

Janina Kaniuczak, Łukasz Augustyn

ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH I FOSFORANÓW W WODACH POWIERZCHNIOWYCH PRZEZNACZONYCH DO ZAOPATRZENIA LUDNOŚCI W WODĘ DO SPOŻYCIA

Streszczenie. Związki azotu i fosforu są powszechnie występującymi związkami w wodach powierzchniowych, których ilość waha się w zależności od różnych czynników. Jak wynika z analiz przeprowadzonych w ciągu minionych kilkunastu lat (1997-2010), zawartość azotanów (V), azotanów (III) i fosforanów (V) w wodach powierzchniowych Wisłoki, na wysokości miasta Mielca, wykazywała tendencję malejącą, a azotu organicznego i amoniaku rosnącą. Występowała także zależność pomiędzy zawartością związków azotowych i fosforanów (V), a porą roku i pH wody. Na ogół ich zawartość wzrastała wraz ze zwiększaniem się pH wody, a największe zawartości stwierdzano latem lub jesienią, najniższe zaś wiosną.

Słowa kluczowe: azot organiczny, amoniak, azotany (V), azotany (III), fosforany (V).

WSTĘP

O stanie czystości dolnego biegu rzeki Wisłoki decydują zanieczyszczenia komunalne i przemysłowe (przemysł chemiczny, rolno-spożywczy) odprowadzane z Mielca i Dębicy oraz rolnictwo [20].

Najważniejszym i jednocześnie najpowszechniejszym zagrożeniem dla jakości wód powierzchniowych jest ich eutrofizacja, która powoduje nadmierną kumulację zanieczyszczeń biogenych w wodzie w postaci związków azotu i fosforu. Najczęstszą przyczyną użyźniania wody są spływy z pól uprawnych oraz biogeny docierające do wód powierzchniowych wraz ze ściekami [1, 2, 4, 16-18]. Aktualna sytuacja wód powierzchniowych w Polsce wynika z niedostatecznie oczyszczonych ścieków komunalnych i przemysłowych, a także odprowadzania wód dołowych pochodzących z przemysłu wydobywczego, w szczególności z kopalń węgla kamiennego.

Duży wpływ na pogarszanie się zasobów wód płynących mają związki azotu i fosforu, które trafiają do cieków wodnych wraz z ściekami komunalnymi. Stwierdzono, że aż 65% związków azotowych trafia do rzek w wyniku spływów powierzchniowych z terenów rolniczych. Szacuje się jednocześnie, że roczne straty fosforanów w wyniku wymycia wynoszą od 0,1-5% [2, 6, 9]. Pewne ilości

Janina KANIUCZAK – Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Uniwersytet Rzeszowski, jkaniuczak@univ.rzeszow.pl

Łukasz AUGUSTYN – Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Uniwersytet Rzeszowski, Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Mielcu, augustynlukasz@wp.pl

fosforanów mogą pochodzić także z wietrzenia i rozpuszczania minerałów, erozji gleby oraz opadów atmosferycznych, jednakże udział tych czynników nie ma takiego znaczenia jak zanieczyszczenia antropogeniczne [4, 15, 17].

W minionych latach uważano, iż gleby uprawne są w stanie skutecznie zatrzymać związki fosforu w kompleksie sorpcyjnym, jednak nadmierne stosowanie nawozów fosforowych przy jednoczesnym, słabym, zatrzymywaniu związków fosforu w kompleksie sorpcyjnym, powoduje jego nadmierne wymywanie do wód powierzchniowych [9].

W ciekach słodkowodnych azot występuje w różnych formach jako:

- czysty pierwiastek z atmosfery,
- rozpuszczalne związki nieorganiczne pochodzące ze skorupy ziemskiej,
- różnego typu związki organiczne zawarte w materii organicznej [3].

W środowiskach słodkowodnych duża część azotu zakumulowana jest w organizmach żywych i ich szczątkach. Azot jest budulcem białek i aminokwasów, podstawowych cegiełek żywych organizmów. Jednakże powszechnym jest występowanie azotu w wodach powierzchniowych w postaci wolnego azotu, azotanów (V), azotanów (III) i amoniaku, który w wodzie występuje jako jon amonowy [3, 12].

Bardzo ważnym elementem środowiska wodnego jest fosfor, ze względu na dużą niestabilność oddziaływania przy niewielkich wahaniami zawartości. Zbyt mała jego ilość w wodzie znacznie ogranicza produktywność biocenozy, natomiast jego nadmiar prowadzi często do jej destrukcji [3, 9].

Jakość wód powierzchniowych ma duże znaczenie dla gospodarki, dlatego istnieją unormowania prawne określające sposób ich monitorowania i ochrony (Rozp. Min. Środ...2002r oraz Ustawa Prawo wodne, [14, 19]).

Celem pracy jest ocena zawartości związków azotowych (azot organiczny, amoniak, azotany (V), azotany (III)) i fosforanów (V) w wodach powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia.

OPIS TERENU BADAŃ

Brzegowe ujęcie wody dla wodociągu sieciowego Mielec oparte jest na zasobach rzeki Wisłoki, która przepływa w całości przez obszar województwa podkarpackiego równoleżnikowo, z południa na północ, a jej dorzecze obejmuje powierzchnię 4110,2 km². Obszar źródłkowy Wisłoki położony jest w makroregionie Beskidy Środkowe, w centralnej części mezoregionu Beskid Niski, gdzie znajduje się Magurski Park Narodowy i Jaśliski Park Krajobrazowy. W obrębie otuliny obszarów chronionych do niedawna prowadzono intensywną działalność rolniczo-hodowlaną, obecnie zaniechaną [20]. Poniżej górzystej części Beskidu Niskiego, Wisłoka wpływa do makroregionu Pogórze Środkowobeskidzkie. Są to głównie tereny rolnicze o znacznym stopniu przekształcenia środowiska przyrodniczego. Obszar ten, aż do Pilzna, pokrywają urodzajne gleby, dlatego w krajobrazie dominują uprawy. Poniżej Pilzna Wisłoka wpływa do Kotliny Sandomierskiej, gdzie w okolicy Mielca (w obrębie Niziny Nadwiślańskiej) uchodzi do Wisły.

Ujęcie wody dla wodociągu sieciowego Mielec (położonego w obrębie Doliny Dolnej Wisłoki) zlokalizowane jest przy ulicy Wojsławskiej w Mielcu, rzeczywista wydajność ujęcia wynosi 9680m³/dobę, co stanowi niespełna 25% możliwości produkcyjnych ujęcia, wynikających z pozwolenia. Jest to ujęcie brzegowe powyżej lokalizacji miasta, nie dysponujące stacją osłonową [19].

MATERIAŁ I METODY

Wyniki badań dotyczące zawartości różnych form azotu i fosforanów pochodziły z następujących lat: azotu organicznego – 1997-2001 (37 analiz), amoniaku – 1999-2010 (84 analizy), azotanów (V) – 1999-2010 (84 analizy), azotanów (III) – 1999-2002 (41 analiz) i fosforanów (V) – 1997-2010 (97 analiz). Badania te prowadzone były w ramach monitoringu przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Mielcu. Próbkę wody pobierano wg procedury kontrolnej PK/PP/01 *Pobieranie próbek do badań w ramach nadzoru bieżącego* i instrukcji kontrolnej IK/PP/SK/01/01 *Pobieranie próbek wody do badań fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych* opartych na zaleceniach norm:

- PN-EN ISO 5667-3:2005, *Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 3. Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*;
- PN-EN ISO/IEC 17020:2006/Ap1:2007, *Ogólne kryteria działania różnych rodzajów jednostek inspekcyjnych*.

Badania wykonywano w akredytowanym laboratorium Pracowni Higieny Komunalnej (nr akredytacji: AB 695) działającego w oparciu o normę PN-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007, *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących* wg procedur analitycznych:

- azot organiczny: PN-73/C-04576/11, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu organicznego*;
- amoniak: PN-C-04576-4:1994, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nessleryzacji*;
- azotany (V): PN-82/C-04576/08, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym*;
- azotany (III): PN-EN 26777:1999, *Jakość wody. Oznaczanie azotynów. Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej*;
- fosforany (V): PN-73/C04537/02, *Woda i ścieki. Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie rozpuszczalnych ortofosforanów metodą kolorymetryczną przy użyciu molibdenianu amonowego i chlorku cynawego jako czynnika redukującego* i PB/HK-07, *Badanie ortofosforanów w wodzie metodą spektrofotometryczną z molibdenianem amonu* (procedura badawcza PSSE Mielec).

Badania przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru EPOLL-20 ECO.

Wyniki badań analizowano biorąc pod uwagę średnie zawartości: roczne i z wielolecia oraz w zależności od pory roku i wartości pH próbki wody. Dokonano obliczeń statystycznych: trendy, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności

i NIR wg Tukey'a przy poziomie istotności $p=0,05$. Oceniono także jakość wody w rzece Wisłoka, w punkcie ujęcia wody powierzchniowej dla miasta Mielca, na podstawie analizowanych parametrów odnosząc się do Rozp. Min. Środ. z 2002 r. [14], które wymienia trzy kategorie jakości wody, w zależności od wartości granicznych wskaźników:

- kategoria A1 – woda wymagająca prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji i dezynfekcji;
- kategoria A2 – woda wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, dezynfekcji (chlorowania końcowego);
- kategoria A3 – woda wymagająca wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego) [14].

Nie wszystkie parametry były oznaczane z równą częstotliwością w czasie całego okresu badawczego, co wynikało ze zmian legislacyjnych dotyczących kontrolnej działalności Państwowej Inspekcji Sanitarnej, a także możliwości badawczych laboratorium Powiatowej Stacji Sanitarно-Epidemiologicznej w Mielcu. Pobory próbek oparte były na rocznym planie pracy, który ulegał niewielkim modyfikacjom w zależności od warunków hydrologicznych na rzece Wisłocze (pobory próbek nie obejmowały okresów nagłych przyborów wód).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartość różnych form azotu i fosforanów w wodach rzeki Wisłoki pochodzącej z ujęcia dla miasta Mielca wraz z parametrami statystycznymi przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość różnych form azotu i fosforanów (V) w wodach rzeki Wisłoki wraz z parametrami statystycznymi

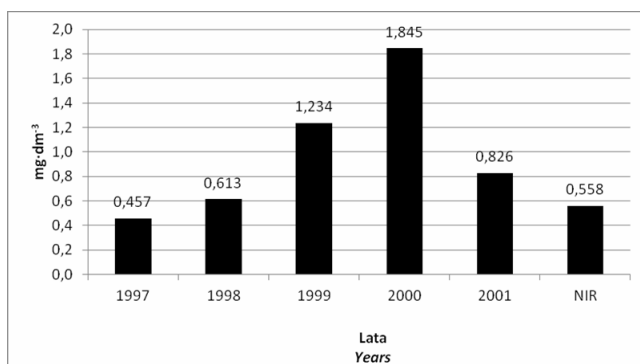
Table 1. The content of different forms of nitrogen and phosphates in Wisłoka's waters with statistical parameters

L.p.	Wyszczególnienie Specification	Azot organiczny Organic nitrogen	Amoniak Ammonia	Azotany (V) Nitrites	Azotany (III) Nitrites	Fosforany (V) Phosphates
		mg·dm ⁻³				
1	Minimum Minimum	0,240	0,103	0,660	0,000	0,070
2	Maksimum Maximum	5,080	1,850	21,252	0,222	0,630
3	Średnia Medium	0,951	0,640	5,603	0,021	0,206
4	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,867	0,369	3,960	0,038	0,121
5	Współczynnik zmienności (%) Variation of coefficient	91,2	57,6	70,7	178,7	58,7
6	Trend zawartości w okresie badawczym Trend of content in the study period	rosnący growing	rosnący growing	malejący diminishing	malejący diminishing	malejący diminishing

AZOT ORGANICZNY

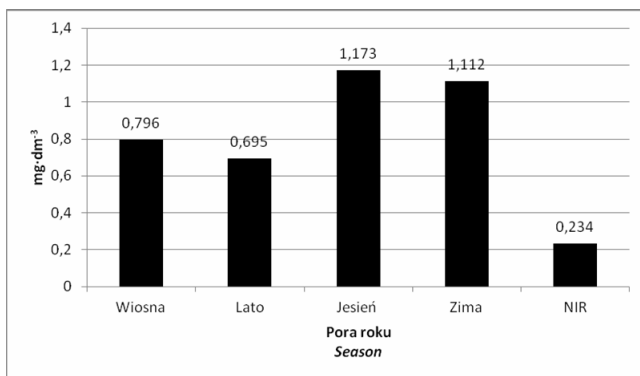
W badanym okresie zawartość azotu organicznego zwiększała się od wartości $0,457 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w roku 1997 do $1,845 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w roku 2000. W ostatnim roku badawczym średnia ilość azotu organicznego obniżyła się do poziomu $0,826 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 1). Najmniejszą zawartość w wieloletniu oznaczono latem 1997 r. ($0,240 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a największą jesienią 1999 r. ($5,080 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Średnia zawartość azotu organicznego w badanym okresie wynosiła $0,951 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tab. 1).

Analiza zawartości azotu organicznego w zależności od pory roku wykazała największą zawartość jesienią, nieco mniejszą zimą, znacznie mniejszą wiosną, a najmniejszą latem. Zawartości te wahały się w granicach od $0,796-1,173 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, dla okresu wiosna-jesień, a $0,695 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w sezonie letnim (rys. 2). Według Grabińskiej [4] największe zawartości azotu pojawiają się w rzekach w okresie wiosennych roztopów, co nie znajduje odzwierciedlenia w powyższych badaniach.



Rys. 1. Średnia zawartość azotu organicznego w latach 1997-2001

Fig. 1. The medium content of organic nitrogen in the years 1997-2001



Rys. 2. Średnia zawartość azotu organicznego w zależności od pory roku w latach 1997-2001

Fig. 2. The medium content of organic nitrogen dependent of the season in the years 1997-2001

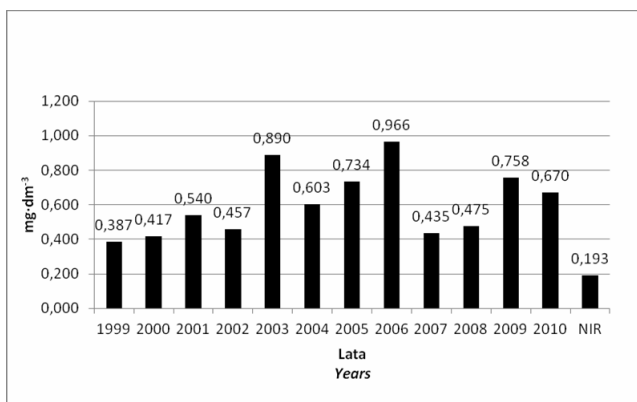
W zależności od wartości pH wody, ilość azotu organicznego zwiększała się w przedziale pH od poniżej 7,0 do 7,5, t.j. od zawartości średniej z pięciolecia wynoszącej $1,317 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ do $1,463 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a następnie obniżyła się do zawartości

0,896 mg·dm⁻³ dla przedziału pH od 7,6-8,0. Nie stwierdzono obecności azotu organicznego w próbkach wody o pH powyżej wartości 8,1.

Miary rozproszenia wyników t.j. odchylenie standardowe całej serii oznaczeń w okresie badawczym oraz współczynnik zmienności zamieszczono w tabeli 1. Dojlido i Skonieczek [3, 15] podają, że zawartość azotu organicznego w wodach powierzchniowych zależy od ilości materii organicznej i może kształtować się w granicach od dziesiątych części do kilku mg·dm⁻³, jednakże dla wód silnie zanieczyszczonych zawartości te mogą sięgać od kilkunastu do nawet 100 mg·dm⁻³. Z przedstawionych wyników badań wynika, że w ciągu pięciu lat nie stwierdzono zawartości azotu organicznego w wodzie powyżej kilku mg·dm⁻³ (zawartość maks. 5,080 mg·dm⁻³).

AMONIAK

Zawartość amoniaku zwiększała się w ciągu całego okresu badawczego (rys. 3). Najniższa średnia zawartość amoniaku wystąpiła w roku 2007 (0,435 mg·dm⁻³), a najwyższa w roku 2006 (0,966 mg·dm⁻³). Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki analiz, zawartość amoniaku w okresie badawczym kształtowała się w przedziale od 0,103 mg·dm⁻³ (latem 1999 r.) do 1,85 mg·dm⁻³ (jesienią 2003 r.). Średnia zawartość amoniaku wynosiła 0,640 mg·dm⁻³ (tab. 1), co odpowiada kategorii A2 dla kryteriów jakości wód powierzchniowych określonych w Rozp. Min. Środ. z 2002 r. [14]. W badanym okresie zawartość amoniaku mieściła się w kryterium podanym w tym rozporządzeniu i nie determinowała klasyfikacji wód rzeki Wisłoki, która w głównej mierze zależna była od wskaźników sanitarnych [8, 10].



Rys. 3. Średnia zawartość amoniaku w latach 1999-2010

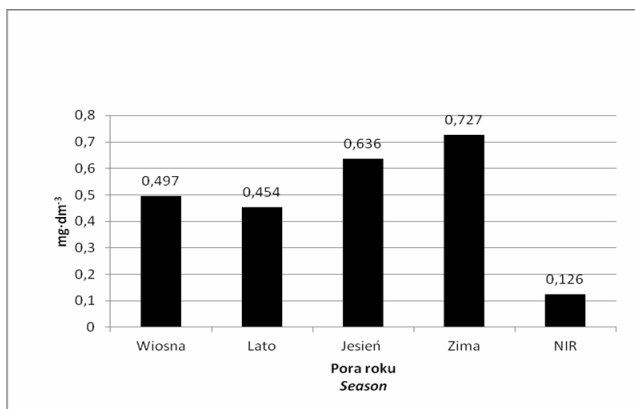
Fig. 3. The medium content of ammonia in the years 1999-2010

W wodach powierzchniowych zawartość amoniaku wynosi od setnych części do kilku mg·dm⁻³ [3]. Z tego wynika, że zawartość tego biogenu w wodach powierzchniowych Wisłoki nie odbiegała od poziomów jakie podają inni autorzy [3]. Szeroko zakrojone inwestycje prowadzone w latach 90-tych, w celu eliminacji

zanieczyszczania rzek ściekami bytowo-gospodarczymi, związane z kanalizacją terenów miast i wsi, doprowadziły do obniżenia dużych ładunków tego amoniaku trafiającego do rzek wraz ze ściekami. Również na terenie zlewni rzeki Wisłoki prowadzono wiele inwestycji związanych z kanalizacją terenów zurbanizowanych, co obniżyło ładunki ścieków deponowanych do rzek. Jak wynika z uzyskanych danych (rys. 3), nie doprowadziło to do ciągłego i skutecznego zmniejszania się ilości azotu amonowego trafiającego do Wisłoki w obrębie Mielca. Prawdopodobnie wiązało się to ze stopniowym wzrostem zużycia nawozów mineralnych obserwowanym w ostatnich latach [7, 18]. Zużycie mineralnych nawozów azotowych przekłada się bezpośrednio na ilość związków azotu (w tym amoniaku – tzw. „świeżego zanieczyszczenia wód”), trafiających ze spływem powierzchniowym do wód [5, 11, 15].

Odchylenie standardowe dla analizowanych wyników badań wody wynosiło $0,369 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności 57,6% (tab. 1).

Analiza wyników badań zawartości amoniaku w zależności od pory roku wykazała największą zawartość tej formy azotu w miesiącach zimowych ($0,727 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz jesiennych ($0,636 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Najmniejsze zawartości amoniaku występowały latem ($0,454 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz wiosną ($0,497 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (rys. 4). Według Dojlido, Grabińskiej i in. [3, 5] zawartości azotu amonowego wykazują duże wahania w ciągu roku, zazwyczaj małe ilości tego składnika występują latem, w okresach wyższych temperatur. Wówczas rośliny pobierają azot, budując tkanki, a część ulega nityfikacji. Natomiast zimą, w okresach niskich temperatur, szczególnie kiedy obserwujemy pokrywę lodową, amoniak osiąga duże zawartości, rzędu kilku mg/dm^3 . Podobne zależności stwierdzono w uzyskanych wynikach badań wody z rzeki Wisłoki (rys. 4).

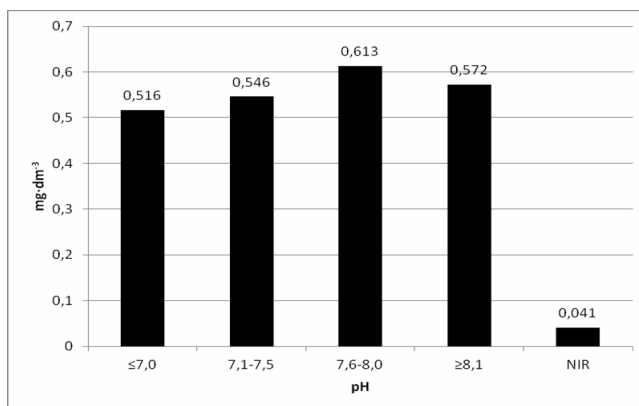


Rys. 4. Średnia zawartość amoniaku w zależności od pory roku w latach 1999-2010

Fig. 4. The medium content of ammonia dependent of the season in the years 1999-2010

Analizowano również zmiany zawartości amoniaku w zależności od wartości pH wody (rys. 5). Stwierdzono, że w przedziale od $\text{pH} < 7$ do 8,0, zawartość amoniaku w wodzie stopniowo się zwiększała, począwszy od zawartości $0,516 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ do $0,613 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Natomiast powyżej $\text{pH} 8,1$ średnia zawartość

amoniaku w wodach zmniejszała się do $0,572 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co może świadczyć, iż o odczynie decyduje zawartość innego alkalizującego związku chemicznego [3].



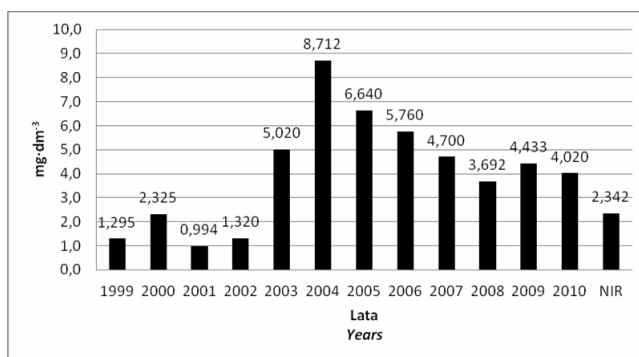
Rys. 5. Średnia zawartość amoniaku w zależności od wartości pH w latach 1999-2010

Fig. 5. The medium content of ammonia dependent of the pH value in the years 1999-2010

AZOTANY (V)

Zawartości azotanów (V) w badanych wodach, w przeciwieństwie do amoniaku, obniżały się od $5,698 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (1999 r.) do $4,020 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w ostatnim roku pomiarów. Jedynie w roku 2000 i 2004 średnie roczne zawartości azotanów (V) były zdecydowanie wyższe od wartości z początku analizowanego okresu (rys. 6). Najmniejszą zawartość azotanów (V) oznaczono wiosną 2004 r. i wyniosła $0,660 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a największą wiosną 2000 r. ($21,252 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Takie zawartości azotanów (V) oznaczone w wodach Wisłoki, pozwalają na zaszeregowanie jej wód do najlepszej kategorii A1 [14].

Średnia zawartość azotanów (V) w Wisłocie z wielolecia wyniosła $5,603 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, przy odchyleniu standardowym $3,96 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i współczynniku zmienności 70,7% (tab. 1).

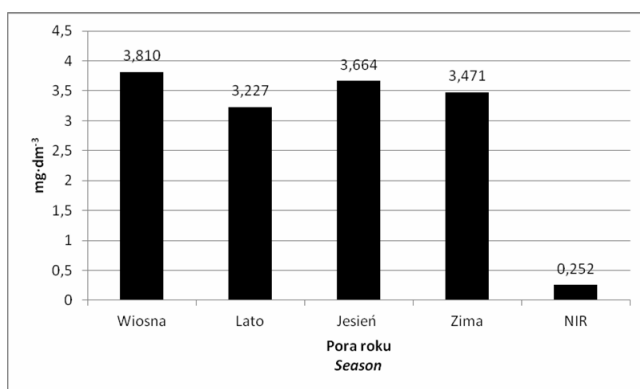


Rys. 6. Średnia zawartość azotanów (V) w latach 1999-2010

Fig. 6. The medium content of nitrates in the years 1999-2010

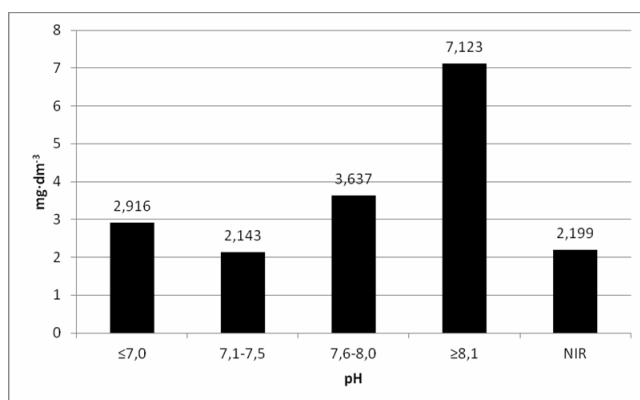
Z zamieszczonych danych (rys. 7), wynika, że nie występują wyraźne wahania sezonowe w zawartości azotanów (V) w wodzie [3]. Z badań wód Renu wynika, że zawartości azotanów (V) latem są średnio dwa razy niższe niż zimą, co nie znajduje odzwierciedlenia w wynikach badań wód Wisłoki. Dojlido, Pulikowski i in. [3, 13] zwracają uwagę, iż taki układ zależności może być zaburzony poprzez dopływ ścieków zawierających duże ilości azotu.

Zawartości azotanów (V) analizowano, uwzględniając pH wody. Jak wynika z danych (rys. 8), zachodzi dodatnia zależność pomiędzy wzrostem wartości pH a ilością azotanów (V) w wodzie. Przy wartości pH wody poniżej 7 – średnia zawartość azotanów (V) wynosiła $2,916 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, następnie lekko obniżała się do poziomu $2,143 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (przy pH od 7,1 do 7,5), a przy pH powyżej 8,1 wynosiła $7,123 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Rys. 7. Średnia zawartość azotanów (V) w zależności od pory roku w latach 1999-2010

Fig. 7. The medium content of nitrates dependent of the season in the years 1999-2010

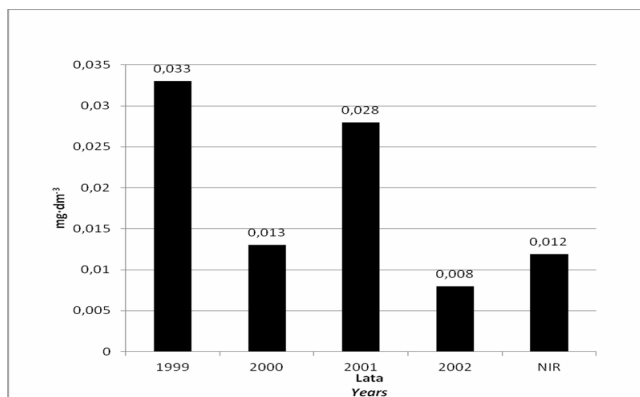


Rys. 8. Średnia zawartość azotanów (V) w zależności od wartości pH w latach 1999-2010

Fig. 8. The medium content of nitrates dependent of the pH value in the years 1999-2010

AZOTANY (III)

Od początku okresu badawczego zawartość azotanów (III) obniżała się (lecz nie systematycznie), od zawartości $0,033 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w 1999 r. do poziomu $0,008 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w 2002 r. Wynika z tego, że nastąpił prawie 4-krotny spadek stężenia tego biogenu w wodzie (rys. 9). Jak podaje Jaroń-Warszyńska i in. [10], azotany (III) były częstym wskaźnikiem chemicznym spychającym wody Wisłoki poza klasyfikację jakościową wód powierzchniowych.



Rys. 9. Średnia zawartość azotanów (III) w latach 1999-2002

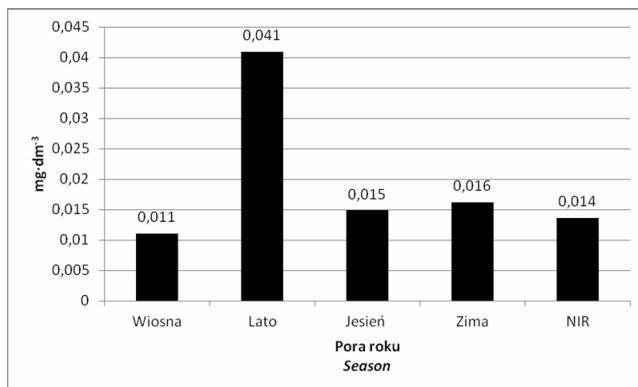
Fig. 9. The medium content of nitrites in the years 1999-2002

Średnia zawartość azotanów (III) w wieloleciu wynosiła $0,021 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, odchylenie standardowe $0,038 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności osiągnął poziom 178,7%, co świadczy o dużej zmienności wyników (tab. 1). Stwierdzono, że w wodach powierzchniowych występują duże wahania poziomu azotanów (III) w zależności od stopnia zanieczyszczenia cieku i mogą się wahać od tysięcznych części $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w wodach czystych, do nieco większych w wodach zanieczyszczonych [3].

Analiza wyników badań zawartości azotanów (III) w zależności od pory roku wykazała, że najwyższe ich ilości występowały latem ($0,041 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najniższe wiosną ($0,011 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), co jest średnio prawie 4 razy mniej niż w okresie letnim. Taki rozkład sezonowy tego składnika wynika z przemian jakie zachodzą w ciągu roku w wodach powierzchniowych. Badania Dojlido [3] wskazują, że zawartość azotanów (III) wykazuje duże wahania w ciągu roku, zazwyczaj małe zawartości tych związków występują zimą i miesiącach jesiennych, tj. w okresach niższych temperatur. Wówczas rośliny nie pobierają azotu amonowego i azotanowego i nie zachodzi proces nitryfikacji. Natomiast latem, w okresach wyższych temperatur, zawartość azotanów (III) jest większa ze względu na proces nitryfikacji przekształcający amoniak i azotany (V) w azotany (III) [3]. Podobnie układają się zależności w badaniach dotyczących azotanów w wodach rzeki Wisłoki (rys. 10).

Najwyższe średnie zawartości azotanów (III) ($0,029 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), występowały w przedziale pH wody pomiędzy 7,1-7,5, a najmniejsze ($0,009 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), przy

pH poniżej 7 (ok. 3-krotnie mniej). Natomiast w przedziale pH 7,6-8,0 średnia zawartość azotanów obniżała się ($0,021 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a nie oznaczono azotanów (III) w wodzie o pH powyżej 8,0.



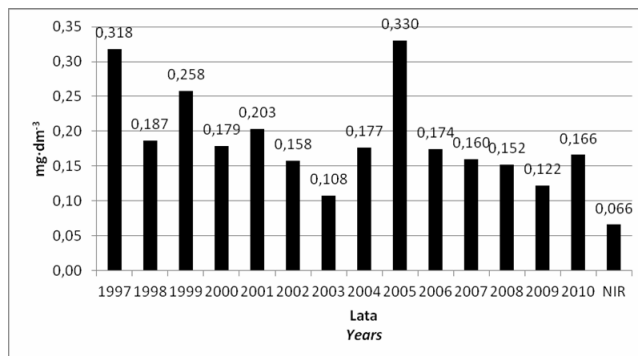
Rys. 10. Średnia zawartość azotanów (III) w zależności od pory roku w latach 1999-2002

Fig. 10. The medium content of nitrites dependent of the season in the years 1999-2002

FOSFORANY (V)

Zawartość fosforanów (V) stopniowo obniżała się w okresie badań (rys. 11). W roku początkowym średnia zawartość fosforanów (V) wynosiła $0,318 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast w końcowym roku – $0,166 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Minimalna zawartość fosforanów (V), jaką oznaczono wiosną 1999 r., wynosiła $0,070 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a maksymalna latem 1997 r. ($0,630 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Średnia zawartość z okresu 14 lat badań wynosi $0,206 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co klasyfikuje wody Wisłoki w kategorii A1 ($0,4 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Jednak w ciągu badanego okresu występowały maksymalnie zawartości fosforanów (V) powyżej $0,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, lecz nie przekraczały poza wartość $0,7 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co jest graniczną wartością kategorii A3 wód powierzchniowych [14].

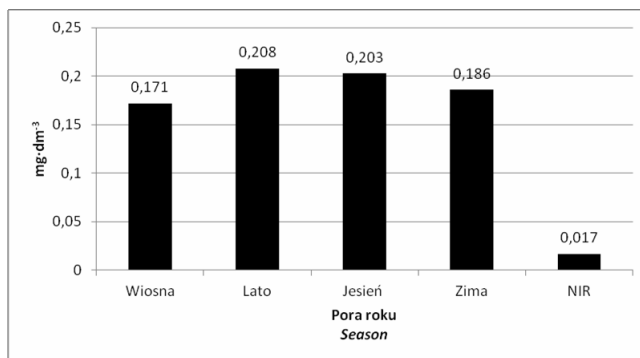
Z danych statystycznych wynika, że odchylenie standardowe wyników wyniosło $0,121 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast zmienność określana współczynnikiem zmienności wyniosła 58,7% (tab. 1).



Rys. 11. Średnia zawartość fosforanów (V) w latach 1997-2010

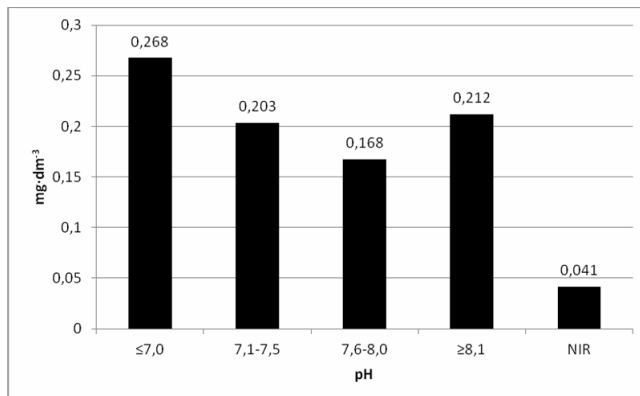
Fig. 11. The medium content of phosphates in the years 1997-2010

Ocena zawartości fosforanów (V) ze względu na porę roku wykazała, że najniższe zawartości tych jonów występowały wiosną ($0,171 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najwyższe latem ($0,208 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i jesienią ($0,203 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). W badaniach dotyczących zawartości fosforanów (V) w Wiśle [3], stwierdzono, że największa zawartość fosforanów (V) w tej rzece występowała zimą, a najmniejsza wiosną (podobnie jak w Wisłocce). Większe zawartości fosforanów w okresie letnim, mogły być spowodowane opadami atmosferycznymi [4, 6, 7, 9], z którymi wpłynęło do Wisłoki więcej fosforu z pól wraz ze spływem powierzchniowym (rys. 12).



Rys. 12. Średnia zawartość fosforanów (V) w zależności od pory roku w latach 1997-2010

Fig. 12. The medium content of phosphates dependent of the season in the years 1997-2010



Rys. 13. Średnia zawartość fosforanów (V) w zależności od wartości pH w latach 1997-2010

Fig. 13. The medium content of phosphates dependent of the pH value in the years 1997-2010

Klasyfikując zawartość fosforanów (V) ze względu na pH, stwierdzono ich dużą zmienność. Najwyższą zawartość fosforanów (V) osiągnięto przy pH poniżej 7 ($0,286 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), następnie stężenie tych jonów obniżało się do zawartości $0,168 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w przedziale pH 7,6-8,0. Po przekroczeniu pH 8,1 zawartości fosforanów (V) w wodzie podwyższały się do średniej zawartości $0,212 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 13). W zależności od wartości pH wody występują różne formy fosforu w wodzie [3], a wraz ze wzrostem pH, na ogół wzrasta zawartość fosforanów (V).

Nie stwierdzono podobnej zależności w wodach powierzchniowych rzeki Wisłoki (rys. 13).

WNIOSKI

1. Średnia zawartość azotu organicznego w wodzie rzeki Wisłoki, pochodzącej z ujęcia dla miasta Mielca wzrastała w ciągu 5-letniego okresu badawczego.
2. Zawartość amoniaku i azotanów (V) wykazywała tendencję wzrostu w czasie okresu badawczego. Zawartości te nie przekraczały norm dotyczących wód powierzchniowych określonym w Rozporządzeniu z 2002r.
3. Średnie zawartości azotanów (III) i fosforanów (V) w czasie badanego okresu systematycznie obniżały się. Biorąc pod uwagę unormowania prawne, badane wody nie były zaszeregowane jako wody pozaklasowe w tym zakresie.
4. Badane parametry wody powierzchniowej Wisłoki z ujęcia dla miasta Mielca wykazywały dużą zmienność w zależności od pory roku i pH wody. Na ogół najwyższe koncentracje związków biogennych występowały latem i jesienią, a najniższe wiosną i zimą, zaś wraz ze wzrostem wartości pH wody zwykle wzrastały zawartości badanych związków.
5. Analiza wyników badań i porównanie z danymi literaturowymi pozwala stwierdzić, iż najczęściej średnie zawartości analizowanych związków nie odbiegają od średnich określonych przez innych autorów (zajmujących się podobną tematyką badawczą).
6. Ze względu na systematyczne rozwijanie się działań proekologicznych na terenie zlewni Wisłoki, dążących do wyeliminowania zanieczyszczeń tej rzeki (kanalizowanie terenów wiejskich, budowa oczyszczalni ścieków i modernizacja starych) oraz działalność fundacji zrzeszającej gminy w zlewni Wisłoki „Czysta Wisłoka”, można sądzić, że stan czystości wód tej rzeki będzie ulegał systematycznej poprawie. Dotyczyć to będzie szczególnie jej parametrów chemicznych, w tym najbardziej istotnych związków eutrofizujących.

LITERATURA

1. Allan J. D., 1998. Chemizm wód płynących, (w:) Ekologia wód płynących, Wyd. Nauk. PWN, Wa-wa: 36-59.
2. Dobrzańska B., Dobrzyński G., Kielczewski D., 2008. Niedobory i zanieczyszczenie wód. (W:) Ochrona środowiska przyrodniczego, Wyd. Nauk. PWN, Wa-wa: 159-169.
3. Dojlido J. R., 1995. Skład chemiczny wód powierzchniowych, (w:) Chemia wód powierzchniowych, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok, 15-25; 71-207.
4. Grabińska B., 2011. Zmiany jakości wód rzecznych na tle zróżnicowania warunków przyrodniczych oraz sposobu użytkowania zlewni, (w:) Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim, Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn: 223-253.
5. Grabińska B., Koc J., Skwierawski A., Rafałowska M., Sobczyńska-Wójcik K., 2005. Stężenia i odpływ azotu amonowego z wodami rzecznyymi ze zlewni i zróżnicowanym użytkowaniu. Inż. Ekol., 13: 81-86.

6. Grabińska B, Koc J., Skwierawski A., Sobczyńska-Wójcik K., Rafałowska M., 2005. Stężenia i odpływ fosforu ogólnego z wodami rzecznyymi ze zlewni i zróżnicowanym użytkowaniu. Inż. Ekol., 13: 87-92.
7. Jodłowski A., 1995. Problemy związane z uzdatnianiem wód zeutrofizowanych do celów wodociągowych, PIOŚ, Wa-wa.
8. Jaroń-Warszyńska R., Nawrot J., Sikora A, 2002. Ochrona wód powierzchniowych, (w:) Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001 r., WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ: 53-141.
9. Kiryluk A., Rauba M., 2011. Wpływ rolnictwa na stężenie fosforu ogólnego w wodach powierzchniowych zlewni rzeki Śliny. Inż. Ekol., 26: 122-132.
10. Makina J., Dunnet D., Kowalik P., Water pollution In Poland, European Water Pollution
11. Niemiryż E., Taylor R., Makowski Z., 1993. Zagrożenie substancjami biogennymi wód powierzchniowych, PIOŚ, BMŚ, Wa-wa.
12. Pawełek J., 1998. Ochrona jakości i zasobów wód. Zasady racjonalnej gospodarki wodą”, Materiały z VIII Międz. Konf. Nauk.-Tech., Zakopane-Kościelisko, 17-19. 06 1998 r.
13. Pulikowski K., Pałuch J., Paruch A., Kostrzewa S., 2005. Okres pojawiania się maksymalnych stężeń azotanów w wodach powierzchniowych. Inż. Ekol., 12: 66-67.
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27.11.2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
15. Skonieczek P., 2011. Zagrożenia wód na obszarach wiejskich, (w:) Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim, Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn: 87-107.
16. Stan środowiska w województwie podkarpackim w latach 1999-2008, WIOŚ w Rzeszowie, BMŚ, Rz-ów, 48-84, 2009.
17. Szymczyk S., Zagroda wiejska jako źródło zanieczyszczenia wód, (w:) Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim, Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn, 107-121, 2011.
18. Szymczyk S., Rafałowska M., 2011. Wpływ intensywnej produkcji rolniczej i melioracji odwadniających na jakość wód powierzchniowych i gruntowych, (w:) Ochrona zasobów i jakości wody w krajobrazie wiejskim, Współ. Probl. Kształ. i Ochr. Środ., Olsztyn: 121-137.
19. Ustawa z dn. 18 lipca 2001r. Prawo wodne (Dz. U. Nr 115, poz. 1229).
20. Zawada A., 2002. Ogólna charakterystyka geograficzno-gospodarcza województwa podkarpackiego, (w:) Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001 r., WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ: 9-19.

THE CONTENT OF NITROGEN COMPOUNDS AND PHOSPHATES IN SURFACE WATER INTENDED FOR SUPPLY IN DRINKING WATER

Abstract. Nitrogen and phosphorus compounds are common in surface waters, whose quantity varies depending on various factors. As it comes from studies conducted over the past several years (1997-2010), content of nitrates, nitrites and phosphates in the surface waters of Wisłoka, at the height of the town Mielec, showed a downward trend and organic nitrogen and ammonia nitrogen the upward trend. There was a relationship between the content of nitrogen compounds and phosphates and the season and pH of the water. In general, their content increased with increasing of the pH in the water and the greatest contents was found in summer or autumn and the lowest in spring.

Keywords: organic nitrogen, ammonia, nitrates, nitrites, phosphate.