Piotr Koszelnik,
Janusz A. Tomaszek
Politechnika Rzeszowska

SPŁYWY POWIERZCHNIOWE AZOTU DO WÓD SANU I JEGO DOPŁYWÓW

Abstrakt

Celem pracy była analiza wielkości ładunków azotu ogólnego oraz jego form mineralnych, spływających ze zlewni o różnym stopniu zagospodarowania do wód Sanu i jego dopływów. Zaprezentowano wyniki badań prowadzonych od marca 2007 r. do lutego 2008. Z czterech przekrojów umiejscowionych wzdłuż całego biegu rzeki San (miejscowości Rajskie, Dynów, Jarosław, Wrzawy), dwóch na największym lewym dopływie Sanu Wisłoku (Żarnowa, Tryńcza) oraz u ujścia prawego dopływu Sanu rzeki Tanew (Ulanów) pobierano próbki wód i identyfikowano w nich stężenia form azotu. Na podstawie uzyskanych wyników oraz pozyskanych wartości przepływów w każdym z przekrojów wyznaczono bezwzględne (kg dobę$^{-1}$), oraz względne (kg ha^{-1} rok^{-1}) ładunki analizowanych form azotu spływających z poszczególnych zlewni. Wyniki badań wskazują, że azotany stanowią od 40 do 60% azotu ogólnego, przy czym ich udział maleje w dół biegu rzeki. Świadczy to o wzrastającym w tym samym kierunku wpływie punktowych źródeł azotu. Najwyższe ładunki powierzchniowe zanotowano w początkowym biegu rzeki (ok. 11 kg N ha^{-1} rok^{-1}), zaś najniższe w przekroju ujściowym Tanwi (2,24 kg N ha^{-1} rok^{-1}).

1. Wstęp

Stężenia azotu w wodach powierzchniowych identyfikowane są w szerokich zakresach i bardzo często nie obserwuje się ich sezonowości[1], co świadczy o nadmiarze i antropogenicznym pochodzeniu tego pierwiastka. Źródła pochodzenia azotanów w wodach są różnorakie. Składają się na nie straty nawozów sztucznych, straty związane z produkcją zwierzęcą, gospodarka komunalna oraz przemysł, a także mokry i suchy ładunek atmosferyczny[2]. Skutkiem nadmiernego obciążenia ekosystemów wodnych tym pierwiastkiem jest eutrofizacja.

Zjawisko to jest obserwowane nie tylko w stojących wodach powierzchniowych i postępuje jednocześnie ze wzrostem gęstości zaludnienia w zlewni, co determinuje większą produkcję ładunków nutrientów eksportowanych do wód ze źródeł punktowych

[1] Tomaszek J. A., Koszelnik P. 2003. *A simple model of nitrogen retention in reservoirs.* Hydrobiologia 504 (1/3): 51–58.
[2] Chełmicki W. 2002. *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona.* PWN, Warszawa.

i obszarowych[3]. Udział poszczególnych źródeł w całkowitym ładunku azotu (ale także fosforu) zmienia się w zależności od sezonu jak i stopnia zagospodarowania zlewni[4]. W Polsce spływy ze źródeł punktowych (głównie zrzuty ścieków) wynoszą dla azotu i fosforu odpowiednio 60 i 50%[5]. Jednakże, w związku z właściwą kontrolą zarówno komunalnych, jak i przemysłowych zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, straty obszarowe szczególnie związane z rolnictwem stają się w ciągu ostatnich lat coraz bardziej znaczącą przyczyną pogarszającej się jakości wód[6]. Dotyczy to zwłaszcza azotu. Zagospodarowanie zlewni jest ważnym czynnikiem wpływającym na wielkość ładunków azotu zasilających wody powierzchniowe. Spływ ze zlewni uwarunkowany jest czynnikami naturalnymi m.in. geograficznymi i klimatycznymi (geologia erodowanych gleb, intensywność opadów atmosferycznych)[7]. Jednak czynniki antropogeniczne, takie jak straty składników nawozów czy stosowana agrotechnika, są podstawową przyczyną obciążenia wód ładunkami szczególnie rozpuszczalnych (łatwo przyswajalnych) form azotu, zwłaszcza ze zlewni o charakterze rolniczym[8].

2. Metodyka badań

Badania bilansu masowego wybranych form azotu prowadzono od marca 2007 do lutego 2008. Próbki wód pobierano w siedmiu wytypowanych przekrojach Sanu i jego dopływów (rys. 1, tab. 1). W celu przeprowadzenia zamierzonych badań próbki wód pobierano w cyklu comiesięcznym na każdym stanowisku. W wodach niesączonych identyfikowano zawartość azotu Kjeldahla (N_{Kj}), zaś w przesączu mierzono zawartość azotu azotanowego (V) ($N\text{-}NO_3^-$), azotu azotanowego (III) (zwyczajowo nazywanego azotynowym; $N\text{-}NO_2^-$) i azotu amonowego ($N\text{-}NH_4^+$). Suma obydwu form azotanowych oraz N_{Kj} stanowi azot ogólny (N_{og}). Stosowano standardowe metody kolorymetryczne z użyciem Spektrofotometru PhotoLab S12, (WTW GmbH).

Ładunki poszczególnych form azotu dla poszczególnych przekrojów wyliczono z poniższego równania:

$$Ł_i = C_i Q$$

[3] Kajak Z. 1998. *Hydrobiologia–Limnologia. Ekosystemy Wód Śródlądowych.* PWN, Warszawa, s. 1–355.

[4] Koszelnik P. 2009. *Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce.* Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. s. 1–157.

[5] Ilnicki P. 2002. *Przyczyny, źródła i przebieg eutrofizacji wód powierzchniowych.* Przegląd Komunalny 2 (125): 35–49.

[6] Górecki K., Mencel B. *The effect of sewage treatment plants on nitrogen and phosphorus loads transported by the Warta River in the Oborniki–Skwierzyna Stretch.* Pol. J. Environ. Stud. 15 (2): 271–275.

[7] Taboada-Castro M. M., Diéguez-Villar A., Taboada-Castro M. T. Temporal variation of nitrogen *and phosphorus content in surface waters from a small agricultural catchment in NW Spain.* [w:] Brebbia C. A., Almorza D., Sales D. (editors). Water Pollution VII: Modelling, Measuring and Prediction. Witt Press, South-ampton, 499–508.

[8] Cao W., Hong H., Zhang Y., Yue S. Nitrogen sources and export in agricultural catchments: A nested Catachment comparision. Aquat. Eco. Health Manage. 9 (1): 9–13.

gdzie: $Ł_i$ – ładunek i-tej formy N; C_i stężenie i-tej formy N, Q wartość przepływu wody w przekroju. Wartości dziennych przepływów (Q) w analizowanych przekrojach konieczne do wyliczenia ładunków pozyskano z ZEW Solina-Myczkowce S.A oraz IMGW.

3. Teren badań

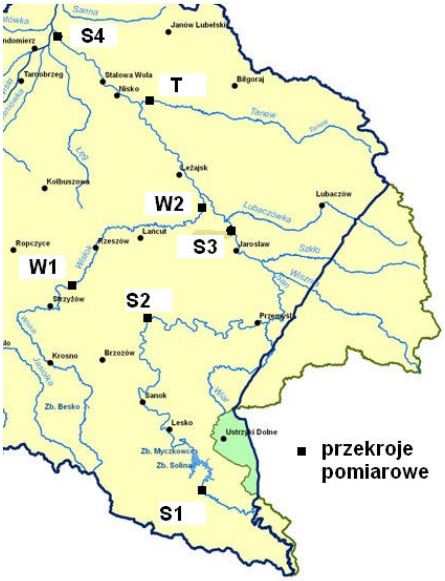
Analizowano wody Sanu, prawobrzeżnego dopływu Wisły oraz dwóch jego dopływów, Wisłoka i Tanwi. Dorzecze Sanu stanowi obszar o powierzchni 16 861 km^2, w tym 2471 km^2 znajduje się po stronie ukraińskiej. Całkowita długość rzeki wynosi ponad 443 km. Na przestrzeni 55 kilometrów, aż do zakola w okolicach Smolnika, San stanowi granicę między Polską a Ukrainą. Źródło Sanu znajduje się na terenie Ukrainy, na wysokości około 950 m n.p.m., na południowo-wschodnich zboczach Piniaszkowego w Bieszczadach Zachodnich. Rzeka w górnym biegu płynie na północny zachód, aż do Dynowa. Na odcinku bieszczadzkim na Sanie utworzono dwa sztuczne zbiorniki wodne, sprzężone ze sobą zbiorniki Solina i Myczkowce, stanowiące część elektrowni wodnej szczytowo pompowej. W okolicy Dynowa rzeka zmienia kierunek na wschodni i meandruje w kierunku Przemyśla. Na odcinku od źródła do Przemyśla, San jest rzeką górską. Dalej rzeka płynie w kierunku północno-zachodnim doliną stanowiącą część Kotliny Sandomierskiej aż do ujścia w okolicy Sandomierza. San zbiera liczne, niewielkie dopływy z Pogórza Dynowskiego i Płaskowyżu Kolbuszowskiego na zachodzie oraz z Płaskowyżu Tarnogrodzkiego i Równiny Biłgorajskiej na wschodzie. Do największych prawobrzeżnych dopływów rzeki należą: Wiar, Wisznia, Szkło, Lubaczówka i Tanew, natomiast lewobrzeżne dopływy to: Solinka, Osława, Wisłok i Trzebośnica. Spadek całkowity rzeki na długości od źródła do ujścia wynosi 743 metry, co daje średnio stoczystość 1,7 metra wysokości na każdym kilometrze długości.

Tab. 1. **Niektóre cechy fizjograficzne badanych zlewni oraz oznaczenia przekrojów pomiarowych (S1-S4: San, T: Tanew, W1-W2: Wisłok)**

Przekrój pomiarowy	Symbol przekroju	Bieg rzeki	Pow. zlewni	Przepływ średni wieloletni	Stopień zagospodarowania zlewni						
					Grunty orne	Sady	Łąki	Pastwiska	Lasy	Pozostałe	Zaludnienie
		km	km^2	m^3 s^{-1}	%	%	%	%	%	%	Os. km^{-2}
Rajskie	S1	352,2	603	20,1	3,1	0	10,2	5,1	80	1,6	6,1
Dynów	S2	234,9	2922	47,2	13,6	0,3	8,1	9,9	63,1	5	33,5
Jarosław	S3	124,8	7014	73	24,9	0,5	3,2	9,5	55,5	6,4	52,0
Wrzawy	S4	2,0	16861	124	36,2	0,8	6,7	8,4	42,2	5,7	108,3
Ulanów	T	1,0	2340	13	45,8	1,2	8,1	1,8	32,6	10,5	61,5
Tryńcza	W1	5,8	3540	26	43,4	1,3	7,3	10,8	30,4	6,8	195,1
Żarnowa	W2	91,7	1420	14,2	42,7	0,8	5,6	11,0	34,9	5,1	124,1

Źródło: Dane własne na podstawie GUS oraz informacji uzyskanych z jednostek samorządów lokalnych.

Rys. 1. **Zlewnia Sanu z zaznaczonymi przekrojami pomiarowymi**



Źródło: WIOŚ Rzeszów

Urbanizacja zlewni Sanu w porównaniu do średniej krajowej jest znacznie niższa (40% do 64%)[9]. Wyraźnie wyższa niż w skali kraju (28%) jest lesistość terenu. Dla analizowanego terenu parametr ten wzrasta wraz z biegiem rzeki San od wartości 80% dla najwyższej zlewni zamkniętej przekrojem S1 (Rajskie) do 42% dla całej zlewni (S4). Jednocześnie rośnie udział pól uprawnych do poziomu 36% gruntów ornych dla całej zlewni. Szczegółowe dane dotyczące zagospodarowania terenu podano w tab. 1.

4. Stężenia analizowanych form azotu

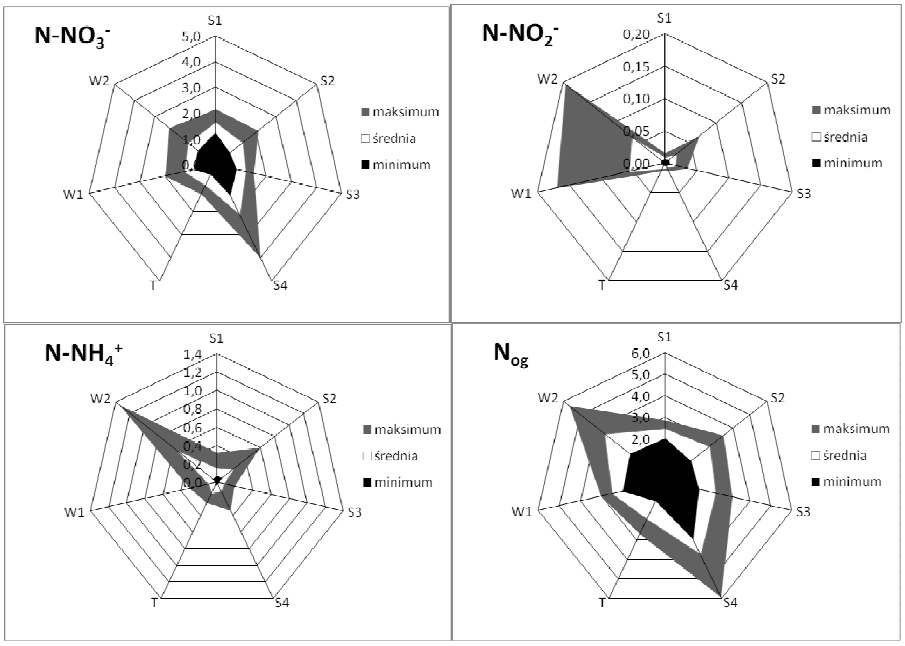
Na rysunku 2 zestawiono średnie maksymalne i minimalne wartości stężeń badanych form azotu dla analizowanych wód. Stężenia azotu azotanowego w badanych wodach nie wskazują na zagrożenie eutrofizacją[10]. Najwyższe średnie stężenie $N\text{-}NO_3^-$ odnotowano w wodach Sanu w przekroju przyujściowym S4 (2,16 mg N dm^{-3}). Tam też zaobserwowano maksymalne stężenie tej formy azotu (4,01 mg N dm^{-3} w czerwcu). W pozostałych przekrojach zlokalizowanych wzdłuż tej rzeki średnie stężenia azotanów były niższe (około 1,2–1,5 mg N dm^{-3}, rys. 2). Wody Wisłoka charakteryzowały się podobną zasobnością w azotany jak wody Sanu w jego górnym biegu, inaczej niż wody Tanwi,

[9] Dane GUS z 2007 r. (www.stat.gov.pl)

[10] Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. z 2003 r. Nr 241, poz. 2093) za wody zagrożone zanieczyszczeniem uznaje się te w których stężenie azotu azotanowego wynosi 9 mg N dm^{-3}.

gdzie średnie wyliczone stężenie wynosiło zaledwie 0,90 mg N dm^{-3}, zaś maksymalne odnotowane 1,26 mg N dm^{-3}. W żadnym z analizowanych przekrojów nie zidentyfikowano istotnej zmienności sezonowej stężenia azotu azotanowego. Poza dwoma przypadkami dla przekroju S4 nie stwierdzono stężeń wyższych niż 2,2 mg N dm^{-3}, która jest wartością graniczną dla I klasy jakości wód[11].

Rys. 2. **Makymalne, średnie i minimalne stężenia (mg N dm^{-3}) form azotu w wodach Sanu i jego dopływów. Oznaczenia przekrojów pomiarowych jak w tabeli 1**



Źródło: Opracowanie własne

Średnie stężenia azotu amonowego w wodach Sanu mieściły się w zakresie od 0,08 mg N dm^{-3} (S3) do 0,23 mg N dm^{-3} Nie odnotowano wartości wyższej niż 0,78 mg N dm^{-3}, która stanowi granicę I klasy jakości wód[12]. Podobnie w wodach Tanwi, gdzie średnie stężenie wynosiło 0,09 mg N dm^{-3}. Wody Wisłoka były jednak bogatsze w tę formę azotu, zwłaszcza odcinek przyujściowy (W2), gdzie średnie stężenie N-NH_4^+ wynosiło 0,57 mg N dm^{-3}, zaś maksymalne nawet 1,34 mg N dm^{-3}. Świadczy to o niekorzystnych warunkach tlenowych panujących w wodach tej rzeki. Deficyty tlenowe mogą uniemożliwiać prawidłowy przebieg naturalnych procesów samooczyszczania w tym nitryfikacji. Podwyższone wartości mogą także świadczyć o dostawie do wód nadmiarowych ilości ścieków nieoczyszczonych[13].

[11] Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. Nr 162 poz. 1008).
[12] *Ibidem.*
[13] Kajak Z., *op. cit.*

Odnotowane wartości stężeń azotu azotynowego mogą potwierdzać występowanie niekorzystnych warunków tlenowych w wodach Wisłoka. O ile w Sanie i Tanwi średnie stężenia $N\text{-}NO_2^-$ mieściły się w przedziale 0,007–0,023 mg N dm^{-3} i nie notowano wyników wyraźnie odbiegających od nich, o tyle w Wisłoku stwierdzono stężenia bardzo wysokie. Średnio 0,057 mg N dm^{-3} i 0,068 mg N dm^{-3}, odpowiednio na stanowiskach W1 i W2.

Wraz z biegiem rzeki wody Sanu były bogatsze w ogólną formę azotu. Średnie stężenie dla górnej zlewni wynosiło 2,48 mg N dm^{-3}, zaś dla przekroju przyujściowego 3,75 mg N dm^{-3}. Podobne wartości średnich stężeń notowano dla Wisłoka (2,51 mg N dm^{-3} i 3,57 mg N dm^{-3} odpowiednio dla W1 i W2). Tanew nie była zasobna w azot, średnie stężenie wyniosło 1,97 mg N dm^{-3}). Nie stwierdzono stężenia N_{og} wyższego niż 2,69 mg N dm^{-3}.

5. Spływy powierzchniowe azotu ogólnego

Analiza wartości ładunków azotu ogólnego spływającego do badanych wód Sanu i jego dopływów wskazuje na wyraźnie antropogeniczne pochodzenie azotu (tab. 2). Najwyższą średnią wartość powierzchniowych strat N_{og} odnotowano na stanowisku S1 (11,36 kg N ha rok^{-1}). W dół rzeki obserwowano niewielki trend spadkowy tego ładunku do poziomu 7,01 kg N ha rok^{-1} na stanowisku S3 i 9,89 kg N ha rok^{-1} na stanowisku S4. Straty azotu w zlewni Wisłoka były mniejsze 6,38 kg N ha rok^{-1} i 8,34 kg N ha rok^{-1}, odpowiednio dla W1 i W2. Najniższe wartości ładunków obrazujących roczny spływ azotu ze zlewni zanotowano dla Tanwi, średnio 2,24 kg N ha rok^{-1}.

Porównując uzyskane wartości ładunków z informacjami dostępnymi w literaturze należy stwierdzić, że w żadnym z analizowanych przypadków wartości te nie są porównywalne z danymi raportowanymi dla zlewni o podobnym poziomie zagospodarowania (por. tab. 2 i tab. 3). Nie odnotowano istotnych korelacji pomiędzy charakterem i poziomem zagospodarowania zlewni a wartością ładunku. W przypadku Sanu wysokie, dochodzące jednostkowo do 30 kg N ha rok^{-1} ładunki notowane na stanowiskach S1 i S2 świadczą o znacznym udziale punktowych źródeł azotu w zlewni górnego Sanu[14].

Tab. 2. **Ładunki azotu ogólnego spływające ze zlewni do wód Sanu i jego dopływów**

kg N ha rok^{-1}	S1	S2	S3	S4	T	W1	W2
Średnia	11,36	11,29	7,01	9,82	2,24	6,38	8,34
Maksimum	33,42	32,70	19,58	39,32	6,53	23,10	34,13
Minimum	1,67	2,82	0,57	1,93	0,42	1,71	1,20
Odch. Std.	10,52	9,23	7,58	12,29	2,07	5,99	9,32

Źródło: Opracowanie własne

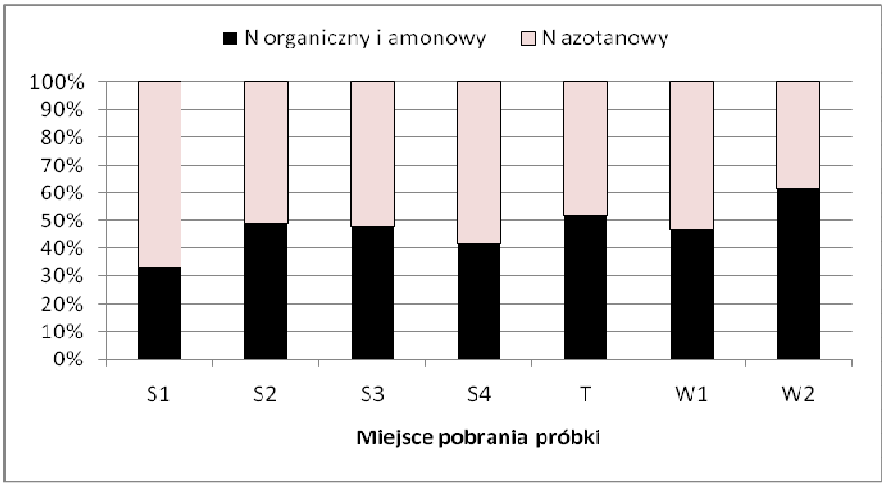
[14] Koszelnik P., Tomaszek J. A., Gruca-Rokosz R. 2008. Skład izotopowy jako wskaźnik pochodzenia azotanów w zbiorniku zaporowym Solina. Przemysł Chemiczny 5: 494–496.

Tab. 3. **Eksport azotu i fosforu całkowitego ze zlewni do wód powierzchniowych**

Według Kajaka (1998)		Wg Jørgensena i Bendoricchio (2001)		
Charakter zlewni	Średni (max) ładunek, kg N ha^{-1} rok^{-1}	Charakter zlewni	Zakres [średnia] ładunków kg N ha^{-1} rok^{-1}	
		Geologia →	Magmy	Osadowe
Lasy	<10 (13–335)	Lasy	1,3–3,0 [2,0]	1,5–5,0 [3,4]
Łąki i pastwiska	<10 (24–60)	Lasy i pastwiska	2,0–6,0 [4,0]	3,0–8,0 [6,0]
Uprawy rolne	2,6–26,7 (120; 153)	Sady i ogrody		22,4
Czarny ugór	33–185	Pastwiska		1,0–8,5
Spływy pow. z osiedli	4,1–9,3	Uprawy rolne		5,0–12,0

Źródło: Opracowanie własne

Rys. 3. **Procentowy udział azotu azotanowego oraz form organicznej amonowej (łącznie) w azocie ogólnym**



Źródło: Opracowanie własne

Potwierdzeniem takiej sytuacji jest także analiza procentowego udziału ładunku azotu azotanowego w N_{og} (rys. 3). Udział ten dla zlewni górnego Sanu jest największy (67%), co świadczy o przewadze źródeł powierzchniowych, ale także o dosyć dużym wpływie azotu organicznego i amonowego mogącego mieć pochodzenie ściekowe. W dół rzeki, a także dla jej dopływów, udział tych form wzrasta, co może świadczyć także o wzrastającym udziale azotu pochodzącego ze źródeł punktowych.

Podsumowanie

Ładunki azotu spływające ze zlewni do wód Sanu i Wisłoka są wyższe niż można się było spodziewać w przypadku terenów o takim stopniu zagospodarowania. Dotyczy

to głównie zlewni górnego Sanu. Przyczyną takiego stanu rzeczy mogą być (I) górski charakter wododziału determinujący niewielką zdolność retencjonowania wód opadowych i wypłukiwanie zanieczyszczeń z gleb, (II) niedostateczna infrastruktura komunalna na tym terenie, (III) straty nawozów związane z nieprawidłową agrotechniką stosowaną w terenie podgórskim. Dolna zlewnia tej rzeki oraz zlewnia Wisłoka są skanalizowane w większym stopniu, dlatego też być może wyznaczone ładunki są niższe niż w górze rzeki. Za wyjątkiem zlewni Tanwi, gdzie zidentyfikowano niewielkie straty N_{og}, konieczne jest usprawnienie gospodarki wodno ściekowej oraz rolnej na całym analizowanym terenie. Spowoduje to spowolnienie negatywnych procesów biologicznych obserwowanych coraz częściej nie tylko w wodach stojących, ale także w rzekach.

Bibliografia:

1. Cao W., Hong H., Zhang Y., Yue S. *Nitrogen sources and export in agricultural catchments: A nested catchment comparison*. Aquat. Eco. Health Manage. 9 (1): 9–13.
2. Chełmicki W. 2002. *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*. PWN, Warszawa.
3. Górecki K., Mencel B. *The effect of sewage treatment plants on nitrogen and phosphorus loads transported by the Warta River in the Oborniki-Skwierzyna Stretch*. Pol. J. Environ. Stud. 15 (2): 271–275.
4. Ilnicki P. 2002. *Przyczyny, źródła i przebieg eutrofizacji wód powierzchniowych*. Przegląd Komunalny 2 (125): 35–49.
5. Jørgensen S. E., Bendoricchio G. 2001. *Fundamentals of Ecological Modelling*. Developments in Environmental Modelling 21. Elsevier, Amsterdam. str. 1–530.
6. Kajak Z. 1998. *Hydrobiologia–Limnologia. Ekosystemy Wód Śródlądowych*. PWN, Warszawa, str. 1-355.
7. Koszelnik P. 2009. Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, str. 1–157.
8. Koszelnik P., Tomaszek J. A., Gruca-Rokosz R. 2008. *Skład izotopowy jako wskaźnik pochodzenia azotanów w zbiorniku zaporowym Solina*. Przemysł Chemiczny 5: 494–496.
9. Mayer B i inni. 2002. *Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constrains*. Biogeochemistry 57/58: 171–197.
10. Taboada-Castro M. M., Diéguez-Villar A., Taboada-Casrro M. T. *Temporal variation of nitrogen and phosphorus content in surface waters from a small agricultural catchment in NW Spain*. [w:] Brebbia C. A., Almorza D., Sales D. (editors). Water Pollution VII: Modelling, Measuring and Prediction. Witt Press, Southampton, 499–508.
11. Tomaszek J. A., Koszelnik P. 2003. *A simple model of nitrogen retention in reservoirs*. Hydrobiologia 504 (1/3): 51–58.