

WACŁAW ADAMCZYK, ARTUR JACHIMOWSKI

WPLYW SKŁADNIKÓW BIOGENNYCH NA JAKOŚĆ I EUTROFIZACJĘ POWIERZCHNIOWYCH WÓD PŁYNĄCYCH, STANOWIĄCYCH ŹRÓDŁO WODY PITNEJ KRAKOWA

Streszczenie

W pracy określono wpływ składników biogenych, będących efektem działalności rolniczej, na jakość wód surowych pobieranych przez Zakłady Uzdatniania Wody Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie, w latach 2007 - 2011. W wodach z Rudawy, Zbiornika Dobczyckiego, Dłubni i Sanki oznaczono mętność oraz zawartość: azotu amonowego, azotanów(III), azotanów(V), azotu Kjeldahla, azotu ogólnego, fosforanów(V), fosforu ogólnego i chlorofilu a.

Na podstawie wyników pięcioletnich badań stwierdzono występowanie statystycznie istotnych różnic ($p < 0,05$) pomiędzy wartościami średnimi wszystkich analizowanych wskaźników jakości wód surowych. Zawartości azotanów(V) i fosforanów(V), analizowane w odstępach miesięcznych w ciągu 60 miesięcy, umożliwiły wykreślenie trendów. Trend nieznacznie malejący i o niskich wartościach wystąpił w przypadku azotanów(V) zawartych w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego, a trend o stałych, lecz wyższych wartościach charakteryzował wody z Rudawy i z Dłubni. Największe wahania zawartości azotanów(V) stwierdzono w wodzie z Sanki, przy czym maksimum tego wskaźnika ($34,91 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wystąpiło w 28. tygodniu badań. Z kolei średniomiesięczny poziom fosforanów(V) w wodach z analizowanych źródeł przez 26 tygodni badań sporadycznie przekraczał $0,29 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zakłócenie tego trendu od 27. tygodnia badań skutkowało wysokimi współczynnikami zmienności, niezależnie od miejsca pobrania wody. Największa zmienność dotyczyła zawartości fosforanów(V) w Zbiorniku Dobczyckim – $C_v = 532 \%$, chociaż w wartościach bezwzględnych maksymalna ich ilość w wodzie z tego źródła była i tak 2- lub 3-krotnie mniejsza od maksymalnych zawartości fosforanów w pozostałych wodach. Oceny stopnia eutrofizacji dokonano zgodnie z normami prawnymi na podstawie rocznych wskaźników biogenych. Największa średnioroczna zawartość azotu ogólnego ($1,72 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) wystąpiła w wodzie z Rudawy w 2009 r. Także w wodzie z Rudawy (w 2007 r.) stwierdzono największą średnioroczną zawartość fosforu ogólnego ($0,19 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najwięcej chlorofilu a ($3,26 \mu\text{m}\cdot\text{dm}^{-3}$) było w wodzie z Sanki w 2010 r. Żaden z powyższych wskaźników nie przekroczył poziomu normatywnego, powyżej którego występuje eutrofizacja. Eutrofizację stwierdzono natomiast w wodach z rzek: Rudawy, Dłubni i Sanki, w których średnioroczne zawartości azotanów(V) były większe od wartości granicznej, czyli $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pomimo wystąpienia eutrofizacji w trzech rzekach, wody surowe nie kwalifikowały się do zagrożonych zanieczyszczeniem związkami azotu ze źródeł rolniczych, gdyż w żadnej z próbek zawartość azotanów(V) nie przekroczyła limitu $40 - 50 \text{ mg NO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$, określonego w rozporządzeniu Ministra Środowiska.

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, jakość wód surowych, składniki biogenne, wskaźniki eutrofizacji

Prof. dr hab. W. Adamczyk, mgr inż. A. Jachimowski, Katedra Technologii i Ekologii Wyrobów, Wydz. Towaroznawstwa, Uniwersytet Ekonomiczny w Krakowie, ul. Rakowicka 27, 31-510 Kraków

Wprowadzenie

Rozwój rolnictwa, a zwłaszcza jego chemizacja w znacznym stopniu przyczyniają się do wzrostu zawartości składników mineralnych w wodach odpływowych z terenów rolniczych. Skutkuje to nadmiernym użyżnieniem powierzchniowych wód płynących, co prowadzi do zjawiska eutrofizacji.

W ustawie Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 [22] eutrofizację definiuje się jako: „wzbogacanie wody biogenami, w szczególności związkami azotu lub fosforu, powodującymi przyspieszony wzrost glonów oraz wyższych form życia roślinnego, w wyniku którego następują niepożądane zakłócenia biologicznych stosunków w środowisku wodnym oraz pogorszenie jakości tych wód”.

Do głównych źródeł zanieczyszczenia związkami biogennymi i nasilającego się procesu eutrofizacji wód należą: intensyfikacja produkcji rolniczej (m.in. nadmierne nawożenie upraw składnikami mineralnymi i organicznymi zawierającymi związki biogenne) na obszarach drenażu wód oraz wzrastająca ilość ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. Efektem procesu eutrofizacji jest m.in. ograniczenie możliwości wykorzystania wód do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia [12, 20].

Najbardziej widocznym skutkiem procesu eutrofizacji jest podwyższona mętność. Zależy ona głównie od obecności w wodzie różnych nierozpuszczalnych nieorganicznych i organicznych związków pochodzenia naturalnego lub antropogennego, takich jak: cząsteczki skał i gleb, związki żelaza, manganu, wapnia i fosforu, substancje humusowe, plankton, wyższe mikroorganizmy [1, 7, 8].

Związki azotu występujące w wodach powierzchniowych mogą być pochodzenia organicznego i nieorganicznego. Istnieje ścisła zależność pomiędzy obecnymi w wodach związkami azotu. Najczęściej pojawiają się nieorganiczne formy azotu, takie jak: azot amonowy, azot azotanowy(III) oraz azot azotanowy(V). Organizmy planktonowe (fitoplankton, bakterie) mogą asymilować azot z różnych jego związków chemicznych (nieorganicznych i organicznych), a niektóre (np. cyjanobakterie) wiążą także azot atmosferyczny. Prawie każda forma chemiczna azotu stymuluje więc proces eutrofizacji i doprowadza do podwyższenia produktywności biologicznej wód [7].

Występujący w wodach powierzchniowych azot amonowy (amoniak) pochodzi z biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz ze ścieków przemysłowych lub bytowych. Ta forma azotu jest łatwo przyswajalna przez autotrofy, stąd stanowi podstawowe źródło pokarmowe fitoplanktonu. Duża zawartość jonów amonowych w wodach przeznaczonych do spożycia jest niepożądana i utrudnia proces uzdatniania wody zwłaszcza przy chlorowaniu. Oprócz stężenia amoniaku istotne znaczenie ma również jego pochodzenie [17].

Azotany(III) stanowią produkt przejściowy cyklu azotowego zachodzącego w wodach naturalnych. Wskutek biochemicznego rozkładu związków azotowych po-

wstaje amoniak, występujący w wodzie w formie jonów amonowych. W środowisku tlenowym jony te przekształcają się w azotany(III), które w obecności bakterii *Nitrobacter* łatwo ulegają utlenieniu do azotanów(V). Natomiast w warunkach beztlenowych powstanie azotanów(III) łączy się z redukcją azotanów(V). Obecność azotanów(III) w wodzie jest wyznacznikiem zachodzących procesów utleniania i redukcji, dlatego też są związkami nietrwałymi [3].

Azotany(V) występują zwykle w niewielkich stężeniach i świadczą o najwyższym stopniu utlenienia organicznych i nieorganicznych związków azotowych. Przyczyniają się one do przyspieszenia procesu eutrofizacji, przez co wody stają się mało przydatne do celów spożywczych. Do wód powierzchniowych przedostają się najczęściej ze ściekami bytowymi lub przemysłowymi, z odwodnień kopalń oraz wskutek spływu wody z pól zasobnych w azot z nawozów mineralnych i stymulatorów wzrostu roślin. Stężenie azotanów(V) jako substancji pożywkowych organizmów wodnych maleje wraz ze wzrostem biomasy roślin w zbiorniku wodnym [3, 8, 17].

Azot ogólny stanowi sumę azotu organicznego oraz azotu amonowego, azotanowego(III) i azotanowego(V), tworzących sumę zawartości form nieorganicznych azotu.

Na eutrofizację wód powierzchniowych bardzo silny wpływ wywierają związki fosforu, zarówno organiczne, jak i nieorganiczne, w tym rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie. Pochodzą one w głównej mierze ze ścieków komunalnych (detergenty), z wymywania pól (nawozy, środki ochrony roślin), erozji gleby oraz z wietrzenia i rozpuszczania minerałów. W środowisku wodnym fosfor występuje w postaci fosforanów(V) i jest wykorzystywany w formie rozpuszczonej przez organizmy wodne do budowy własnych komórek. Fosforany nierozpuszczalne tworzą zawiesiny unoszące się w wodzie lub występujące w osadach dennych. Przeważa opinia, że to fosfor jest głównym czynnikiem limitującym produkcję pierwotną [3, 10, 13, 14].

Chlorofil a stanowi ważny wskaźnik jakości wód powierzchniowych, gdyż jego zawartość jest wyznacznikiem rozwoju biomasy fitoplanktonu. Wraz ze wzrostem użyźniania wód powierzchniowych zanieczyszczającymi je związkami azotu i fosforu zwiększa się produktywność biologiczna ekosystemów wodnych. Stąd też stężenie chlorofilu a jest użytecznym parametrem do oceny stopnia eutrofizacji tych wód [7, 16].

Przekroczenie dopuszczalnych zawartości związków biogenych, a przede wszystkim azotanów(V) może spowodować nieprzydatność wody do celów spożywczych [20]. W krajach Unii Europejskiej problem ochrony wód przed zanieczyszczeniami spowodowanymi azotanami(V) pochodzącymi z rolnictwa został uregulowany dyrektywą 91/676/EWG z 12 grudnia 1991 [9]. Jej postanowienia zostały wprowadzone do prawa polskiego w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych [19], a także w ustawie Prawo wodne [22]. W rozporządze-

niu określone zostały wartości graniczne podstawowych składników biogenych wód, których przekroczenie wskazuje na wystąpienie eutrofizacji. Zgodnie z podanymi wielkościami, w płynących wodach powierzchniowych występuje eutrofizacja, gdy zawierają: azot ogólny powyżej $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, azotany – powyżej $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, fosfor ogólny – powyżej $0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ i chlorofil a – powyżej $25 \mu\text{m} \cdot \text{dm}^{-3}$. Określone zostały także dwa kolejne poziomy odnoszące się tylko do azotanów(V). Za zagrożone zanieczyszczeniem azotanami(V) i zanieczyszczone azotanami(V) pochodzącymi ze źródeł rolniczych uznawane są wody powierzchniowe pobierane na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w których zawartość azotanów wynosi odpowiednio: $40 - 50 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ i powyżej $50 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ [19].

Celem pracy było określenie jakości powierzchniowych wód płynących oraz stopnia ich eutrofizacji, determinowanych zawartością składników biogenych, na przykładzie czterech rzek małopolskich, stanowiących źródło wody pitnej dla mieszkańców Krakowa.

Material i metody badań

Materiałem doświadczalnym były próbki powierzchniowych wód płynących z: Rudawy, Dłubni, Zbiornika Dobczyckiego i Sanki, doprowadzanych w postaci wody surowej do czterech krakowskich Zakładów Uzdatniania Wody Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w latach 2007 - 2011. Wyniki badań zostały udostępnione przez centralne laboratorium MPWiK S.A. w Krakowie [6]. Próbkę wód pobierano z częstotliwością tygodniową w ciągu każdego miesiąca, a z uzyskanych wyników obliczano wartości średnie roczne i z pięciu lat. W ustawie Prawo wodne [22] ustawodawca podkreślił szczególnie niekorzystną rolę azotanów(V) i fosforanów(V) w eutrofizacji wód powierzchniowych, dlatego też zawartość tych związków przeanalizowano także w okresach miesięcznych.

Badania jakości wody obejmowały te składniki biogenne, na które największy wpływ w regionie ma oddziaływanie rolnictwa. W wodach z czterech źródeł oznaczano mętność oraz zawartość: azotu amonowego, azotanów(III), azotanów(V), azotu ogólnego (Kjeldahla), fosforu ogólnego, fosforanów(V) i chlorofilu a (w wodach Dłubni i Sanki).

Mętność, rozumianą jako optyczne właściwości drobnych zawiesin powodujące rozproszenie wiązki światła, oznaczano przez porównanie ze wzorcami zawierającymi zawiesiny krzemionki (SiO_2). Za jednostkę przyjmuje się mętność powstałą po dodaniu do 1 dm^3 wody destylowanej 1 mg zawiesiny krzemionki. Jednostka $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ równoważna jest 1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) [11]. Próbkę wody analizowano w dniu pobrania.

Pozostałe oznaczenia wykonywane były zgodnie z Rejestrem metod badawczych MPWiK S.A. w Krakowie [5].

Analizę statystyczną wykonywano przy użyciu arkusza kalkulacyjnego Excel w programie SPSS Statistics. Wyniki przedstawiono w postaci: wartości średnich, wartości minimalnych i maksymalnych, odchyłeń standardowych oraz współczynników zmienności. W celu oszacowania różnic pomiędzy średnimi wartościami parametrów fizykochemicznych wód surowych zastosowano test Kruskala-Walisa. Testowanie prowadzono na poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Gospodarka komunalna województwa małopolskiego, w tym pobór wody pitnej, w ok. 67 % bazuje na wodzie powierzchniowej (tzw. wodzie surowej), zatem bardzo ważna jest jej jakość i ochrona zlewni powyżej ujęć [4]. Głównymi źródłami wody dla Krakowa są rzeki: Rudawa, Dłubnia, Raba (Zbiornik Dobczycki) i Sanka. Jakość wody surowej wyznaczają przede wszystkim składniki biogenne, które decydują o wielkości wskaźników eutrofizacji.

W badanym okresie największą średnią mętność stwierdzono w wodzie z Sanki (15,72 NTU), a najmniejszą – ze Zbiornika Dobczyckiego (5,94 NTU). Woda z pierwszej rzeki charakteryzowała się także największym rozrzutem wyników (4,28 - 102,50 NTU.) w odróżnieniu od wody ze Zbiornika Dobczyckiego, ale największa względna zmienność wyników była cechą dominującą w przypadku wody z Rudawy – $C_v = 106\%$ (tab. 1). Pawełek i Grenda [18] podają mętność wody w Rudawie z lat 2006-2010 na średnim poziomie 15,82 NTU. Niska mętność wody w Zbiorniku Dobczyckim wynika z sedimentacji cięższych cząstek przed miejscem ujęcia, co wpływa na samooczyszczanie wody.

Azot amonowy, będący wskaźnikiem biochemicznego rozkładu organicznych związków azotowych, występował w największym stężeniu w wodzie z Sanki – średnio $0,25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (przy $x_{\text{max.}} = 5,22 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a w wodach z pozostałych rzek oscylował wokół $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W pięcioletnim okresie badań największą zmienność tego wskaźnika obserwowano w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego i Sanki, odpowiednio: 360 i 300 % (tab. 1). Na podobnym poziomie ($0,124 - 0,161 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) azot amonowy oznaczyli Czaplicka-Kotas i wsp. [8] w wodzie z Jeziora Goczałkowickiego. Najwięcej azotanów(III) występowało w wodzie z Rudawy (średnio $0,15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najmniej w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego – $0,04 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, przy czym maksymalną ich zawartość oznaczono w wodzie z Sanki – $0,79 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1). Azotany(V) przeważały w wodzie z Dłubni – średnia zawartość $17,92 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i, podobnie, jak w przypadku azotanów(III), najmniej było ich w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego –

Tabela 1

Zawartość składników biogenych w wodach powierzchniowych pobieranych przez krakowskie Zakłady Uzdatniania Wody (ZUW) w latach 2007 – 2011 – wartości średnie z pięciolecia.

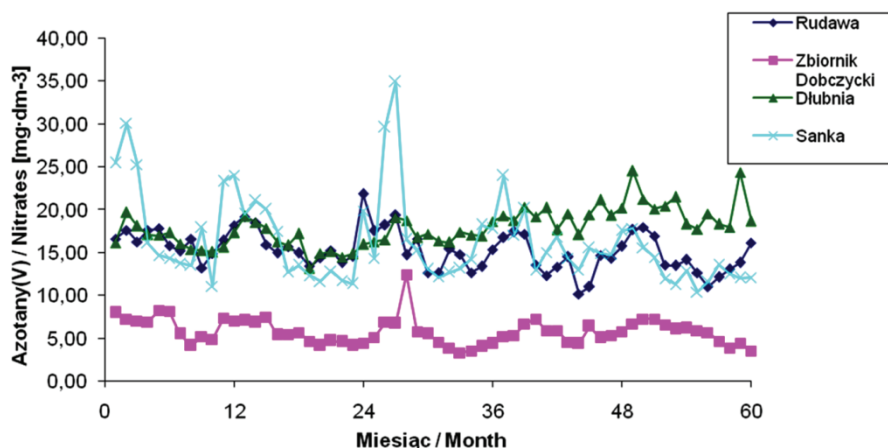
Content of biogenic components in surface waters abstracted by the Water Treatment Plant (referred to as ZUF in Polish) in Kraków from 2007 to 2011; five-year mean values.

Źródło wody surowej Raw water source	Miara statyst. Statistical measure	Mętność [NTU] Turbidity	Azot amonowy Ammonium nitrogen	Azotany(III) Nitrites	Azotany(V) Nitrates	Azot Kjeldahla Kjeldahl nitrogen	Fosfor ogólny Total phosphorus	Fosforany(V) Phosphates
			[mg·dm ⁻³]					
Rudawa River	$x_{min.}$	2,64	0,01	0,06	10,16	0,00	0,00	0,00
	$x_{max.}$	69,48	0,44	0,31	21,84	3,67	0,29	21,23
	\bar{x}	8,34	0,12	0,15	15,26	1,08	0,13	1,67
	s / SD	8,83	0,09	0,06	2,29	0,69	0,06	4,32
	Cv [%]	106	77	44	15	63	50	259
	n	60	60	60	60	56	59	60
Zbiornik Dobczycki Lake of Dobczyce	$x_{min.}$	1,46	0,00	0,00	3,30	0,00	0,00	0,00
	$x_{max.}$	25,56	2,41	0,16	12,41	3,12	0,07	5,35
	\bar{x}	5,94	0,08	0,04	5,75	0,71	0,02	0,18
	s / SD	4,96	0,31	0,04	1,55	0,64	0,02	0,96
	Cv [%]	84	362	91	27	89	124	532
	n	60	60	60	60	56	59	60
Dłubnia River	$x_{min.}$	2,15	0,00	0,00	13,15	0,00	0,00	0,04
	$x_{max.}$	53,25	1,86	0,16	24,55	3,29	0,22	9,44
	\bar{x}	12,78	0,09	0,06	17,92	0,78	0,10	0,33
	s / SD	10,55	0,23	0,04	2,23	0,66	0,05	1,20
	Cv [%]	83	276	60	12	85	54	360
	n	60	60	60	60	56	58	60
Sanka River	$x_{min.}$	4,28	0,00	0,02	10,40	0,10	0,00	0,00
	$x_{max.}$	102,50	5,22	0,79	34,91	3,80	0,35	21,25
	\bar{x}	15,72	0,25	0,11	16,30	1,22	0,09	0,78
	s / SD	13,92	0,76	0,11	5,15	0,76	0,07	3,69
	Cv [%]	89	300	95	32	62	70	471
	n	60	60	60	60	56	58	60

Objaśnienia: / Explanatory notes:

x_{\min} . – wartość minimalna / minimum value; x_{\max} – wartość maksymalna / maximum value; \bar{x} – wartość średnia / mean value; s / SD – odchylenie standardowe / standard deviation; C_v – współczynnik zmienności / variation coefficient

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK (Municipal Waterworks and Wastewater Systems)



Rys. 1. Zmiany zawartości azotanów(V) w wodach powierzchniowych pobieranych przez krakowskie ZUW, w ciągu 60 miesięcy (2007 - 2011).

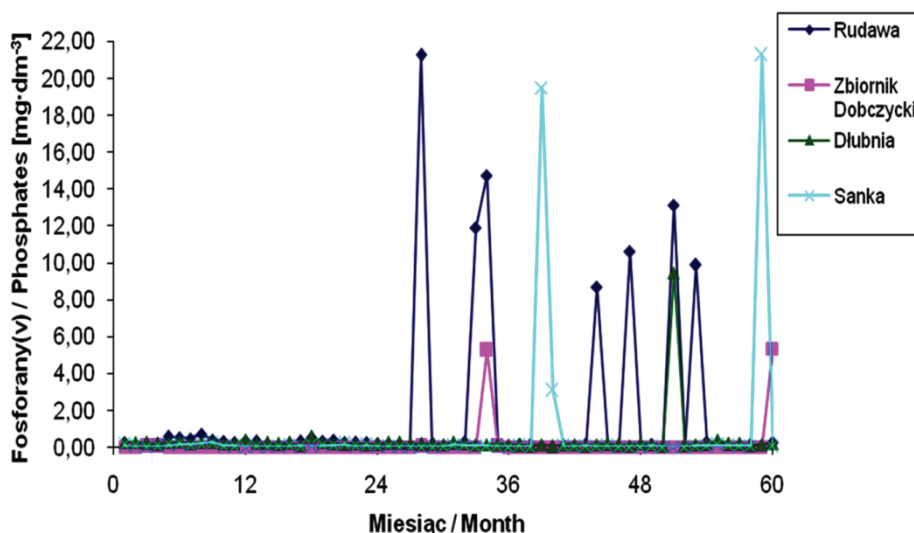
Fig. 1. Changes in content of nitrates(V) in surface water abstracted by ZUW in Kraków during a period of 60 months (2007 – 2011).

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK. / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.

średnio $5,75 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1). Po przeanalizowaniu zawartości azotanów(V) w okresach miesięcznych, w ciągu 60 miesięcy (rys. 1), stwierdzono występowanie trendu o niskich i nieznacznie malejących wartościach w przypadku wody ze Zbiornika Dobczyckiego. Wody z Rudawy i z Dłubni charakteryzowały się występowaniem trendu na wyższym poziomie wartości niż w Zbiorniku, ale zbliżonym dla tych dwóch rzek i o większej amplitudzie wyników. Największe wahania zawartości tych związków wystąpiły w wodzie z Sanki, przy czym maksimum zawartości azotanów(V) ($34,91 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ – tab. 1) stwierdzono w 28. tygodniu badań (rys. 1). Także w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego w 28. miesiącu analiz (kwiecień 2009 r.) zaobserwowano gwałtowny wzrost zawartości azotanów(V) ($12,41 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ – tab. 1) w stosunku do ogólnego przebiegu zawartości tych związków w okresie pięcioletnim (rys. 1). Jak można sądzić, zjawisko to wiązało się z wiosennym nawożeniem pól. W kwietniu 2009 roku, w Polsce wystąpił drastyczny niedobór opadów (17 % normy średnich opadów dla kraju), ponadto średnia temperatura kwietnia znacznie przewyższała odpowiadają-

ce jej wartości z lat poprzednich [15]. Nagły wzrost zawartości azotanów(V) w wodach powierzchniowych powszechnie wiąże się z nadmiarem opadów atmosferycznych [17]. Jednak w tym przypadku równoczesne wystąpienie trzech czynników (okres wzmożonego nawożenia pól, mały dopływ opadów atmosferycznych i podwyższona temperatura) mogło skutkować zagęszczeniem azotanów(V) w wodach spływowych. Balcerzak i Rybicki [2] sugerują, że w tzw. latach suchych należy się liczyć nawet ze zjawiskiem hipertrofii składników biogenych, chociaż swoje wnioski odnoszą przede wszystkim do związków fosforu. Dla porównania, według Pawełka i Spytek [17] najwyższe stężenie azotanów w wodach pochodzących ze Zbiornika Dobczyckiego wystąpiło w lipcu 2003 r. – $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Największą zawartość azotu Kjeldahla oznaczono w wodzie z Sanki (średnio $1,22 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), najmniejszą zaś w wodzie ze Zbiornika Dobczyckiego – średnio $0,71 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1). Podobna tendencja wystąpiła w przypadku azotu amonowego, który jest składnikiem azotu Kjeldahla.



Rys. 2. Zmiany zawartości fosforanów(V) w wodach powierzchniowych pobieranych przez krakowskie ZUW, w ciągu 60 miesięcy (2007 - 2011).

Fig. 2. Changes in content of phosphates in surface water abstracted by ZUW in Kraków during a period of 60 months (2007 – 2011).

Źródło: / Source: opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK. / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.

Drugim, istotnym składnikiem biogenym decydującym o eutrofizacji wód powierzchniowych jest fosfor. Według Pawełka i Grendy [18] związki fosforu stanowią podstawowy czynnik biogeny, powodujący masowy rozwój glonów i zanieczyszcze-

nie cieków wodnych. Najbardziej zanieczyszczona była woda pobierana z Rudawy i to zarówno z uwagi na stężenie fosforu ogólnego ($0,13 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), jak i pod względem zawartości fosforanów ($1,67 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najmniej tych związków było w Zbiorniku Dobczyckim: fosforu ogólnego – $0,02 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a fosforanów – $0,18 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1).

Analizując zawartość fosforanów(V) w odstępach miesięcznych można zauważyć dwa różniące się okresy. Do 27. miesiąca badań poziom fosforanów(V) w wodach z analizowanych rzek był bardzo niski – sporadycznie przekraczał $0,29 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 2). Natomiast od marca 2009 r. obserwowano gwałtowny wzrost zawartości fosforanów(V), najpierw w wodzie z Rudawy, a w kolejnych miesiącach stwierdzono wzrost i znaczne wahania tego wskaźnika w wodach z czterech badanych źródeł (rys. 2). Ewentualność zanieczyszczenia wód spływowym fosforem z różnych źródeł (m.in. z nawozów, środków ochrony roślin lub ze ścieków komunalnych) powoduje, że na podstawie wykonanych oznaczeń nie można wnioskować o przyczynach takich fluktuacji.

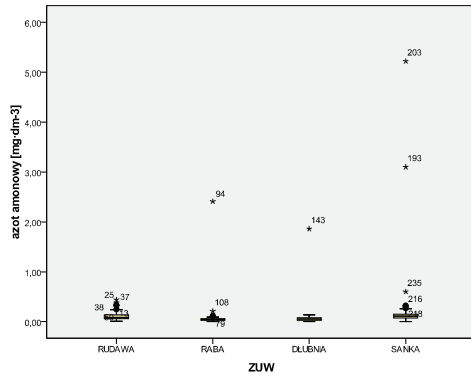
Zakłócenie początkowego, 26-miesięcznego trendu zawartości fosforanów(V) skutkowało wysokimi współczynnikami zmienności, niezależnie od miejsca pobrania wody do badań. Niemniej jednak największa zmienność dotyczyła zawartości fosforanów(V) w Zbiorniku Dobczyckim – $C_v = 532 \%$ (tab. 1), chociaż w wartościach bezwzględnych maksymalne oznaczone ilości w wodzie z tego źródła były i tak ok. 2- lub 3-krotnie mniejsze od maksymalnych zawartości fosforanów w wodach z pozostałych rzek.

Tabela 2

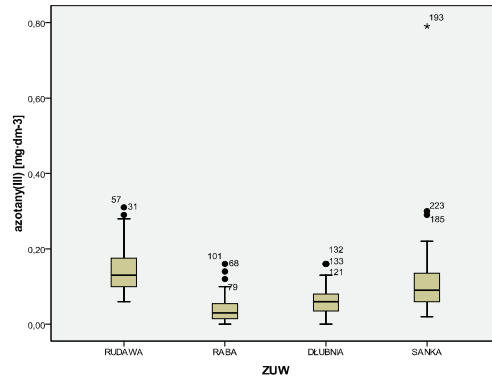
Wyniki testu Kruskala-Wallisa.
Results of Kruskal -Wallis test

Miara statyst. Statistical measure	Składniki biogenne / Biogenic Components					
	Azot amonowy Ammonium nitrogen	Azotany(III) Nitrites	Azotany(V) Nitrates	Azot Kjeldahla Kjeldahl nitrogen	Fosfor ogólny Total phosphorus	Fosforany(V) Phosphates
χ^2	61,919	104,994	151,594	29,456	100,074	131,870
df	3	3	3	3	3	3
p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

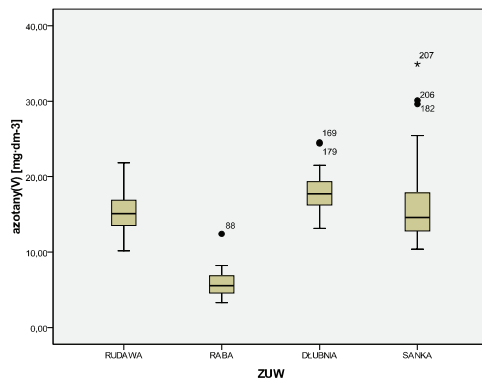
Źródło: / Source: Opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.



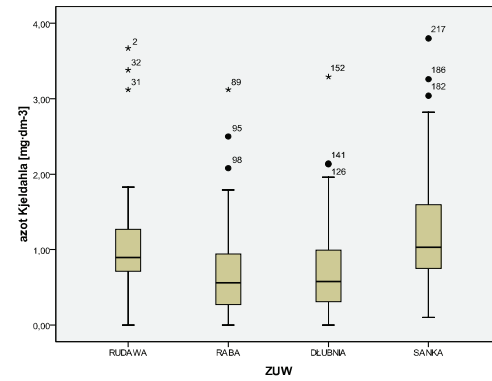
Rys. 3a – Azot amonowy / Ammonium nitrogen



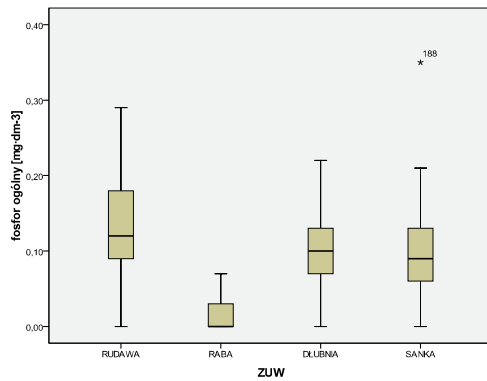
Rys. 3b – Azotany(III) / Nitrites



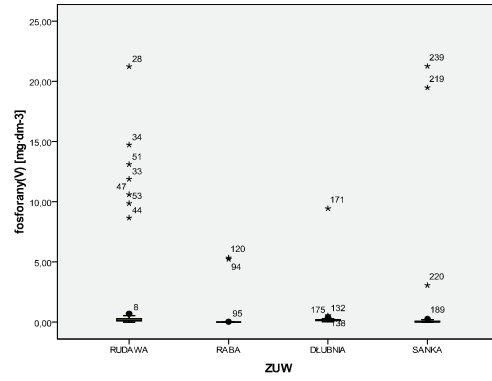
Rys. 3c – Azotany(V) / Nitrates



Rys. 3d – Azot Kjeldahla / Kjeldahl N Nitrogen



Rys. 3e – Fosfor ogólny / Total phosphorus



Rys. 3f – Fosforany(V) / Phosphates

Rys. 3. Pogrupowane wartości składników biogennych w wodach powierzchniowych doprowadzanych do krakowskich ZUW w latach 2007 - 2011.

Fig. 3. Grouped values of biogenic components in surface waters channeled to ZUW in Kraków from 2007 to 2011.

Źródło: / Source: Opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK/ The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.

Analizę zawartości chlorofilu a wykonano w wodzie z Dłubni i Sanki. Stwierdzono, że w obu wodach średnia zawartość chlorofilu a była zbliżona i wynosiła odpowiednio $1,99$ i $2,08 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, przy czym większa zmienność dotyczyła wody z Dłubni ($0,36$ do $6,15 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Można stąd wnioskować, że także poziom fitoplanktonu był zbliżony w obu rzekach.

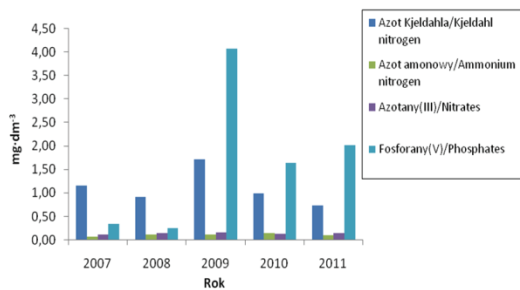
W celu porównania jakości wody surowej pochodzącej z czterech rzek wykorzystano nieparametryczny test Kruskala-Wallisa. Test ten stanowi alternatywę dla jednozmiennikowej analizy wariancji ANOVA. W tym przypadku liczba porównywanych grup (wody surowej) była większa od 2, a analizie poddano sześć wskaźników biogennych (tab. 2). Wyniki testu wskazują na statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami średnimi z pięcioletnia wszystkich analizowanych wskaźników jakości wód surowych ($p < 0,05$), które doprowadzane były do czterech krakowskich ZUW. Otrzymane wyniki wskaźników biogennych przedstawiono na rys. 3. Graficzną interpretacją testu Kruskala-Wallisa są wykresy skrzyniowe (pudełkowe) przedstawiające rozkład uporządkowanych wartości danej cechy. W tym przypadku były to zawartości wybranych wskaźników biogennych w wodach ujmowanych przez krakowskie ZUW. Na wykresach przedstawiono: położenie wartości środkowej analizowanego wskaźnika, najwyższe i najniższe wartości wyników nieodstające od pozostałych, a także wartości ekstremalnie skrajne (*) oraz wartości nietypowe (•).

Oceny stopnia eutrofizacji dokonuje się na podstawie średniorocznych wartości wskaźników biogennych wód płynących [19]. Stąd też w kolejnym etapie badań dokonano oceny jakości wody surowej w rocznych zestawieniach wyników. Na rys. 4. przedstawiono wybrane wskaźniki jakości wody surowej, a w tab. 3. składniki biogenne przyjęte za wskaźniki eutrofizacji [19].

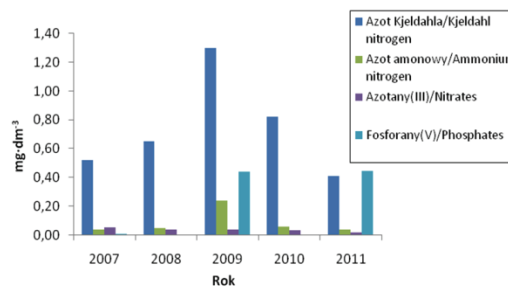
Największą zawartość azotu amonowego oznaczono w 2008 r. w wodzie z Sanki – $0,76 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz z Dłubni – $0,20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Woda z Rudawy zawierała najmniej azotu amonowego, chociaż w okresie pięcioletnim wystąpiła niewielka tendencja wzrostowa od $0,07$ do $0,16 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W Zbiorniku Dobczyckim największą roczną (ale jednorazową w ciągu 5 lat) zawartość tego azotu stwierdzono w 2009 r. – średnio $0,24 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 4). Jest to wartość znacznie niższa od oznaczonej przez Pawełka i Spytek [18] w 2003 roku, kiedy wodę ze Zbiornika Dobczyckiego zakwalifikowano do III (do $2 \text{ mg NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$) i IV (do $4 \text{ mg NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$) klasy czystości pod względem zawartości azotu amonowego.

W badanych wodach zawartość azotanów(III) utrzymywała się niemal na stałym poziomie, z nieznacznymi zmianami w poszczególnych latach (rys. 4). Natomiast zawartość azotu Kjeldahla ulegała znacznym wahaniom w badanych przedziałach czasowych (rys. 4). Analizując jakość wody surowej pod względem zawartości azotanów(V) można stwierdzić, że w trzech z czterech rzek wystąpiła eutrofizacja tym składnikiem biogenym (tab. 3). W porównaniu z wartością normatywną ($> 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)

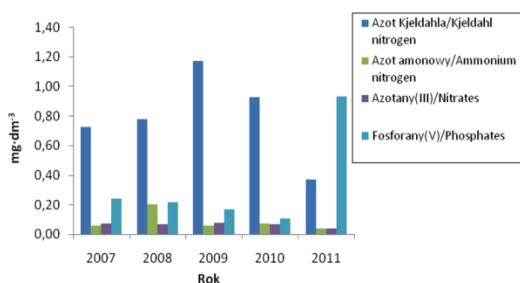
wszystkie średnioroczne zawartości azotanów(V) (w okresie pięcioletnim) w wodach Rudawy (14,39 - 16,35 mg·dm⁻³), Dłubni (16,11 - 20,22 mg·dm⁻³) i Sanki (13,02 - 19,13 mg·dm⁻³) były większe od tego poziomu granicznego. Maksymalne zawartości azotanów(V) przekroczyły poziom 10 mg·dm⁻³ o 63,5 % w Rudawie, o 102,2 % w Dłubni i o 91,3 % w Sance. Jedynie w Zbiorniku Dobczyckim nie stwierdzono zagrożenia eutrofizacją (tab. 3). Wody z czterech rzek, pobieranych w latach 2007 - 2011 przez krakowskie ZUW na zaopatrzenie ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, nie kwalifikowały się jednak do zagrożonych zanieczyszczeniem związkami azotu ze źródeł rolniczych, gdyż w żadnej z próbek zawartość azotanów(V) nie przekroczyła limitu 40 - 50 mg NO₃·dm⁻³, określonego w rozporządzeniu Ministra Środowiska [19].



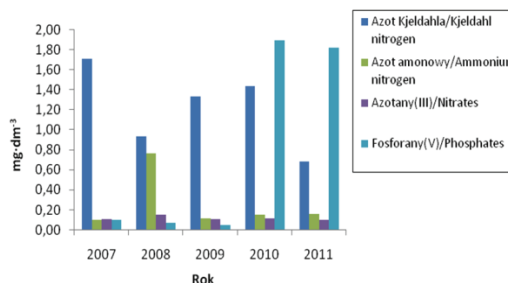
Rys. 4a. Rudawa



Rys. 4b. Zbiornik Dobczycki



Rys. 4c. Dłubnia



Rys. 4d. Sanka

Rys. 4. Wybrane wskaźniki jakości wód surowych pobieranych przez krakowskie ZUW w latach 2007 - 2011.

Fig. 4. Nutrients concentration in period 2007 - 2011.

Źródło: / Source: Opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.

Tabela 3

Wyniki oceny wód powierzchniowych, pobieranych przez krakowskie ZUW w latach 2007 - 2011, pod względem eutrofizacji.

Assessment results of surface waters abstracted by ZUW in Kraków from 2007 to 2011 as regards eutrophication.

Źródło wody surowej Raw water source	Rok Year	Wskaźniki eutrofizacji Eutrophication indicators				Ocena zagrożenia zanieczyszczeniem związkami azotu z rolnictwa Assessing the danger of polluting by agriculture-derived nitrogen - compounds
		[mg·dm ⁻³]			[µm·dm ⁻³]	
		Azot ogólny Total nitrogen	Azotany(V) Nitrates	Fosfor ogólny Total phosphorus	Chlorofil a Chlorophyll a	
Rudawa River	2007	1,16	16,35	0,19	brak oznaczenia not determined	wystąpiła eutrofizacja ze względu na zawartość azotanów(V) / eutrophication occurred as a result of nitrates present in waters
	2008	0,92	16,04	0,14		
	2009	1,72	15,28	0,13		
	2010	1,00	14,25	0,06		
	2011	0,74	14,39	0,13		
Zbiornik Dobczycki Lake of Dobczyce	2007	0,52	6,63	0,03	brak oznaczenia not determined	brak zagrożenia eutrofizacją no danger of eutrophication
	2008	0,65	5,37	0,01		
	2009	1,30	5,49	0,01		
	2010	0,82	5,64	0,01		
	2011	0,41	5,66	0,02		
Dłubnia River	2007	0,73	16,67	0,12	2,6	wystąpiła eutrofizacja ze względu na zawartość azotanów(V) / eutrophication occurred as a result of nitrates present in waters
	2008	0,78	16,11	0,09	2,12	
	2009	1,17	17,26	0,10	2,2	
	2010	0,93	19,35	0,08	1,68	
	2011	0,37	20,22	0,10	1,34	
Sanka	2007	1,71	19,13	0,13	1,93	wystąpiła eutrofizacja ze względu na zawartość azotanów(V) / eutrophication occurred as a result of nitrates present in waters
	2008	0,94	15,33	0,05	1,83	
	2009	1,33	17,67	0,09	1,62	
	2010	1,44	16,33	0,10	3,26	
	2011	0,68	13,02	0,11	1,73	

Źródło: / Source: Opracowanie własne na podstawie wyników analiz MPWiK / The authors' own study based on the results of the analyses performed by MPWiK.

W okresach rocznych, w ciągu 5 lat, najwięcej fosforu ogólnego oznaczono w wodach Dłubni i Sanki. Maksimum zawartości tego wskaźnika we wszystkich badanych wodach wystąpiło w 2007 r. Tendencję malejącą zawartości fosforu ogólnego od

wartości 0,19 do 0,06 mg·dm⁻³ obserwowano w wodzie surowej z Rudawy (tab. 3). W przypadku tego wskaźnika biogenego nie zaobserwowano zagrożenia eutrofizacją.

Największą zawartość fosforanów stwierdzono w 2009 r. w wodzie z Rudawy – średnio 4,08 mg·dm⁻³. W tym samym roku wystąpiło największe stężenie fosforanów w Zbiorniku Dobczyckim – średnio 0,44 mg·dm⁻³, jednak było ono 10 razy mniejsze niż w Rudawie oraz dwa razy mniejsze niż oznaczone przez Pawełka i Spytek w sierpniu 2003 roku w tych wodach [17]. Natomiast wody Dłubni wykazywały tendencję malejącą pod względem zawartości tego wskaźnika. Duży wzrost zaobserwowano w 2010 r. w Sance, w której średnioroczne stężenie fosforanów wyniosło 1,90 mg·dm⁻³ (rys. 4).

Porównując wody surowe z badanych źródeł można stwierdzić, że były one umiarkowanie zasobne w związki fosforu, a nadmiernie obciążone azotanami(V). Tylko woda surowa ze Zbiornika Dobczyckiego charakteryzowała się wysoką jakością.

Wnioski

1. Wody surowe pobierane z rzek: Rudawy, Dłubni, Sanki i Zbiornika Dobczyckiego (w latach 2007 - 2011) przez Zakłady Uzdatniania Wody MPWiK na zaopatrzenie mieszkańców Krakowa w wodę pitną charakteryzowały się istotnie zróżnicowaną jakością pod względem zawartości składników biogenych, co potwierdzono testem Kruskala-Walisa ($p < 0,05$).
2. Wody z Sanki i Dłubni charakteryzowały się najniższą jakością, o czym świadczy zawartość składników biogenych o najwyższych wartościach w pięcioletnim okresie badań. Woda pochodząca ze Zbiornika Dobczyckiego była najwyższej jakości.
3. Przekroczenie średniorocznych zawartości azotanów(V) powyżej 10 mg NO₃ w 1 dm³ wody (graniczna wartość normatywna) z rzek: Rudawy, Dłubni i Sanki skutkowało ich zakwalifikowaniem do powierzchniowych wód płynących obciążonych eutrofizacją. Największą średnioroczną zawartość azotanów(V) stwierdzono w wodzie z Dłubni w 2011 r. – 20,22 mg·dm⁻³.
4. Pomimo wystąpienia eutrofizacji w wodach trzech z czterech badanych rzek, nie kwalifikowały się one do zagrożonych zanieczyszczeniem związkami azotu ze źródeł rolniczych, gdyż w żadnej z próbek wody surowej zawartość azotanów(V) nie przekroczyła limitu 40 - 50 mg NO₃·dm³, określonego w rozporządzeniu Ministra Środowiska.

Literatura

- [1] Badanie jakości wody użytkowej [on-line] Dostępne w Internecie [10.01.2013]: <http://www.kmsios.utp.edu.pl/instrukcje/Badania%20jakosci%20wody%20uzytkowej.pdf>.

- [2] Balcerzak W., Rybicki S.: Ocena stopnia zagrożenia wody eutrofizacją na przykładzie zbiornika zaporowego w Świnnej Porębie. *Ochrona Środowiska*, 2011, **4 (33)**, 67-69.
- [3] Bielak S.: Zagrożony raj. Eutrofizacja wód powierzchniowych Biebrzańskiego Parku Narodowego. [on-line] *Zielona Polska*, 2005, ss. 92-101. Dostępne w Internecie [10.01.2013]: http://www.sebastianbielak.pl/uploads/pdf/Eutrofizacja_wod_powierzchniowych_Biebrzanskiego_Parku_Narodowego_S_Bielak.pdf
- [4] Burek M., Budzińska M., Łojan-Tomal E., Łyczko P., Woźniak M., Gach E.: Zagrożenie i stan środowiska przyrodniczego. W: *Województwo Małopolskie 2011*. [on-line]. Wyd. Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego, Kraków 2011, ss. 11-17. Dostępne w Internecie [10.01.2013]: http://www.malopolskie.pl/Pliki/2011/wojewodztwo_2011.pdf
- [5] Centralne Laboratorium MPWiK S.A.: Rejestr metod badawczych, Kraków 2011.
- [6] Centralne Laboratorium MPWiK S.A.: Wyniki analiz laboratoryjnych wskaźników jakości wody surowej i pitnej w ZUW: Bielany, Raba, Dłubnia, Rudawa wykonane w Centralnym Laboratorium w latach 2007 -2011. MPWiK S.A., Kraków 2007- 2011.
- [7] Chróst R.J.: Ocena aktualnego stanu jakości ekologicznej wód oraz analiza zagrożeń eutrofizacyjnych systemu jeziora Śniardwy [on-line]. Zakład Ekologii Mikroorganizmów UW. Lokalna Grupa Działania „Mazurskie Morze” 2012. Dostępne w Internecie [10.01.2013]: http://www.zemuw.pl/pl/files/docs/JM_Raport_Sniardwy.pdf
- [8] Czaplicka-Kotas A., Ślusarczyk Z., Pięta M., Szostak A.: Analiza zależności między wskaźnikami jakości wody w Jeziorze Goczałkowickim w aspekcie zakwitów fitoplanktonu. *Ochrona Środowiska*, 2012, **1 (34)**, 21-27.
- [9] Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego, 91/676/EWG. Dz. U. L 375 z 31.12.1991, 1.
- [10] Ekogrup: Przyczyny i konsekwencje eutrofizacji wód [on-line]. Ekogrup 2010. Dostępne w Internecie [20.01.2013]: <http://www.ekogrup.info/635/przyczyny-i-konsekwencje-eutrofizacji-wod>.
- [11] Elbanowska H., Zerbe J., Siepak J.: *Fizykochemiczne badanie wód*. Wyd. Nauk. UAM, Poznań 1999.
- [12] Ilnicki P.: *Polskie rolnictwo a ochrona środowiska*. Wyd. AR, Poznań 2004, s. 485.
- [13] Kaniuczak J., Augustyn Ł.: Zawartość związków azotowych i fosforanów w wodach powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **27**, 46-59.
- [14] Kiryluk A., Rauba M.: Wpływ rolnictwa na stężenie fosforu ogólnego w wodach powierzchniowych zlewni rzeki Świny. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **26**, 122-132.
- [15] *Lasy Polskie: Monitoring lasów w Polsce. Stan zdrowotny lasów Polski w 2010 roku*. [on-line]. Raport GIOŚ, Warszawa 2009. Dostępne w Internecie [20.12.2013]: http://www.gios.gov.pl/monlas/raporty/raport_2010/05.html
- [16] Osińska-Skotak K.: Możliwości teledetekcyjnego monitorowania zawartości chlorofilu-a w wodach śródlądowych. *Teledetekcja Środowiska*, 2009, **42**, 59-68.
- [17] Pawełek J., Spytek M.: Substancje biogenne w dopływach Zbiornika Dobczyckiego. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 2005, **4**, 99-113.
- [18] Pawełek J., Grenda W.: Wpływ zbiorników retencyjnych na ujęciu z Rudawy na jakość wody przeznaczonej do zaopatrzenia Krakowa. *Ochrona Środowiska*, 2011, **4 (33)**, 63-66.
- [19] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych. Dz. U. 2002 r. Nr 241 poz. 2093.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. 2010 r. Nr 72, poz. 466.

- [21] Smoroń S.: Zagrożenie eutrofizacją wód powierzchniowych wyżyn lessowych Małopolski. Woda. Środowisko-Obszary Wiejskie, 2012, **1 (37)**, 12, 181-191.
- [22] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne. Tekst ujednolicony. Dz. U. 2012 r., poz. 145.

IMPACT OF BIOGENIC COMPONENTS ON QUALITY AND EUTROPHICATION OF FLOWING SURFACE WATERS CONSTITUTING THE SOURCE OF DRINKING WATER FOR THE CITY OF KRAKÓW

Summary

In this paper, there was determined the impact of agriculture-derived biogenic components on the quality of raw water abstracted by the Water Treatment Plant, a facility of the Municipal Waterworks and Wastewater Systems in Kraków (referred to as MPWiK) during a period from 2007 to 2011. The following water parameters were determined in water samples from the Rudawa river, the artificial Lake of Dobczyce, and the Dłubia and Sanka rivers: turbidity, ammonium nitrogen, nitrites, nitrates, Kjeldahl nitrogen, total nitrogen, phosphates (V), total phosphorus, and chlorophyll a.

Based on the results of the analyses performed during those 5 years, statistically significant differences ($p < 0.05$) were found among the mean values of all the raw water quality indicators. The contents of nitrates and phosphates(V), analyzed at one month intervals for the duration of 60 months, made it possible to draw trends. A slightly descending trend of low values occurred in the case of nitrates contained in the Lake of Dobczyce water, whereas the waters in the Rudawa and Dłubia rivers were characterized by a trend showing steady, but higher values. The highest fluctuations in the content of nitrates were determined in the water of the Sanka river; the maximum value of this indicator ($34.91 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) was reported in the 28th week of performing the analyses. Then again, the mean-monthly content level of phosphates (V) in the waters from the sources analyzed during a 26 week period hardly ever exceeded $0.29 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Beginning in the 27th week, a disruption occurred in this trend causing high coefficients of variation to appear regardless of where the water samples were taken from. The variations in the content of phosphates in the Lake of Dobczyce water, $C_v = 532 \%$, were the highest, although the maximum content of this component in the Lake water, expressed as an absolute value, was two or three times lower than the maximum content thereof in all other waters analyzed. The eutrophication degree was assessed according to the legal standards and based on the annual biogenic indicators. The highest mean annual content of total nitrogen ($1.72 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) was reported in the Rudawa river waters in 2009. Moreover, the highest mean annual content of total phosphorus was also reported in the Rudawa river water in 2007 ($0.19 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). The highest amounts of chlorophyll a ($3.26 \mu\text{m}\cdot\text{dm}^{-3}$) were determined in the Sanka river waters in 2010. Of all the indicators analysed, no indicator exceeded the normative standard level above which the eutrophication would take place. But the eutrophication process was found in the waters of the Rudawa, Dłubnia, and Sanka rivers; the mean annual contents of nitrates were higher than the limit value of $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Despite the eutrophication in those three rivers, their raw waters were not classified as waters in danger of being polluted by agriculture-derived nitrogen since the content of nitrates in any of the samples studied did not exceed the limit values of 40 to 50 mg of $\text{NO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$ as determined in the regulation issued by the Minister of the Environment.

Key words: surface waters, raw water quality, biogenic components, eutrophication indicators 