

Formy specjacyjne fosforu w wodach powierzchniowych w zlewni Jeziora Gorzuchowskiego

¹Jolanta Kanclerz, ²Katarzyna Wiatrowska, ¹Anna Adamska

¹Instytut Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

²Katedra Gleboznawstwa i Rekultywacji – Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

ul. Piątkowska 94, 60-649 Poznań, Polska

Abstrakt. W pracy przedstawiono wyniki sezonowych zmian stężeń ortofosforanów (V) w zlewni Jeziora Gorzuchowskiego w latach hydrologicznych 2005–2006. W celu określenia potencjalnego ryzyka transportu fosforanów ze źródeł rolniczych opracowano numeryczny model terenu, mapę zagrożenia erozją wodną powierzchniową oraz opisano i zanalizowano pokrywę glebową zlewni. Próbki wód do badań pobierano raz w miesiącu w dwóch punktach pomiarowo-kontrolnych na rzece Małej Wełnie, powyżej i poniżej Jeziora Gorzuchowskiego, oraz z samego jeziora. Określano temperaturę, pH oraz stężenia O_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} i mineralnych form azotu. Analizę specjacyjną przeprowadzono za pomocą programu Visual Minteq, bazującego na najnowszych stałych reakcji chemicznych. Na podstawie wielkości stężeń fosforanów (V) stan ekologiczny wód rzeki Małej Wełny (ppk Kłecko i Zakrzewo) określono jako poniżej dobrego. Dominującą formą fosforanów (V) w wodach zlewni był anion HPO_4^{2-} , co związane było z odczynem badanych wód. Warunki środowiska panujące w okresie badawczym, z wyjątkiem maja i czerwca, sprzyjały wytrącaniu hydroksyapatytu i akumulacji fosforu w osadach dennych.

słowa kluczowe: jezioro, fosforany (V), specjacja

WSTĘP

Geochemia fosforu w wodach powierzchniowych jest zagadnieniem szeroko analizowanym w literaturze i nadal aktualnym, ze względu na kluczową rolę tego pierwiastka w procesie eutrofizacji wód śródlądowych (Tunney i in., 1998; Avilès i in., 2006; Skwierawski i in., 2008; Zuo i in., 2015). Intensyfikacja produkcji rolniczej, a w szczególności wprowadzone w latach 50. nawożenie fosforowe

spowodowało, iż obecnie rolnictwo jest głównym źródłem biogenów w środowisku. W odróżnieniu od azotu, fosfor jest mało mobilnym pierwiastkiem, tym samym do wód powierzchniowych dostaje się głównie w wyniku spływów powierzchniowych materiału glebowego, doprowadzenia ścieków oczyszczonych lub podczas dokarmiania ryb. Doprowadzony ładunek fosforu podlega szeregom reakcji, które ograniczają rozpuszczalność tego pierwiastka i skutkują jego akumulacją w osadach dennych. Nagromadzenie fosforu w osadach dennych odbywa się zarówno na skutek procesów fizycznej adsorpcji na powierzchni koloidów mineralnych, biologicznej asymilacji, jak i strącania (Håkanson, Jansson, 1983; Reddy i in., 1999; Avilès i in., 2006).

Wielkość ładunku fosforu wprowadzanego ze źródeł rolniczych (obszarowych) uzależniona jest od kilku czynników: ukształtowania terenu, sposobu użytkowania terenu, typu gleb, warunków pogodowych, a także od zawartości fosforu w glebach. W Polsce 38% gleb charakteryzują się niską i bardzo niską zawartością fosforu przyśwajalnego. Natomiast w Wielkopolsce około 30% gleb użytkowanych rolniczo charakteryzuje się bardzo wysoką zawartością fosforu (Lipiński, 2005). Z badań Jadczyżyna i in. (2014) wynika, że wielkość transportowanego ładunku fosforu wzrasta ze stężeniem tego pierwiastka w glebie, a stężenie ortofosforanów (V) w wodach spływu powierzchniowego było największe w przypadku gleb piaszczystych, o małych zdolnościach retencyjnych.

Celem niniejszej pracy była ocena udziału form specjacyjnych fosforu w zlewni Jeziora Gorzuchowskiego, typowego dla krajobrazu Pojezierza Poznańskiego, w latach hydrologicznych 2005–2006.

MATERIAŁY I METODY

Charakterystyka terenu badań

Jezioro Gorzuchowskie jest zbiornikiem przepływowym, położonym w zlewni rzeki Małej Wełny na tere-

Autor do kontaktu:

Jolanta Kanclerz

e-mail: jkanclerz@up.poznan.pl

tel. +48 61 846-6432

Praca wpłynęła do redakcji 31 sierpnia 2015 r.

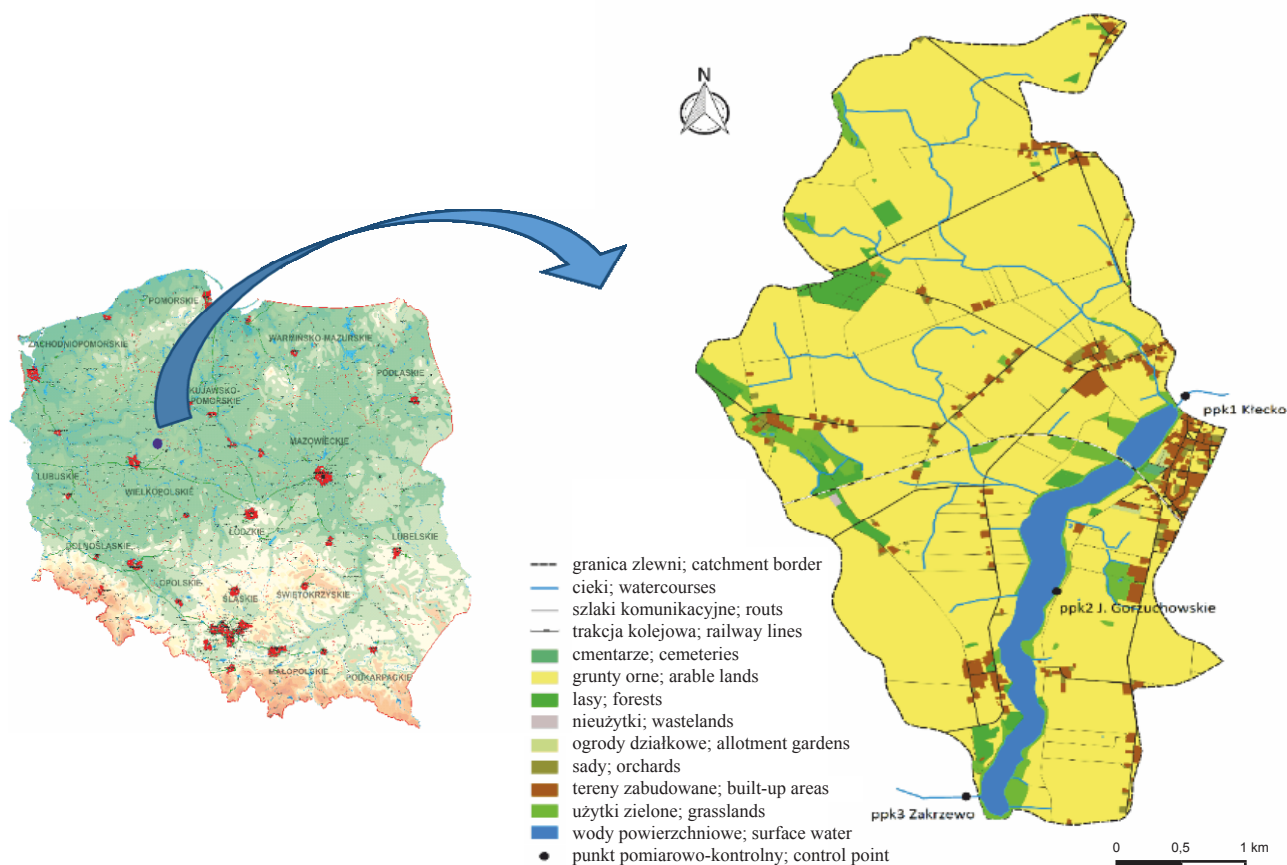
nie gminy Kłęcko. Według Atlasu jezior Polski (Jańczak, 1996) powierzchnia jeziora wynosi 94,4 ha. Maksymalna głębokość jeziora to 5,0 m, a głębokość średnia – określona jako stosunek jego objętości do powierzchni zwierciadła wody – wynosi 2,5 m. Jezioro zasilane jest wodami rzeki Małej Welny, wpływającej od strony północnej z Jeziora Kłęckiego. Jest ona najważniejszym ciekim zasilającym badane jezioro. Mniejszą rolę w zasilaniu odgrywają rowy melioracyjne, które odwadniają pobliskie pola uprawne. Są to rowy prowadzące wodę okresowo. Wyływ rzeki z jeziora ukierunkowany jest na zachód, z południowo-zachodniej części jeziora, zlokalizowany jest na nim jaz piętrzący (Mikołajczak i in., 1998). Ze względu na brak barier biogeochemicznych pola schodzą do krawędzi masy jeziornej wzdłuż większej części linii brzegowej i jezioro narażone jest na dopływ dużych ładunków substancji biogennych.

Zlewnia Jeziora Gorzuchowskiego, o powierzchni 18,12 km², położona jest na Pojezierzu Wielkopolskim, w mezoregionie Pojezierza Gnieźnieńskiego (rys. 1) (Czarnecka, 2005; Kondracki, 2009). Obszar zlewni charakteryzuje się zróżnicowanymi warunkami geomorfologicznymi, obejmuje wysoczyznę morenową pagórkowatą pochodze-

nia akumulacyjnego o deniwelacjach 5–20 m, która zbudowana jest zarówno z piasków, żwirów, jak i glin; wysoczyznę morenową płaską o deniwelacjach 3–5 m, zbudowaną z glin zwałowych; wysoczyznę morenową falistą o deniwelacjach 3–10 m, zbudowaną z piasków i glin zwałowych oraz równinę sandrową (Krygowski, 1975). W pokrywie glebowej zlewni jeziora dominują gleby płowe, stanowiące 57,8% jej powierzchni. Najniższymi glebami są czarne ziemie (28,5%). Gleby rdzawe i bielcowe stanowią 4,4% powierzchni zlewni.

Pobór próbek do badań

W zlewni Jeziora Gorzuchowskiego w latach hydrologicznych 2005–2006 prowadzono kompleksowe badania terenowe, które obejmowały m.in. pomiary hydrometryczne w 2 profilach wodowskazowych na rzece Małej Welnie powyżej (ppk Kłęcko) i poniżej (ppk Zakrzewo) jeziora. Raz w miesiącu pobierano, z wyżej wymienionych punktów pomiarowo-kontrolnych (ppk) oraz z samego jeziora, próbki wód powierzchniowych do analiz laboratoryjnych (rys. 1). Z każdego punktu pomiarowego pobierano po dwie próbki o objętości 1 dm³, które przechowywano w temperaturze 4°C. Do jednej z próbek wprowadzano



Rys. 1. Lokalizacja i struktura użytkowania zlewni Jeziora Gorzuchowskiego
 Fig. 1. Land use and site localisation of Gorzuchowski lake catchment.

1 M HNO_3 w celu zakwaszenia próbki do pH 2. Analizy parametrów fizykochemicznych i chemicznych wykonywano w ciągu 24 h. Podczas poboru próbek wody mierzo no temperaturę wody sondą HQ30D.

Jesienią 2005 roku na terenach przyległych do misy jeziornej pobrano z powierzchniowej warstwy (0–20 cm) próbki gleb w celu oznaczenia zawartości fosforu przyswajalnego. W sumie wytypowano 50 punktów pomiarowych, z których pobierano próbki średnie na planie krzyża do analiz chemicznych.

Metody analityczne

W pobranych próbkach wody zanalizowano następujące parametry fizykochemiczne: pH (PN-EN ISO 10523); tlen rozpuszczony (PN-EN 25813:1997P); BZT₅ (PN-EN 1899-2:2002P); ChZT (PN-ISO 6060:2006P); stężenia Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- (PN-ISO 9297:1994), SO_4^{2-} (PN-ISO 9280:2002), NO_3^- (PN-C-04576-08:1982), NO_2^- (PN-EN 26777:1999), NH_4^+ (PN-ISO 7150-1:2002) i PO_4^{3-} (PN-EN ISO 6878:2006). Stężenia metali (Ca^{2+} i Mg^{2+}) oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej na aparacie 240FS AA Agilent Technologies. Ocena jakości wody wykonano według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 poz. 1482).

Formy specjacyjne fosforu w wodach zlewni Jeziora Gorzuchowskiego oszacowano przy zastosowaniu modelu geochemicznego Visual MINTEQ. Jest to darmowe oprogramowanie przeznaczone do obliczeń specjacji pierwiastków, rozpuszczalności minerałów i procesów sorpcji zachodzących w wodach powierzchniowych. Visual MINTEQ jest modelem bazującym na najnowszych stałych reakcji chemicznych (Bryan et al., 2002; Gustafsson, 2005). W analizie specjacji fosforu uwzględniono następujące parametry: pH, temperaturę, stężenia ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) O_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Na podstawie wprowadzonych danych pomiarowych program obliczył siłę jonową analizowanych próbek wody.

Zawartość fosforu przyswajalnego w próbkach glebowych oznaczono metodą spektrofotometryczną zgodnie z Polską Normą PN-R-04023:1996, próbki przed analizą sączone przez bibułę Whatman S&S.

Metody waloryzacyjne

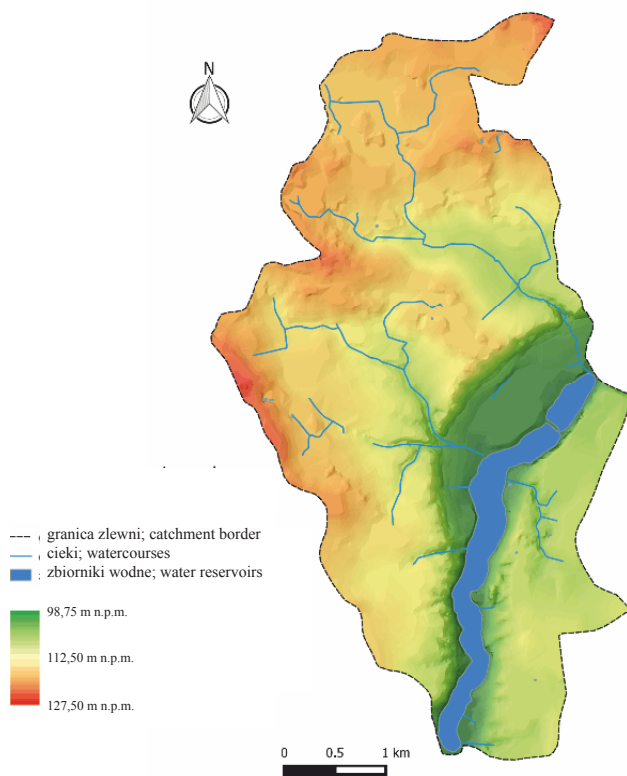
Na podstawie mapy topograficznej (1:10000), hydrograficznej (1:50000) i glebowo-rolniczej (1:5000) dokonano charakterystyki fizjograficznej zlewni (struktura użytkowania, numeryczny model terenu, mapa spadków, mapa zagrożenia erozją wodną powierzchniową). Opracowanie kartograficzne wykonano w programach QGIS 1.8 i SAGA GIS.

WYNIKI I DYSKUSJA

Waloryzacja obiektu badań

Obszar zlewni bezpośredniej jeziora jest terenem typowo rolniczym. W strukturze użytkowania zlewni Jeziora Gorzuchowskiego dominują grunty orne stanowiące 87% powierzchni (rys. 1). Na obszarach tych uprawiane są przede wszystkim rośliny zbożowe. Zlewnia charakteryzowała się małym udziałem lasów wynoszącym zaledwie 2,31%, podobny udział miały także użytki zielone (2,84%) oraz obszary zabudowane (2,99%).

Maksymalizacja produkcji rolniczej i związane z nią nawożenie, często niedostosowane do warunków środowiska i realnego zapotrzebowania roślin, doprowadziło do nagromadzenia w glebie fosforu. Analizy chemiczne wykazały, że w glebach zlewni bezpośredniej jeziora zawartość tego składnika pokarmowego kształtowała się na poziomie 13,21–16,26 mg $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 100 \text{ g}$ gleby⁻¹. Według klasyfikacji zasobności w składniki pokarmowe 67% gleb zlewni charakteryzowało się wysoką, a 30% średnią zawartością fosforu przyswajalnego (Mocek i in., 1997).



Rys. 2. Numeryczny model terenu obszaru zlewni Jeziora Gorzuchowskiego

Fig. 2. Digital elevation model of Gorzuchowskie lake catchment.

Analiza materiałów kartograficznych (map glebowo-rolniczych w skali 1:5000) wykazała, że grunty rolne w analizowanej zlewni tworzą przede wszystkim gleby lekkie (68,25%) i bardzo lekkie (25,25%). Skład granulometryczny wskazuje na małe zdolności retencyjne tych gleb względem składników biogennych i tym samym wysoki potencjał ich migracji do wód, w szczególności w warunkach intensywnej gospodarki rolnej.

Według stworzonego numerycznego modelu terenu zlewni bezpośredniej jeziora, badany obszar charakteryzuje się małymi spadkami nie przekraczającymi 3° (65,5% analizowanej powierzchni), zaledwie 4,1% powierzchni zlewni to tereny o spadkach powyżej 10°, które w większości zlokalizowane są wokół linii brzegowej jeziora. Na podstawie numerycznego modelu terenu domniamać można, że substancje transportowane będą głównie z północno-zachodniej części terenu zlewni w kierunku misy jeziornej (rys. 2).

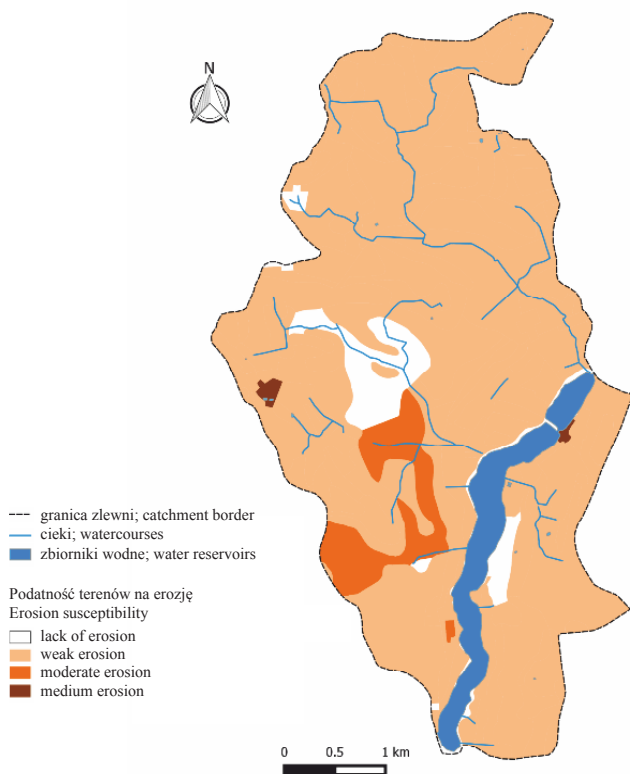
Według wytycznych Józefaciuk i Józefaciuka (1999) opracowano mapę zagrożenia erozją wodną powierzchniową. Słabo urozmaicona rzeźba terenu spowodowała, iż obszar zlewni w większości (83%) został zaliczony do terenów słabo narażonych na erozję powierzchniową (rys. 3) i teoretycznie dopływ fosforu z tego źródła nie powi-

nien stanowić czynnika dominującego. Zaledwie 5,17% analizowanej powierzchni zlewni narażone jest na erozję wodną powierzchniową w stopniu umiarkowanym i 3,6% w średnim.

Stężenia i specjacja fosforanów

Stężenia ortofosforanów (V) w wodach rzeki Małej Wełny w ppk Kłęcko (powyżej jeziora) przez większość okresu badawczego klasyfikowały je do I klasy jakości (<0,2 mg-dm⁻³). Wyjątek stanowił wrzesień 2005 roku, kiedy zanotowano znaczący wzrost stężenia tego anionów (1,9 mg PO₄³⁻-dm⁻³) (tab. 1). Natomiast w ppk Zakrzewo (poniżej jeziora) przez większość okresu badawczego stężenie PO₄³⁻ przekraczało wartość graniczną dla drugiej klasy. W tym punkcie pomiarowo-kontrolnym obserwowano wyraźny wzrost stężenia ortofosforanów (V) w listopadzie (1,3 mg PO₄³⁻-dm⁻³ w 2005 i 0,9 mg PO₄³⁻-dm⁻³ w 2006), co prawdopodobnie związane było z dopływem ścieków z lokalnej oczyszczalni, które przy jednocześnie niższych przepływach rzeki nie ulegały procesowi rozcieńczenia. Podsumowując, na podstawie stężeń ortofosforanów (V) stan ekologiczny rzeki określono wg RMS (2014) poniżej dobrego.

Zastosowany w pracy model geochemiczny Visual MINTEQ posłużył zarówno do określenia dominujących form ortofosforanów (V) w wodach, jak i do obliczeń indeksu saturacji soli fosforanowych. Umożliwiło to określenie, w jakich okresach dopływający fosfor był zatrzymywany w osadach dennych, a kiedy był uruchamiany. W analizie specjacyjnej ortofosforanów (V) uwzględniono takie parametry jak temperaturę wody, pH, stężenia: ditlenu rozpuszczonego, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ (tab. 1). Fosforany w okresie badawczym występowały głównie w postaci HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, CaHPO_{4(aq)} i MgHPO_{4(aq)} (rys. 4). Dominujący udział formy HPO₄²⁻ związany był przede wszystkim z odczynem wody, który wahał się w przedziale od pH 7,2 do 8,2 dla ppk Kłęcko i Jeziora Gorzuchowskiego. Nieco niższy zakres odczynu zanotowano dla próbek wód pobranych w ppk Zakrzewo (7,1–7,8), co przełożyło się na mniejszy udział formy HPO₄²⁻ i wyższy H₂PO₄⁻. Analiza specjacyjna fosforanów przeprowadzona w warunkach pH 7,2–8,2 wykazała dominację formy specjacyjnej HPO₄²⁻. Podobne wyniki modelowania geochemicznego fosforanów uzyskali Kozłowski i in. (2012). Obserwowali oni dominację dwóch form fosforanów HPO₄²⁻ i H₂PO₄⁻, przy czym anion diwodorooortofosforanowy (V) dominował do wartości odczynu pH 8, a następnie następowała zmiana formy dominującej na HPO₄²⁻. Wodne kompleksy CaHPO_{4(aq)} i MgHPO_{4(aq)} stanowiły łącznie około 30% fosforanów, z przewagą formy specjacyjnej CaHPO_{4(aq)} przez cały okres badań, od listopada 2004 r. do października 2006 r.. Związane było to z wyższym stężeniem kationów wapnia w analizowanych wodach. Niższe stężenie Mg²⁺ w wodach związane było przede wszystkim z małą zawartością magnezu w glebach, które stanowią



Rys. 3. Mapa zagrożenia erozją wodną powierzchniową zlewni Jeziora Gorzuchowskiego

Fig. 3. Map of potential surface runoff of Gorzuchowski lake catchment.

Tabela 1. Wybrane parametry fizykochemiczne jakości wody w zlewni Jeziora Gorzuchowskiego w latach hydrologicznych 2005–2006
Table 1. Selected physico-chemical surface water properties in Gorzuchowskie lake catchment in hydrological years 2005–2006.

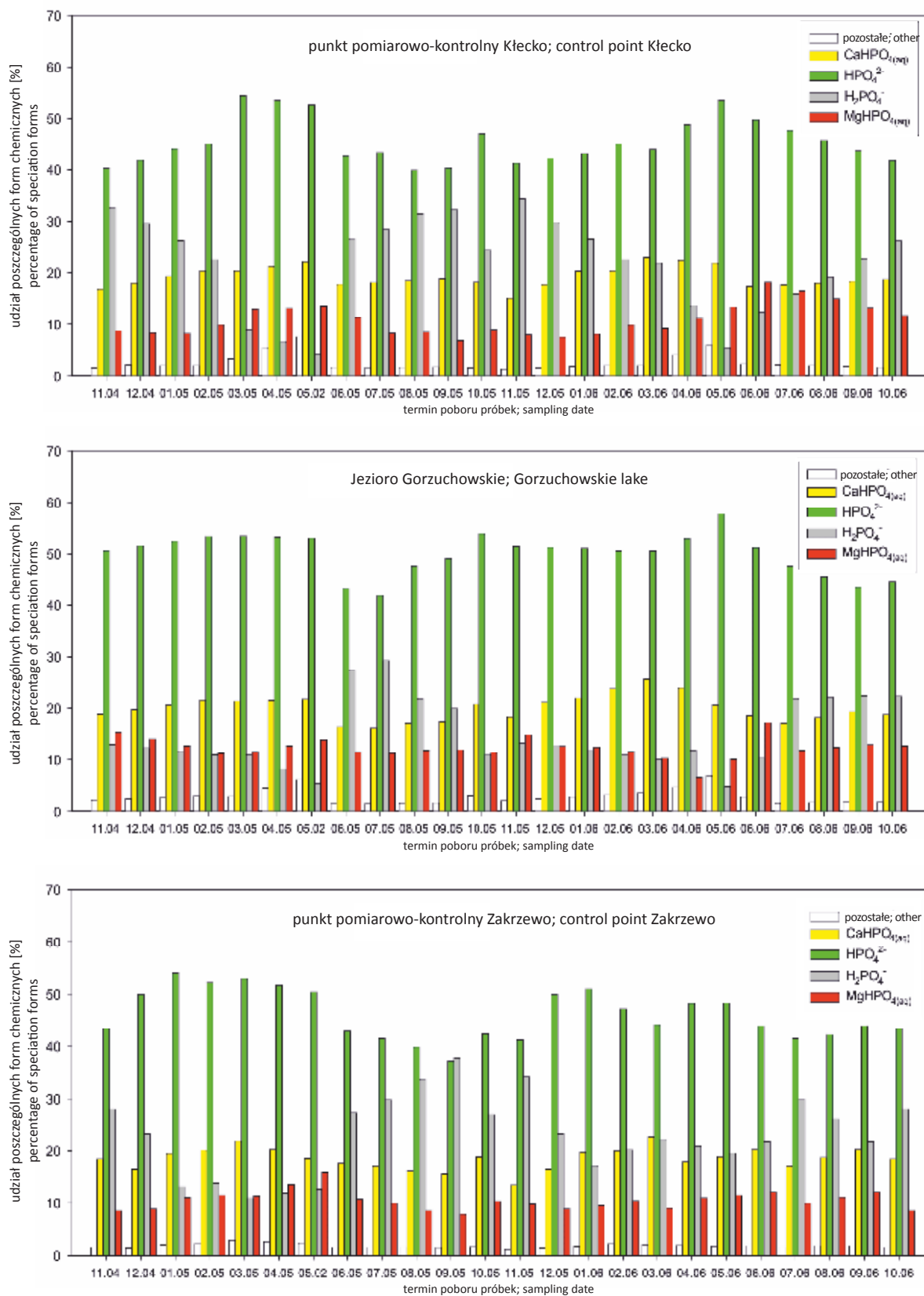
| Analizowany parametr Parameter | | ppk Kłęcko control point Kłęcko | Jezioro Lake | ppk Zakrzewo control point Zakrzewo | ppk Kłęcko control point Kłęcko | Jezioro Lake | ppk Zakrzewo control point Zakrzewo |
|---|---------------|---------------------------------------|-----------------|---|---------------------------------------|-----------------|---|
| | | półrocze zimowe; winter half year | | | półrocze letnie; summer half year | | |
| pH | zakres; range | 7,2–7,9 | 7,4–7,8 | 7,10–7,70 | 7,2–8,2 | 7,3–8,2 | 7,30–7,8 |
| | średnia; mean | 7,4 | 7,7 | 7,40 | 7,65 | 7,73 | 7,44 |
| | SD | 0,24 | 0,15 | 0,18 | 0,39 | 0,33 | 0,19 |
| O ₂ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 2,8–13,6 | 8,4–13,6 | 2,20–12,40 | 1,4–9,2 | 4,4–13,6 | 0,60–11,20 |
| | średnia; mean | 7,4 | 10,33 | 7,44 | 6,17 | 8,56 | 5,30 |
| | SD | 3,96 | 1,98 | 4,26 | 2,83 | 3,07 | 3,40 |
| Ca ²⁺ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 92–140 | 92–140 | 84–116 | 80–108 | 80–96 | 108–140 |
| | średnia; mean | 106 | 106 | 95,3 | 94,67 | 83,3 | 115 |
| | SD | 16,13 | 17,64 | 10,4 | 9,14 | 5,85 | 12,5 |
| Mg ²⁺ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 19,4–28,2 | 21,9–34,0 | 21,9–34,0 | 17–36,5 | 17–38,4 | 21,9–28,2 |
| | średnia; mean | 24,13 | 26,54 | 26,3 | 26,32 | 27,4 | 25,1 |
| | SD | 2,90 | 4,24 | 4,69 | 1,70 | 7,0 | 2,18 |
| Cl ⁻ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 80–85 | 80–90 | 75–90 | 75–90 | 80–90 | 75–90 |
| | średnia; mean | 81,7 | 84 | 83,3 | 81,7 | 84,16 | 83,0 |
| | SD | 2,36 | 3,74 | 4,71 | 5,53 | 3,43 | 5,1 |
| N-NO ₃ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 0,02–7,9 | 0,1–8,4 | 0,50–1,9 | 0,5–2,8 | 0,4–4,7 | 0,05–7,8 |
| | średnia; mean | 1,98 | 2,21 | 1,08 | 1,93 | 1,55 | 2,52 |
| | SD | 2,75 | 2,97 | 0,46 | 0,86 | 1,49 | 2,85 |
| N-NO ₂ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 0,01–0,04 | 0,01–0,05 | 0,05–0,10 | 0,01–0,09 | 0,01–0,07 | 0,01–0,05 |
| | średnia; mean | 0,03 | 0,021 | 0,047 | 0,05 | 0,03 | 0,032 |
| | SD | 0,01 | 0,02 | 0,036 | 0,03 | 0,02 | 0,016 |
| N-NH ₄ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 0,01–1,52 | 0,03–1,56 | 0,08–1,32 | 0,01–1,34 | 0,04–0,54 | 0,04–2,01 |
| | średnia; mean | 0,66 | 0,39 | 0,61 | 0,38 | 0,17 | 0,92 |
| | SD | 0,52 | 0,53 | 0,39 | 0,46 | 0,17 | 0,75 |
| SO ₄ ²⁻ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 130–145 | 137–162 | 135–151 | 132–159 | 139–160 | 138–163 |
| | średnia; mean | 140 | 148 | 143,8 | 147 | 147 | 147,4 |
| | SD | 5,97 | 8,67 | 6,56 | 8,67 | 6,62 | 9,14 |
| PO ₄ ³⁻ [mg·dm ⁻³] | zakres; range | 0,03–0,20 | 0,1–0,4 | 0,10–0,61 | 0,1–1,9 | 0,05–0,22 | 0,03–0,92 |
| | średnia; mean | 0,08 | 0,15 | 0,23 | 0,42 | 0,03 | 0,41 |
| | SD | 0,07 | 0,11 | 0,18 | 0,66 | 0,07 | 0,32 |

ppk – punkt pomiarowo-kontrolny

główne źródło tego kationu (Olszewska, 2005; IUNG, 2012). W wodach powierzchniowych zlewni Jeziora Gorzuchowskiego w latach hydrologicznych 2005–2006 panowały na ogół warunki sprzyjające uwstecznianiu aktywnych form fosforanów do postaci hydroksyapatytów. Według Stumma i Bacciniego (1978) są to najbardziej stabilne formy wytrąconych fosforanów w warunkach aerobowych, powstające przy pH 6–9 i stężeniu wapnia $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. W maju i czerwcu w Jeziorze Gorzuchowskim zaobserwowano występowanie warunków sprzyjających uwolnieniu fosforanów ze zdeponowanych osadów dennych. Niskie stężenia reaktywnych ortofosforanów (V) przyczyniały się do rozpuszczania hydroksyapatytów. Zmniejszenie zawartości fosforu w wodzie wynikało prawdopodobnie z intensywnie zachodzącego procesu fotosyntezy i poboru składników biogenych przez producentów pierwotnych.

Uwalnianie związków fosforu z osadów dennych zaobserwowano również w marcu 2005 r. dla ppk Zakrzewo oraz w marcu i październiku 2006 r. dla ppk Kłęcko.

Opracowana dla badanej zlewni mapa zagrożenia erozją wodną powierzchniową wykazała, że obszar ten jest w niewielkim stopniu zagrożony tym procesem. Tym samym można przyjąć, że ładunek fosforu dopływający do wód powierzchniowych wraz ze sływem powierzchniowym nie stanowił znaczącej pozycji. Opracowany przez Kanclerz (2011) bilans fosforu dla Jeziora Gorzuchowskiego wykazał, że źródła obszarowe stanowią prawie 30% całkowitego dopływu tego pierwiastka. Wysoka zawartość fosforu przyswajalnego w glebach zlewni, przy jednoczesnych słabych zdolnościach retencyjnych tych gleb spowodowała, iż na tym obszarze występują warunki zwiększające potencjalnie mobilność tego biogenu.



Rys. 4. Formy specjacyjne fosforanów w analizowanych wodach powierzchniowych zlewni jeziora Gorzuchowskiego
 Fig. 4. Speciation forms of phosphates in surface water in Gorzuchowskie lake catchment.

WNIOSKI

1. Stężenia ortofosforanów (V) w punktach pomiarowo-kontrolnych Kłecko i Zakrzewo w latach hydrologicznych 2005–2006 pozwoliły zakwalifikować wody rzeki Małej Wełny do stanu ekologicznego poniżej dobrego. Stężenia ortofosforanów (V) przekraczające wartości graniczne stanu dobrego zanotowano w listopadzie, co prawdopodobnie związane było z ładunkiem fosforanów dopływającym z lokalnej oczyszczalni i niskimi przepływami wody.

2. Warunki panujące w okresie badawczym (odczyn, stężenie wapnia i ortofosforanów (V)) sprzyjały z reguły wytrącaniu hydroksyapatytu i akumulacji fosforu w osadach dennych. W maju i czerwcu wystąpiły warunki sprzyjające uwalnianiu fosforu z osadów dennych jeziora, co związane było z niższymi stężeniami fosforanów w wodach jeziora.

3. W wodach powierzchniowych zlewni dominującą formą ortofosforanów (V) był anion HPO_4^{2-} . Przewaga tej formy specyficzyjnej związana była z odczynem badanych wód (pH 7,1–8,2).

PIŚMIENNICTWO

- Avilès A., Rodero J., Amores V., de Vicente I., Rodríguez M. I., Niell F.X., 2006.** Factors controlling phosphorus speciation in a Mediterranean basin (River Guadalfeo, Spain). *Journal of Hydrology*, 331(3-4): 396-408.
- Bryan S.E., Tipping E., Hamilton-Taylor J., 2002.** Comparison of measured and modeled copper binding by natural organic matter in freshwaters. *Comparative Biochemistry and Physiology, C: Toxicology & Pharmacology*, 133(1-2): 37-49.
- Czarnecka H. (red.), 2005.** Atlas podziału hydrograficznego Polski. cz. I i II. IMGW Warszawa.
- Gustafsson J.P., 2005.** Visual MINTEQ, ver 2.32. Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja, /<http://hem.bredband.net/b108693S>. (data dostępu 11.01.2016 r.)
- Håkanson L., Jansson. M., 1983.** Principles of lake sedimentology. Springer-Verlag, ss. 316-320.
- IUNG w Puławach: Monitoring chemizmu gleb ornych w latach 2010-2012. http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb (data dostępu 11.01.2016 r.)
- Jadczyzyn J., Mroczkowski W., Gosek S., 2014.** Erozyjne straty fosforu w doświadczeniu modelowym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17(1): 89-103.
- Jańczak J. (red.), 1996.** Atlas jezior Polski. tom I. Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
- Józefaciuk A., Józefaciuk Cz., 1999.** Ochrona gruntów przed erozją. Poradnik dla władz administracyjnych i samorządowych oraz służb doradczych i użytkowników gruntów. Wydawnictwo IUNG-Puławy.
- Kanclerz J., 2011.** Wpływ jeziora Gorzuchowskiego na jakość wód rzeki Małej Wełny. *Nauka Przyroda Technologie*, 5(5), #82.
- Kondracki J., 2009.** Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 468 ss.
- Kozłowski M., Komisarz J., Wiatrowska K., 2012.** Specjacja wybranych składników rozpuszczonych w wodach grunto-

- wych układu katenalnego na Pojezierzu Poznańskim. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 14: 607-622.
- Krygowski B., 1975.** Warunki geomorfologiczne. W: *Zaplecze wodne Poznania*; Żurawski M., UAM, Poznań.
- Lipiński W., 2005.** Zasobność gleb w fosfor przyswajalny. *Nawozy i Nawożenie*, 2(23): 49-54.
- Mikołajczak M., Pułyk M., Szeremietiew M., Tybiszevska E., 1998.** Stan czystości wód powierzchniowych w zlewni rzeki Małej Wełny. WIOŚ, Poznań.
- Mocek A., Drzymała S., Maszner P., 1997.** Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wydawnictwo AR Poznań.
- Olszewska M., 2005.** Wpływ niedoboru magnezu na wskaźniki wymiany gazowej, indeks zieloności liści (SPAD) i plonowanie *Lolium perenne* i *Dactylis glomerata*. *Łąkarstwo w Polsce*, 8: 141-148.
- PN-C-04576-08:1982. Polska Norma 1994. Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu azotanowego metoda kolorymetryczna z salicylanem sodowym.
- PN-EN 1899-2:2002P. Polska Norma. 2002. Jakość wody – Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn) – Część 2: Metoda do próbek nierozcieńczonych.
- PN-EN 25813:1997P. Polska Norma. 1997. Jakość wody – oznaczanie tlenu rozpuszczonego – metoda jodometryczna.
- PN-EN 26777:1999. Polska Norma. 1999. Jakość wody – Oznaczanie azotynów – Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej.
- PN-EN ISO 10523. Polska Norma. 2012. Jakość wody – oznaczanie pH.
- PN-EN ISO 6878:2006. Polska Norma. 2006. Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- PN-ISO 6060:2006P. Polska Norma. 2006. Jakość wody – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu.
- PN-ISO 7150-1:2002. Polska Norma. 2002. Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Część 1: Manualna metoda spektrometryczna.
- PN-ISO 9280:2002. Polska Norma. 2002. Jakość wody – Oznaczanie siarczanów(VI) – Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru.
- PN-ISO 9297:1994. Polska Norma. 1994. Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- PN-R-04023:1996. Polska Norma. 1996. Analiza chemiczno-rolnicza gleby – Oznaczanie zawartości przyswajalnego fosforu w glebach mineralnych.
- Reddy K.R., Kadlec R.H., Flaig E., Gale P.M., 1999.** Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29: 83-146.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, Dz.U. poz. 1482.
- Skwierawski A., Sobczyńska-Wójcik K., Rafałowska M., 2008.** Phosphorus runoff from small agricultural catchments under different land use intensity. *Journal of Elementology*, 13(4): 637-646.
- Stumm W., Baccimi P., 1978.** Man-made chemical perturbation of lakes, ss. 91-126, W: *Lakes – chemistry, geology, physics*; Lerman A., Springer New York.
- Tunney H., Carton O., O'Donnell T., Fanning A., 1998.** Phosphorus loss from soil to water. End of project report ARMIS 4022.

Zuo M., Renman G., Gustafsson J.P., Renman A., 2015. Phosphorus removal performance and speciation in virgin and modified argon oxygen decarburization slag designed for wastewater. *Water Research*, 87: 271-281.

J. Kanclerz, K. Wiatrowska, A. Adamska

PHOSPHOROUS CONCENTRATION IN SURFACE WATER OF GORZUCHOWSKIE LAKE CATCHMENT

Summary

This paper presents seasonal changes of phosphate concentration in Gorzuchowskie lake catchment during the hydrological years 2005–2006. Water samples were collected once every

month in two control points, above and below Gorzuchowskie Lake, and one from lake. Phosphorous speciation was done by Visual Minteq programme, based on chemical equilibrium constants. To evaluate potential risk of phosphate transport from agricultural sources digital elevation model, a map of potential surface runoff and analysis of soil cover were used. Based on phosphate concentration water quality of the Mała Wełna River (control point Kłęcko and Zakrzewo) was classified as below good. Results obtained showed that phosphate occurs mainly as HPO_4^{2-} anions. Ambient conditions prevailing during the analysed period favoured precipitation of P in the form of hydroxylapatite and its accumulation in bottom sediments. Only in May and June phosphate concentration in water was so low that release of phosphorus from sediment was observed.

key words: lake, phosphate, speciation