

Piotr KOSZELNIK  
Lilianna BARTOSZEK  
Politechnika Rzeszowska

## **SPŁYWY POWIERZCHNIOWE ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH ZE ZLEWNI DWÓCH DOPŁYWÓW ZBIORNIKA SOLINA O RÓŻNYM STOPNIU ZAGOSPODAROWANIA ZLEWNI**

W pracy przeprowadzono analizę strat azotu, fosforu, krzemu i węgla organicznego ze zlewni dwóch potoków – dopływów zbiornika Solina. Antropogeniczny wpływ na dopływający ładunek fosforu zidentyfikowano w zlewni potoku Daszówka. Wody te wносиły także do odbiornika więcej krzemu rozpuszczonego. Z naturalnej zlewni potoku Paniszcówka spływały większe ładunki azotu, głównie azotanowego. Ładunki ogólnego węgla organicznego były w obydwu przypadkach zbliżone.

### **1. Wprowadzenie**

Związki biogenne mogą spływać do wód powierzchniowych z dwóch rodzajów źródeł: punktowych i obszarowych. W związku z ulepszaniem technologii oczyszczania ścieków oraz powszechną budową systemów kanalizacyjnych udział źródeł punktowych ulega zmniejszeniu. Obecnie ze ścieków pochodzi 40% azotu i 50% fosforu spływających do wód powierzchniowych. W bilansie biogenów znaczenia nabierają źródła obszarowe, a wśród nich straty wynikające z rolniczego wykorzystania zlewni [1, 2, 8, 11].

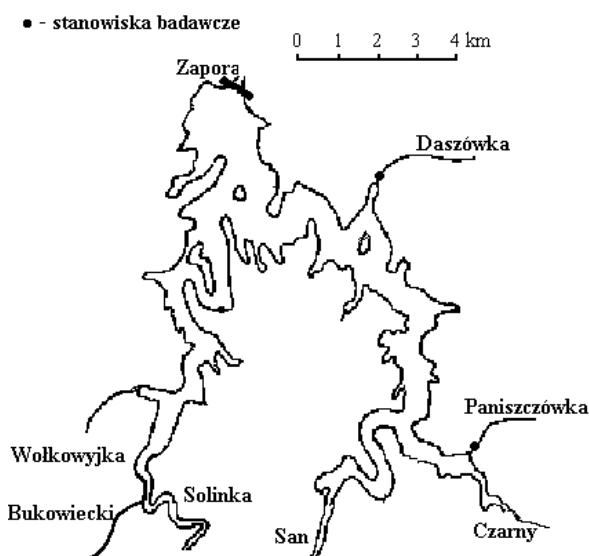
Naturalne pochodzenie zanieczyszczeń biogenicznych związane jest z procesami wietrzenia skał, erozją i wymywaniem rozpuszczalnych składników z gleb. Ze źródeł tych pochodzi większość krzemu rozpuszczonego ( $RSi$ ) oraz znaczna część fosforu ogólnego ( $P_{og}$ ). Dodatkowo w postaci biomasy do wód mogą spływać znaczące ładunki azotu ogólnego ( $N_{og}$ ) i węgla organicznego (OWO) [1, 3, 13]. Źródła antropogeniczne związane są głównie ze spływem ścieków komunalnych i z gospodarstw rolnych oraz ze stratami wynikającymi ze stosowania mineralnych i organicznych nawozów. Dotyczy to głównie niektórych związków azotu, fosforu oraz węgla organicznego, których straty mogą dochodzić do 50% stosowanych nawozów.

Krzem jest pierwiastkiem biogenicznym, którego przedostawanie się do wód jest w małym stopniu związane z działalnością człowieka – w odróżnieniu od  $N_{og}$ ,  $P_{og}$  czy OWO. Stąd też – w momencie notowanych w niektórych ekosystemach deficytów tego pierwiastka – może on limitować rozwój okrzemek, kierując produkcję biologiczną w stronę niekorzystnych dla środowiska sinic i zielenic [3].

Celem pracy była analiza wielkości ładunków C, N, P i Si spływających do zbiornika Solina ze zlewni dwóch niewielkich dopływów Daszówki i Paniszcówki, które różnią się stopniem zagospodarowania zlewni.

## 2. Teren i metodyka badań

Obydwa badane potoki stanowią prawobrzeżne dopływy zbiornika Solina na Sanie (rys. 1.). Zbiornik ten klasyfikowany jest jako mezotroficzny, jednakże sezonowo obserwowane są zakwity glonów, głównie w przyujściowych zatokach mniejszych dopływów [9]. Potoki Paniszcówka i Daszówka mają charakter górski, o dużych spadkach. Cechują je, podobnie jak wszystkie ciekі górskie, nagłe wezbrania po opadach deszczu. Zachodzi wówczas wypłukiwanie wszelkich zanieczyszczeń i materiału glebowego ze zlewni. Dopływy różnią się nieznacznie pod względem długości, powierzchni zlewni oraz średnich przepływów (tab. 1.). Różnią się one jednak pod względem zagospodarowania powierzchni zlewni. Zlewnia Paniszcówki jest całkowicie niezamieszkała, pokryta głów-



Rys. 1. Lokalizacja przekrojów pomiarowych

nie łąkami, lasami i nieużytkami. Zlewnia Daszówki jest zamieszkała i ok. 20% jej powierzchni stanowią grunty orne (tab. 1.). Zabudowa jest skoncentrowana w dolinie potoku. Na obszarze tym nie ma kanalizacji.

Tabela 1. Parametry morfologiczne badanych potoków

Parametr	Dopływ	
	Paniszczówka	Daszówka
Długość cieku [km]	6,5	8,3
Spadek zlewni [%]	16,96	21,2
Przepływ średni wieloletni [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	0,37	0,53
Powierzchnia zlewni [ $\text{km}^2$ ]	16,7	24,5
Wysokość [m n.p.m.]	528	538
Zaludnienie [ $\text{os.km}^{-2}$ ]	0	29
Grunty orne [%]	2,1	19,6
Łąki i pastwiska [%]	31,5	22,5
Lasy [%]	31,7	53,9
Nieużytki [%]	34,2	2,8

Bilansu masowego azotu, fosforu, krzemu rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego dokonano w okresie od stycznia 2004 do grudnia 2006 r. Próbkę wód pobrano 19-krotnie w przyujściowych przekrojach potoków. Jednorazowo pobierano ok.  $1 \text{ dm}^3$  wody. Terminy pobrań uwarunkowane były czynnikami meteorologicznymi i hydrologicznymi. W wodach niesączonych oznaczano zawartość azotu Kjeldahla ( $\text{N}_{\text{Kj}}$ ), fosforu ogólnego ( $\text{P}_{\text{og}}$ ), ogólnego węgla organicznego (OWO). W przesączu mierzono zawartość azotu azotanowego(V) ( $\text{N-NO}_3^-$ ) azotu azotanowego(III) ( $\text{N-NO}_2^-$ ), fosforu fosforanowego ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) oraz krzemu rozpuszczonego (RSi). Sumę obydwu form azotanowych oraz  $\text{N}_{\text{Kj}}$  stanowi azot ogólny ( $\text{N}_{\text{og}}$ ). Stosowano standardowe metody kolorymetryczne (Spektrofotometr PhotoLab S12, WTW GmbH). OWO oznaczono metodą spektrometrii IR (Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>).

Ładunki pierwiastków dla poszczególnych przekrojów obliczono z równania:

$$L_i = C_i \cdot Q$$

gdzie:  $L_i$  – ładunek  $i$ -tego pierwiastka,

$C_i$  – stężenie  $i$ -tego pierwiastka,

$Q$  – wartość przepływu wody w przekroju.

Przepływ  $Q$  obliczano w dniach pobrań próbek wody na podstawie wskazań zainstalowanych łat wodowskazowych. Wartości pomiędzy tymi punktami przybliżano metodą najmniejszych kwadratów [9].

### 3. Wyniki

Analiza statystyczna przedstawiona w tab. 2. wskazuje, że większe ilości azotu ogólnego spływały ze zlewni potoku Paniszcówka średnio  $2303 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , podczas gdy ze zlewni Daszówki –  $1806 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ . Ładunek azotu organicznego w Paniszcówce stanowił zaledwie 20% całości, w Daszówce zaś nieznacznie ponad 40%. Fosfor fosforanowy to ok. 40% całości pierwiastka spływającego wraz z wodami Daszówki, 50% zaś z wodami Paniszcówki. W przypadku fosforu ogólnego oraz krzemu rozpuszczonego wyraźnie większe ładunki odnotowano dla Daszówki (tab. 2.). Straty ogólnego węgla organicznego w obydwu zlewniach były podobne. Z wodami Daszówki do zbiornika wpłynęło  $1804 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , natomiast Paniszcówki –  $1931 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ .

Tabela 2. Analiza statystyczna ładunków analizowanych pierwiastków spływających ze zlewni potoków Daszówka i Paniszcówka

Ładunek [ $\text{kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ ]	Azot		Fosfor		Krzem		Węgiel	
	Daszówka	Paniszcówka	Daszówka	Paniszcówka	Daszówka	Paniszcówka	Daszówka	Paniszcówka
Średni	1806	2303	121	81	2482	2066	1804	1931
Maksymalny	5951	6583	327	216	5894	4812	4250	4293
Minimalny	232	215	16	14	392	477	386	379
Odchylenie standardowe	1343	1715	79	55	1577	1271	1066	1043

Zakres obserwowanych ładunków oraz wartości odchyłeń standardowych wskazują na znaczne sezonowe zróżnicowanie ładunków, zwłaszcza azotu, i mniejsze zróżnicowanie pozostałych pierwiastków. Potwierdzają to analizy średnich wartości ładunków wyliczonych dla poszczególnych kwartałów. W przypadku azotu ogólnego najniższe ładunki na poziomie poniżej  $1000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$  i bez różnic dla obu analizowanych przekrojów notowano w ostatnim kwartale każdego roku i pierwszym kwartale pierwszego roku badań (rys. 2a). W pozostałych kwartałach ładunek ten osiągał wartości większe od  $2000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ , przy czym w 2005 r. więcej azotu do wód zbiornika Solina wносиły wody Paniszcówki. W każdym z analizowanych lat najwyższy ładunek fosforu ogólnego (rys. 2b), krzemu rozpuszczonego (rys. 2c) i ogólnego węgla organicznego (rys. 2d) obserwowano w pierwszych miesiącach roku, naj-

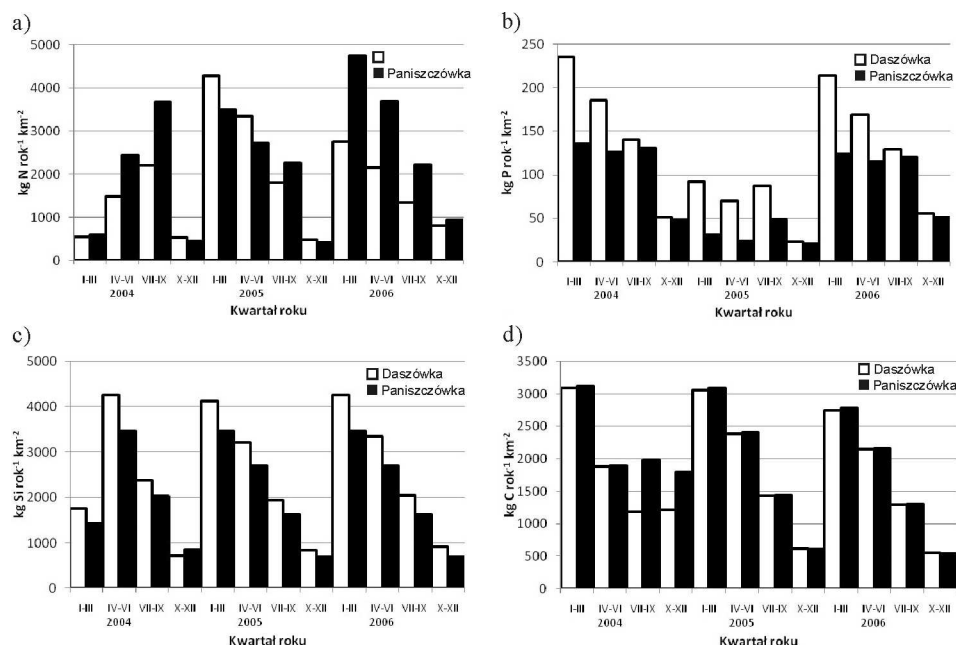
niższy – w ostatnich miesiącach. Potok Daszówka dostarczał do zbiornika każdorazowo istotnie więcej fosforu niż Paniszcówka. Podobne, choć w mniejszej skali, zróżnicowanie notowano dla krzemu rozpuszczonego. W przypadku OWO obydwa potoki wносиły do zbiornika Solina każdorazowo podobne ilości tego pierwiastka (w zależności od sezonu) w granicach  $600\text{--}3000 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$ . Dla żadnego z analizowanych pierwiastków nie zidentyfikowano statystycznie istotnego wpływu natężenia przepływu wód na wartość stężenia.

#### 4. Dyskusja wyników

Średnie ładunki  $P_{og}$  i  $N_{og}$  w obu potokach (tab. 2.) są zbliżone do wartości ładunków podawanych w literaturze jako charakterystyczne dla nieprzemysłowych terenów, wykorzystywanych w celach rolnych z przewagą pastwisk [1, 2, 5]. Opis ten nie jest w pełni zgodny z naturą zlewni, która charakteryzuje się znaczącą przewagą lasów. W literaturze dostępne są dane, na podstawie których stwierdzono, że ładunki z terenów leśnych bywają istotnie niższe i wynoszą zazwyczaj  $<20 \text{ kg P} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  oraz  $<500 \text{ kg N} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  [1, 5, 12]. W przypadku Paniszcówki formy azotanowe stanowiły 80% ładunku  $N_{og}$ , dla Daszówki było to tylko 60%. Wartości wyższe niż 40-50% w literaturze określone są jako charakterystyczne dla spływów obszarowych z terenów rolnych [5, 6, 12]. Wyznaczone wartości oraz relacje pomiędzy formami azotu wskazują na ich antropogeniczne pochodzenie. Podobnie relacja pomiędzy udziałem  $\text{P-PO}_4^{3-}$  a  $P_{og}$  informuje o niewielkim, lecz wyraźnym wpływie źródeł punktowych, głównie ścieków [11].

W odróżnieniu od azotu i fosforu głównym źródłem krzemu spływającego do wód powierzchniowych są naturalne procesy erozji i ługowania gleb [1, 3]. Wartość ładunku obliczona dla Daszówki i Paniszcówki (ok.  $2000\text{--}2500 \text{ kg Si} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) zbliżona jest do wartości podawanych jako właściwe dla umiarkowanie rolniczych zlewni [1]. Spływy ogólnego węgla organicznego notowane na poziomie  $1900 \text{ kg C} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$  są zbliżone do podawanych w literaturze dla zlewni o zróżnicowanym zagospodarowaniu, jednak z przewagą lasów [4,13].

Notowana sezonowość wartości ładunków pierwiastków nie wynika jednoznacznie z wpływu opadów atmosferycznych i zmian natężenia przepływu. W związku z brakiem statystycznie istotnych korelacji pomiędzy wartościami stężeń a wartościami przepływu należy przypuszczać, że na zaobserwowaną zmienność ładunków (rys. 2.) wpływ ma kilka czynników. Niska zdolność retencjonowania wód opadowych związana z charakterem geologicznym zlewni [10] jest czynnikiem dominującym, który jednak może być łagodzony lub wypuklany przez sezonowość erozji gleb zlewni o dużym nachyleniu. Erozja gleby w okresach braku szaty roślinnej oraz pokrywy śniegowej może być przyczyną wyższych niż spodziewane ładunków fosforu i węgla w okresie zimowym.



Rys. 2. Sezonowe zmiany ładunków azotu ogólnego (a), fosforu ogólnego (b), krzemu rozpuszczonego (c) oraz ogólnego węgla organicznego (d) wnoszone do zbiornika Solina w wodach potoków Daszówka i Paniszczówka

Porównanie wielkości strat pierwiastków biogenicznych w obydwu analizowanych zlewniach sugeruje, że analiza ich pochodzenia jedynie na podstawie wartości odliczonych ładunków, w odniesieniu do wartości wzorcowych (literaturowych), nie zawsze daje dobre wyniki. Intensywność i złożoność naturalnych procesów uwalniania biogenów w zlewni może powodować częściowe zafałszowanie interpretacji, zwłaszcza gdy nie jest możliwy dostęp do pełnych danych dotyczących zagospodarowania terenu. Dlatego też prawidłowy bilans związków biogenicznych w zlewniach powinien zawierać dodatkowe studia umożliwiające pełniejsze rozpoznanie zjawisk zachodzących na badanym obszarze [7].

## 5. Wnioski

1. Ponieważ próbki wód do badań pobierano w obydwu analizowanych przekrojach w podobnych warunkach atmosferycznych, przyczyną zaobserwowanych różnic w ładunkach jest zróżnicowanie zagospodarowania obu zlewni.
2. Spośród czterech analizowanych pierwiastków jedynie ładunki azotu i fosforu wykazują różnice, które można interpretować jako wynikające z przyczyn

- antropogenicznych. Ładunki krzemu i węgla wnoszone do zbiornika Solina w wodach obydwu analizowanych potoków są zbliżone i odpowiadają wartościom podawanym w literaturze dla zlewni o podobnym zagospodarowaniu.
3. Wyraźnie wyższe wartości ładunków fosforu zidentyfikowane w wodach Daszówki wynikają prawdopodobnie z oddziaływań antropogenicznych. Z kolei znaczący udział azotanów w ładunku azotu w wodach Paniszcówki informuje o udziale źródeł powierzchniowych.
  4. Pomimo statystycznie niskiej aktywności gospodarczej, zidentyfikowane ładunki na terenach obydwu pozostają na poziomie charakterystycznym dla terenów wykorzystywanych rolniczo. W przypadku zlewni Daszówki przyczyną tego jest prawdopodobnie koncentracja zabudowań i gospodarstw w przyujściowym rejonie potoku. W przypadku Paniszcówki zidentyfikowane ładunki wynikają natomiast z natury zlewni bądź okresowego wpływu antropogenicznego związanego z wypasem bydła i erozją.

### Literatura

1. Billen G., Lancelot C., Meybeck M.: N, P and Si Retention along the aquatic continuum from land to ocean, [in:] *Ocean margin processes in global change*, R.F.C. Mantoura, J.M. Martin and R. Wollast (ed.), John Wiley & Sons, Chichester 1991, s. 19-44.
2. Cao W., Hong H., Zhang Y., Yue S.: Nitrogen sources and export in agricultural catchments, A nested catchment comparison, *Aquatic Ecosystem Health and Management*, no 9(1), 2006, s. 9-13.
3. Conley D.J., Stålnacke P., Pitkänen H., Wilander A.: The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland, *Limnology and Oceanography*, no 45, 2000, s. 1850-1853.
4. Harris G.: A nutrient dynamics model for Australian waterways, Land use, catchment biogeochemistry and water quality in Australian rivers, lakes and estuaries. Australia State of the Environment Second Technical Paper Series (Inland Waters), Department of the Environment and Heritage, Canberra 2001, <http://www.ea.gov.au/soe/techpapers/index.html> (08.10.2007).
5. Kajak Z.: *Hydrobiologia-limnologia. Ekosystemy wód powierzchniowych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa 1998, s.1-355.
6. Koszelnik P., Tomaszek J.A.: Origin and seasonal variability of nutrient loads from an agricultural catchment area into a shallow man-made lake, *Polish Journal of Environmental Studies*, no 16(2A), 2007, s. 248-251.
7. Koszelnik P., Tomaszek J.A., Gruca-Rokosz R.: Skład izotopowy jako wskaźnik pochodzenia azotanów w zbiorniku zaporowym Solina, *Przemysł Chemiczny*, no 87(5), 2008, s. 494-496.
8. Mioduszeński W., Zdanowicz A., Dannowski R., Seidl J., Deumlich D., Radczuk R., Kajewski L.: Ocena ładunku azotu i fosforu ze źródeł rolniczych wnoszonego do rzek w zlewni Odry, *Gospodarka Wodna*, nr 11, 2000, s. 417-421.
9. Mukhopadhyay B., Smith E.H.: Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with modified model for phosphorus availability, *Water Research*, no 34(12), 2000, s. 3258-3268.

10. Płużański A.: Nutrients load in small mountain watersheds of Solina reservoir, *Ekologia Polska/Polish Journal of Ecology*, no 38, 1990, s. 274-285.
11. Taboada-Castro M.M., Diéguez-Villar A., Taboada-Casro M.T.: Temporal variation of nitrogen and phosphorus content in surface waters from a small agricultural catchment in NW Spain, [in:] C.A. Brebbia, D. Almorza and D. Sales, *Water pollution VII, Modelling, Measuring and prediction*, Witt Press, Southampton 2003, s. 499-508.
12. Vink S., Ford P.W., Bormans M., Kelly C., Turley C.: Contrasting nutrient export from a forested and an agricultural catchment in south-eastern Australia, *Biogeochemistry*, no 84, 2007, s. 247-264.
13. Warnken K.W., Santschi P.H.: Biogeochemical behavior of organic carbon in the Trinity River downstream of a large reservoir lake in Texas, USA, *Science of the Total Environment*, no 329, 2004, s. 131-144.

## **SURFACE RUNOFF OF NUTRIENTS FROM THE CATCHMENT OF TWO SOLINA RESERVOIR WITH DIFFERENT CATCHMENT LAND USE**

### **Abstract**

The paper presents an analysis of surface runoffs of nitrogen, phosphorus, dissolved silica and organic carbon from the catchment area of two streams, tributaries of the Solina reservoir. Anthropogenic impact on phosphorus load flowing in the basin of the stream was identified in case of the Daszówka stream, moreover these waters supplied more loads of dissolved silica. The Paniszcówka stream has more natural catchment area and larger loads of nitrogen, mainly nitrate were noted for this case. Loads of total organic carbon were similar in both streams.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*