

Zastosowanie modelowania matematycznego do oceny zmian jakości fizyczno-chemicznej rzeki Biebrzy w zakresie stężeń tlenu oraz parametrów charakteryzujących zakwaszenie wód

Application of mathematical modeling in assessment of changes in physico-chemical quality of the Biebrza River in the range of oxygen concentrations and parameters characterizing water acidification

Sebastian R. Bielak

Streszczenie

W pracy omówiono problematykę jednowymiarowego modelowania matematycznego jakości wód powierzchniowych. W tym celu zastosowano program Qual2k, który jest jednym z najpopularniejszych tego typu narzędzi analitycznych opracowanych przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (U.S. EPA). Jako obiekt badawczy wybrano 50-kilometrowy odcinek nizinnej rzeki Biebrzy, położonej w granicach Basenu Dolnego Biebrzańskiego Parku Narodowego. Dane do modelu uzyskano w trakcie trzech kampanii pomiarowych przeprowadzonych w latach 2007–2008. Efekty symulacji komputerowych pozwoliły ocenić stan fizyczno-chemiczny Biebrzy oraz jej dopływów punktowych i obszarowych w zakresie stężeń tlenu, odczynu wody oraz jej zasadowości. Ponadto, wyniki badań umożliwiły identyfikację czynników odpowiedzialnych za pojawiające się okresowo poważne deficyty tlenu w Biebrzy.

Słowa kluczowe: Qual2k, modelowanie jakości wód powierzchniowych, Biebrza, stan fizyczno-chemiczny rzek, parametry jakościowe wody.

Abstract

In this paper the subject matter of one-dimensional mathematical modeling of surface water quality has been discussed. It has been done with use of the Qual2k Modeling Framework, which is one of the most popular analytical tool of such type, thrown open to the public by the U.S. Environmental Protection Agency. As a research object a 50 kilometers long reach of the lowland Biebrza River was chosen. The river is located in the borders of the Lower Basin, which is a part of the Biebrza National Park, Poland. Data, necessary for the model, were obtained during three measurement campaigns conducted in 2007–2008. The effects of computer simulations have allowed to assess the physico-chemical state of the Biebrza River and its point and nonpoint inflows in the range of oxygen concentrations, water reaction and alkalinity. Moreover, research results have enabled identification of factors responsible for serious oxygen deficiency occurring occasionally in the Biebrza River.

Key words: Qual2k, surface water quality modeling, Biebrza, physico-chemical state of rivers, water quality parameters.

1. Wprowadzenie

Wody powierzchniowe są uważane za jeden z najbardziej zanieczyszczonych elementów środowiska naturalnego w Polsce, przy czym jako zanieczyszczenia rozumie się najczęściej czynniki fizyczno-chemiczne lub biologiczne obniżające walory jakościowe i użytkowe wody. Taki stan rzeczy miało poprawić skuteczne wdrożenie zapisów Ramowej Dyrektywy Wodnej, ale skończyło się na postawieniu naszego kraju przed Trybunałem Sprawiedliwości Unii Europejskiej za poważne opóźnienia w osiąganiu celów środowiskowych określonych

w RDW. Zarzuty wydają się uzasadnione, ponieważ opublikowane w 2011 r. wyniki monitoringu diagnostycznego cieków Polski – prowadzonego przez Inspekcję Ochrony Środowiska w latach 2007–2009 – wykazały, że tylko 15,6% naturalnych Jednolitych Części Wód Powierzchniowych oraz 19,6% sztucznych lub silnie zmienionych JCWP spełnia podstawowy cel środowiskowy RDW, jakim jest osiągnięcie co najmniej dobrego stanu ekologicznego do 2015 r. [22]. Jednym ze składników oceny stanu ekologicznego wód płynących jest klasyfikacja ich stanu fizyczno-chemicznego, którą przeprowadza się na podstawie wyników monitoringu.

Monitoring jakości rzek i potoków może być wsparty różnymi narzędziami analitycznymi, takimi jak np. modele jakościowe, których podstawową zaletą jest zwiększenie zakresu interpretacji uzyskanych wyników pomiarów.

Modelowanie jakości wód płynących polega na skonstruowaniu, a następnie skalibrowaniu matematycznego odwzorowania rzeki lub potoku w taki sposób, aby możliwe było śledzenie zmian jakości wody uzależnionych od zadanych warunków początkowych oraz brzegowych symulacji [8]. Model jakości wód płynących jest matematycznym odpowiednikiem procesów fizyczno-chemicznych oraz biologicznych wpływających na stężenia związków chemicznych transportowanych w danym cieku. Do skonstruowania modelu niezbędne jest przeprowadzenie kompleksowej analizy zagadnień związanych z jakością środowiska wodnego badanego obszaru, przy czym wymagane jest podejście interdyscyplinarne, w którym równocześnie z podstawowymi technikami z dziedziny inżynierii środowiska, stosuje się metody matematyczne oraz nowoczesne techniki komputerowe [11]. Jednowymiarowa analiza zmian jakości wody w rzece jest znacznym uproszczeniem trójwymiarowej rzeczywistości, niemniej jednak wyniki dotychczasowych badań na świecie wskazują, że takie podejście jest jak najbardziej uzasadnione, zarówno z merytorycznego, jak również z ekonomicznego punktu widzenia.

2. Program Qual2k i źródło danych użytych w modelu

Do konstrukcji matematycznego modelu jakości fizyczno-chemicznej nizinnej rzeki Biebrzy został wykorzystany program Qual2k, opracowany i udostępniony przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska U.S. EPA [9]. Model obejmował 50-kilometrowy odcinek Biebrzy Dolnej, rozciągający się od miejscowości Osowiec aż po ujście do rzeki Narwi. Bazę modelu jakościowego stanowiły trzy inne modele: hydrauliczny model przepływu wody w korycie rzeczonym w stanie ustalonym [2], model wymiany ciepła pomiędzy rzeką i jej otoczeniem [3] oraz model oddziaływania osadów dennych na jakość wody w rzece [5]. Zastosowanie modelu jakości fizyczno-chemicznej Biebrzy zostało ograniczone do symulacji krótkich, kilkugodzinnych przedziałów czasowych, w których założono, że zarówno przepływ wody w korycie, jak również warunki meteorologiczne wpływające na procesy wymiany ciepła, były stałe.

Dane niezbędne do skonstruowania i skalibrowania modelu zostały zgromadzone w dniach: 29 lipca i 25 września 2007 r. oraz 23 lipca 2008 r., w trakcie prac terenowych na obszarze Basenu Dolnego Biebrzańskiego Parku Narodowego. Badania obejmowały:

- pobór próbek wody wraz z pomiarem temperatury warstwy powierzchniowej Biebrzy (10 punktów kontrolnych, głębokość poboru 0,5 m) oraz z ujściowych odcinków jej dopływów punktowych, tj. Kanału Rudzkiego, Klimaszewnicy, Wissy i Kosódki (po jednym p. kontrolnym);

- określenie współrzędnych geograficznych punktów pomiarowych;
- oznaczenia w próbkach następujących parametrów: odczyn, zasadowość ogólna, tlen rozpuszczony, azot amonowy, amoniak, azot azotanowy(III), azot azotanowy(V), azot organiczny, azot Kjeldahla, azot ogólny, fosfor mineralny, fosforany(V), fosfor organiczny, fosfor ogólny, chlorofil a. Analizy chemiczne wykonano w dniu poboru próbek, w akredytowanym laboratorium Inspekcji Ochrony Środowiska w Białymstoku.

Program Qual2k został użyty do stworzenia serii trzech symulacji stanu ustalonego (po jednej na każdy dzień pomiarów terenowych), które razem stanowiły substytut modelu dynamicznego opisującego stan fizyczno-chemiczny rzeki w dłuższym horyzoncie czasowym. W niniejszej pracy omówiono wyniki symulacji stężeń tlenu oraz parametrów charakteryzujących zakwaszenie wód (odczyn, zasadowość ogólna). Pozostałe wyniki zostały zaprezentowane w innych pracach.

3. Konstrukcja modelu jakości fizyczno-chemicznej rzeki Biebrzy

Podstawowym celem skonstruowania modelu było odzwierciedlenie wpływu procesów fizycznych, chemicznych oraz biologicznych, zachodzących bezpośrednio w rzece lub w jej najbliższym otoczeniu, na jakość jej wód.

3.1. Ogólna zasada zachowania masy

Dla poszczególnych parametrów jakości wód powierzchniowych Biebrzy Dolnej, modelowanych za pomocą programu Qual2k, zastosowano następujące równanie zachowania masy w dowolnym elemencie obliczeniowym i , co ilustruje rys. 1 [9]:

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

gdzie:

c_i – stężenie danego parametru jakościowego wody [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$],

t – czas [doba],

V_i – objętość elementu i [m^3],

Q_i – przepływ wody wzdłuż biegu rzeki z elementu i do $i+1$ [$\text{m}^3 \cdot \text{doba}^{-1}$],

$Q_{odpływ,i}$ – całkowity odpływ wody (punktowy + obszaryowy) z elementu i [$\text{m}^3 \cdot \text{doba}^{-1}$],

E'_i – współczynnik dyspersji objętościowej pomiędzy elementem i a $i+1$ [$\text{m}^3 \cdot \text{doba}^{-1}$],

S_i – wzrost lub spadek stężenia danego parametru jakościowego w elemencie i na skutek reakcji biochemicznych oraz mechanizmów wymiany masy [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$],

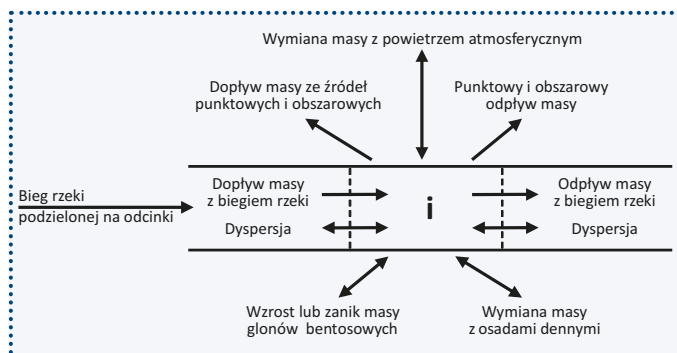
W_i – sumaryczny ładunek danego parametru jakościowego doprowadzany ze źródeł punktowych oraz obszarowych do elementu i [$\text{g} \cdot \text{doba}^{-1}$], wyznaczony z równania:

$$W_i = \sum_{j=1}^{dpi} Q_{dp,i,j} c_{dp,i,j} + \sum_{j=1}^{doi} Q_{do,i,j} c_{do,i,j} \quad (2)$$

gdzie:

$c_{dp,i,j}$ – stężenie danego parametru jakościowego w j -tym dopływie punktowym do elementu i [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$],

$c_{do,i,j}$ – stężenie danego parametru jakościowego w j -tym dopływie obszarowym do elementu i [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$].



Rys. 1. Ilustracja zasady zachowania masy w modelu jakości wód Biebrzy Dolnej [9]

3.2. Wpływ temperatury wody na przebieg reakcji biochemicznych

Wpływ temperatury wody na przebieg wszystkich reakcji biochemicznych zerowego oraz pierwszego rzędu został wyznaczony w modelu przemian biochemicznych na podstawie równania [9]:

$$k(T) = k(20) \cdot \theta^{T-20} \quad (3)$$

gdzie:

$k(T)$ – szybkość reakcji zachodzącej przy temperaturze T [doba^{-1}],

$k(20)$ – szybkość reakcji zachodzącej przy temperaturze 20°C [doba^{-1}],

θ – współczynnik temperaturowy dla danej reakcji.

3.3. Wpływ warunków hydraulicznych koryta na stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie

Napowietrzanie wody wynikające z jej ruchu w obrębie koryta rzeczno zostało zdefiniowane w modelu jako funkcja parametrów hydraulicznych koryta oraz dodatkowo prędkości wiatru wiejącego nad zwierciadłem wody, wg równania [9]:

$$k_a(20) = k_{ah}(20) + \frac{K_{Lw}(20)}{h} \quad (4)$$

gdzie:

$k_a(20)$ – tempo napowietrzania wody w temperaturze 20°C [doba^{-1}],

$K_{Lw}(20)$ – współczynnik wymiany masy pomiędzy wodą a powietrzem atmosferycznym [$\text{m} \cdot \text{doba}^{-1}$] wynikający z prędkości wiatru (v_w), wyznaczony z równania Banksa-Herrera:

$$K_{Lw} = 0,728 \cdot \sqrt{v_w} - 0,317 \cdot v_w + 0,0372 \cdot v_w^2 \quad (5)$$

$k_{ah}(20)$ – tempo napowietrzania wody w temperaturze 20°C wynikające z hydrauliki koryta rzeczno [doba⁻¹], wyznaczone z równań:

a) Owensa-Gibbsa, gdy $h < 0,61$, wtedy

$$k_{ah}(20) = 5,32 \cdot \frac{v_{sr}^{0,67}}{h^{1,85}} \quad (6)$$

b) O'Connora-Dobbinsa, gdy $h > 0,61$ oraz $h > 3,45 \cdot (v_{sr})^{2,5}$, wtedy

$$k_{ah}(20) = 3,93 \cdot \frac{v_{sr}^{0,5}}{h^{1,5}} \quad (7)$$

c) Churchilla, w pozostałych przypadkach, wtedy

$$k_{ah}(20) = 5,026 \cdot \frac{v_{sr}}{h^{1,67}} \quad (8)$$

3.4. Nasycenie wody tlenkiem węgla(IV)

Nasycenie wody rozpuszczonym w niej tlenkiem węgla(IV) zostało wyznaczone w oparciu o prawo Henry'ego [9]:

$$[\text{CO}_2]_s = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (9)$$

gdzie:

p_{CO_2} – stężenie tlenku węgla(IV) w atmosferze [ppm],

K_H – stała Henry'ego [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$], będąca funkcją temperatury wody:

$$\log K_H = \frac{2385,73}{T_a} + 0,0152642 \cdot T_a - 14,0184 \quad (10)$$

3.5. Zasadowość

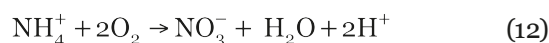
W modelu założono, że na zasadowość wód powierzchniowych Biebrzy Dolnej wpływ mają następujące procesy [9]:

a) **Nitryfikacja**, w wyniku której wzrastało stężenie azotu azotanowego(V) kosztem azotu amonowego, co prowadziło do spadku wartości zasadowości wody, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,nitr} = -0,00714 \cdot F_{oxna} \cdot k_n(T) \cdot N_A \quad (11)$$

gdzie:

$S_{a,nitr}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu nitryfikacji [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$], na podstawie równania:

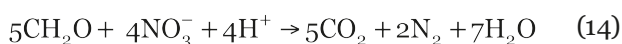


- b) Denitryfikacja**, w wyniku której spadało stężenie azotu azotanowego(V), w miejsce którego pojawiał się wolny azot (gaz), co prowadziło do wzrostu wartości zasadowości wody, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,denitr} = 0,00357 \cdot (1 - F_{oxdn}) \cdot k_{dn}(T) \cdot N_N \quad (13)$$

gdzie:

$S_{a,denitr}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu denitryfikacji [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$], na podstawie równania:



- c) Hydroliza azotu organicznego**, w wyniku której spadało stężenie azotu organicznego, w miejsce którego pojawiał się azot amonowy, co prowadziło do wzrostu wartości zasadowości wody, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,ONh} = 0,00357 \cdot F_i \cdot k_{hn}(T) \cdot N_O \quad (15)$$

gdzie:

$S_{a,ONh}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu hydrolizy azotu organicznego [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

- d) Hydroliza fosforu organicznego**, w wyniku której spadało stężenie fosforu organicznego, w miejsce którego pojawiały się fosforany mineralne, co prowadziło do spadku wartości zasadowości wody, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,OPh} = -0,00161 \cdot (\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} + 2\alpha_{\text{HPO}_4} + 3\alpha_{\text{PO}_4}) \cdot k_{hp}(T) \cdot P_O \quad (16)$$

gdzie:

$S_{a,OPh}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu hydrolizy fosforu organicznego [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

$$\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{K_{p1} \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{p1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [\text{H}^+] + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3}} \quad (17)$$

$$\alpha_{\text{HPO}_4} = \frac{K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{p1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [\text{H}^+] + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3}} \quad (18)$$

$$\alpha_{\text{PO}_4} = \frac{K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{p1} \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [\text{H}^+] + K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3}} \quad (19)$$

gdzie:

$$K_{p1} = 10^{-2,15}, K_{p2} = 10^{-7,2}, K_{p3} = 10^{-12,35}$$

- e) Fotosynteza fitoplanktonu**, w której substratami reakcji były fosforany mineralne wraz z azotem amonowym lub fosforany mineralne wraz z azotem azo-

tanowym(V). W pierwszym przypadku występował spadek wartości zasadowości, natomiast w drugim jej wzrost, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,Fito,F} = 0,59642 \cdot \mu_p \cdot a_p \cdot (-r_{na} \cdot P_{ap} \cdot F_i + r_{na} \cdot (1 - P_{ap}) + r_{pa} \cdot (\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} + 2\alpha_{\text{HPO}_4} + 3\alpha_{\text{PO}_4})) \quad (20)$$

gdzie:

$S_{a,Fito,F}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu fotosyntezy fitoplanktonu [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

- f) Oddychanie fitoplanktonu**, w wyniku którego do środowiska wodnego uwalniany był azot amonowy oraz fosforany mineralne, co prowadziło do wzrostu wartości zasadowości wody, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,Fito,Od} = 0,59642 \cdot F_{oxp} \cdot k_{rp}(T) \cdot a_p \cdot (r_{na} \cdot P_{ap} \cdot F_i - r_{pa} \cdot (\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} + 2\alpha_{\text{HPO}_4} + 3\alpha_{\text{PO}_4})) \quad (21)$$

gdzie:

$S_{a,Fito,Od}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek przebiegu procesu oddychania fitoplanktonu [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

- g) Pobór składników pokarmowych przez glony bentosowe**, w zależności od form przyswajanych biogenów zjawisko to prowadziło albo do wzrostu wartości zasadowości (gdy substratami były azot azotanowy(V) oraz fosforany mineralne) albo do jej spadku (azot amonowy oraz fosforany mineralne jako substraty reakcji), zgodnie z równaniem:

$$S_{a,PBG} = 0,00518 \cdot \left(\frac{\rho_{Nm} \cdot a_b}{h} (1 - P_{ab} \cdot F_i - P_{ab}) \cdot \left(\frac{N_A + N_N}{k_{sNb} + N_A + N_N} \right) \cdot \left(\frac{K_{qN}}{K_{qN} + q_N - q_{o,N}} \right) + \frac{\rho_{Pm} \cdot a_b}{h} \cdot (\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} + 2\alpha_{\text{HPO}_4} + 3\alpha_{\text{PO}_4}) \cdot \left(\frac{P_M}{k_{sPb} + P_M} \right) \cdot \left(\frac{K_{qP}}{K_{qP} + q_P - q_{o,P}} \right) \right) \quad (22)$$

gdzie:

$S_{a,PBG}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek poboru biogenów przez glony bentosowe [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

- h) Wydalanie produktów metabolizmu przez glony bentosowe**, w wyniku którego do środowiska wodnego uwalniane były fosforany mineralne oraz azot amonowy, zgodnie z równaniem:

$$S_{a,WBG} = 0,00518 \cdot \left(F_i \cdot \frac{q_N \cdot k_{eb}(T) \cdot a_b}{h} - (\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4} + 2\alpha_{\text{HPO}_4} + 3\alpha_{\text{PO}_4}) \cdot \frac{q_P \cdot k_{eb}(T) \cdot a_b}{h} \right) \quad (23)$$

gdzie:

$S_{a,WBG}$ – zmiana wartości zasadowości na skutek wydalenia biogenów (jako produktów metabolizmu) przez glony bentosowe [$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$].

3.6. Odczyn

Odczyn wód powierzchniowych w modelu wyznaczono w oparciu o układ równań (równowagi reakcji, zachowania masy) obejmujących tzw. układ węglanowy w wodzie [9]:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (24)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (25)$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (26)$$

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (27)$$

$$\text{Zasadowość} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (28)$$

gdzie:

K_1, K_2, K_w – stałe równowagi kwasowości,

$[\text{CO}_3^{2-}]$ – stężenie w wodzie reszty kwasowej kwasu węglowego [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$],

$[\text{OH}^-]$ – stężenie jonów wodorotlenowych w wodzie [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$],

$[\text{H}^+]$ – stężenie jonów wodorowych w wodzie [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$],

C_T – całkowite stężenie węglanów w wodzie [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Stale równowagi kwasowości zostały skorygowane w zależności od temperatury wody, w oparciu o równania:

$$\text{p}K_w = \frac{4787,3}{T_a} + 7,1321 \cdot \log T_a + 0,010365 \cdot T_a - 22,8 \quad (29)$$

$$\text{p}K_1 = 356,3094 + 0,06091964 \cdot T_a - \frac{21834,37}{T_a} - 126,8339 \cdot \log T_a + \frac{1684915}{T_a^2} \quad (30)$$

$$\text{p}K_2 = 107,8871 + 0,03252849 \cdot T_a - \frac{5151,79}{T_a} - 38,92561 \cdot \log T_a + \frac{563713,9}{T_a^2} \quad (31)$$

Układ pięciu równań nieliniowych od 24 do 28, opisujących zjawiska zachodzące w wodzie równocześnie, został rozwiązany numerycznie dla pięciu niewiadomych: $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{OH}^-]$ oraz $[\text{H}^+]$. Dzięki temu możliwe było obliczenie następujących wielkości:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (32)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (33)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 \cdot [\text{H}^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (34)$$

Następnie na podstawie kombinacji równań: 26, 32, 33 i 34 rozwiązano numerycznie równanie 35 wykorzystując do tego metodę bisekcji:

$$\text{Zasadowość} = (\alpha_1 + 2\alpha_2) \cdot c_T + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \quad (35)$$

Po przekształceniu równania 35 możliwe było obliczenie odczynu wody, wg wzoru:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (36)$$

3.7. Tlen rozpuszczony

Stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie rośnie wraz z przebiegiem procesu fotosyntezy fitoplanktonu oraz glonów bentosowych, a także na skutek napowietrzania wynikającego z ruchu wody, natomiast maleje w wyniku przebiegu procesu nitryfikacji, oddychania fitoplanktonu i glonów bentosowych oraz utleniania związków organicznych, zgodnie z równaniem [9]:

$$S_o = r_{oa} \cdot \mu_p \cdot a_p + r_{oa} \cdot C_{gb}(T) \cdot \varphi_{Nb} \cdot \varphi_{Lb} + k_a(T) \cdot (o_s(T, \text{elevation}) - o) - r_{on} \cdot F_{oxna} \cdot k_n(T) \cdot N_A - r_{oa} \cdot F_{oxp} \cdot k_{tp}(T) \cdot a_p - r_{oa} \cdot F_{oxb} \cdot k_{rb}(T) \cdot a_b - r_{oc} \cdot F_{oxc} \cdot k_{dc}(T) \cdot c_f \quad (37)$$

gdzie:

S_O – wzrost lub spadek stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie wywołany przebiegiem reakcji biochemicznych [$\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{doba}^{-1}$],

$r_{oa} = 106,8 \left[\frac{\text{mg O}_2}{\text{mg A}} \right]$ – współczynnik stechiometryczny

określający ilość tlenu produkowanego przez fitoplankton, wyznaczony w oparciu o stężenie chlorofilu a,

$k_a(T)$ – współczynnik napowietrzania wody, uzależniony od temperatury wody [doba^{-1}],

o – stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie [$\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$],

$$r_{on} = \frac{2 \left[\text{mole O}_2 \right] \cdot 32 \left[\frac{\text{g O}_2}{\text{mol O}_2} \right]}{1 \left[\text{mol N} \right] \cdot 14 \left[\frac{\text{g N}}{\text{mol N}} \right]} = 4,57 \left[\frac{\text{g O}_2}{\text{g N}} \right] - \text{współ-}$$

czynnik stechiometryczny określający ilość tlenu zużywanego w procesie nitryfikacji,

r_{oc} – współczynnik stechiometryczny określający ilość tlenu zużywanego w trakcie utleniania związków organicznych szybko ulegających biodegradacji [$\text{mg O}_2 \cdot \text{mg C}^{-1}$],

F_{oxc} – współczynnik ekstynkcji procesu utleniania związków organicznych szybko ulegających biodegradacji na skutek niskiego stężenia tlenu,

$k_{dc}(T)$ – tempo utleniania związków organicznych szybko ulegających biodegradacji, uzależnione od temperatury wody [doba⁻¹],

c_f – stężenie w wodzie związków organicznych szybko ulegających biodegradacji [mg O₂·dm⁻³],

$o_s(T, elevation)$ – stężenie tlenu, przy którym jego nasycenie w wodzie wynosi 100%, w temperaturze T oraz danym położeniu n.p.m. [mg O₂·dm⁻³], wyznaczone z równania:

$$o_s(T, elevation) = e^{\ln o_s(T, 0)} (1 - 0,0001148 \cdot elevation) \quad (38)$$

gdzie:

$o_s(T, 0)$ – stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie przy jego 100% nasyceniu oraz ciśnieniu $p = 1$ atm [O₂·dm⁻³], wyznaczone z równania:

$$\ln o_s(T, 0) = -139,34411 + \frac{1,575701 \cdot 10^5}{T_a} - \frac{6,642308 \cdot 10^7}{T_a^2} + \frac{1,243800 \cdot 10^{10}}{T_a^3} - \frac{8,621949 \cdot 10^{11}}{T_a^4} \quad (39)$$

4. Kalibracja i weryfikacja modelu – dyskusja nad wynikami symulacji

Kalibracja matematycznego modelu jakości fizyczno-chemicznej wód Biebrzy Dolnej polegała na dostosowaniu wielu parametrów obliczeniowych do rozkładu wzdłuż biegu rzeki stężeń parametrów jakościowych (NO₂, NO₃, NH₄, N_{org}, P_{org}, PO₄, O₂, zasadowość ogólna, odczyn i in.), uzyskanych w punktach kontrolnych na podstawie analiz chemicznych pobranych próbek wody. Do grupy parametrów obliczeniowych w modelu należały:

- parametry hydrauliczne koryta rzecznej, wpływające na natlenienie wód poprzez ich mieszanie się oraz zmniejszanie stężeń (rozcieńczanie) transportowanych zanieczyszczeń – omówione w modelu przepływu wody [2];
- parametry definiujące zjawiska meteorologiczne oraz procesy termodynamiczne, które wpływały bezpośrednio na rozkład temperatury wody w rzece, a pośrednio na tempo przebiegu reakcji biochemicznych – omówione w modelu wymiany ciepła [3];
- parametry definiujące procesy fizyczne i biochemiczne zachodzące na granicy woda-osady dennie, np. zapotrzebowanie osadów w tlen, emisja fosforanów(V) itp. – omówione w modelu jakości osadów dennych [5];
- współczynniki charakteryzujące przebieg reakcji biochemicznych w wodzie, np. stężenie tlenku węgla(IV) w atmosferze, stała połowicznego nasycenia węglem nieorganicznym w komórkach fitoplanktonu, ekstynkcyjna promieniowania słonecznego i in.;
- parametry fizyczno-chemiczne wód powierzchniowych i płytkich wód gruntowych, które obszarowo dopływały do koryta rzecznej z torfowisk (mokradel), terenów użytkowanych rolniczo (podmokłych łąk) lub pokrytych większą zabudową rozproszoną.

Dla każdego odcinka Biebrzy kalibracja odbywała się metodą kolejnych przybliżeń, w której wartość parametrów obliczeniowych była szacowana w sposób pośredni w oparciu o procedurę numerycznego przybliżania wyników symulacji. Do kalibracji modelu wykorzystano dane pochodzące z poborów próbek przeprowadzonych w lipcu oraz wrześniu 2007 r., natomiast dane z lipca 2008 r. zostały wykorzystane do weryfikacji wygenerowanych symulacji. Wartości współczynników charakteryzujących

Tab. 1. Wyniki kalibracji wybranych parametrów obliczeniowych w przepływie obszarowym dla symulacji 29 lipca 2007 r.

Odcinek Biebrzy		Długość odcinka [km]	Kilometr biegu Biebrzy od ujścia do Narwi		Przepływ obszarowy		Stężenia			Ładunek dobowy	
L. p.	Od przekroju do przekroju				Dopływ do rzeki [m ³ ·s ⁻¹]	Odływ z rzeki [m ³ ·s ⁻¹]	Tlen rozpuszczony [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Zasadowość [mg CaCO ₃ ·dm ⁻³]	Odczyn	Tlen rozpuszczony [kg O ₂ ·doba ⁻¹]	Zasadowość [kg CaCO ₃ ·doba ⁻¹]
1	Przekrój 1-3	8,063	50,702	42,639	–	4,873	3,5	240	7,5	1474	101046
2	Przekrój 3-5	6,869	42,639	35,770	2,584	–	3,7	290	6,9	826	64745
3	Przekrój 5-7	5,527	35,770	30,243	–	0,512	3,8	237	7,5	168	10484
4	Przekrój 7-8	7,649	30,243	22,594	–	0,358	4,1	238	7,6	127	7362
5	Przekrój 8-9	2,686	22,594	19,908	1,807	–	4,3	290	7,5	671	45276
6	Przekrój 9-10	3,955	19,908	17,000	–	4,364	4,7	242	7,6	1772	91246
			17,000	15,953	1,800	–	4,7	270	8,1	731	41990
7	Przekrój 10-11	2,515	15,953	13,438	1,526	–	4,6	185	7,8	606	24392
8	Przekrój 11-12	2,882	13,438	10,556	–	1,891	4,6	239	7,7	752	39048
9	Przekrój 12-13	2,261	10,556	8,295	0,188	–	4,7	250	7,0	76	4061
10	Przekrój 13-14	2,807	8,295	5,488	0,305	–	4,9	280	6,8	129	7379
11	Przekrój 14-15	2,236	5,488	3,252	–	0,225	5,0	240	7,7	97	4666

cych przebieg reakcji biochemicznych w wodzie zostały wstępnie oszacowane na podstawie dostępnej literatury fachowej [8, 9, 21], a następnie poddane kalibracji. Obliczenia numeryczne wykonywane były za pomocą metody łamanej Eulera, umożliwiającej przybliżone całkowanie równań różniczkowych zwyczajnych. Kalibracja modelu polegała w praktyce na wielokrotnym sprawdzaniu wy-

ników obliczeń numerycznych, a następnie poddawaniu korektom wartości parametrów obliczeniowych.

W modelu zmian jakości fizyczno-chemicznej wód Biebrzy zrezygnowano z symulacji BZT₅, które charakteryzuje obecność w wodzie łatwo rozkładalnych związków organicznych, pochodzących głównie ze ścieków bytowych. Analiza wyników monitoringu jakości wód

Tab. 2. Wyniki kalibracji wybranych parametrów obliczeniowych w przepływie obszarowym dla symulacji 25 września 2007 r.

Odcinek Biebrzy		Długość odcinka [km]	Kilometr biegu Biebrzy od ujścia do Narwi		Przepływ obszarowy		Stężenia			Ładunek dobowy	
L. p.	Od przekroju do przekroju						Tlen rozpuszczony [mg O ₂ · dm ⁻³]	Zasadowość [mg CaCO ₃ · dm ⁻³]	Odczyn	Tlen rozpuszczony [kg O ₂ · doba ⁻¹]	Zasadowość [kg CaCO ₃ · doba ⁻¹]
			Od	Do	Dopływ do rzeki [m ³ · s ⁻¹]	Odpływ z rzeki [m ³ · s ⁻¹]					
1	Przekrój 1-2	2,941	50,702	47,761	–	0,444	8,8	219	7,8	338	8401
2	Przekrój 2-3	5,122	47,761	42,639	–	2,363	8,5	214	7,9	1735	43691
3	Przekrój 3-4	4,065	42,639	38,574	1,836	–	8,5	260	7,2	1348	41243
4	Przekrój 4-5	2,804	38,574	35,770	0,442	–	8,4	240	6,9	321	9165
5	Przekrój 5-6	3,171	35,770	32,599	–	0,271	8,3	218	7,7	194	5104
6	Przekrój 6-7	2,356	32,599	30,243	–	0,751	8,3	218	7,7	539	14145
7	Przekrój 7-8	7,649	30,243	22,594	–	0,454	8,2	220	7,8	322	8630
8	Przekrój 8-9	2,686	22,594	19,908	0,560	–	7,9	210	6,8	382	10161
9	Przekrój 9-10	3,955	19,908	15,953	–	0,985	8,2	223	7,7	698	18978
10	Przekrój 10-11	2,515	15,953	13,438	1,347	–	8,2	250	8,5	954	29095
11	Przekrój 11-12	2,882	13,438	10,556	–	0,886	8,2	224	7,8	628	17147
12	Przekrój 12-13	2,261	10,556	8,295	0,463	–	9,0	170	6,8	360	6800
13	Przekrój 13-14	2,807	8,295	5,488	0,750	–	9,0	160	6,7	583	10368
14	Przekrój 14-15	2,236	5,488	3,252	–	0,653	8,6	221	7,8	485	12469

Tab. 3. Wyniki kalibracji wybranych parametrów obliczeniowych w przepływie obszarowym dla symulacji 23 lipca 2008 r.

Odcinek Biebrzy		Długość odcinka [km]	Kilometr biegu Biebrzy od ujścia do Narwi		Przepływ obszarowy		Stężenia			Ładunek dobowy	
L. p.	Od przekroju do przekroju						Tlen rozpuszczony [mg O ₂ · dm ⁻³]	Zasadowość [mg CaCO ₃ · dm ⁻³]	Odczyn	Tlen rozpuszczony [kg O ₂ · doba ⁻¹]	Zasadowość [kg CaCO ₃ · doba ⁻¹]
			Od	Do	Dopływ do rzeki [m ³ · s ⁻¹]	Odpływ z rzeki [m ³ · s ⁻¹]					
1	Przekrój 1-2	2,941	50,702	47,761	0,844	–	7,6	160	7,7	554	11667
2	Przekrój 2-3	5,122	47,761	42,639	–	1,236	7,7	219	7,8	822	23387
3	Przekrój 3-4	4,065	42,639	38,574	0,052	–	7,7	240	6,7	35	1078
4	Przekrój 4-5	2,804	38,574	35,770	0,379	–	7,8	290	7,0	255	9496
5	Przekrój 5-6	3,171	35,770	32,599	–	0,025	7,9	218	7,9	17	471
6	Przekrój 6-7	2,356	32,599	30,243	0,677	–	7,6	300	7,3	444	17548
7	Przekrój 7-8	7,649	30,243	22,594	–	1,272	8,0	227	7,9	879	24947
8	Przekrój 8-9	2,686	22,594	19,908	0,435	–	7,8	240	7,5	293	9020
9	Przekrój 9-10	3,955	19,908	15,953	0,314	–	7,9	240	7,5	214	6511
10	Przekrój 10-11	2,515	15,953	13,438	0,127	–	8,0	210	6,6	88	2304
11	Przekrój 11-12	2,882	13,438	10,556	0,064	–	8,2	210	6,3	45	1161
12	Przekrój 12-13	2,261	10,556	8,295	–	0,429	8,5	225	8,0	315	8340
13	Przekrój 13-14	2,807	8,295	5,488	0,255	–	8,1	230	7,0	178	5067
14	Przekrój 14-15	2,236	5,488	3,252	–	0,595	8,4	226	8,0	432	11618

powierzchniowych Basenu Dolnego, prowadzonego przez Inspekcję Ochrony Środowiska, wykazała, że począwszy od 1999 r. BZT₅ w Biebrzy Dolnej oscylowało w granicach I klasy czystości, a więc nie wpływało w sposób istotny na stan fizyczno-chemiczny rzeki [4]. Istotnymi problemami okazały się być wysokie stężenia związków azotu [1] oraz bardzo wysokie ChZT, które wskazywało na obecność w rzece dużych ilości trudno rozkładalnych związków organicznych. Potwierdziły to również inne, niezależne badania naukowe dotyczące stanu czystości Biebrzy i jej dopływów [14, 15]. Wyniki kalibracji modelu w zakresie stężeń tlenu oraz parametrów charakteryzujących zakwaszenie wód zostały zamieszczone w tabelach 1-4, natomiast efekty poszczególnych symulacji przedstawiono na rysunkach 2-4.

4.1. Natlenienie Biebrzy

Stężenie tlenu rozpuszczonego w Biebrzy Dolnej wynosiło w poszczególnych symulacjach (rys. 2) od 2,4 do 5,2 mg O₂ · dm⁻³ (29.07.2007), od 7,8 do 9,1 mg O₂ · dm⁻³ (25.09.2007) oraz od 7,5 do 8,5 mg O₂ · dm⁻³ (23.07.2008). Najwyższe stężenia występowały we wrześniu 2007 r. (I klasa jakości), natomiast najniższe w lipcu 2007 r. (poniżej II klasy jakości) [20]. W tej ostatniej symulacji, w górnym biegu Biebrzy Dolnej, stężenie tlenu spadło niemal do poziomu letalnego dla ryb (wynoszącego 2 mg O₂ · dm⁻³), natomiast na całej długości rzeki praktycznie nie przekraczało 5 mg O₂ · dm⁻³, co jest uważane za zakres stężeń szkodliwy dla większości organizmów wodnych [10]. Niektóre źródła podają, że stężenia tlenu w wodzie poniżej 3 mg O₂ · dm⁻³ występują w wodach zasilanych ściekami o dużej zawartości materii organicznej [16]. Pokrywało się to z obserwacjami w terenie, ponieważ Biebrza transportowała wody o intensywnym, rdzawobrunatnym kolorze będącym efektem zasilania materią organiczną z okolicznych torfowisk. Pobór próbek do analiz miał miejsce w ciągu dnia, gdy stężenie tlenu w wodzie w ciągu całej doby osiąga maksimum, głównie dzięki przebiegowi procesu fotosyntezy [16]. Należy więc spodziewać się, że nocą faktyczne stężenia tlenu w rzece mogły być jeszcze niższe.

4.2. Natlenienie dopływów Biebrzy

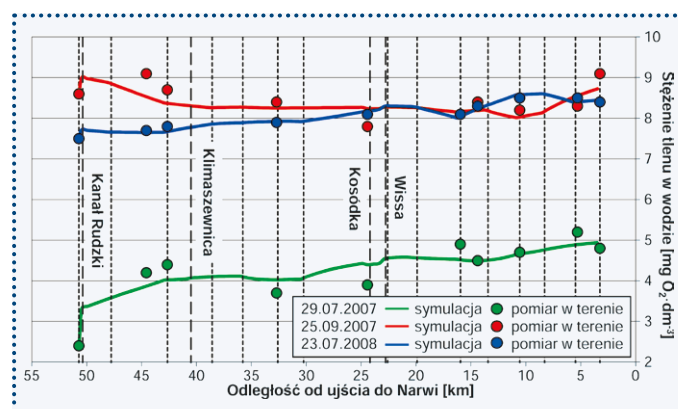
Stężenie tlenu w dopływach punktowych Biebrzy wynosiło w poszczególnych symulacjach (tab. 4) od 2,6 do 7,1 mg O₂ · dm⁻³ (29.07.2007), od 6,9 do 9,7 mg O₂ · dm⁻³ (25.09.2007) oraz od 4,6 do 9,2 mg O₂ · dm⁻³ (23.07.2008). Najniższe stężenia tlenu występowały zawsze w Kosódce, natomiast jedynym dopływem punktowym, który we wszystkich symulacjach generował wzrost stężeń tlenu w Biebrzy był Kanał Rudzki. Zjawisko to potwierdziło wyniki symulacji modelu przepływu wody w korycie Biebrzy Dolnej, które wskazywały, że Kanał Rudzki wpływa korzystnie na mieszanie się wód Biebrzy, a co za tym idzie poprawia jej natlenienie [2]. Stężenie tlenu w dopływach obszarowych Biebrzy wynosiło w poszczególnych symulacjach: od 3,7 do 4,9 mg O₂ · dm⁻³ (29.07.2007), od 7,9 do 9,0 mg O₂ · dm⁻³ (25.09.2007) oraz od 7,6 do

8,2 mg O₂ · dm⁻³ (23.07.2008). Dobowe ładunki tlenu, jakimi poszczególne dopływy obszarowe zasilają Biebrzę Dolną, przedstawiono w tabelach 1-3.

Sumaryczny ładunek tlenu, jakim Biebrza zasilala obszarowo mokradła (4390 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 29 lipca 2007 r., 4939 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 25 września 2007 r. oraz 2465 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 23 lipca 2008 r.) był zawsze większy od ładunku tlenu otrzymywanego z powrotem z torfowisk (3039 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 29 lipca 2007 r., 3948 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 25 września 2007 r. oraz 2106 kg O₂ · doba⁻¹ w dniu 23 lipca 2008 r.). Oznacza to, że w sezonie wegetacyjnym, bez względu na warunki hydrologiczne, Biebrza natlenia rozlewiska Basenu Dolnego proporcjonalnie do wielkości przepływu w korycie rzeczonym.

4.3. Deficyt tlenu

Zjawisko niedoboru tlenu występuje wtedy, gdy nasylenie wody tym pierwiastkiem jest mniejsze niż 100%. Wartość deficytu wyznaczono jako stosunek różnicy pomiędzy stężeniem tlenu przy 100% saturacji a faktycznym jego stężeniem, do wartości stężenia tlenu przy 100% saturacji (tab. 4). Jak się okazało deficyt tlenu występował w każdej z trzech symulacji oraz we wszystkich pięciu analizowanych ciekach Basenu Dolnego Biebrzy, przy czym najlepsze warunki tlenowe panowały zawsze w Kanale Rudzkim. Największy deficyt tlenu miał miejsce w lipcu 2007 r., np. w Biebrzy i Kosódce wyniósł on ponad 70%, ale już w Kanale Rudzkim, Klimaszewnicy oraz Wissie wahał się w granicach 20-30%. Co ciekawe, tak znaczny deficyt tlenu w Biebrzy miał miejsce mimo korzystnych warunków hydraulicznych panujących w korycie, tj. dużych wartości przepływu oraz intensywnego mieszania się wód [2], co z pewnością powinno było wpływać na poprawę warunków tlenowych.



Rys. 2. Rozkład stężeń tlenu rozpuszczonego w wodzie w poszczególnych symulacjach modelu Biebrzy Dolnej

Uważa się, że w przypadku cieków naturalnych nie zasilanych ściekami, deficyty tlenu są zazwyczaj spowodowane znacznym dopływem allochtonicznej materii organicznej, która podlega procesom rozkładu i w ten sposób konsumuje tlen zawarty w wodzie [12]. Dotyczy to zwłaszcza obszarów o zwartej roślinności zanurzonej,

takich jak mokradła porośnięte trzcinowiskami, gdzie dostęp światła do tafli wody jest mocno ograniczony, a zatem produkcja tlenu na drodze fotosyntezy zmniejszona. W takim przypadku skala oddziaływania na rzekę procesów biochemicznych konsumujących tlen zależy głównie od ilości substancji organicznej oraz jej podatności na rozkład [12]. Jak wspomniano wcześniej, obserwacje w terenie potwierdziły, że Biebrza jest zasilana dużą ilością materii organicznej wypłukanej z okolicznych torfowisk. Jednym ze skutków deficytu tlenu w Biebrzy okazała się być intensyfikacja procesu przenikania mineralnych form fosforu z osadów dennych do toni wodnej [5].

4.4. Przyczyny deficytu tlenu

Torfowiska, na skutek odwodnienia będącego efektem regulacji Narwi oraz kilkudziesięcioletniego działania na obszarze Biebrzańskiego Parku Narodowego sieci rowów melioracyjnych, uległy w ciągu ostatnich dekad przesuszeniu. W ten sposób zapoczątkowany został proces mineralizacji wierzchniej warstwy torfów, polegający na ich utlenieniu oraz powolnym zaniku [6]. Procesowi mineralizacji materii organicznej tworzącej torfy towarzyszy zjawisko uwalniania się z niej znacznych ilości związków azotu, zwłaszcza azotu azotanowego(V). Badania naukowe wykazały, że w warstwie korzeniowej (0-20 cm) gleb torfowych znajduje się od 5 do 20 t/ha azotu zawartego w związkach organicznych [19], natomiast w formach mineralnych azot w warunkach Doliny Biebrzy występuje w torfach w ilości od 30 do 500 kg/ha [17, 18]. Na skutek postępującej degradacji wierzchnia warstwa przesuszonych

torfów stała się źródłem znacznych ilości różnych form azotu wymywanych do środowiska wodnego.

Potwierdziły to badania jakości wód gruntowych odwadnianych łąk biebrzańskich, które wykazały, że pod względem stężeń zawartych w nich azotanów(V) i azotu amonowego była ona porównywalna do jakości wód gruntowych zalegających pod łąkami nawożonymi wysokimi dawkami azotu [13]. Badania składu chemicznego wód gruntowych Basenu Dolnego Biebrzy wykazały, że wody płytkie (od 0,5 do 0,8 m poniżej powierzchni terenu) zawierały więcej azotanów(III), azotanów(V) i azotu amonowego niż wody głębsze zalegające od 1,5 do 2 m poniżej powierzchni terenu [6]. Stwierdzono tu pewną prawidłowość polegającą na tym, że z im większą intensywnością odwadniane są torfy tym szybciej postępuje proces mineralizacji i tym większe ilości azotanów(III) oraz azotanów(V) pojawiają się w płytkich wodach gruntowych.

W efekcie, w okresie wiosennych powodzi oraz letnich wezbrań, obserwuje się ponadnormatywne stężenia azotu amonowego, azotanów(III) i azotanów(V) w ciekach odwadniających Biebrzańskie Mokradła [7]. Nadmierna ilość wody, jaka się w tym okresie pojawia na bagnach nie zostaje całkowicie wchłonięta przez torfowiska, lecz następuje przepłukanie wierzchniej warstwy torfów oraz wymycie z nich znacznych ilości azotu wraz z materią organiczną. Analogiczne zjawisko zachodzi w momencie intensywnych opadów atmosferycznych, kiedy to w krótkim okresie czasu torfowiska są intensywnie przemywane wodą, a jej nadmiar spływa powierzchniowo w kierunku cieków wodnych i za ich pośrednictwem do Biebrzy [14].

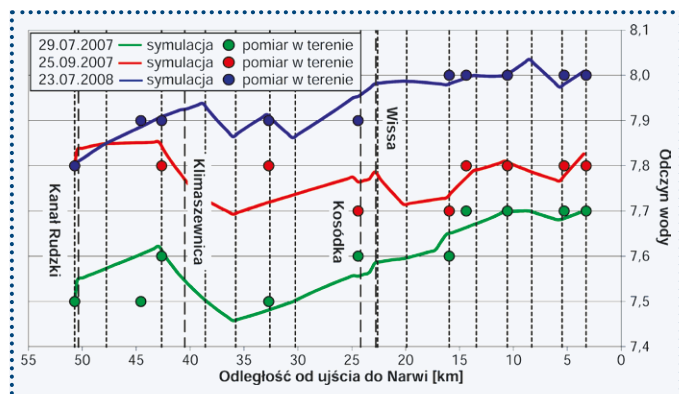
Tab. 4. Warunki tlenowe panujące w Biebrzy Dolnej i jej dopływach punktowych w czasie badań

Rzeka	Parametr tlenowy	Data poboru próbek wody		
		29.07.2007	25.09.2007	23.07.2008
Biebrza	Zmierzone stężenie tlenu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	2,4-5,2	7,8-9,1	7,5-8,5
	Stężenie tlenu przy 100% saturacji [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	8,8-8,9	10,2-10,3	8,9-9,1
	Temperatura wody [$^{\circ}\text{C}$]	21	14	19-20
	Deficyt tlenu [%]	42-73	12-24	7-18
Kanał Rudzki	Zmierzone stężenie tlenu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	7,1	9,7	8,2
	Stężenie tlenu przy 100% saturacji [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	9,1	10,3	9,6
	Temperatura wody [$^{\circ}\text{C}$]	20	14	18
	Deficyt tlenu [%]	22	6	15
Klimaszewnica	Zmierzone stężenie tlenu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	6,6	8,6	7,2
	Stężenie tlenu przy 100% saturacji [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	9,4	11,1	10,1
	Temperatura wody [$^{\circ}\text{C}$]	19	11	15
	Deficyt tlenu [%]	30	23	29
Kosódka	Zmierzone stężenie tlenu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	2,6	6,9	4,6
	Stężenie tlenu przy 100% saturacji [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	9,4	10,8	9,4
	Temperatura wody [$^{\circ}\text{C}$]	19	12	19
	Deficyt tlenu [%]	72	36	51
Wissa	Zmierzone stężenie tlenu [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	6,2	8,8	9,2
	Stężenie tlenu przy 100% saturacji [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	9,1	10,6	9,4
	Temperatura wody [$^{\circ}\text{C}$]	20	13	19
	Deficyt tlenu [%]	32	17	2

Wynika z tego, że odwadniane torfowiska są na obszarze Basenu Dolnego bardzo ważnym, obszarowym źródłem zanieczyszczenia Biebrzy związkami azotu oraz trudno rozkładalnymi związkami organicznymi.

Reasumując, wyniki symulacji komputerowych oraz obserwacje w terenie zachowania rzeki wskazują, że spośród wielu czynników wpływających na deficyt tlenu w Biebrzy Dolnej największą rolę odgrywały dwie grupy procesów:

- wysokie zapotrzebowanie osadów dennych na tlen, które wynikało z biologicznego rozkładu dużych ilości materii organicznej pochodzącej z torfowisk, zgromadzonej na dnie rzeki oraz utleniania produktów tego rozkładu, tj. metanu i mineralnych form azotu, które następnie zasilają toń wodną [5];
- przebieg w toni wodnej procesu nitrifikacji, w wyniku którego azot amonowy ulegał utlenieniu do azotu azotanowego(III), a następnie do azotu azotanowego(V). Ze względu na zasilanie Biebrzy dużą ilością różnych form azotu z dwóch źródeł, tj. z odwadnianych torfowisk oraz osadów dennych, nitrifikacja powodowała znaczne zużycie zasobów tlenu rozpuszczonego w wodzie. Dodatkowym czynnikiem była wysoka temperatura wody, np. w lipcu 2007 r. wynosiła ona 21°C. W takich warunkach mniej tlenu rozpuszcza się w wodzie i w efekcie jego zasoby są zużywane o wiele szybciej [16].



Rys. 3. Rozkład odczynu wody w poszczególnych symulacjach modelu Biebrzy Dolnej

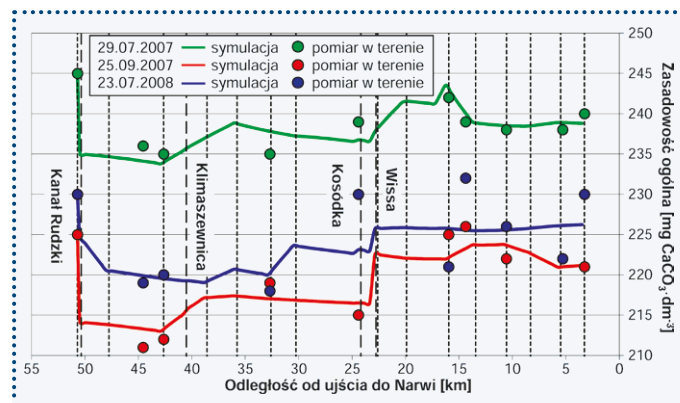
4.5. pH

Odczyn wód Biebrzy Dolnej wynosił w poszczególnych symulacjach (rys. 3) od 7,5 do 7,7 (29.07.2007), od 7,7 do 7,9 (25.09.2007) oraz od 7,8 do 8,0 (23.07.2008). Zauważalny był nieznaczny wzrost pH wzdłuż biegu Biebrzy, przy czym różnica pomiędzy jej górnym biegiem a ujściem do Narwi sięgała 0,2. Odczyn dopływów punktowych Biebrzy był bardzo zbliżony i wynosił od 7,4 do 7,9 (29.07.2007), od 7,4 do 7,9 (25.09.2007) oraz od 7,5 do 8,0 23.07.2008. Ciekami o najwyższym pH były Kanał Rudzki i Wissa, natomiast najniższym odczynem charakteryzowała się Kosódka. Wyniki kalibracji modelu wyka-

zały, że odczyn wody w dopływach obszarowych z torfowisk Basenu Dolnego był zawsze niższy od odczynu wody w Biebrzy i wynosił w poszczególnych symulacjach od 6,8 do 8,0 (29.07.2007), od 6,7 do 8,5 (25.09.2007) oraz od 6,3 do 7,7 (23.07.2008). Pomimo pewnych różnic odczyn Biebrzy, jej dopływów punktowych i obszarowych klasyfikował stan fizyczno-chemiczny poszczególnych wód do I klasy jakości [20]. Charakterystykę poszczególnych dopływów obszarowych przedstawiono w tabelach 1-3.

4.6. Zasadowość ogólna

Zasadowość wód Biebrzy Dolnej wynosiła w poszczególnych symulacjach (rys. 4): od 235 do 245 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (29.07.2007), od 211 do 226 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (25.09.2007) oraz od 218 do 232 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (23.07.2008). Taki zakres wartości klasyfikował stan fizyczno-chemiczny wód Biebrzy do II klasy jakości [20]. Z kolei zasadowość dopływów punktowych Biebrzy wynosiła: od 190 do 257 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (29.07.2007), od 196 do 294 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (25.09.2007) oraz od 217 do 348 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (23.07.2008). Rozkład stężeń wzdłuż biegu Biebrzy wyraźnie wskazuje, że Kanał Rudzki oraz Wissa były tymi dopływami punktowymi, które w sposób istotny wpływały na zasadowość Biebrzy – Kanał Rudzki ją obniżał, natomiast Wissa podnosiła.



Rys. 4. Rozkład zasadowości ogólnej w poszczególnych symulacjach modelu Biebrzy Dolnej

Wyniki kalibracji modelu wykazały, że wartości zasadowości ogólnej w dopływach obszarowych z torfowisk Basenu Dolnego były porównywalne z wartościami tego parametru w Biebrzy i wynosiły w poszczególnych symulacjach: od 185 do 290 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (29.07.2007), od 160 do 260 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (25.09.2007) oraz od 160 do 300 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ (23.07.2008). Duża rozpiętość pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami, wynosząca nawet 140 mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$, potwierdziła wcześniejsze spostrzeżenia, że na niektórych odcinkach Biebrza była zasilana wodami mieszanymi, tj. powierzchniowo-podziemnymi [3], o różnym składzie chemicznym. Najwyraźniej, wody powierzchniowe zalegające na rozlewiskach Basenu Dolnego nie stanowiły pod względem chemicznym jednolitej masy, ale raczej mieszaninę z wodami podziemnymi, które są bogate w wapń, żela-

zo oraz glin wypłukane z podłoża mineralnego. Stan fizyczno-chemiczny dopływów punktowych i obszarowych Biebrzy zaklasyfikowano do II klasy lub poniżej II klasy jakości [20]. Charakterystykę poszczególnych dopływów obszarowych przedstawiono w tabelach 1-3.

5. Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły dużą przydatność programu Qual2k do symulacji zmian wartości parametrów fizyczno-chemicznych wody w korycie rzeczonym oraz identyfikacji czynników odpowiedzialnych za spadek jakości Biebrzy Dolnej poniżej wymaganych standardów. Przedstawione wcześniej szczegółowe analizy efektów symulacji komputerowych można podsumować w następujący sposób:

1. Najpoważniejszym problemem ekologicznym występującym w rzece Biebrzy okazały się być występujące okresowo niskie stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie oraz wynikające z tego poważne deficyty tego pierwiastka, sięgające ponad 70%. Stężenia tlenu rzędu 2-5 mg $O_2 \cdot dm^{-3}$ występowały latem przy wysokich stanach wód oraz silnym nasłonecznieniu, klasyfikując wody Biebrzy zdecydowanie poniżej II klasy.
2. Niskie stężenia tlenu w wodzie są wysoce niekorzystne, a nawet niebezpieczne dla ichtiofauny występującej w Biebrzy, w szczególności dla ryb karpiowatych żerujących w strefie dennej koryta. Efektem złych warunków tlenowych są tzw. „przyduchy”, czyli występujące lokalnie masowe śnięcia ryb, które sporadycznie obserwowano w Biebrzy w ciągu ostatnich kilku lat.
3. Spośród wielu czynników wpływających na deficyt tlenu w Biebrzy największą rolę odgrywały dwie grupy procesów:
 - a) wysokie zapotrzebowanie osadów dennych w tlen, które wynikało z biologicznego rozkładu dużych ilości materii organicznej, pochodzącej głównie z torfowisk, zgromadzonej na dnie rzeki oraz utleniania produktów tego rozkładu, tj. metanu i mineralnych form azotu, które następnie zasilają toń wodną;
 - b) przebieg w toni wodnej procesu nityfikacji, w wyniku którego azot amonowy ulegał utlenieniu do azotu azotanowego(III), a następnie do azotu azotanowego(V). Ze względu na zasilanie Biebrzy dużą ilością różnych form azotu z dwóch źródeł, tj. z odwadnianych torfowisk oraz osadów dennych, nityfikacja powodowała znaczne zużycie zasobów tlenu rozpuszczonego w wodzie.
4. We wszystkich symulacjach okazało się, że sumaryczny ładunek tlenu, jakim Biebrza zasilala obszarowo mokradła był zawsze większy od ładunku tego pierwiastka otrzymywanego z powrotem z torfowisk. Oznacza to, że w sezonie wegetacyjnym, bez względu na warunki hydrologiczne, Biebrza natlenia rozlewiszka Basenu Dolnego, proporcjonalnie do wielkości przepływu w korycie rzeczonym.

5. Kanał Rudzki okazał się być jedynym dopływem punktowym Biebrzy, który w każdych warunkach hydrologicznych znacznie poprawiał natlenienie jej wód. Dopływem o najgorszych parametrach tlenowych była Kosódka, jednak ze względu na niewielkie wartości przepływu w ujściowym odcinku siła jej oddziaływania na jakość fizyczno-chemiczną Biebrzy była pomijalna, a wpływ tylko lokalny – podobnie jak w przypadku Klimaszewnicy.
6. Odczyn wód powierzchniowych Basenu Dolnego Biebrzy mieścił się w zakresie charakterystycznym dla wód naturalnych będących pod wpływem obszarów torfowiskowych, tzn. pH Biebrzy i jej dopływów punktowych wahało się w granicach od 7,4 do 8,0, natomiast pH dopływów obszarowych od 6,3 do 8,0. Jakkolwiek średnia wartość odczynu dopływów obszarowych była nieco niższa niż w przypadku wód Biebrzy parametr ten klasyfikował jakość fizyczno-chemiczną wszystkich analizowanych wód powierzchniowych do I klasy.
7. Ostatni z analizowanych parametrów, tj. zasadowość ogólna, klasyfikował wody Biebrzy Dolnej do II klasy jakości (211-245 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$), natomiast dopływy punktowe i obszarowe Biebrzy znalazły się na pograniczu II klasy lub poniżej II klasy jakości (160-348 mg $CaCO_3 \cdot dm^{-3}$). Spośród czterech najważniejszych dopływów punktowych Biebrzy Dolnej tylko Kanał Rudzki i Wissa wyraźnie wpływały na zasadowość jej wód – Kanał Rudzki ją obniżał, natomiast Wissa podnosiła. Z kolei duża rozpiętość pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami zasadowości dopływów obszarowych Biebrzy potwierdziła wcześniejsze spostrzeżenia, że na niektórych odcinkach rzeka ta jest zasilana wodami mieszanymi, tj. powierzchniowo-podziemnymi, o różnym składzie chemicznym.

6. Literatura

- [1] Bielak S. R.: *Eutrofizacja wód powierzchniowych Biebrzańskiego Parku Narodowego*. „Ekoprofit” nr 1, Katowice 2005.
- [2] Bielak S. R.: *Konstrukcja, kalibracja oraz weryfikacja matematycznego modelu przepływu wody w korycie rzeki nizinnej, na przykładzie Biebrzy Dolnej*. „Technologia Wody” nr 3-4, Warszawa 2013.
- [3] Bielak S. R.: *Konstrukcja, kalibracja oraz weryfikacja matematycznego modelu wymiany ciepła w korycie rzeki nizinnej, na przykładzie Biebrzy Dolnej*. „Technologia Wody” nr 5-6, Warszawa 2013.
- [4] Bielak S. R.: *Zanieczyszczenia antropogeniczne w rzekach Biebrzańskiego Parku Narodowego*. „Ekoprofit” nr 3, Katowice 2005.
- [5] Bielak S. R.: *Zastosowanie modelowania matematycznego w ocenie wpływu osadów dennych na jakość fizyczno-chemiczną wody w korycie rzeczonym, na przykładzie rzeki Biebrzy*. „Technologia Wody” nr 7-8, Warszawa 2013.
- [6] Bleuten W., Gajewski G., Kardel I., Kowalewski Z., Mioduszeński W., Siłakowski M., Wassen M., Wielechowska A., Zdanowicz A.: *Characteristics of the Lower Biebrza Basin*. [W:] *Hydrological system analysis in the valley of Biebrza River*. W. Mioduszeński, E. P. Querner (red.). Wydawnictwo Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty 2002, s. 9-38.
- [7] Byczkowski A., Czarnecka H., Fal B., Ignar S., Okruszko T., Bogdanowicz E., Bok G., Chormański J., Dąbrowski M., Kardel I., Piekarski M. *Plan Ochrony Biebrzańskiego Parku Narodowego. Operat „Ochrona Zasobów Wodnych”*. Tom I: „Charakterystyka

- zasobów wodnych” (maszynopis). Katedra Budownictwa Wodnego Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa 2000.
- [8] Chapra S. C.: *Surface Water – Quality Modeling*. Wydawnictwo McGraw-Hill Companies Inc., New York-Toronto 1997.
- [9] Chapra S. C., Pelletier G. J., Tao H.: *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality, Version 2.11: Documentation and Users Manual*. Civil and Environmental Engineering Department, Tufts University, Medford 2008.
- [10] Giziński A., Falkowska E.: *Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Humanistyczno-Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 2003.
- [11] Holnicki P., Nahorski Z., Żochowski A.: *Modelowanie procesów środowiska naturalnego*. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Informatyki Stosowanej i Zarządzania, Warszawa 2000.
- [12] Kajak Z.: *Hydrobiologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Wydawnictwo filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku, Białystok 1994.
- [13] Kajak A., Andrzejewska L., Ciesielska Z., Chmielewski K., Kaczmarek M., Makulec G., Pętał J., Ryszkowska J., Stopnicki J., Szanser M., Wasilewska M.: *Ekologiczna analiza przemian zachodzących na torfowiskach pod wpływem gospodarki*. [W:] *Bagna Biebrzańskie*. H. Okruszko (red.). „Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych PAN”, zeszyt nr 372. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1991, s. 435-454.
- [14] Kardel I.: *Analiza zmian jakości wód powierzchniowych w Pradolinie Biebrzy*. Rozprawa doktorska (maszynopis). Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa 2001.
- [15] Kardel I., Frąk M., Ignar S., Okruszko T.: *Influence of Wetlands on the Leaching Carbon Compounds to the Surface Waters – Biebrza Wetlands Case Study*. [W:] *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 16, No. 2A, Part II, p. 395-40, Warszawa 2007.
- [16] Lampert W., Sommer U.: *Ekologia wód śródlądowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996.
- [17] Mioduszeński W., Siłkowski M., Bleuten W.: *Preliminary assessment of surface and groundwater quality in peatlands of the Central biebrza Basin*. [W:] *Some aspects of water management in the valley of Biebrza River*. W. Mioduszeński, M. Wassen (red.). Wydawnictwo Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty 2000, s. 47-58.
- [18] Mioduszeński W., Ślesicka A.: *Wybrane problemy gospodarowania wodą w dolinie Biebrzy*. [W:] *Kotlina Biebrzańska i Biebrzański Park Narodowy. Aktualny stan, walory, zagrożenia i potrzeby czynnej ochrony środowiska*. H. Banaszuk (red.). Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2004, s. 214-261.
- [19] Okruszko H.: *Uwarunkowania przeobrażeń związków azotowych w glebach organogenicznych w kontekście eutrofizacji wody*. Materiały z konferencji naukowo-technicznej „Woda jako czynnik warunkujący wielofunkcyjny i zrównoważony rozwój rolnictwa”. Wydawnictwo Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych, Falenty 1997.
- [20] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. Dziennik Ustaw Nr 257, poz. 1545.
- [21] Schnoor J. L.: *Environmental Modeling. Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil*. Wydawnictwo John Wiley & Sons, Inc., New York-Singapore 1996.
- [22] *Stan środowiska w Polsce. Sygnały 2011*. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2011. Dostęp: 28.03.2013 r., tryb dostępu: http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/Sygnały%20ocalosc_pol2011.pdf.

dr inż. Sebastian R. Bielak

Politechnika Krakowska, Instytut Inżynierii i Gospodarki Wodnej

Więcej publikacji na temat jakości wód powierzchniowych na stronie: www.sebastianbielak.pl

**TECHNOLOGIA
WODY**
www.technologia-wody.pl

**Strona przeznaczona dla wszystkich
osób zajmujących się
technologią uzdatniania wody**

Zapraszamy

- pracowników wodociągów: technologów, kierowników, mistrzów, brygadzystów SUW;
- pracowników uczelni wyższych kierunków bezpośrednio i pośrednio związanych z uzdatnianiem wód;
- studentów;
- przedsiębiorstwa produkcyjne działające w branży wodociągowej;
- pracowników biur projektowych i firm wykonawczych.

Celem strony jest wymiana doświadczeń, rozwiązywanie problemów, prezentacja najnowszych technologii i rozwiązań stosowanych w uzdatnianiu i odnowie wód. Szczególny nacisk jest kładziony na eksploatację Stacji Uzdatniania Wody na poziomie technologów i obsługi bezpośredniej oraz aktualności z kraju w zakresie branży „wodnej”.

„Z wizytą na SUW” to dział, w którym zamieszczane są reportaże z ciekawych obiektów wodociągowych, ilustrowane zdjęciami i schematami.

Działy „Problemy technologiczne” i „Praktyka” to cenne wskazówki pomocne we właściwej eksploatacji Stacji Uzdatniania Wody, analizy ciekawych przypadków technologicznych, propozycje badań technologicznych pozwalających diagnozować i rozwiązywać na bieżąco występujące problemy. W dziale „Teoria” prezentowane są aktualne wyniki badań naukowych, eksperymentów technicznych oraz artykuły z materiałów konferencyjnych, szkoleń i seminariów tematycznych.

„Forum technologia” to miejsce wymiany doświadczeń i kontaktów.

Wszystkie zagadnienia w zamyśle będą ilustrowane zdjęciami, zebranymi w „Galerii”.

I niespodzianka dla osób zainteresowanych historią wodociągów:

– zdjęcia wież ciśnień, zabytkowych budynków i obiektów nierozzerwalnie związanych z uzdatnianiem wody.

Zapraszamy do współtworzenia strony!

Pracowników naukowych do prezentacji wyników swoich badań, technologów, eksploatatorów SUW do wspólnego omawiania i rozwiązywania problemów, przedsiębiorstwa produkcyjne do zamieszczania oferty, firmy projektowe i wykonawcze do prezentacji swoich sztandarowych obiektów.