznaczono spektrofotometrycznie stężenie azotu ogólnego, azotu azotanowego (V i III), azotu amonowego, ortofosforanów, fosforu ogólnego, siarczanów i chlorków. Dane własne uzupełniono wynikami badań realizowanych przez Wodociągi Białostockie Sp. z o.o. i Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku, które dodatkowo obejmowały BZT₅, ChZT-Cr. Łącznie dysponowano wynikami badań 570 próbek wody i oczyszczonych ścieków komunalnych.

3. Analizę wybranych właściwości fizykochemicznych osadów dennych

Próbki osadów dennych pobierano do 3 razy w ciągu roku. Próbki (od 2 do 4 w każdym przekroju) były pobierane w strefie brzegowej i środkowej koryta. W terenie mierzono potencjał redoks (Eh) osadu. W laboratorium oznaczano odczyn, zawartość materii organicznej, zawartość żelaza, manganu, glinu, magnezu, wapnia i fosforu ogólnego. Łącznie dysponowano wynikami badań 198 próbek osadów dennych.

4. Frakcjonowanie fosforu

Analizy polegały na sekwencyjnym traktowaniu próbki osadów (n=131) kolejno różnymi odczynnikami uwalniającymi fosfor występujący w różnych połączeniach chemicznych tj.:

- a) Fosfor reaktywny, luźno związany z osadami i bezpośrednio dostępny dla produkcji pierwotnej (dalej NH₄Cl-P).
- b) Fosfor w połączeniach z żelazem, manganem i materią organiczną (dalej BD-P). Frakcja ta reprezentuje fosfor uwalniany głównie z powierzchni wodorotlenku żelaza i związków manganu oraz zależnych od redoks połączeń organicznych. Uwalnianie tej frakcji w naturze występuje w warunkach zredukowanych.

c) Fosfor związany z glinem i materią organiczną (dalej NaOH-P). Frakcja ta reprezentuje m.in. fosfor adsorbowany na tlenkach metali (Al_2O_3), związki fosforu rozpuszczalne w zasadach oraz fosfor organiczny.

W 3 pierwszych frakcjach oznaczono fosfor reaktywny w połączeniu głównie z metalami, wymienny w danych warunkach między wodą i osadami.

d) Fosfor w połączeniach z wapniem (dalej HCl-P). Frakcję tę stanowi fosfor związany z węglanami, fosfor apatytowy i uwalniany z rozpuszczanych tlenków poza jego częścią adsorbowaną powierzchniowo.

e) Fosfor rezydualny (dalej Res-P) nie włączany do obiegu biologicznego. Stanowi on różnicę pomiędzy zawartością fosforu ogólnego a sumą fosforu w poszczególnych frakcjach.

5. Badania sorpcji i desorpcji fosforu przez osady denne

Analizy wykonano w 19 próbkach osadów dennych zgodnie z metodyką podaną przez Panta i Reddy'ego (2001). Partie osadów dennych (10 sztuk z każdej próbki) zalewano roztworami o wzrastającym stężeniu fosforu. W jednym zestawie utrzymywano warunki tlenowe, w drugim beztlenowe. Eksperyment opierał się na założeniu, że pomiędzy fosforem w osadzie i roztworze wodnym ustala się w danych warunkach stan równowagi. Analizę parametrów sorpcji/desorpcji fosforu oparto na założeniu, że różnica pomiędzy P zaadsorbowanym i wydzielonym przez osady odpowiada ilości P zatrzymanego przez osady w stosunkowo stabilnych formach. Badania pozwoliły wyznaczyć dwa kluczowe parametry:

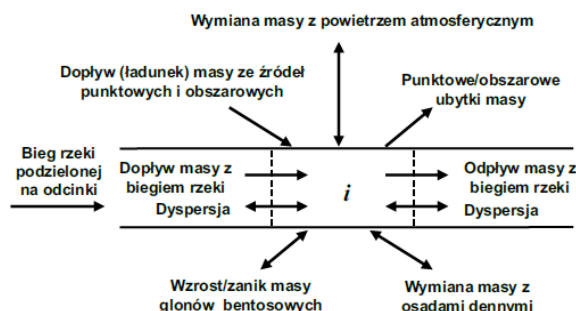
a) **EPC₀** - stężenie fosforu w roztworze, przy którym nie występuje ani adsorpcja, ani desorpcja.

Stężenie mniejsze od EPC₀ wskazuje na możliwość uwalniania fosforu z osadów, przy większym jest zaś możliwa dalsza sorpcja.

b) **S_{max}** - maksymalna ilość fosforu, która może być zaadsorbowana przez osady ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

6. Oszacowanie wielkości i kierunku strumienia fosforu przepływającego między osadami i wodą

Strumień fosforu obliczono za pomocą jednowymiarowego modelu jakości wód powierzchniowych QUAL2K według ogólnej zależności opartej na zasadzie zachowania masy w dowolnym elemencie obliczeniowym „i” (rys. 1):



Rysunek 1 Zasada zachowania masy w programie QUAL2K (Chapra i in, 2007; Bielak, 2009)

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{Q_{i-1}}{V_i} \cdot c_{i-1} - \frac{Q_i}{V_i} \cdot c_i - \frac{Q_{out,i}}{V_i} \cdot c_i + \frac{E'_{i-1}}{V_i} \cdot (c_{i-1} - c_i) + \frac{E'_i}{V_i} \cdot (c_{i+1} - c_i) + \frac{W_i}{V_i} + S_i$$

- c_i - stężenie C składnika w wodzie ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- t - czas (doba)
- V_i - objętość wody w elemencie obliczeniowym „i” (m^3)
- Q_i - przepływ wody wzdłuż biegu rzeki z elementu „i” do „i + 1” ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
- $Q_{out,i}$ - całkowity odpływ wody (punktowy + obszarowy) z elementu „i” ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
- E'_i - współczynnik dyspersji objętościowej pomiędzy elementami „i” a „i + 1” ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
- W_i - sumaryczny ładunek danego składnika doprowadzany ze źródeł punktowych i obszarowych do elementu „i” ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$)
- S_i - wzrost lub spadek stężenia danego parametru jakościowego w elemencie „i” na skutek reakcji biochemicznych oraz mechanizmów wymiany masy ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)

Zmiana ilości danego parametru jakościowego w czasie wynika z 4 mechanizmów: przepływu wody i zanieczyszczeń wzdłuż biegu rzeki, dyspersji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym, dopływu ze źródeł punktowych i obszarowych oraz zmian w skutek reakcji biochemicznych i **mechanizmów wymiany masy, w tym pomiędzy osadami i tonią wodną** w danym elemencie cieku (dwukierunkowa wymiana fosforu pomiędzy wodą i osadami dennymi - $\text{mg} \cdot \text{P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$). Do konstrukcji modelu wykorzystano wyniki badań wody Białej i oczyszczonych ścieków komunalnych.

6. NAJWAŻNIEJSZE WYNIKI BADAŃ

6.1. WODA I ŚCIEKI

6.1.1. Hydrologia rzeki Białej

Wskutek przejścia od $0,35$ do $0,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ oczyszczonych ścieków, przepływ w Białej zwiększał się od $0,42 \div 0,67$ do $0,93 \div 1,57 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (wzrost o $106 \div 187\%$). Największe przepływy występowały w okresie roztopów (połowa lutego – połowa kwietnia) i intensywnych opadów (wrzesień – listopad). Niżówki notowano latem (czerwiec – sierpień).

Biała w dolnym biegu jest pod bardzo silnym wpływem zrzuconych oczyszczonych ścieków komunalnych. Oczyszczalnia wyraźnie determinowała reżim hydrologiczny dolnego odcinka Białej, zarówno w okresie niskich jak i podwyższonych przepływów. W całym okresie badań ilość odprowadzanych ścieków oczyszczonych w ciągu doby (przy założeniu równomiernego przepływu przez całą dobę) była większa od średniego niskiego przepływu SNQ Białej, wynoszącego $0,53 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, przez 98,7% okresu wahała się zaś od wartości odpowiadającej $\text{SNQ} = 0,53 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ do ilości równych przepływowom średnim $\text{SSQ} = 1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

6.1.2. Zawartość fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych

Ścieki oczyszczone zawierały średnio $0,44 \pm 0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ fosforu ogólnego. Najmniejsza odnotowana wartość wyniosła $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, największa zaś $1,97 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W przypadku 6% pomiarów występowało przekroczenie dopuszczalnego stężenia $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Oczyszczalnia gwarantowała średnio około 97% skuteczności usuwania fosforu ogólnego.

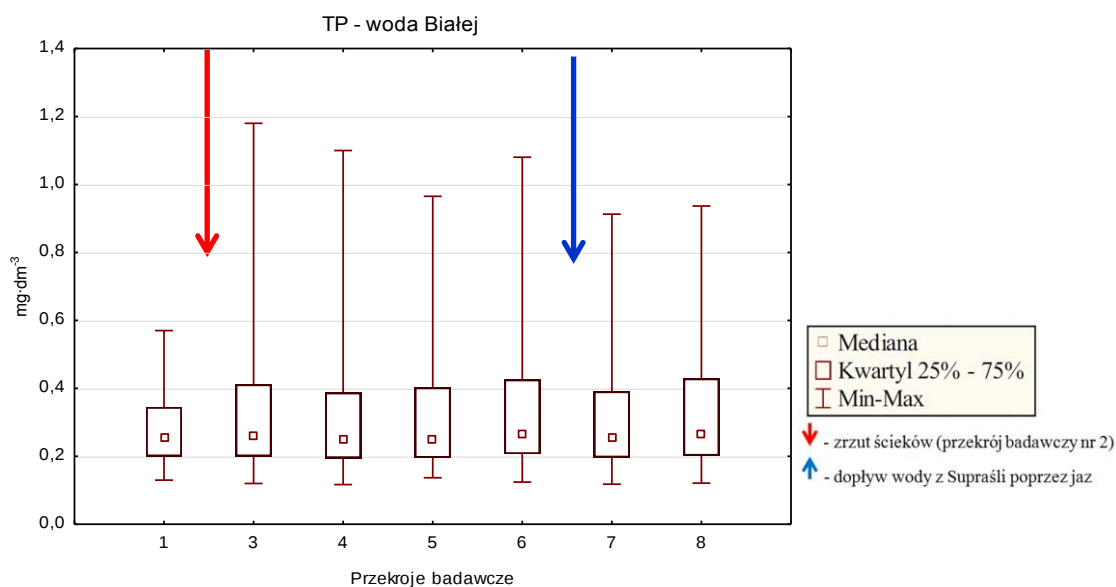
Najwyższe stężenie fosforu ogólnego w odprowadzanych ściekach oczyszczonych notowano późną jesienią ($0,35 \pm 0,12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), zimą ($0,7 \pm 0,18 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) i wczesną wiosną ($0,59 \pm 0,35 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), najniższe zaś latem ($0,3 \pm 0,13 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Oczyszczalnia ścieków dostarczała do odbiornika średnio dobowo około $30 \pm 18 \text{ kg}$ fosforu ($\sim 10 \text{ t} \cdot \text{rok}^{-1}$). Dobowa dynamika ładunku P nie wykazywała związku z ilością odprowadzanych ścieków oczyszczonych. Stwierdzono natomiast dodatnią korelację wielkości dobowego ładunku P i stężenia P w ściekach oczyszczonych ($r = 0,97$; $p < 0,05$).

6.1.3. Zawartość fosforu ogólnego w wodzie Białej

Stężenie fosforu ogólnego w Białej powyżej miejsca odbioru oczyszczonych ścieków komunalnych wynosiło średnio $0,29 \pm 0,08 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, poniżej na odcinku do dopływu wody

z Supraśli – $0,37 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, z największym stężeniem obserwowanym w okresie zimy – $0,58 \pm 0,33 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, zwiększonych przepływów wiosną – $0,43 \pm 0,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i jesienią – $0,40 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a najniższym latem – $0,32 \pm 0,17 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Bezpośrednio przy ujściu do Supraśli stężenie było nieco (około 10%) mniejsze względem przekroju bezpośrednio poniżej zrzutu ścieków oczyszczonych. Na całym odcinku poniżej oczyszczalni ścieków stężenie fosforu ogólnego było średnio o 39,8%, maksymalnie o 800%, większe niż w wodzie pobieranej powyżej zrzutu ścieków komunalnych (rys. 2).

Oczyszczalnia najsilniej zwiększała odpływ biogenów w okresie ich intensywnego, naturalnego odpływu ze zlewni Białej w okresie wezbrań wiosennych. Stwierdzono istotne korelacje pomiędzy stężeniem fosforu ogólnego w odprowadzanych ściekach komunalnych i wodzie Białej w przekroju bezpośrednio poniżej zrzutu ścieków ($r = 0,69$; $p < 0,05$) i przy ujściu Białej do Supraśli ($r = 0,74$; $p < 0,05$). Badania prowadzone w kilku przekrojach wzdłuż biegu cieku nie pozwoliły wskazać lokalizacji, w której zmniejszeniu ulegałyby skutki odprowadzania ścieków komunalnych.



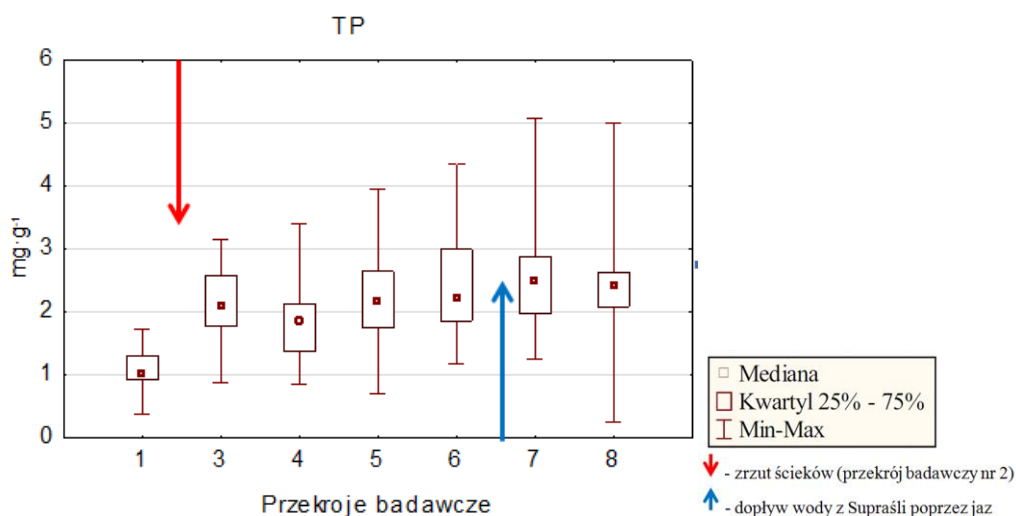
Rysunek 2 Zmiany stężenia fosforu ogólnego w wodzie Białej w latach 2009–2013 wzdłuż biegu Białej.

6.2. OSADY DENNE

6.2.1. Zawartość fosforu ogólnego

Powyżej zrzutu ścieków oczyszczonych zawartość fosforu ogólnego w osadach dennych wynosiła średnio $1,09 \pm 0,24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ i wahała się od 0,38 do $1,72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, bezpośrednio poniżej oczyszczalni wynosiła średnio $2,17 \pm 0,49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,89\text{--}3,15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) i stopniowo wzrastała w miarę oddalania się od oczyszczalni. Przy ujściu Białej wynosiła średnio $2,43 \pm 0,55 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,27\text{--}6,82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; rys. 3). Wskutek dopływu ścieków średnio następował wzrost zawartości P o 145,5%. Różnice w zawartości fosforu w osadach pomiędzy punktami rozdzielonymi zrzutem ścieków wskazują, że osady dennie przed uruchomieniem oczyszczalni ścieków posiadały niewykorzystaną zdolność sorpcyjną wobec tego biogenu.

Zawartość fosforu w osadach dennych Białej była konsekwencją warunków tlenowych, odczynu osadów i wykazywała sezonową zmienność. Spadek potencjału redoks i odczynu osadów odpowiadający za redukcję związków Fe i Mn i rozpuszczanie Ca, Mg, Al decydował o najniższej zdolności akumulacji fosforu ogólnego podczas niżówek letnich i zwiększonych przepływów jesienią. Potwierdzeniem takiej zależności w osadach poniżej zrzutu ścieków są istotne dodatnie związki ($p < 0,05$) pomiędzy zawartością fosforu ogólnego a zawartością w osadach sumy pierwiastków redoks zależnych – Mn+Fe ($r = 0,54$) i pH zależnych – Ca+Mg+Al ($r = 0,67$)

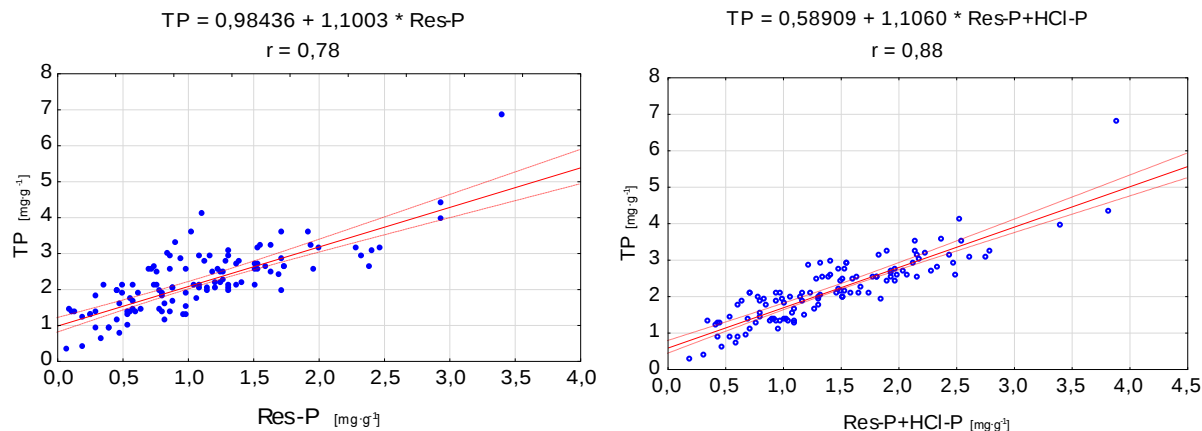


Rysunek 3 Zmiana zawartości fosforu ogólnego w osadach dennych wzdłuż biegu Białej w latach 2010-2013

6.2.2. Zawartość frakcji fosforu o różnej mobilności

Stale wysokie stężenie fosforu w wodzie powodowało, że metale w połączeniu z fosforem przechodziły w formy trwale związane, a ubywało uwodnionych, amorficznych form m. in. żelaza, manganu i glinu, które mogą go wiązać z wody. W konsekwencji w badanych osadach poniżej oczyszczalni ścieków dominował fosfor niewymienny, trwale związany. Zawartość frakcji Res-P w osadach średnio wynosiła $1\,091,1 \pm 491,4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, co stanowiło $48,8 \pm 14,5\%$ całkowitej zawartości fosforu. Łącznie z fosforem związanym z węglanami i apatytem (HCl-P), również uznawanym za trwale związany z osadami, którego średnia zawartość wynosiła $351,8 \pm 185,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, stanowiły średnio $65,4 \pm 12,5\%$ całkowitej zawartości. Zaobserwowano silną dodatnią zależność pomiędzy całkowitą zawartością fosforu i zawartością fosforu niewymiennego Res-P ($r = 0,78$; $p < 0,05$) i sumy Res-P i HCl-P ($r = 0,88$; $p < 0,05$), co wskazuje na ich determinującą rolę w kształtowaniu zawartości całkowitej fosforu (rys. 4). Uwzględniając fosfor niereaktywny związany z materią organiczną, udział frakcji niewymiennych fosforu wynosił średnio $75 \pm 12\%$ całkowitej zawartości.

Zdecydowanie mniejsze zawartości fosforu stwierdzono w mobilnych frakcjach $\text{NH}_4\text{Cl-P} + \text{BD-P} + \text{NaOH-P}$ odpowiadających za jego wiązanie z wody (średnio $34,6\%$ całkowitej zawartości). Stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy sumą frakcji mobilnych ($\text{NH}_4\text{Cl-P} + \text{BD-P} + \text{NaOH-P}$) a ilością materii organicznej ($r = 0,65$; $p < 0,05$) i żelaza ($r = 0,7$; $p < 0,05$). Dominował fosfor związany z glinem i materią organiczną (NaOH-P), którego zawartość wynosiła średnio $547,1 \pm 263,1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ co średnio stanowiło $25,3 \pm 11,4\%$ całkowitej zawartości. Ponad dwukrotnie mniej było fosforu związanego z tlenkami żelaza i manganu. Występował on średnio w ilości $195,1 \pm 109,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, co średnio stanowiło $9,1 \pm 4,2\%$ całkowitej zawartości. Pomijając fosfor niereaktywny związany z materią organiczną fosfor reaktywny, wymienny między wodą i osadami, w połączeniu wyłącznie z metalami, w osadach poniżej zrzutu oczyszczonych ścieków stanowił średnio zaledwie $519,9 \pm 218,4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. W przeważających w korycie osadach mineralnych było go tylko około $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, co w skrajnych przypadkach stanowiło zaledwie kilka procent całkowitej zawartości P. Świadczy to o małej zdolności sorpcyjnej osadów dennych względem fosforu.



Rysunek 4 Zależność zawartości fosforu ogólnego w osadach dennych Białej poniżej zrzutu ścieków oczyszczonych od zawartości Res-P i HCl-P w latach 2010–2013

6.2.3. Parametry sorpcji/desorpcji fosforu

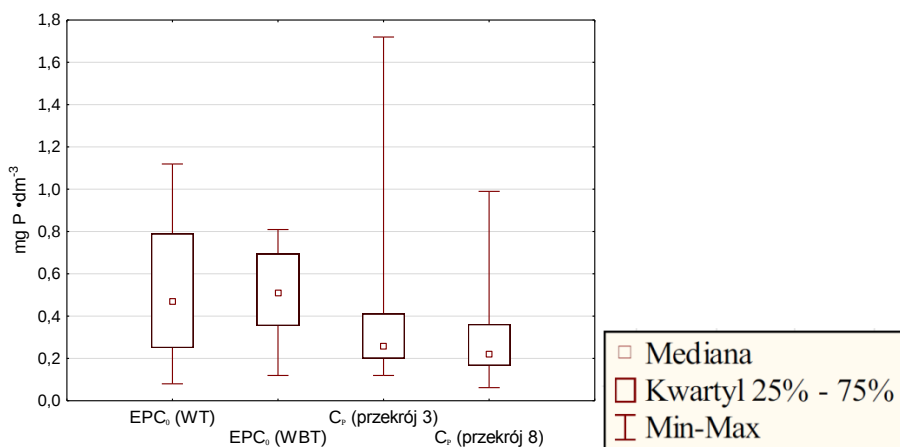
Maksymalna, dostępna w danym momencie pojemność sorpcyjna osadów do wiązania fosforu z mieszaniny wody i oczyszczonych ścieków komunalnych $S_{\max}$ w przypadku próbek przebadanych w warunkach tlenowych wynosiła średnio $451,7 \pm 281,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (minimalna $95,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, maksymalna $1773,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). W warunkach symulujących naturalny potencjał redoks osadów $< -100 \text{ mV}$ zdolności sorpcyjne są jeszcze mniejsze i wynoszą średnio $410 \pm 204,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (minimalna $84,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, maksymalna $1131,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Niższe wartości $S_{\max}$ w warunkach beztlenowych wynikają prawdopodobnie z powodu desorpcji P związanego przez żelazo, które w warunkach redukcyjnych przechodzi z Fe(III) na Fe(II), co potwierdza zależność korelacyjna $S_{\max}$ i Fe ($r = 0,69$; $p < 0,05$), $S_{\max}$ i Mn ($r = 0,67$; $p < 0,05$), i $S_{\max}$ i Eh ($r = 0,72$; $p < 0,05$). Potwierdzono także znaczącą rolę materii organicznej w wiązaniu P i kształtowaniu $S_{\max}$. W głębszych warstwach osadów, gdzie zachodzi rozkład materii organicznej należy się spodziewać zmniejszania zdolności sorpcyjnych. Najniższe wartości $S_{\max}$ kształtowały się na poziomie zaledwie $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i występowały w newralgicznym okresie niszówek letnich, co wynikało ze spadku potencjału redoks i redukcji związków Fe i Mn.

Maksymalna ilość fosforu, którą mogą wiązać osady $S_{\max}$ odpowiadała ilości fosforu, którą osady obecnie już wiążą z metalami ($\text{NH}_4\text{Cl-P} + \text{DB-P} + \text{NaOH-P}$ – aktywne frakcje odpowiadające za wiązanie P z wody). Potwierdza to, że osady dennie nie są w stanie wiązać więcej fosforu (wszystkie miejsca sorpcyjne są zajęte i sorpcja osiąga stan maksymalny), a Biała

od punktu zrzutu ścieków do ujścia traktowana może być jako kolejny fragment kolektora białostockiej oczyszczalni zrzucającego ścieki oczyszczone do Supraśli.

W warunkach geochemicznych rzeki Białej EPC_0 stanowiące granicę pomiędzy adsorpcją i desorpcją P, w próbkach osadów gdzie imitowano bardzo dobre natlenienie osadów wynosiło od 0,08 do 1,12 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. EPC_0 badane w warunkach zbliżonych do panujących w podpowierzchniowej warstwie osadów, gdzie występuje niższy odczyn i potencjał redoks wynosiło 0,12 do 0,81 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 5).

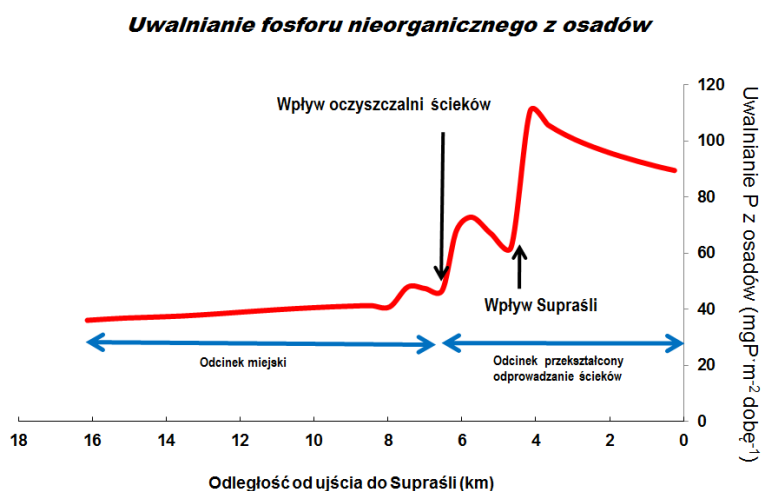
Dalsza sorpcja fosforu byłaby możliwa, jeśli jego stężenie w wodzie byłoby większe od 0,52 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnia wartość parametru EPC_0), przy obecnym w Białej średnio 0,37 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, uznawanym już za bardzo problematyczne. Do samego ujścia Białej osady mają EPC_0 większe od stężenia fosforu w rzece. Stężenie wyższe od EPC_0 w Białej występowało tylko zimą i bardzo wczesną wiosną. W pozostałym okresie roku stężenie P w Białej było zdecydowanie niższe od wyznaczonego EPC_0 . Najwyższe różnice między EPC_0 i stężeniem P w Białej stwierdzono w okresie niżówek letnich i podwyższonych stanów wody jesienią. Osady wówczas posiadały zdolność do desorbowania fosforu zwiększając jego ładunek transportowany z wodą.



Rysunek 5 Wartość EPC_0 dla wybranych prób osadów dennych Białej z lat 2010–2012 i stężenie fosforu ogólnego w przekroju nr 3 i 8 Białej w latach 2009–2013
WT – warunki tlenowe, WBT – warunki beztlenowe, C_p – stężenie P w Białej

Na odcinku poniżej oczyszczalni desorpcja fosforu w okresie niżówki letniej wynosi od około 40 do 65 $\text{mg}\cdot\text{P}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Dopływ czystszej wody z Supraśli do Białej poprzez jaz w dolnym jej biegu powodował zmniejszenie stężenia fosforu w wodzie do wartości zdecydowanie poniżej wartości EPC_0 , co decyduje o zwiększonym wydzielaniu P w ilości 85–100 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ P (rys. 6). Na podstawie stwierdzonych zależności widać, że w momencie poprawy jakości ścieków

oczyszczonych mogącej zmniejszać stężenie P w wodzie zdecydowanie poniżej wartości granicznej EPC_0 , jakość wody odbiornika ścieków oczyszczonych w skutek desorpcji P nie musi paradoksalnie zatem ulegać szybkiej widocznej poprawie. Może nastąpić uruchomienie zdeponowanych zapasów fosforu. W konsekwencji mimo zmniejszenia ilości fosforu dopływającego do rzeki możemy mieć do czynienia z długo utrzymującymi się wysokim stężeniem fosforu w wodzie.



Rysunek 6 Wynik modelowania uwalniania fosforu nieorganicznego z osadów dennych do toni wodnej na poszczególnych odcinkach Białej (VII 2011)

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem polityki wodno-ściekowej jest ochrona i poprawa stanu ekosystemów wodnych. Cel ma być realizowany głównie poprzez zmniejszanie ładunku odprowadzanych do wód zanieczyszczeń, co ma gwarantować dobry stan wód w tym odbiorników oczyszczonych ścieków komunalnych. Paradoksalnie jednak zarówno *Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej* jak i *Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych* nie regulują ograniczeń wyboru odbiornika oczyszczonych ścieków komunalnych w zależności od wielkości aglomeracji obsługiwanej przez oczyszczalnię ścieków. Akceptowaną konsekwencją jest dostawa bardzo dużej ilości oczyszczonych ścieków komunalnych do małych cieków i naruszenie równowagi ekologicznej ekosystemu odbiornika zwłaszcza, gdy jako

odbiorniki ścieków oczyszczonych wykorzystywane są krótkie rzeki lub ich ujściowe odcinki o przekształconym i zdegradowanym korycie. Skutki negatywnych przemian hydrochemicznych w ciekach kumulują się w osadach dennych, będących istotnym składnikiem ekosystemu i odgrywających istotną rolę w samooczyszczaniu rzek. Znaczenie osadów dennych w samooczyszczaniu wody jest bardzo zmienne zarówno w czasie jak i przestrzeni oraz trudne do zbadania ze względów metodycznych. W przypadku osadów dennych podlegających kilkudziesięcioletniej ekspozycji na duże stężenia fosforu z oczyszczonych ścieków komunalnych ważne jest zbadanie czy osady denne posiadają nadal zdolności wiązania fosforu z mieszaniny wody i oczyszczonych ścieków komunalnych.

Przeprowadzone badania prowadzą do następujących wniosków korespondujących do celu i tezy rozprawy doktorskiej:

1. Osady denne Białej posiadały potencjał do wiązania ilości fosforu większej niż jego obszarowa dostawa ze zlewni, na co wskazuje kilkakrotnie większa zawartość fosforu ogólnego i poszczególnych jego frakcji związanych w osadach dennych w dolnym odcinku biegu Białej w stosunku do osadów dennych środkowego i górnego odcinka, odległych od siebie o zaledwie kilka kilometrów.
2. Uruchomienie oczyszczalni ścieków komunalnych i rozpoczęcie odprowadzania oczyszczonych ścieków do Białej prowadziło do postępującego wysycenia osadów fosforem i praktycznie całkowitego wykorzystania ich potencjału do wiązania fosforu z wody. Wysycanie osadów fosforem jest prawdopodobnie skutkiem stopniowego zwiększania ilości fosforu w połączeniach z metalami i materią organiczną i następnie przechodzeniem go do form trwale związanych z osadami i niewymiennych. Stan ten potwierdza dominacja w 5-letnim okresie badań form fosforu trwale związanych w osadach dennych ($75 \pm 12\%$) nad postaciami mobilnymi.
3. Maksymalna ilość fosforu, która może być zaadsorbowana przez osady (parametr $S_{\max}$) zależała od ich potencjału utleniająco-redukcyjnego i zawartości żelaza i manganu. $S_{\max}$ była najmniejsza w newralgicznym dla eutrofizacji okresie niżówek letnich, co wynikało ze spadku potencjału utleniająco-redukcyjnego osadów dennych Białej i redukcji związków Fe i Mn, które w tym czasie odznaczały się mniejszą pojemnością sorpcyjną wobec fosforu.
4. Wiązanie przez osady denne Białej fosforu z wody do wartości $S_{\max}$ było możliwe przy bardzo dużym jego stężeniu w wodzie. Obliczone dla osadów dennych Białej graniczne

stężenie fosforu w roztworze, po przekroczeniu którego możliwa byłaby jego dalsza sorpcja (średnio $0,52 \pm 0,22 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), jest zdecydowanie większe od obecnie notowanego w wodzie Białej (średnio $0,37 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Konsekwencją tego jest wykorzystana teoretycznie dostępna zdolność wiązania P z wody i prawdopodobne w obecnych warunkach hydrochemicznych uwalnianie P nagromadzonego w osadach dennych przez lata pracy oczyszczalni ścieków.

5. Nieuwzględnienie wielkości odbiornika ścieków komunalnych i chłonności jego osadów dennych w stosunku do ładunku fosforu odprowadzanego z oczyszczonymi ściekami komunalnymi sprawiło, że osady denne nie pełnią aktywnej roli w regulacji stężenia fosforu w toni wodnej i samooczyszczaniu wody. Stan taki powoduje, że ładunek fosforu dostarczany ze ściekami nie ulega w Białej zmniejszeniu aż do jej ujścia, przemieszcza się tylko do kolejnego elementu sieci hydrograficznej.
6. Odprowadzanie zbyt dużej ilości oczyszczonych ścieków w stosunku do pojemności Białej zmieniło całkowicie jej charakter. Właściwości fizykochemiczne wody i osadów dennych powyżej i poniżej punktu zrzutu oczyszczonych ścieków różniły się istotnie statystycznie. Stężenie fosforu ogólnego w wodzie zwiększało się średnio o 39,8% (z $0,287 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $0,373 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), zawartość fosforu ogólnego w osadach dennych zwiększała się średnio o 145,5% (z $1,09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ do $2,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Na odcinku od punktu zrzutu ścieków do ujścia Białej nie stwierdzono by parametry wody i osadów powróciły do zbadanych powyżej punktu zrzutu oczyszczonych ścieków. Dopływ wody o lepszej jakości z Supraśli do Białej poprzez jaz nie był w stanie zmniejszyć oddziaływania oczyszczonych ścieków komunalnych.
7. Należy sądzić, że ewentualne usprawnienie systemu oczyszczania ścieków komunalnych skutkujące zmniejszeniem stężenia fosforu w oczyszczonych ściekach komunalnych odprowadzanych do odbiornika będzie czynnikiem stymulującym uwalnianie (desorpcję) fosforu nagromadzonego w osadach. Wbrew oczekiwaniom ładunek fosforu ze źródeł wewnętrznych może prowadzić do utrzymywania się podwyższonego stężenia tego pierwiastka w toni wodnej, co sprawi, że mimo wysiłków włożonych w poprawę skuteczności procesu oczyszczania, przez jakiś czas nie będzie możliwe osiągnięcie celu środowiskowego dla jednolitej części wód powierzchniowych.
8. Ciekawym rozwiązaniem problemu „doczyszczania” wód Białej może być stworzenie w dolinie rzecznej wielkoobszarowej oczyszczalni mokradłowej wykorzystującej zasady

inżynierii ekologicznej. Samoregulujący się i samoorganizujący ekosystem mokradłowy może ograniczyć skutki uwalniania nagromadzonego przez lata w osadach dennych fosforu i wydatnie poprawić jakość wody rzecznej.

8. PROPOZYCJA OGRANICZENIA NEGATYWNEGO ODDZIAŁYWANIA GOSPODARKI WODNO-ŚCIEKOWEJ BIALEGOSTOKU NA EKOSYSTEM RZEKI BIAŁEJ

Bardzo kosztochłonny program oczyszczania ścieków komunalnych oparty w głównej mierze na budowie, modernizacji i funkcjonowaniu oczyszczalni ścieków komunalnych doprowadził do zwiększenia stopnia oczyszczania ścieków komunalnych (ilość i jakość), jednak nie rozwiązał problemu zmian biologicznych i hydrologicznych Białej. Racjonalnym ze względów przyrodniczych i społecznych sposobem ograniczania negatywnego oddziaływania gospodarki wodno-ściekowej i eutrofizacji może być dodatkowe oczyszczanie wody w sztucznie wykreowanej wielkoobszarowej oczyszczalni hydrobotanicznej *treatment wetland*. Zasadę pracy tego typu oczyszczalni stanowi wykorzystanie naturalnych procesów zachodzących w środowisku, odpowiednio modelowanych zgodnie z zasadami twardej hydrotechniki, zapewniających w pewnym zakresie zdolność do samoregulacji i samoorganizacji ekosystemów sztucznie wytworzonych na tarasie zalewowej w dolinie rzeki. Wymaga to wytworzenia takich warunków chemicznych, hydromorfologicznych, które pozwolą uzyskać wyeksploatowanym, wysyconym osadom rzek miejskich nową „świeżość”. W wielu krajach wielkoobszarowe systemy mokradłowe włączane są zarówno jako jeden z elementów oczyszczania wód powierzchniowych, jak i bezpośrednio oczyszczonych ścieków komunalnych. Na rys. 7 i 8 zaprezentowano dokumentację graficzną potwierdzającą rozmiar podejmowanych działań technicznych. Kadlec i Wallace (2009) prezentują dane wskazujące, że osady denne w sztucznie wytworzonych mokradłach osiągają $S_{\max}$ dochodzące do około $5000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ P}$ wobec około $400\text{--}450 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ P}$ osadów dennych Białej przy obecnym sposobie zagospodarowania.

Przyjmując średnioroczną ilość ścieków oczyszczanych z oczyszczalni dla Białystoku na poziomie $66\,800 \text{ m}^3 \cdot \text{dobę}^{-1}$, średnie stężenie fosforu w ściekach surowych $11,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i ściekach oczyszczonych $0,44 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, ilość usuwanego fosforu w roku na poziomie $262\,440 \text{ kg}$ oraz opierając się na amerykańskich doświadczeniach (Kadlec i Wallace, 2009) powierzchnia hipotetycznej oczyszczalni mokradłowej w dolinie Białej powinna wynosić około

360 ha. W oparciu o model rzeźby terenu, zasięg obszaru zagrożenia powodziowego, obecność zabudowy w dolinie rzecznej zaproponowano koncepcję obiektu składającego się z 6 niezależnych komórek sztucznego obiektu mokradłowego o łącznej powierzchni 335,3 ha (rys. 9, 10). Przy założeniu, że dno poszczególnych komórek znajdowałoby się na wysokości obecnego lustra wody w Białej, najmniejsza komórka (37,34 ha) mogłaby przyjmować ścieki oczyszczone odprowadzane przez oczyszczalnię w Białymstoku przez 2,8 dnia (czas retencji), zaś największa (110,86 ha) przez 19,9 dnia (czas retencji), zaś średnia we wszystkich komórkach wynosiłaby 8,7 dnia. Możliwość zapewnienia długiego czasu retencji w obiekcie mokradłowym nabiera na znaczeniu w okresie zimowym, gdy spowolnione są procesy biologiczne odpowiadające za usuwanie fosforu, a za akumulację zanieczyszczeń odpowiadają osady i procesy w nich zachodzące. Propozycja 6 niezależnych komórek gwarantować może ich naprzemienną pracę, czas niezbędny na konserwację, możliwość zarówno bezpośredniego kierowania ścieków oczyszczonych do dolinowej oczyszczalni mokradłowej lub wody rzeki Białej zawierających odprowadzane ścieki oczyszczone na wcześniejszym jej biegu. Możliwość kontrolowania czasu retencji wody/ścieków w komórkach jest istotna ze względu stwierdzonego wahania się ich jakości i ilości w ciągu roku. Prezentowana koncepcja dąży do zapewnienia równowagi między gospodarczym użytkowaniem rzeki Biała a ochroną środowiska wodnego. Podejście to ma zapewnić poprawę stanu ekosystemu zdegradowanego, polepszenie usług ekosystemowych świadczonych przez Białą i jej dolinę, zagwarantować niepogarszanie stanu lepiej lub dobrze zachowanych ekosystemów rzecznych poniżej ujścia Białej do Supraśli.



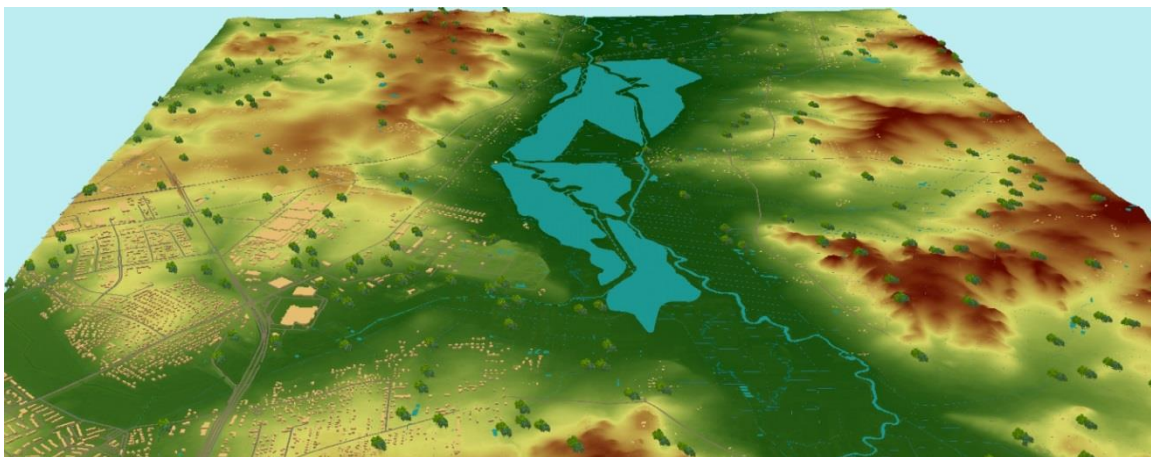
Rysunek 7 *Oczyszczalnia mokradłowa Eskilstuna i Beaumon*



Rysunek 8 *Oczyszczalnia mokradłowa Orlando Easterly Wetland i Orange County*



Rysunek 9 *Wizualizacja koncepcji systemu mokradłowego (opracowanie własne)*



Rysunek 10 *Wizualizacja koncepcji systemu mokradłowego (opracowanie własne)*

9. Literatura:

- 1) Bielak S., (2009). Ocena i prognoza stanu ekologicznego ekosystemu rzecznoego na obszarze Biebrzańskiego Parku Narodowego (rozprawa doktorska).
- 2) Chapra S., Pelletier G., Tao H. 2007. QUAL2K: A modeling Framework for Simulating River and Stream Water quality, Version 2.11: documentation and Users Manual. Civil and Environmental Engineering Dept, Tufts University, Medford MA
- 3) Kadlec H.R, Wallace S.D., 2009. Treatment wetland. CRC PressTaylor & Francis Group.
- 4) Pant H.K., Reddy K.R., 2001. Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions. Journal of Environmental Quality, 30(4), 1474-1480