

Wpływ naturalnych i sztucznych spiętrzeń wody na redukcję stężeń azotu w ciekach powierzchniowych na przykładzie zlewni Kocinki (Wyżyna Wieluńska)

Tomasz Michalczyk^{1,2}, Dominika Bar-Michalczyk^{1,2}, Damian Zięba²

The impact of natural and artificial water reservoirs on reduction of nitrogen in streams; a case study of the Kocinka catchment (Wieluńska Upland). Prz. Geol., 65: 1339–1343.

Abstract. Groundwater and surface waters are a common, inseparable resource of drinking water. The agricultural Kocinka River catchment in southern Poland is among the case studies within the BONUS - Soils2Sea project (Reducing of nutrient loadings from agricultural soils to the Baltic Sea via groundwater and streams). The study is oriented on exploring the possibilities of reducing nitrates. High concentrations of nitrates are observed in groundwater of the Upper Jurassic Major Groundwater Reservoir No. 326, in which the Kocinka catchment area is located. Previous studies in this area failed to determine whether there is denitrification of nitrates in groundwater. The aim of the study is to investigate the significance of denitrification processes in surface water for the quality of waters in catchments. The influence of artificial and natural water reservoirs on nitrogen removal in the catchment was evaluated. Samples and measurements were taken with particular attention to sites upstream and downstream of the reservoirs. Concentrations of nitrates, conductivity (EC), pH, dissolved oxygen and isotope ratios of oxygen and nitrogen in nitrates were determined in selected locations. The results indicate that nitrate reduction potential differs between the reservoirs. Especially fish ponds show high potential to remove nitrates, depending on seasonal variability.

Keywords: nitrates, eutrophication, wetlands, nitrogen reduction, fishponds

Polska jest jednym z największych producentów azotu, który trafia do Bałtyku (HELCOM, 2004). Zlewnia rzeki Kocinki stanowi jeden z obszarów testowych międzynarodowego projektu badawczego BONUS Soils2Sea (www.soils2sea.eu). Celem ww. projektu było zbadanie możliwości redukcji azotanów w zlewni testowej. Górnojurajski Główny Zbiornik Wód Podziemnych (GZWP 326), gdzie znajduje się zlewnia Kocinki, jest silnie zanieczyszczony azotanami (Kaczorowski in., 2006). Dotychczasowe badania potwierdziły brak istotnego wpływu procesów denitryfikacji azotanów w wodach podziemnych zlewni na ich jakość. Wody podziemne i powierzchniowe stanowią jeden nierozłączny zasób wód pitnych (Winter i in. 1998; Witeczak i in. 2002). Dlatego też badania możliwości występowania procesów denitryfikacyjnych objęły również wody powierzchniowe.

Mokradła występują w obniżeniach morfologicznych i są ekosystemami silnie zależnymi od wielkości zasilania opadowego, wahań zwierciadła wody, dopływu wód podziemnych. Wodami podziemnymi w zależnych od nich ekosystemach w Europie zajmowali się w m.in. Verhoeven (2014) i Żurek i in. (2014). Podmokłości w obniżeniach terenu w dolinach cieków Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej pozwoliły na wytworzenie się ekosystemów mokradeł.

Na obszarach, gdzie naturalnych zbiorników wodnych jest bardzo mało, stawy rybne spełniają ich krajobrazowe i rencyjne zadania (Bukacińska i in., 1995). Gospodarka stawowa i możliwość zatrzymywania pierwiastków biogenych przez stawy rybne były badane przez Arlinghousa i Mehnera (2003). Wykazano, że stopień redukcji biogenów wzrasta wraz rozmiarem obiektów wodnych i wielkością produkcji.

W zlewni Kocinki, pomimo dużej liczebności (322 obiekty), stawy zajmują powierzchnie zaledwie 61,1 ha, co stanowi mniej niż 0,001% zlewni. Najmniejsze obiekty mają po kilkanaście metrów kwadratowych i służą głównie hodowli na użytek gospodarstwa domowego. W górnym biegu Kocinki i w jej odcinku ujściowym znajduje się kilka zespołów obiektów hodowlanych, z którego największy zajmuje powierzchnię ponad 20 ha (ryc.1).

Celem pracy jest zbadanie oddziaływania procesów denitryfikacyjnych na jakość wód odpływających ze zlewni. Prace na temat interakcji wód podziemnych i powierzchniowych na obszarze badań prowadzili Zięba i in. (2015) oraz Wachniew i in. (2016). Procesowi samooczyszczenia sprzyjają niewielkie prędkości przepływu pozwalające na dłuższe przebywanie wody w strefie hiporeicznej (Morvarid i in., 2017). Wyraźne spowolnienie spływu w zlewni Kocinki jest widoczne zwłaszcza na mokradłach i torfowiskach oraz w zbiornikach przepływowych, zarówno naturalnych, jak i sztucznych, dlatego też w takich lokalizacjach przeprowadzono prace badawcze.

METODY

Badania terenowe objęły pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW_{25}), odczynu pH oraz temperatury wód powierzchniowych. Próbkę do oznaczeń stężeń form azotu (NO_3^- , NO_2^- , NH_3^+) zostały przefiltrowane przez 0,45 μm filtr membranowy. Oznaczenia wykonano metodą spektrofotometryczną z salicynianem na podstawie testu kuwetowego Hach Lange LCK 349 (Nakamura i in., 2007). Lokalizację poboru próbek przedstawiono na rycinie 1.

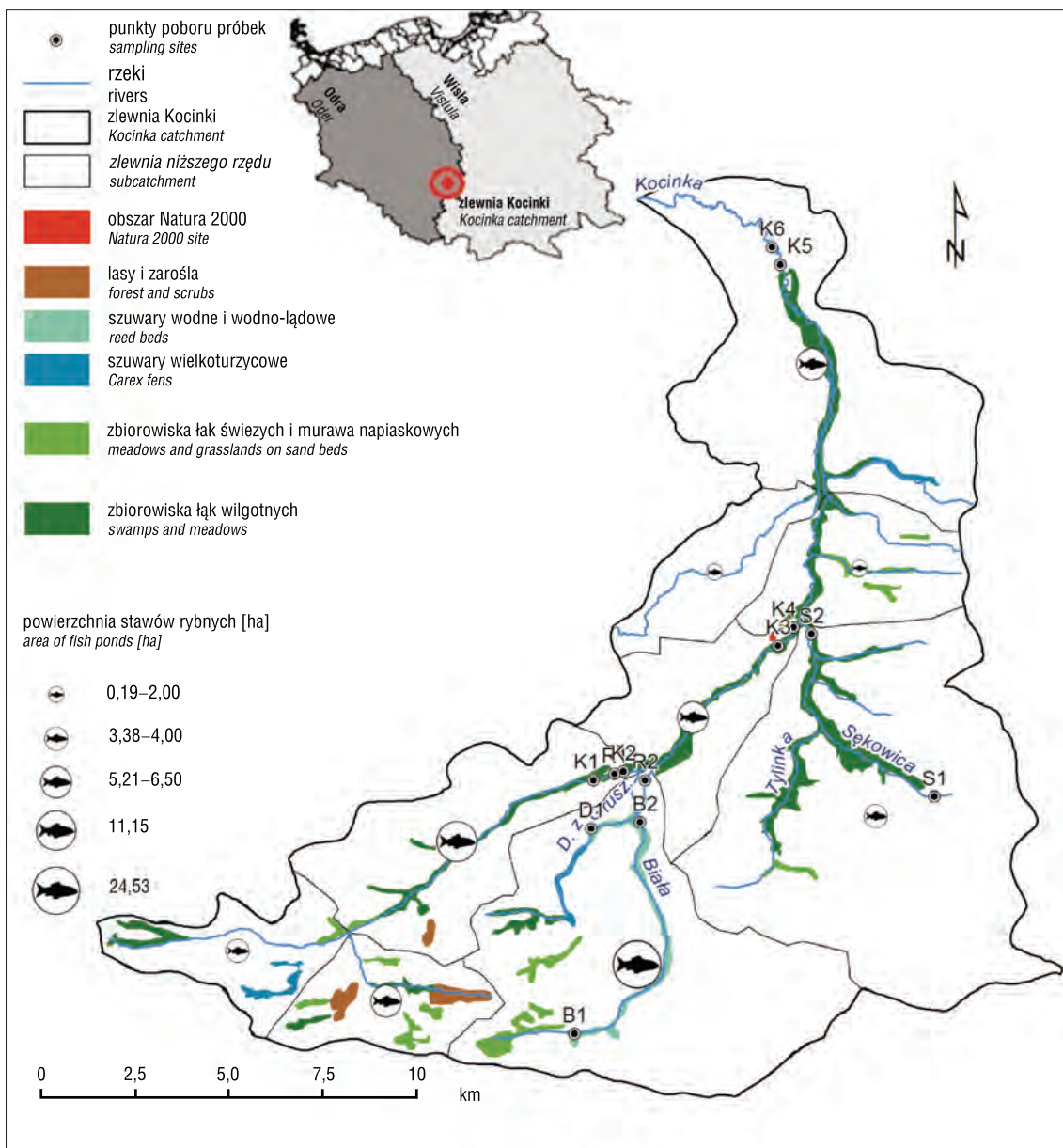
¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; bar@agh.edu.pl, tmichalc@agh.edu.pl.

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki, i Informatyki Stosowanej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; bar@agh.edu.pl, tmichalc@agh.edu.pl.

Badania przeprowadzono dla kilku lokalizacji, gdzie na podstawie wizji lokalnej założono możliwość oddziaływania obiektów wodnych na jakość wód rzecznych. Wody rzeki Kocinka pobrano przed kompleksem obiektów kąpielisko-hodowlanych (7,7 ha) w miejscowości Kamyk (K1) oraz za nim (K2). Zbadano również wodę na wypływie z największego (2,5 ha) stawu rybnego tego kompleksu (R1). Drugą opróbowaną lokalizacją jest kompleks 4 obiektów hodowlanych o łącznej powierzchni 20,5 ha w Kopcu – największy tego typu obiekt na terenie zlewni. Określono parametry wody i pobrano jej próbki przed stawami z Białej (B2), której wody zasilają stawy oraz z Dopływu z Gruszewni (D1), który stanowi odbiornik wód przepływających przez objekty. Pobrano również wody

ze zrzutu ze stawów (R2). Trzecią lokalizacją były stawy w Kuźnicy o powierzchni 4,6 ha (K5 przed, K6 za kompleksem stawów). Próbki dla wszystkich lokalizacji pobrano w październiku przed spuszczeniem z nich wody na zimę. Dodatkowo określono zmienność sezonową stężenia związków azotu oraz wykonano pomiary składu izotopowego tlenu i azotu w azotanach w wodach Kocinki przed i za kompleksem w Kamyku (K1, R1, K2).

Badanie wpływu mokradeł na jakość wody rzecznej przeprowadzono za pomocą poboru próbek na rzekach Białej i Sękowicy. Dolina rzeki Białej pomiędzy lokalizacją B1 i B2 jest miejscem występowania zbiorowisk szuwarów wodnych i wodno-lądowych oraz wielkoturzycowych. Sękowica pomiędzy punktami poboru próbek S1 i S2 oraz



Ryc. 1. Punkty poboru próbek z cieków powierzchniowych i zbiorników wodnych na tle podziału hydrograficznego zlewni Kocinki i grupy zbiorowisk roślinnych. Dla każdej zlewni poziomu 6 wyznaczono powierzchnie stawów rybnych. Opracowanie własne na podstawie: Gis Mokradła (IMUZ, 2006), Geoportal Krajowy (geoportal.gov.pl)
Fig. 1. Sampling sites on rivers and reservoirs on the background of hydrographic division of the Kocinka catchment area and groups of plant communities. Fish ponds were designated for each catchment of level 6. Own report based on MHP 2010 (geoportal.kzgw.gov.pl), Gis Mokradła (IUNG, 2006), Geoportal Krajowy (geoportal.gov.pl)

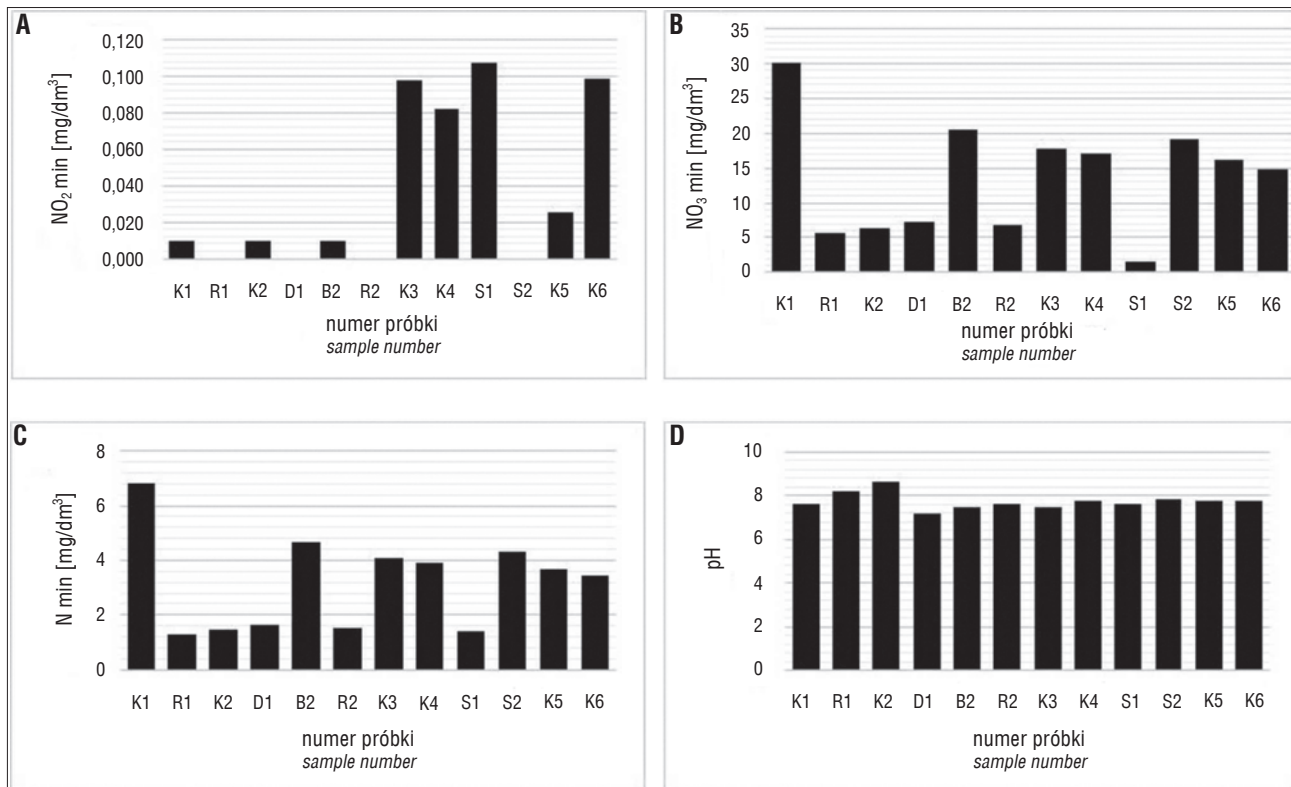
jej dopływ Tylinka prowadzą swoje wody w obniżeniu o dominującym udziale zbiorowisk łąk wilgotnych. Próbkę w lokalizacjach S1 i S2 zostały pobrane w październiku 2016 r., a w lokalizacjach B1 i B2 – w maju 2016. Również w październiku opróbowano Kocinkę przed (K3) i za (K4).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Stwierdzono redukcje stężenia azotu w obiektach w Kamyku (K1, R1, K2) i Kopcu (B2, D1, R2) w próbkach pobranych w październiku z cieków zasilających stawy i z odpływów z tych stawów. Wody wypływające ze stawów rybnych były zubożone o azotany (NO_3^-) od 3 (w Kopcu) do 6 razy (w Kamyku) w porównaniu do wód pobieranych do ich napełnienia z rzek. Wpływ stawów w Kuźnicy na stężenie azotanów w wodach Kocinki za nimi nie jest widoczny. Woda rzeczna, po przepłynięciu przez stawy we wszystkich trzech lokalizacjach, ociepliła się (o 1,4–3,8°C), przewodność elektrolityczna właściwa (PEW_{25}) zwiększyła się za stawami w Kuźnicy w stosunku do wyniku przed nimi o 36 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zmniejszyła się natomiast za stawami w Kamyku i Kopcu odpowiednio o 33 i 55 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w stosunku do PEW_{25} wód zasilających obiekty. Nie zaobserwowano zmian stężeń azotanów, jonu amonowego i pH w znaczącym zakresie. Nasylenie wody tlenem mierzone w Kamyku, przed i za stawami, zwiększyło się ze względu na sztuczne napowietrzanie wód o ok. 15%.

Wpływ występowania zbiorowisk roślinnych na podmokłościach oraz spiętrzenia wywołanego tamą wydaje się być niezauważalny. Stężenia azotanów w wodach Białej w maju pomiędzy punktami B1 a B2 wzrosły z 25,2 do 35,2 mg/dm^3 , przy jednoczesnym spadku pH z 7,89 do 7,66. Nastąpiła również wyraźna redukcja azotanów i jonu amonowego kolejno o 80 i 98%, ze stężeń 0,788 $\text{mgNO}_2^-/\text{dm}^3$ i 1,64 $\text{mgNH}_4^+/\text{dm}^3$. Wody Sękowicy od punktu S1 do punktu S2 w październiku 2016 r. wykazały wzrost stężenia azotanów (1,6 do 19,2 $\text{mg NO}_3^-/\text{dm}^3$), pH (7,61 do 7,86) oraz spadek azotanów (0,107 do <0,0061 $\text{mgNO}_2^-/\text{dm}^3$) i jonu amonowego (1,28 do <0,013 $\text{mgNH}_4^+/\text{dm}^3$). Stężenia jonów azotanowego, azotanowego i amonowego, temperatury, pH i PEW₂₅, przed i za cofką za tamą na rzece Kocince, nie ulegają znaczącym zmianom (ryc. 2). Pomiedzy punktami poboru prób w górnych odcinkach cieków (B1, S1) oraz w ich odcinkach ujściowych (B2, S2) dochodzić może do dopływu wód zanieczyszczonych związkami azotu zarówno pochodzącymi z rolnictwa, jak i ściekowymi (Szczepański i in., 2000).

Zmienność sezonowa stężenia azotanów oraz pH w wytypowanych punktach jest pokazana na rycinie 3. Stężenie azotu mineralnego, rozumiane jako suma azotu azotanowego, azotanowego i amonowego (N-NO_3^- , N-NO_2^- i N-NH_4^+), w każdej z pobranych serii było najwyższe w próbkach z Kocinki przed kompleksem i sięgało 9,0 mg/dm^3 , z czego od 66% do 100% stanowił azot azotanowy. Stężenie azotu wyraźnie spadało w lokalizacji K2, na skutek rozcieńczenia



Ryc. 2. Wyniki badań laboratoryjnych i terenowych wód rzeki Kocinki (K1–K6), jej dopływów (B2, S1, S2) i odpływów ze stawów rybnych (R1, R2) w październiku 2016: **A** – NO_2^- ; **B** – NO_3^- ; **C** – stężenie N_{min} ; **D** – pH

Fig. 2. The results of field and laboratory studies of the Kocinka River (K1–K6), its tributaries (B2, S1, S2) and outflows from fish ponds (R1, R2) in October 2016: **A** – NO_2^- ; **B** – NO_3^- ; **C** – N_{min} ; **D** – pH

wód cieką wodami zrzucanymi ze stawu w miesiącach starych z nich zrzutów od kwietnia do października.

Znaczący spadek stężenia azotanów został zanotowany w wodzie wypływającej za stawu w Kamyku (R1) w stosunku do wód, którymi obiekt jest zasilany (K1). Brak wzbogacenia pomimo redukcji stężenia azotanów w przypadku przejścia przez staw pomimo znacznej redukcji stężenia (R1)

możemy wytłumaczyć pobieraniem azotanów przez roślinność, jak również denitryfikacją w osadach w stawie, które nie wiążą się z frakcjonowaniem izotopowym (Lehmann i in., 2004; Kendall i in., 2007) (ryc. 4). Woda powracająca ze strefy hiporeicznej do stawu nie zawiera już azotanów, zatem nie dochodzi do zmiany sygnatury izotopowej azotanów znajdujących się w stawie. Hipotezę tę potwierdzają sezonowe obniżenia stężenia azotanów.

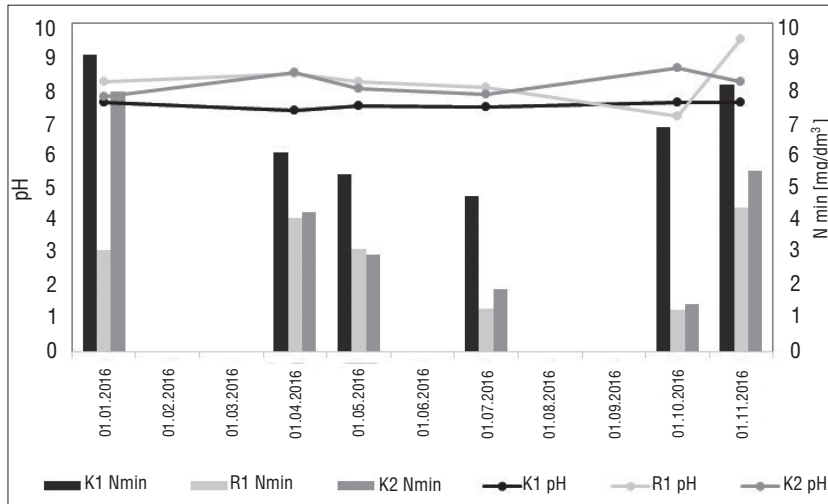
Procesy biologiczne oraz procesy denitryfikacji zachodzące w glebie zubażają roztwór o izotopy lżejsze. W przypadku, gdy nie dochodzi do całkowitej redukcji azotanów następuje wzbogacenie izotopowe azotanów w izotopy $\delta^{15}\text{N}$ oraz $\delta^{18}\text{O}$ pozostających w systemie (ryc. 4).

PODSUMOWANIE

Prezentowane wyniki wykazują, że stawy rybne w badanej zlewni nie tylko nie szkodzą jakości wody rzecznej, ale też wymiennie mogą przyczynić się do jej poprawy. Wody podziemne są drenowane przez Kocinkę w jej górnym biegu oraz przez jej dopływy – na całej ich długości. Zasilanie wód podziemnych wodami rzeki Kocinka dominuje w dolnym biegu rzeki (Wachniew i in., 2016). Procesy denitryfikacji w osadach stawów rybnych w górnym i środkowym biegu Kocinki wpływają na jakość wód rzecznych zasilających wody podziemne w jej dolnym biegu. Interakcja pomiędzy obiektami hodowli ryb a wodami podziemnymi w górnym odcinku jest dwukierunkowa. Stawy rybne są zasilane wodą rzeczna, uzależnioną od jakości wód podziemnych zasilających rzekę.

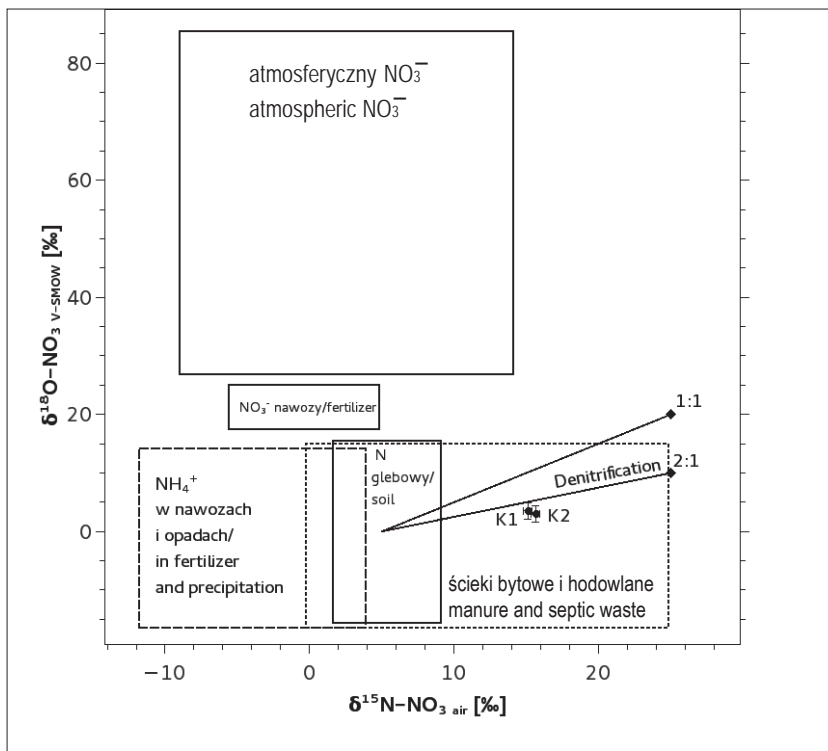
Naturalnie występujące mokradła należy chronić nie tylko ze względów przeciwpowodziowych, ale i też ze względu na ochronę siedlisk i bioróżnorodności. Skutki prowadzenia gospodarki rolnej ekspansywnej wobec mokradeł są odczuwane, np. w Szwecji (Duma, 2011). Nadmierne osuszanie mokradeł i pozyskiwanie tych terenów pod uprawy rolne doprowadziło do wzrostu zanieczyszczenia rzek oraz degradacji gleb.

Ocena ilościowa wkładu zasilania przez zanieczyszczone wody podziemne wód powierzchniowych będzie możliwa w kolejnym etapie badań po symulacji przepływu i transportu azotanów w zlewni na modelu numerycznym. Na tym tle będzie możliwa lepsza ocena udziału procesów denitryfikacji w wodach powierzchniowych.



Ryc. 3. Zmienność sezonowa stężenia azotu mineralnego oraz pH w punktach przed kompleksem obiektów hodowlanych w Kamyku na rzece Kocince (K1), wypływu ze stawu rybnego (R1) i na Kocince za kompleksem (K2).

Fig. 3. Seasonal variability of mineral nitrogen concentrations and pH at the points in front in Kamyk on the Kocinka river complex (K1), at the outflow from the fish pond (R1), and in the Kocinka behind the complex (K2)



Ryc. 4. Wyniki pomiarów stosunków izotopowych $\delta^{15}\text{N}$ raz $\delta^{18}\text{O}$ dla punktów (K1) oraz (K2) wraz z zaznaczeniem typowych wartości w zależności od pochodzenia azotanów. Opracowano na podstawie Kendall i in. (2007)

Fig. 4. Nitrate $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for (K1) and (K2) plotted on a dual isotope plot with typical values for various sources of nitrate (Kendall et al., 2007)

Niniejsze opracowanie zostało wykonane w ramach realizacji projektu BONUS-Soils2Sea będącego częścią programu BONUS-185 oraz w ramach prac statutowych AGH w Krakowie (projekty nr 11.11.220.01, 15.11.140/835 i 15.11.140/836).

Autorzy pracy składają podziękowania zespołowi projektu BONUS-Soils2Sea za pomoc merytoryczną oraz recenzentom pracy za cenne uwagi wniesione do niniejszego artykułu.

LITERATURA

- ARLINGHAUS R., MEHNER T. 2003 – Socio-economic characterisation of specialised common carp (*Cyprinus carpio* L.) anglers in Germany, and implications for inland fisheries management and eutrophication control. *Fish. Res.*, 61:19–33.
- BUKACIŃSKA M., BUKACIŃSKI D., CYGAN J.P., DOBROWOLSKI K.A., KACZMAREK W. 1995 – Przyrodniczo-ekonomiczna waloryzacja stawów rybnych w Polsce. Fundacja IUCN Poland, Warszawa.
- DUMA A. 2011 – Biodiversity in constructed wetlands in Southern Sweden – Evaluation of new wetlands within the Tullstorp Stream Restoration Project. Environmental Science, Lund University.
- HELCOM, 2004 – The Fourth Baltic Sea Pollution Load Compilation (PLC-4). Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission, Baltic Sea Environment Proceedings, 93.
- INSTYTUT MELIORACJI I UŻYTKÓW ZIELONYCH (IMUZ), 2006 – Przegląd GIS Mokradła Polski wersja 1.0, 10.04.2017.
- KACZOROWSKI Z., MIZERA J., MALINA G., JANCZAREK K., RYCHLIŃSKI T., PACHOLEWSKI A. 2006 – Weryfikacja modeli hydrodynamiki i migracji związków azotu w rejonie ujęć wód podziemnych Łobodno i Wierzchowisko (GZWP 326 N). *Geologos*, 10: 121–130.
- KENDALL C., ELLIOT E.M., WANKEL S.D. 2007 – Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. [W:] Michener R., Lajtha K. (red), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing: 375–449.
- LEHMANN M.F., SIGMAN D.M., BERELSON W.M. 2004 – Coupling the 15N/14 N and 18O/16O of nitrate as a constraint on benthic nitrogen cycling. *Mar. Chem.*, 88: 1–20.
- MORVARIDA A., FULVIO B., PERRAN L.M.C., RUSSELL L.D., MEGAN A.R., STANLEY B.G. 2017 – Ambient groundwater flow diminishes nitrate processing in the hyporheic zone of streams. *Water Resour. Res.*, doi: 10.1002/2016WR020048
- NAKAMURA H., KOBAYASHI S., HIRATA Y., SUZUKI K., MOGI, Y., KARUBE I. 2007 – A spectrophotometric biochemical oxygen demand determination method using 2,6-dichlorophenolindophenol as the redox color indicator and the eukaryote *Saccharomyces cerevisiae*. *Anal. Biochem.*, 369 (2): 168–174.
- SZCZEPAŃSKI A., KACZOROWSKI Z., MALICKI W. 2000 – Zastosowanie modelowania matematycznego do sterowania pracą ujęć „Wodociągów Częstochowskich” w aspekcie zagrożenia jakości wód związkami azotu. *PZiTS*, 13 (1): 78–84.
- WACHNIEW P., ZIĘBA D., RÓŻAŃSKI K., MICHALCZYK T., BAR-MICHALCZYK D., KANIA J., ŻUREK A., MALINA G., WITCZAK S. 2016 – Wykorzystanie cieków powierzchniowych w monitorowaniu jakości eksploatowanych zbiorników wód podziemnych. *PZiTS*, 21 (1): 41–47.
- WINTER T.C., HARVEY J.W., FRANKE O.L., ALLEY W.M. 1998 – Ground Water and Surface Water: A. Single Resource. USGS. Circular 1139, Denver, Colorado.
- WITCZAK S., PRAŻAK J., ŻUREK A. 2002 – Wody Podziemne i powierzchniowe jako niepodzielny zasób środowiska wodnego. [W:] Materiały konferencyjne: Aktualne rozwiązania ujmowania i eksploatacji wód podziemnych. *PZiTS o/częstochowski*, 14: 19–28.
- VERHOEVEN J. 2014 – Wetlands in Europe: Perspectives for restoration of a lost paradise. *J. Ecol. Eng.*, 66: 6–9.
- ZIĘBA D., MICHALCZYK T., BAR-MICHALCZYK D., JASZCZUR M., ŻUREK A., WACHNIEW P. 2015 – Rozpoznanie udziału wód podziemnych w odpływie ze zlewni rzecznej średniej wielkości. *Prz. Geol.*, 63: 1161–1165.
- ŻUREK A.J., WITCZAK S., DULIŃSKI M., WACHNIEW P., RÓŻAŃSKI K., KANAI J., POSTAWA A., KARCZEWSKI J., MOŚCICKI W.J. 2014 – Quantification of anthropogenic impact on groundwater dependent terrestrial ecosystem using geochemical and isotope tools combined with 3-D flow and transport modelling. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, 11: 9671–9713.