

Piotr Koszelnik,  
Lilianna Bartoszek  
Politechnika Rzeszowska

## RETENCJA ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH W ZBIORNIKACH ZAPROWYCH GÓRNEGO SANU

### *Abstrakt*

*W pracy przedstawiono analizę wielkości retencji form azotu, fosforu, krzemu i węgla w ekosystemie zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce położonych w zlewni górnego Sanu. Na podstawie bilansu masowego stwierdzono istotną akumulację tych pierwiastków, zachodzącą zwłaszcza w górnym zbiorniku. Na uwagę zasługują szczególnie wysokie wartości retencji form fosforu oraz węgla organicznego (po ok. 20% dostarczonego ładunku). Wyznaczone wartości retencji świadczą o intensywności produkcji materii organicznej w zbiornikach, dla której substratem są analizowane pierwiastki. Może to powodować niekorzystne odkładanie się tej materii w osadach dennych i wypływanie, zwłaszcza górnych (płytszych) stref zbiorników. Jednakże, jest to zjawisko pozytywnie regulujące jakość wód odpływających ze zbiorników, które pozbawione są nadmiernych ilości związków biogenych.*

### 1. Wstęp

Modyfikacja naturalnych cykliów przekształceń pierwiastków biogenych ściśle wiąże się z łatwiejszym włączaniem się ich w łańcuch troficzny w ekosystemach lakustralnych niż rzecznych<sup>1</sup>. Jest to w pewnym sensie zjawisko pozytywne, bowiem zmniejszane są nadmiarowe ładunki związków biogenych spływające z przeżyźnionych zlewni i wody opuszczające zbiornik zazwyczaj są uboższe w te związki niż rzeka przed postawieniem tamy. Z drugiej jednak strony pobieranie tych pierwiastków na potrzeby produkcji biologicznej wiąże się z łatwiejszą sedymentacją, zaś akumulowane związki biogenne powodują degradację ekosystemu w obrębie którego zostały zatrzymane. Tak czy inaczej, wiele zbiorników zaporowych budowanych jest właśnie w celu retencjonowania azotu czy fosforu i ochrony zlokalizowanych poniżej innych zbiorników/jezior/mórz<sup>2</sup>. Mechanizmy retencji pierwiastków biogenych w zbiornikach zaporowych są zbliżone do tych, które determinują to zjawisko w innych typach wód powierzchniowych. Z uwagi na szeroko

<sup>1</sup> Robarts, R. D. 1984. *Factors controlling primary production in a hypertrophic lake (Hartbeespoort Dam, South Africa)*. Journal of Plankton Research, 6 (1), 91–105.

<sup>2</sup> Avilés A., Niell F. X. 2007. *The control of a small dam in nutrient inputs to a hypertrophic estuary in a Mediterranean climate*. Water Air Soil Pollution, 180, 97–108.

obserwowaną antropopresję w różnych ekosystemach mogą mieć one różny charakter zarówno ilościowy, jak i jakościowy<sup>3, 4, 5, 6</sup>.

## 2. Teren badań

Zbiornik zaporowy w Solinie wybudowany został w 1968 r. w górnym biegu Sanu. Jest to największy pod względem objętości zbiornik zaporowy w Polsce (ok. 500 mln m<sup>3</sup>). Woda w zbiorniku wymienia się około dwukrotnie w ciągu roku. Korzystne parametry morfometryczne (duża głębokość średnia – 22 m, wysoki stosunek objętości zbiornika do długości jego linii brzegowej – 157) powodują, że jest stosunkowo odporny na degradację. Podstawowym zadaniem zbiornika jest retencjonowanie wody dla celów energetycznych i przeciwpowodziowych oraz wyrównanie poziomu wody w Sanie poniżej zbiornika. Jest również źródłem zaopatrzenia w wodę pitną okolicznych miejscowości wczasowo-turystycznych. Obiekt charakteryzuje się silnie rozwiniętą linią brzegową, zaś jego zlewnia, posiada charakter górski i duże spadki, co w połączeniu z budową geologiczną (skalne podłoże) determinuje niską sprawność retencjonowania wód opadowych<sup>7</sup>. Dopływy zbiornika różnią się znacznie pod względem długości (od 6,5 km do 92,4 km), powierzchni zlewni (od 16,7 km<sup>2</sup> do 604 km<sup>2</sup>) oraz średnich przepływów (SSQ od 0,06 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> do 10,04 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>). Niewielka jest aktywność gospodarcza na tych terenach. Dominują w nich powierzchnie zalesione, rzadziej łąki i pastwiska. Grunty orne w większych ilościach (20–30%) występują w zlewniach małych cieków. Działalność gospodarcza na tych terenach skoncentrowana jest głównie w przyujściowych odcinkach dolin rzek. Górne partie zlewni pozbawione są zabudowy i pól uprawnych. Jedynym rodzajem przemysłu jest przemysł drzewny oraz produkcja węgla drzewnego. W ostatnich latach nastąpił duży rozwój bazy turystycznej. Szczególnie w okolicy ujścia Sanu nastąpiła masowa rozbudowa pól biwakowych i ośrodków wypoczynkowych. We wszystkich miejscowościach w okolicy zbiornika solińskiego wzrosła liczba gospodarstw agroturystycznych.

## 3. Metodyka badań

Bilans masowy azotu, fosforu, krzemu rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego obliczono dla okresu od stycznia 2006 do grudnia 2006 r. Próbkę wód pobierano

<sup>3</sup> Hillbricht-Ilkowska A. 1999. *A shallow lakes in lowland river systems: role in transport and transformations of nutrients and in biological diversity*. Hydrobiologia, 408–409, 349–358.

<sup>4</sup> Koszelnik P., Tomaszek J. A. 2008. *Dissolved silica retention and its impact on eutrophication in a complex of mountain reservoirs*. Water, Air and Soil Pollution, 189 (1–4), 189–198.

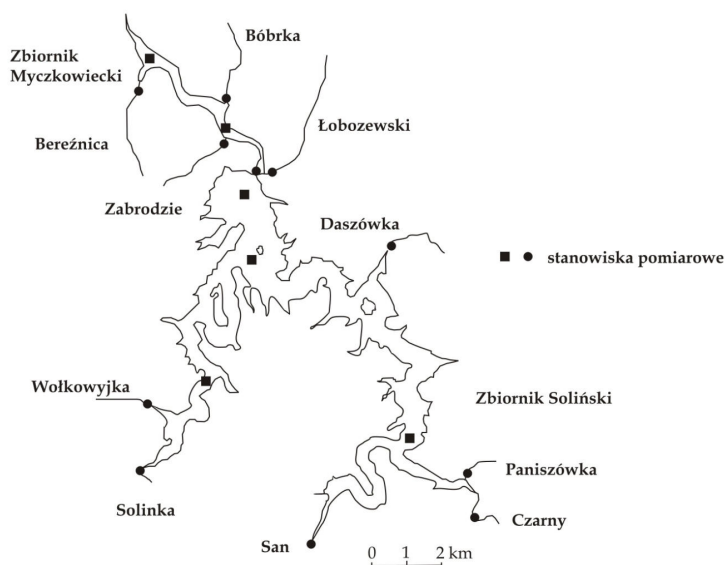
<sup>5</sup> Obarska-Pempkowiak H., Klimkowska K. 1999. *Distribution of nutrients and heavy metals in a constructed wetland system*. Chemosphere, 39 (2), 303–312.

<sup>6</sup> Vitousek, P. M., Aber J. D., Howarth R. W., Likens G. E., Matson P. A., Schindler D. W., Schlesinger W. H., Tilman D. G. 1997. *Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences*. Ecological Applications, 7, 737–750.

<sup>7</sup> Płużański A. 1990. *Nutrients Load in small mountain watersheds of Solina Reservoir*. Ekologia Polska/ Polish Journal of Ecology, 38, 274–285.

w przyujściowych przekrojach rzek i potoków zasilających zbiorniki oraz z odpływów (rys. 1). Dla trzech głównych dopływów (San, Solinka, Czarny) zbiornika Solina, przelewu pomiędzy zbiornikami oraz odpływu ze Zbiornika Myczkowce dokonano 11 pobrań próbek wody z częstotliwością co 1–6 tygodni. Ponadto, pięciokrotnie pobrano próbki wód z pięciu mniejszych dopływów obydwu zbiorników. Jednorazowo pobierano około 1 dm<sup>3</sup> wody. Terminy pobrań uwarunkowane były czynnikami meteorologicznymi i hydrologicznymi.

Rys. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych w obrębie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce



Źródło: Opracowanie własne

W wodach niesączonych oznaczano zawartość azotu Kjeldahla ( $N_{Kj}$ ), fosforu ogólnego ( $P_{og}$ ), ogólnego węgla organicznego (OWO). W przesączu mierzono zawartość azotu azotanowego (V) ( $N-NO_3^-$ ), azotu azotanowego (III) ( $N-NO_2^-$ ), azotu amonowego ( $N-NH_4^+$ ), fosforu fosforanowego ( $P-PO_4^{3-}$ ) oraz krzemu rozpuszczonego (RSi). Suma obydwu form azotanowych oraz  $N_{Kj}$  stanowi azot ogólny ( $N_{og}$ ). Zazwyczaj stosowano standardowe metody kolorymetryczne (Spektrofotometr PhotoLab S12, WTW GmbH), jedynie OWO oznaczano z użyciem spektrometru Shimadzu TOC-V<sub>CPN</sub>.

Ładunki pierwiastków dla poszczególnych przekrojów obliczono z poniższego równania:

$$L_i = C_i Q$$

gdzie:  $L_i$  – ładunek i-tego pierwiastka;  $C_i$  stężenie i-tego pierwiastka,  $Q$  wartość przepływu wody w przekroju.

Wartości dziennych przepływów (Q) w analizowanych przekrojach konieczne do obliczenia ładunków dla trzech głównych dopływów oraz odpływów ze zbiorników pozyskano z ZEW Solina-Myczkowce S.A. Dla mniejszych cieków Q obliczano w dniach pobrań próbek wody na podstawie wskazań zainstalowanych łat wodowskazowych. Ładunki poszczególnych pierwiastków obliczono dla każdego dnia okresu bilansowego dla Sanu, Solinki, Czarnego oraz odpływu z Soliny i Myczkowiec, przy znajomości wartości dziennego przepływu. Stężenia pomiędzy dniami pobrań próbek obliczano, stosując metodę najmniejszych kwadratów<sup>8</sup>. Dla mniejszych dopływów ładunki kalkulowano dla dni pobrań próbek. Bilanse poszczególnych pierwiastków dla zbiornika Solina obliczono ze wzoru:

$$\dot{L}_{do} - \dot{L}_{od} = R(E)$$

gdzie (masa czas<sup>-1</sup>):

$\dot{L}_{do}$  – całkowity ładunek dostarczany ze zlewni w wodach dopływów,

$\dot{L}_{od}$  – ładunek odpływający wraz z odpływem,

R(E) – retencja (usuwanie) pierwiastka w ekosystemie,

Pozostałe źródła pierwiastków pominięto jako nieistotne<sup>9</sup>.

#### 4. Wyniki

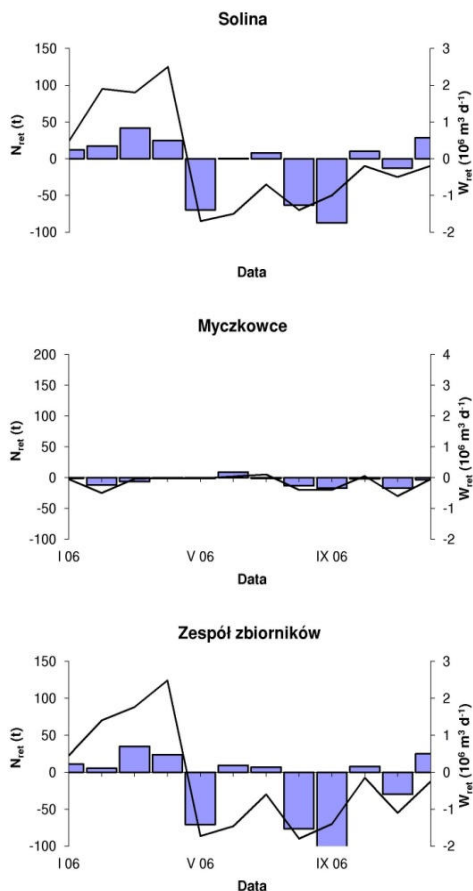
W roku 2006 do Zespołu Zbiorników Solina-Myczkowce (ZZSM) wpłynęło 2489 t azotu ogólnego, zaś opuściło zbiorniki 2647 ton tego pierwiastka. Z zasobów zbiornika usunięte zostało zatem 158 t N<sub>og</sub>. Retencję N<sub>og</sub> na poziomie 10–50 t/m-c obserwowano w początkowych miesiącach roku (rys. 2). Wpływ na retencję, jak i eliminację N<sub>og</sub> w ZZSM miał głównie zbiornik Solina.

W przypadku fosforu ogólnego zidentyfikowano retencję tego pierwiastka na poziomie 19% rocznego dopływu pierwiastka do ZZSM. W 2006 r. do zbiorników dostarczone zostało ze zlewni 95 t P<sub>og</sub>, zaś wypłynęło w odpływie ze zbiornika Myczkowce 77 t P<sub>og</sub>. Sezonowość zmian analizowanego wskaźnika była podobna jak dla N<sub>og</sub>, tj. retencja obserwowana była w pierwszych miesiącach roku. W sezonie wegetacyjnym zanotowano usuwanie P<sub>og</sub> z ekosystemu zbiorników. Wpływ zbiornika Myczkowce w przypadku tego pierwiastka był większy niż obserwowany dla N<sub>og</sub>, szczególnie wysokie były ładunki fosforu usuwanego ze zbiorników (rys. 3).

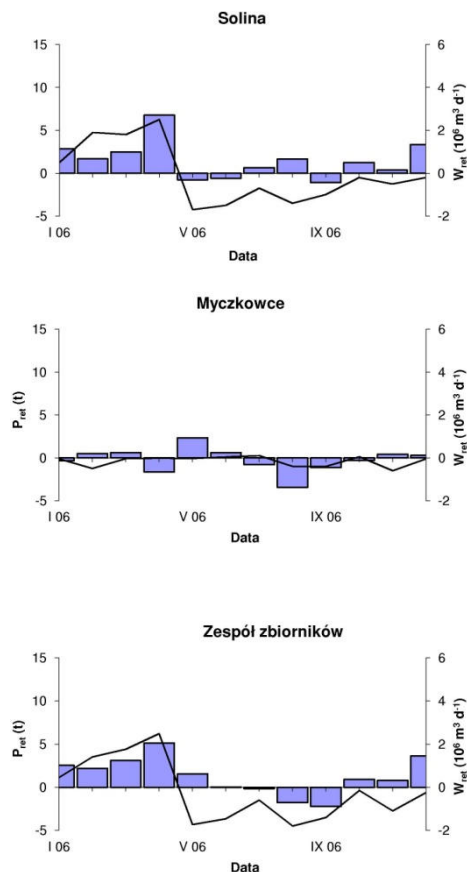
<sup>8</sup> Mukhopadhyay B., Smith E. H. 2000. *Comparison of statistical methods for estimation of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: application with modified model for phosphorus availability*. Water Research, 34 (12), 3258–3268.

<sup>9</sup> Koszelnik P. 2009. *Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów. s. 37.

Rys. 2. Zmiany retencji azotu



Rys. 3. Zmiany retencji fosforu



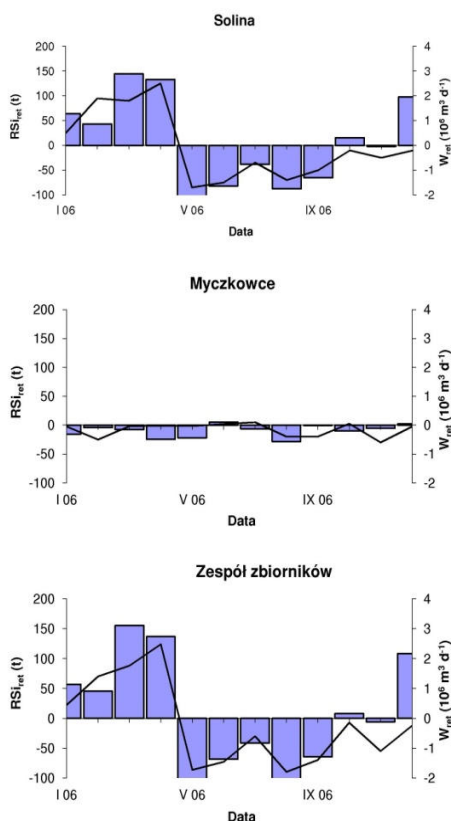
Źródło: Opracowanie własne

Niemal takie same ilości krzemu rozpuszczonego zasilały jak i opuszczały ZZSM (rys. 4). Retencja tego pierwiastka wynosiła w 2006 r. 102 t, zaś ładunek dopływający do zbiorników 2244 t/rok. Retencja stanowi zatem około 5% ładunku. Sezonowość akumulacji tego pierwiastka była podobna jak w przypadku fosforu i azotu. Przez cały sezon w zbiorniku Myczkowce nie obserwowano retencji krzemu rozpuszczonego, a jedynie usuwanie tego pierwiastka poza ekosystem. Jednakże zbiornik Myczkowce nie wnosi istotnego wkładu w retencję/usuwanie RSi dla zespołu zbiorników.

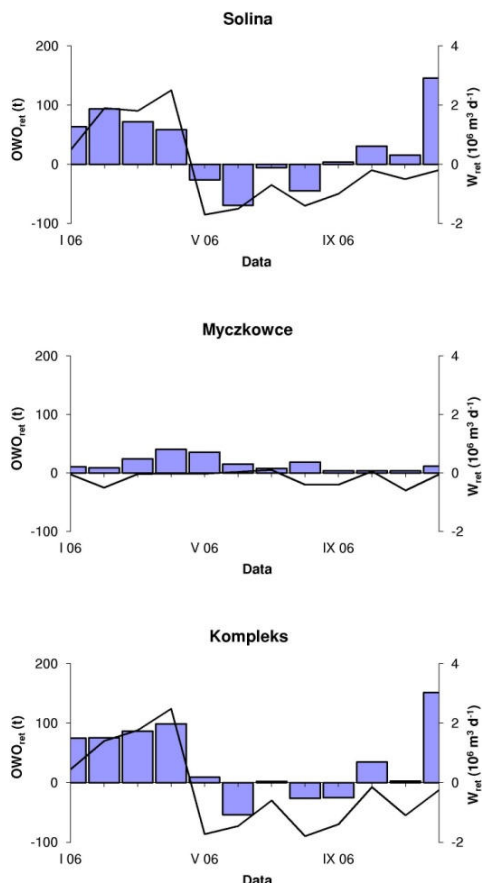
Retencja ogólnego węgla organicznego (OWO) była wysoka i wynosiła 17% dostawy pierwiastka wynoszącej 2517 t/rok. Najwięcej OWO wyplýwało ze zbiorników w okresie wiosenno-letnim, podczas gdy zimą notowano retencję tej formy węgla. Pewien wpływ

na  $OWO_{ret}$  miał także zbiornik Myczkowce, gdzie przez cały rok obserwowano akumulację organicznych form węgla (rys. 5).

Rys. 4. Zmiany retencji krzemu rozpuszczonego



Rys. 5. Zmiany retencji ogólnego węgla organicznego



Źródło: Opracowanie własne

## 5. Dyskusja

Charakterystycznym jest, że retencja każdego z analizowanych pierwiastków związana jest z retencją wody w zbiornikach –  $W_{ret}$  – obliczoną jako różnica ładunku dopływającego do ZZSA i z niego wypływającego (rys. 2–5). Zatem główny wpływ na retencję mają czynniki hydrologiczne.

Złożoność przekształceń biogeochemicznych azotu w środowisku wodnym wpływa na poziom retencji tego pierwiastka. W odróżnieniu od krzemu i fosforu, azot posiada fazę gazową i denitryfikacja prowadząca do zmiany stanu skupienia wpływa na bilans masy tego pierwiastka w ekosystemach wodnych. W analizowanym roku zidentyfikowano znaczne usuwanie pierwiastka. Studia nad retencją azotu prowadzone w latach 1999–2003

wskazują, że retencja tego pierwiastka zmieniała się znacznie od 12 do 36% rocznego ładunku<sup>10</sup>. Zidentyfikowany poziom  $N_{ret}$  wynikał zapewne z czynników hydrologicznych związanych ze zmianami czasu retencji wody w zbiornikach.

Retencja fosforu jest wynikiem sedymentacji cząstek stałych wniesionych do zbiornika wraz z dopływami oraz form przyswajalnych włączonych w biomasę fitoplanktonu i przeniesionych do osadów<sup>11</sup>. Część tego fosforu może uwalniać z powrotem do toni wodnej w wyniku resuspensji, czy rozpadu połączeń z żelazem lub innymi metalami w warunkach beztlenowych<sup>12</sup>. Osady dennie zbiornika Solina są bogate w metale posiadające powinowactwo do fosforu, głównie w żelazo. Pojemność retencyjna tych osadów jest bardzo duża<sup>13</sup>, zaś korzystne warunki tlenowe powodują, że uwalnianie fosforu z osadów praktycznie nie występuje w obydwu zbiornikach. Na tej podstawie można wnioskować, że głównym mechanizmem retencji fosforu w zbiorniku jest bezpośrednia sedymentacja fosforu zawartego w zawieszynie oraz pośrednia sedymentacja form mineralnych po włączeniu w łańcuch troficzny. Zdolności akumulacyjne osadów dennych są na tyle duże, że obliczona  $P_{ret}$  teoretycznie mogłaby być większa, lecz morfometria zbiornika Solina (duża głębokość, mała powierzchnia dna aktywnego) determinują zidentyfikowany poziom<sup>14</sup>.

Wody stojące charakteryzują się dużą zdolnością retencji węgla, w związku z tym że większość OWO dostarczonego do jezior i zbiorników ulega respiracji i jest włączana w łańcuch troficzny<sup>15</sup>. Dotyczy to zarówno zbiorników głębokich, jak i płytkich. W literaturze podawany jest przykład<sup>16</sup> płytkiego jeziora w Szwecji, które obciążane jest około 3 t C rocznie. Obliczona produkcja fitoplanktonu dla tego jeziora wynosi aż 53 t C rocznie, a produkcja makrofitów 16 t C rocznie, zaś sedymentacji ulega ponad trzykrotnie więcej węgla niż dopływa do ekosystemu. W odróżnieniu od pozostałych pierwiastków retencja OWO w Zbiorniku Myczkowce była dość wysoka (8% ładunku), co tłumaczyć należy pobieraniem węgla (po respiracji) przez makrofity. Formy te ulegają dekompozycji bardzo wolno i uwalniają rocznie zaledwie 40% zatrzymanego węgla organicznego<sup>17</sup>.

Charakterystycznym elementem bilansu masowego było wyczerpywanie się krzemu rozpuszczonego z toni wodnej zbiorników, a głównie zbiornika Solina. Retencji w

<sup>10</sup> Koszelnik P., Tomaszek J. A. 2007. *Nitrogen retention in the Solina reservoir* [w:] Pawłowski L., Dudzińska M. R., Pawłowski A., *Environmental Engineering*, Taylor & Francis, New York–Singapore, ss. 393–397.

<sup>11</sup> Hillbricht-Ilkowska A. 1993. *The dynamics and retention of phosphorus in lentic and lotic pathes of two river-lake systems*. *Hydrobiologia*, 251, 257–268.

<sup>12</sup> Tallberg P., Koski-Vähälä J. 2001. *Silicate induced phosphate release from surface sediment in eutrophic lakes*. *Archiv für Hydrobiologie*, 151, 221–245.

<sup>13</sup> Bartoszek L. *Badania retencji fosforu w osadach dennych na przykładzie zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce*. Dysertacja doktorska dostępna w czytelni Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, 2008, 1–200.

<sup>14</sup> *Ibidem*.

<sup>15</sup> Garnier J., Leporcq B., Sanchez N., Philippon X. 1999. *Biogeochemical mass balances (C,N,P,Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France)*. *Biogeochemistry*, 47, 119–146.

<sup>16</sup> Koszelnik P. 2009. *op. cit.*, s. 136.

<sup>17</sup> Gessner M. O. 2001. *Mass loss, fungal colonisation and nutrient dynamics of Phragmites australis leaves during senescence and early decay*. *Aquatic Botany*, 69, 325–339.

analizowanych zbiornikach, ulegało około 5% ładunku dopływającego krzemu rozpuszczonego. We wcześniejszych badaniach zidentyfikowano jednak poziom około 20%<sup>18</sup>. Podobne zmniejszenie ładunku RSi w zbiornikach zaporowych opisuje Garnier<sup>19</sup>, zaś Humborg i inni<sup>20</sup> wnioskują, że kaskadowa budowa zbiorników zaporowych na rzekach zwiększająca czas zatrzymania wód, sprzyja retencji krzemu rozpuszczonego, zubażając w ten sposób wody poniżej. Retencja RSi notowana na poziomie 20% jest charakterystyczna dla wód oligotroficznych<sup>21</sup>, jednakże w literaturze dostępne są dane<sup>22, 23, 24</sup>, gdzie podobny poziom retencji krzemu rozpuszczonego obserwowany jest zarówno w ekosystemach oligo-, jak i eutroficznych.

## 6. Wnioski

1. Pewna część ładunku związków biogennych dostarczanych do analizowanych zbiorników ulega w nich retencji poprzez ich wykorzystanie jako substraty w procesie produkcji pierwotnej.

2. Sezonowo retencja zmienia się istotnie. W okresie wegetacyjnym większe ilości pierwiastków wypływają niż dopływają do zbiorników, wówczas retencja przyjmuje wartości ujemne.

3. Czynnikiem, który wpływa na sezonowość retencji pierwiastków biogennych, jest retencja wody w zbiornikach.

4. Większość retencji i przekształceń analizowanych pierwiastków odbywa się w zbiorniku Solina, zbiornik Myczkowce jedynie sporadycznie zatrzymuje bądź usuwa ładunki pierwiastków znaczące w bilansie całego ZZSM.

## Bibliografia:

1. Avilés A., Niell F. X., *The control of a small dam in nutrient inputs to a hypertrophic estuary in a Mediterranean climate*. Water Air Soil Pollution, 2007, 180, 97–108.

2. Bartoszek L., *Badania retencji fosforu w osadach dennych na przykładzie zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce*. Dysertacja doktorska dostępna w czytelnicy Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, 2008, 1–200.

---

<sup>18</sup> Koszelnik P. 2009. *op. cit.*, s. 131.

<sup>19</sup> Garnier J. *op. cit.*

<sup>20</sup> Humborg C., Pastuszak M., Aigars J., Siegmund H., Mörth C.-M., Ittekkot V. 2006. Diatoms silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea catchment – significance of particle trapping and hydrological alterations. *Biogeochemistry*, 77, 265–281.

<sup>21</sup> Garnier J. *op. cit.*

<sup>22</sup> Bartoszek L. *op. cit.*

<sup>23</sup> Garnier J. *op. cit.*

<sup>24</sup> Humborg C., Ittekkot V., Cociasu A., Bodungen B. V. 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature*, 386, 385–388.



3. Garnier J., Leporcq B., Sanchez N., Philippon X. 1999. *Biogeochemical mass balances (C,N,P,Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France)*. Biogeochemistry, 47, 119–146.
4. Gessner M. O. 2001. *Mass loss, fungal colonisation and nutrient dynamics of Phragmites australis leaves during senescence and early decay*. Aquatic Botany, 69, 325–339.
5. Hillbricht-Ilkowska A. 1993. *The dynamics and retention of phosphorus in lentic and lotic pathes of two river-lake systems*. Hydrobiologia, 251, 257–268.
6. Hillbricht-Ilkowska A. 1999. *A shallow lakes in lowland river systems: role in transport and transformations of nutrients and in biological diversity*. Hydrobiologia, 408–409, 349–358.
7. Humborg C., Pastuszak M., Aigars J., Siegmund H., Mörth C.-M., Ittekkot V. 2006. *Diatoms silica land-sea fluxes through damming in the Baltic Sea catchment – significance of particle trapping and hydrological alterations*. Biogeochemistry, 77, 265–281.
8. Humborg C., Ittekkot V., Cociasu A., Bodungen B. V. 1997. *Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure*. Nature, 386, 385–388.
9. Koszelnik P., Tomaszek J. A. 2008. *Dissolved silica retention and its impact on eutrophication in a complex of mountain reservoirs*. Water, Air and Soil Pollution, 189 (1–4), 189–198.
10. Koszelnik P., Tomaszek J. A. 2007. *Nitrogen retention in the Solina reservoir* [w:] Pawłowski L., Dudzińska M. R., Pawłowski A., *Environmental Engineering*, Taylor & Francis, New York – Singapore, ss. 393–397.
11. Koszelnik P. 2009. *Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów. s. 1–150.
12. Mukhopadhyay B., Smith E. H. 2000. *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, 34 (12), 3258–3268.
13. Obarska-Pempkowiak H., Klimkowska K. 1999. *Distribution of nutrients and heavy metals in a constructed wetland system*. Chemosphere, 39 (2), 303–312.
14. Płużański A. 1990. *Nutrients Load in small mountain watersheds of Solina Reservoir*. Ekologia Polska/Polish Journal of Ecology, 38, 274–285.
15. Robarts R. D. 1984 *Factors controlling primary production in a hypertrophic lake (Hartbeespoort Dam, South Africa)*. Journal of Plankton Research, 6 (1), 91–105.
16. Tallberg P., Koski-Vähälä J. 2001. *Silicate induced phosphate release from surface sediment in eutrophic lakes*. Archiv für Hydrobiologie, 151, 221–245.
17. Vitousek P. M., Aber J. D., Howarth R. W., Likens G. E., Matson P. A., Schindler D. W., Schlesinger W. H., Tilman D. G. 1997. *Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences*. Ecological Applications, 7, 737–750.