

## ZMIANY ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH I CHLOROFILU *a* W WODACH RZEKI PŁONI

*Hanna Siwek, Jerzy Wybieralski*

Katedra Chemii Ogólnej, Akademia Rolnicza w Szczecinie

### Wstęp

Jednym z podstawowych problemów zanieczyszczenia wód powierzchniowych jest ich przyspieszona eutrofizacja, którą obecnie obserwujemy także w wodach płynących. W roku 2001 do Morza Bałtyckiego odpłynęło polskimi rzekami 183,2 tys. ton azotu i 12,3 tys. ton fosforu [GUS 2002]. Wg szacunkowych obliczeń blisko 60% azotu i 34% fosforu w odpływie z Polski pochodzi ze spływów obszarowych [TAYLOR i in. 1992]. Problem ochrony wód przed zanieczyszczeniami obszarowymi jest bardzo złożony i praktycznie dotąd nie rozwiązany. Na terenach objętych produkcją rolniczą, główną składową zanieczyszczeń obszarowych związkami biogennymi są zanieczyszczenia rolnicze [NIEMIRYCZ i in. 1993; SAPEK 2001; FILIPEK 2002]. Dla przeprowadzenia bilansu ładunków azotu i fosforu w zlewni dowolnej rzeki nie wystarczy ocena zagospodarowania tej zlewni, konieczne jest również uwzględnienie procesów zachodzących w samej rzece [TAYLOR i in. 1992]. W ostatnim dziesięcioleciu XX w. na terenie województwa zachodniopomorskiego, ograniczono stosowanie nawozów sztucznych, szczególnie nawozów fosforowych, których zużywano średnio w latach 1989–1990 – 61,2 kg  $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$ , a w latach 1997–2000 – 15,3 kg  $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$  [URZĄD STATYSTYCZNY 2001], mogło to wpłynąć na zmniejszenie koncentracji zanieczyszczeń biogennych w rzekach o rolniczym charakterze zlewni.

Celem pracy jest ocena zmian zawartości związków biogennych i chlorofilu *a* w cyklu rocznym, w wodach powierzchniowych rzeki Płoni, której znaczną część zlewni zajmują tereny wykorzystywane rolniczo.

### Materiał i metody

Rzeka Płonia jest prawobrzeżnym dopływem dolnej Odry o długości 74,3 km, jej zlewnię o powierzchni 1171,2 km<sup>2</sup> stanowią w 61% grunty orne, a w 14,2% użytki zielone. Przepływa przez jeziora Płoń i Miedwie, pomiędzy którymi odwadnia obszar powiatu pyrzyckiego. Charakter powiatu jest typowo rolniczy, 77,35% stanowią użytki rolne, z czego 82,3% stanowią grunty orne. Podstawowym typem gleb dla powiatu pyrzyckiego są gleby brunatne. W dolinie rzeki Płoni wytworzyły się gleby torfowe i murszowe. Dolina rzeki Płoni z obniżeniem jeziora Płoń i Miedwie charakteryzuje się wysokim stopniem zagrożenia pierwszej warstwy wodonośnej.

Badania prowadzono we współpracy z Wojewódzkim Inspektorem Ochrony Środowiska w Szczecinie. Próby wody pobierano raz w miesiącu z warstwy

powierzchniowej rzeki: poniżej jeziora Płoń (43 km) od listopada 1992 r. do października 1994 r. oraz poniżej ujścia Kanału Młyńskiego (33 km, powyżej jeziora Miedwie) od listopada 1992 r. do października 1994 r. i od listopada 2000 r. do października 2002 r.

W każdej próbie wody oznaczono spektrofotometrycznie zawartość chlorofilu *a* w glonach planktonowych (Chl *a*) [LORENZEN 1967], oraz stężenia następujących form związków biogenych: fosforu ogólnego (P og.), rozpuszczonego fosforu fosforanowego(V) (P-PO<sub>4</sub>) metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu [PN-EN 1189], rozpuszczonego azotu amonowego (N-NH<sub>3</sub>), rozpuszczonego azotu azotanowego(V) (N-NO<sub>3</sub>), rozpuszczonego azotu azotanowego(III) (N-NO<sub>2</sub>) oraz azotu organicznego – metodą Kjeldahla (N org.) [HERMANOWICZ 1976]. Dodatkowo obliczono stężenie azotu ogólnego (N og.) – jako sumę N-NO<sub>3</sub> i N-NO<sub>2</sub> oraz stężenie rozpuszczonego azotu nieorganicznego (DIN) – jako sumę N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>3</sub> i N-NO<sub>2</sub>.

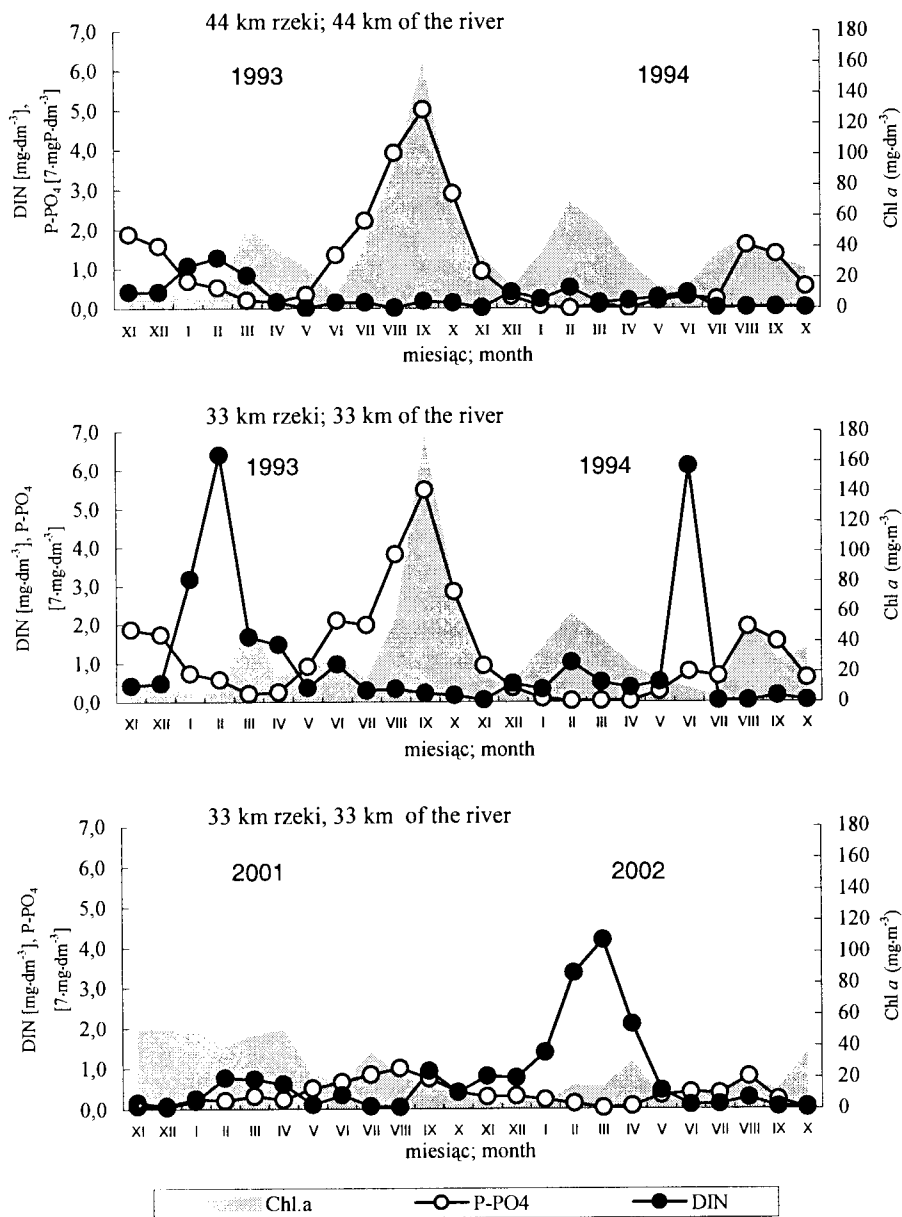
### Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono średnie i zakresy stężeń badanych form związków biogenych i Chl *a* w badanych przekrojach rzeki Płoni. W latach 1992–94 średnie stężenia wszystkich nieorganicznych form azotu i P og. wzrastały z biegiem rzeki, największe zmiany odnotowano w przypadku N-NO<sub>3</sub>, którego stężenie wzrosło ponad trzykrotnie. Średnie stężenie P-PO<sub>4</sub> i suma (N-NO<sub>2</sub>, N-NO<sub>3</sub>) oraz Chl *a* były niższe w dole rzeki. W latach 2000–2002 średnie stężenia wszystkich badanych form związków biogenych w wodach Płoni powyżej jeziora Miedwie były niższe od średnich stężeń odnotowanych w latach 1992–1994. Średnio 25-procentowy spadek stężeń N og. i 40-procentowy spadek P og. ograniczył rozwój fitoplanktonu, o czym świadczy prawie 30-procentowy spadek średnich zawartości Chl *a* w glonach planktonowych w rzece Płoni. Pomimo poprawy jakości wód, wysokie średnie roczne stężenia P og. (> 0,1 mg·dm<sup>-3</sup>) i Chl *a* (> 25 mg·m<sup>-3</sup>) [DOJLIDO 1995; LAMPERTI, SOMMER 1996] klasyfikowały badane wody w całym okresie badań do wód hipertroficznymi, które wymagają dalszego ograniczania dopływu związków biogenych.

Tabela 1; Table 1

Średnie i zakresy zmian stężeń związków biogenych i chlorofilu *a* w rzece Płoni  
Average concentrations and ranges of nutrients and chlorophyll *a* in the Płonia river

Stężenie; Concentration	Okres badań; Period of study					
	1992–1994				2000–2001	
	43 km rzeki 43 km of the river		33 km rzeki 33 km of the river		33 km rzeki 33 km of the river	
	$\bar{x}$	zakres reange	$\bar{x}$	zakres reange	$\bar{x}$	zakres reange
N-NH <sub>4</sub> (mg N·dm <sup>-3</sup> )	0,10	0,00–0,20	0,12	0,01–0,30	0,14	0,03–0,70
N-NO <sub>2</sub> (mg N·dm <sup>-3</sup> )	0,005	0,000–0,012	0,024	0,000–0,210	0,014	0,002–0,057
N-NO <sub>3</sub> (mg N·dm <sup>-3</sup> )	0,20	< 0,1–1,10	0,9	< 0,1–6,2	0,6	< 0,1–4,1
N org.; Organic N (mg N·dm <sup>-3</sup> )	1,40	1,00–2,20	1,53	0,90–3,20	0,84	< 0,04–1,90
N og.; Total N (mg N·dm <sup>-3</sup> )	1,70	1,00–2,30	2,46	0,90–7,70	2,07	0,90–6,08
P-PO <sub>4</sub> (mg P·dm <sup>-3</sup> )	0,20	< 0,01–0,70	0,17	< 0,01–0,78	0,05	< 0,01–0,14
P og.; Total P (mg P·dm <sup>-3</sup> )	0,30	0,10–1,00	0,37	0,08–1,40	0,22	0,09–0,61
Chlorofil <i>a</i> ; Chlorophyll <i>a</i> (mg·m <sup>-3</sup> )	38,4	7,3–158,7	33,91	2,6–176,1	23,6	2,9–50,9



Rys. 1. Zmiany zawartości rozpuszczonego azotu nieorganicznego (DIN), fosforu fosforanowego (P-PO<sub>4</sub>) i chlorofilu *a* (Chl *a*) w cyklu roku hydrologicznego w rzece Płonia

Fig. 1. Changes of dissolved inorganic nitrogen (DIN), dissolved phosphate phosphorus (P-PO<sub>4</sub>) and chlorophyll *a* (Chl *a*) content during the hydrological year cycle in the Płonia river

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany zawartości Chl *a* oraz nieorganicznych, biologicznie dostępnych dla fitoplanktonu form N i P w cyklu roku hydrologicz-

nego. Zaobserwowano sezonowość zmian badanych form związków biogenych oraz Chl *a* typową dla wód eutroficznych. Najwyższe stężenia rozpuszczonego azotu nieorganicznego odnotowano w miesiącach luty–kwiecień w przekroju powyżej jeziora Miedwiec, były one kilkakrotnie wyższe niż stężenia poniżej jeziora Płoń, co potwierdza obszarowe pochodzenie znacznej części ładunku tego składnika w rzece [NIEMIRYCZ i in. 1993]. Najwyższe stężenia P-PO<sub>4</sub> odnotowano latem i wczesną jesienią, podczas letniego zakwitów glonów planktonowych. Zwykle wzrostowi koncentracji fosforu cząsteczkowego związanego w biomacie fitoplanktonu towarzyszy spadek stężenia P-PO<sub>4</sub> w wodzie. Jeśli nie ma żadnych zewnętrznych dostaw fosforu, stężenie P-PO<sub>4</sub> w wodzie jest niewykrywalne na skutek znacznego tempa procesów produkcji pierwotnej [LAMPERT, SOMMER 1996]. Ponieważ rzeka, poniżej punktów pomiarowych, przepływa przez silnie zeutrofizowane jezioro Płoń, duże ładunki P-PO<sub>4</sub> w sierpniu i we wrześniu mogą pochodzić ze źródeł autochtonicznych i mogły dostać się do badanego systemu w górnej części rzeki, powyżej badanych przekrojów pomiarowych. Maksymalna głębokość jeziora Płoń wynosi 4 m, co kwalifikuje je do płytkich zbiorników o charakterze polimiktycznym i przejawia się: brakiem stałych układów stagnacyjnych i wyraźnego zróżnicowania termicznego wody [DRAWAL, LANGE 1985]. W bardzo żyznych zbiornikach polimiktycznych, nawet w krótkich okresach braku falowania, powstają deficyty tlenowe przy dnie co intensyfikuje wydzielanie i uwalnianie do wody fosforanów. W efekcie stałego lub częstotliwego dopływu fosforu z wód interstycjalnych, a także resuspendowanych do toni wodnej cząsteczek osadów dennych, stężenie fosforu całkowitego latem jest znacznie wyższe niż wiosną [KAJAK 1998].

Stechiometryczny stosunek N do P w biomacie fitoplanktonu wynosi 16 : 1 (wagowo jak 7 : 1) i zakłada się, że jeśli jeden z tych pierwiastków występuje w wodzie w ilości wyraźnie mniejszej, niż wynika to z tej proporcji, to jest on limitujący wzrost co najmniej niektórych glonów [FORSBERG 1993]. Ponieważ udziały procentowe biologicznie przyswajalnego azotu w ogólnej zawartości azotu oraz biologicznie przyswajalnego fosforu w ogólnej zawartości fosforu są różne [WHITE 1989], przy wyznaczaniu pierwiastków ograniczających rozwój glonów uwzględniono stosunek rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu fosforanowego. W badanych przekrojach pomiarowych podczas wiosennego zakwitów glonów (luty–kwiecień) stosunek ten był większy od 7, a stężenia P-PO<sub>4</sub> w tym okresie były niższe od 0,08 mg P·dm<sup>-3</sup>, czyli wartości progowej stężenia fosforu w małych ciekach wodnych, powyżej której zachodzi eutrofizacja. W przekroju powyżej jeziora Miedwiec dla większości pomiarów wiosennych odnotowano stężenia P-PO<sub>4</sub> mniejsze od 0,01 mg P·dm<sup>-3</sup>, co odpowiada stężeniu fosforu poniżej którego nie obserwuje się zakwitów glonów w wodach [DOJLIDO 1995; COUNCIL DIRECTIVE 91/67/EEC 1991]. Podczas zakwitów letniego glonów (lipiec–wrzesień) stosunki rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu fosforanowego były mniejsze od 7, a stężenia rozpuszczonego azotu nieorganicznego wahały się w przedziale od 0,01 do 0,29 mg N·dm<sup>-3</sup>, czyli były niższe od granicznego stężenia pozwalającego na rozwój glonów, które przyjmują się jako 0,3 mg N·dm<sup>-3</sup> [DOJLIDO 1995]. Wskazuje to, że w badanych przekrojach pomiarowych rzeki Płoni rozwój glonów w sezonie wiosennym ograniczały niskie stężenia P-PO<sub>4</sub> w wodzie, a w sezonie letnim zakwitów glonów limitował azot.

Z przeprowadzonych badań wynika konieczność dalszego ograniczania dopływu związków biogenych do rzeki Płoni i jeziora Płoń, którego stan troficzny wpływa na jakość wód rzeki Płoni. Ponieważ w dorzeczu Płoni, rolnictwo stanowi

dominującą funkcję gospodarczą, należy liczyć się z tym, że źródła obszarowe mogą mieć coraz większy udział w dopływie związków azotu i fosforu do jej wód na skutek ograniczania źródeł punktowych poprzez rozwój technologii oczyszczania ścieków i sanitacji wsi [FILIPEK 2002]. Dlatego już teraz na terenie zlewni rzeki Płoni powinno się ograniczać naturalne procesy wymywania biogenów w wyniku prowadzenia produkcji roślinnej, w oparciu o maksymalne wykorzystanie rezerw glebowych oraz zmniejszania erozji gleby poprzez tworzenie i chronienie istniejących już barier roślinnych.

### Wnioski

1. Wysokie średnie roczne stężenia fosforu ogólnego i chlorofilu *a* klasyfikują wody rzeki Płoni na odcinku między jeziorem Płoń i jeziorem Miedwie do wód hipertroficzných.
2. Najwyższe stężenia nieorganicznych form azotu odnotowano w miesiącach luty-kwiecień w dolnej części badanego odcinka rzeki, co potwierdza obszarowe pochodzenie znacznej części ładunku tego składnika w rzece.
3. Najwyższe stężenia fosforu fosforanowego(V) odnotowano latem podczas letniego zakwitu glonów planktonowych. Ich głównym źródłem mogły być ładunki fosforu zdeponowane w osadach polimiktycznego jeziora Płoń.
4. W rzece Płoni na terenie powiatu pyrzyckiego rozwój glonów w sezonie wiosennym ograniczały niskie stężenia fosforu fosforanowego(V) w wodzie, a w sezonie letnim zakwity glonów limitował azot.
5. Konieczne jest ciągle ograniczania dopływu związków biogennych do rzeki Płoni i jeziora Płoń, ze szczególnym uwzględnieniem źródeł obszarowych.

### Literatura

Council Directive 1991. 91/67/EEC

DOJLIDO J.R. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko Białystok: 112–133.

DRAWAL J., LANGE W. 1985. *Niektóre limnologiczne odrębności oczek*. Zesz. Nauk. Wydziału Biologii, Geografii i Oceanografii UW. 14: 68–83.

FILIPEK T. 2002. *Zarządzanie zasobami fosforu w środowisku rolniczym*. Nawozy i Nawożenie 4(13): 247–257.

FORSBERG C. 1992. *Eutrophication of the Baltic Sea*. Uppsala University: 8–9.

GUS 2002. *Ochrona Środowiska 2002*. Warszawa: 211.

HERMANOWICZ W. 1976. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady Warszawa: 146–153.

KAJAK Z. 1998. *Hydrobiologia-limnologia*. PWN Warszawa: 182–184.

LAMPERT W., SOMMER U. 1996. *Ekologia wód śródlądowych*. PWN Warszawa: 346–350.

LORENZEN C.J. 1967. *Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations* Limnol. Oceanogr. 12: 322–346.

NIEMIRYCZ E., TAYLOR R., MAKOWSKI Z. 1993. *Zagrożenia substancjami biogennymi wód powierzchniowych*. Bibl. Monitor. Środ., Warszawa: 26–29.

URZĄD STATYSTYCZNY W SZCZECINIE 2001. *Ochrona środowiska w województwie zachodniopomorskim w latach 1998–2000*. Szczecin: 42.

PN-EN 1189. 2000. *Oznaczanie fosforu metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu*. Polski Komitet Normalizacyjny.

SAPEK A. 2001. *Rozpraszanie fosforu pochodzącego z rolnictwa i potencjalne zagrożenia dla środowiska*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 476: 269–280.

TAYLOR R., BOGACKA T., RYBIŃSKI J., NIEMIRYCZ E., ŻELECHOWSKA A., MAKOWSKI Z., KORZEC E. 1992. *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych*. Bibl. Monit. Środ., Warszawa: 13–14.

WHITE E. 1989. *Utility of relationships between lake phosphorus and chlorophyll *a* as predictive tools in eutrophication control studies*. New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research 23: 35–41.

**Słowa kluczowe:** wody powierzchniowe, rzeki, związki biogenne, chlorofil *a*

### Streszczenie

W pracy przeprowadzono ocenę stanu troficznego środkowego odcinka rzeki Płonia, w latach hydrologicznych 1992–1994 i 2000–2002. Odnotowano obniżenie średnich rocznych zawartości wszystkich badanych form związków biogennych, 25% spadek stężeń azotu ogólnego i 40% spadek fosforu ogólnego ograniczyły średnio o 30% rozwój fitoplanktonu w rzece Płonia. Porównanie średnich rocznych zawartości związków biogennych i chlorofilu *a* z ich granicznymi wartościami dla poszczególnych kategorii trofii, zakwalifikowało wody Płonia do wód hipertroficznymi. Najwyższe stężenia nieorganicznych form azotu odnotowano wiosną w przekroju powyżej jeziora Miedwie, co potwierdza obszarowe pochodzenie części ładunku tego składnika w rzece. Najwyższe stężenia fosforu odnotowano latem. Wiosenny wzrost biomasy fitoplanktonu ograniczał fosfor, natomiast zakwit letni ograniczało wyczerpywanie ładunków azotu.

### CHANGES OF THE CONTENT OF NUTRIENTS AND CHLOROPHYLL *a* IN THE PŁONIA RIVER

*Hanna Siwek, Jerzy Wybieralski*

Department of General Chemistry, Agricultural University, Szczecin

Key words: surface waters, rivers, nutrients, chlorophyll *a*

### Summary

This study concerns the evaluation of the trophic status of the middle part of the Płonia river, in the hydrological years 1992–1994 and 2000–2002. In the

course of the study the average yearly contents of the assessed forms of nutrients decreased. The average growth of phytoplankton was limited by 30% by the 25% reduction of the concentration of total nitrogen and by the 30% reduction of the concentration of total phosphorus. Comparison of the mean yearly contents of the nutrients and chlorophyll *a* with the borderline levels of the trophic categories, qualified the Płonia water as hypertrophic. The highest concentrations of inorganic nitrogen in the water was observed in spring, it showed the non-point sources of a part of a nitrogen load in the river. In the Płonia river in spring the growth of algae was limited by phosphorus, whereas in summer the limiting factor was nitrogen.

Dr inż. Hanna **Siwek**  
Katedra Chemii Ogólnej  
Akademia Rolnicza  
ul. Słowackiego 17  
71-434 SZCZECIN  
tel. (0-91) 42 50 242, fax 48 71 962  
e-mail: hsiwek@agro.ar.szczecin.pl