

Elżbieta Kulikowska-Karpińska*, Krzysztof Kłusewicz*

**OCENA CHEMICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ WÓD SZTUCZNEGO
ZBIORNIKA W SIEMIANÓWCE W LATACH 2007–2008**

**ESTIMATION OF CHEMICAL CONTAMINATION IN SIEMIANÓWKA
WATERS IN YEARS 2007–2008**

Słowa kluczowe: woda, azotany, fosforany, metale ciężkie.

Key words: water, nitrate, phosphate, heavy metals.

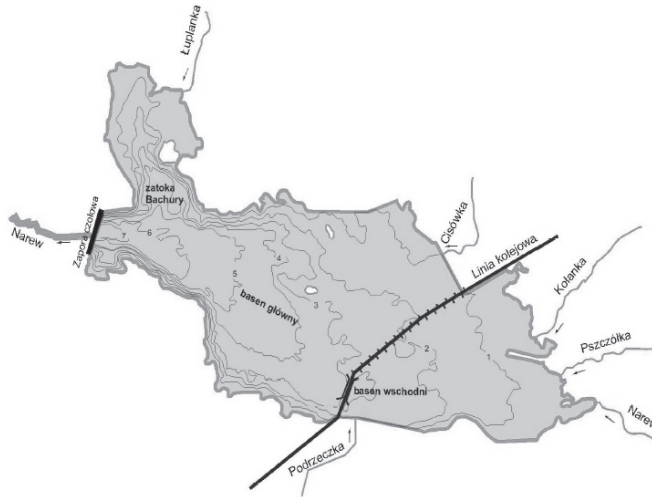
The aim of the work was estimation of chemical pollution in water of Siemianówka in years 2007–2008. In the water sample the concentration of nitrate (III) and nitrate (V), phosphate, lead and cadmium were determined. In the water of Siemianówka the concentration of nitrate(III) and nitrate (V) as well as concentration of phosphate (PO_4) depended an year season. The most higher concentration estimated compound were observed in the winter, the lowest in the spring. The concentrations of nitrate (III) were corresponded with norms of class I and II of the water purity. The concentration of nitrate (V) were high and corresponded with norms of IV and V class of water purity. The lead concentration was low and in 100% corresponded with year season and for this reason belongs to class I, II, and III of surface water purity.

1. WPROWADZENIE

W latach sześćdziesiątych XX w. w województwie białostockim (obecne podlaskim) wzrosło zapotrzebowanie na zwiększenie zasobów wodnych. Przyczyną były perspektywiczne plany intensywnego prowadzenia rolnictwa oraz konieczność zaopatrzenia w wodę rozwijających się w tym regionie ośrodków przemysłowych [Górniak 2006]. Plan gospodarki wodnej opracowany w latach 1963–1964 wykazał, że w zlewni górnej Narwi występują deficyty wody w wysokości 165 m³/rok [Sokołowski 1999]. Zbiornik retencyjny miał zbilansować przyszłe zapotrzebowanie na wodę w 80%. Projekt Zbiornika Siemianówka wybra-

* **Dr hab. Elżbieta Kulikowska-Karpińska, mgr Krzysztof Kłusewicz – Zakład Toksykologii, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, ul. Kilińskiego 1, 15-089 Białystok; tel.: 85 748 56 04; e-mail: ekotoksylogia@wp.pl**

no kierując się najkorzystniejszymi parametrami topograficznymi oraz techniczno-ekonomicznymi (rys.1).



Rys. 1. Zbiornik Siemianówka

Fig. 1. Water reservoir Siemianówka

Obiekt podzielony jest na basen główny, rozciągający się od zapory czołowej do nasypu linii kolejowej Siemianówka-Cisówka, oraz basen wschodni, okresowo zalewany. Płytki basen wschodni rozciąga się od linii kolejowej do granicy państwa z Białorusią. Rzekami zasilającymi zbiornik są: Narew, Pszczółka, Cisówka, Kołanka, Budy, Bachury i Babia Góra [Ocena jakości wód... 2008]. Pojemność maksymalna zbiornika (przy maksymalnej rzędnej piętrzenia 145 m n.p.m.) wynosi 79,5 mln m³. Długość zalewu wynosi 13,5 km, szerokość od 0,8 km do 4,5 km. Głębokość zależna jest od rzędnej piętrzenia, a jej uśredniona wartość wynosi 2,5 m, przy czym maksymalna głębokość to 8 m. Zalew zajmuje powierzchnię 3250 ha [Górniak 2006, Sokołowski 1997]. Czasze obiektu wypełnia fragment doliny pokrytej torfami do 1,7 m miąższości, pod którymi zalegają plejstocenijskie piaski i gliny [Górniak 1992]. Tereny zajęte przez zbiornik w większości były obszarami podmokłymi o charakterze bagiennotorfowym, wykorzystywanymi jako użytki zielone [Ocena jakości wód rzeki Narew... 1994].

2. CEL, MATERIAŁY I METODY

Celem niniejszej pracy była ocena zanieczyszczeń chemicznych wód sztucznego Zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008. Wodę do badań pobierano ze Zbiornika Siemianówka w dwóch punktach pomiarowych: Bondary i Siemianówka, w następujących okresach: wiosna 2007 r. (kwiecień), lato 2007 r. (wrzesień) oraz jesień 2007 r. (listopad), zima 2007–2008 r. (grudzień, styczeń, luty i marzec) oraz wiosna 2008 r. (kwiecień).

W pobranych próbach wód oznaczano:

- stężenie azotanów (III) i azotanów (V) spektrofotometryczną metodą Griessa–Ilosvaya [Wojciechowska 2003],
- stężenie fosforanów (PO_4) spektrofotometryczną metodą molibdenianową [Siepak 1992],
- stężenie kadmu i ołowiu metodą spektrofotometrii atomowo-absorbcyjnej z elektrotermiczną atomizacją w kuwecie grafitowej – GF ASS [Pinta 1977].

Opracowanie danych przeprowadzono w programie Microsoft Office Excel 2003.

3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W Polsce jest ponad 90 sztucznych zbiorników wodnych. Zbiornik Siemianówka zajmuje 14 miejsce na liście największych zbiorników w kraju, ze zdolnością do gromadzenia wody wynoszącą 79,5 mln m^3 przy powierzchni 32,5 km^2 [Chełmicki 2002]. Wody zbiorników zaporowych w Polsce są przeważnie silnie zanieczyszczone. Głównymi przyczynami zanieczyszczenia zbiorników są:

- dopływy termiczne,
- dopływy substancji toksycznych z przemysłu i rolnictwa,
- kwaśne deszcze,
- zanieczyszczenia nutrienami (głównie rolnictwo i wody ściekowe).

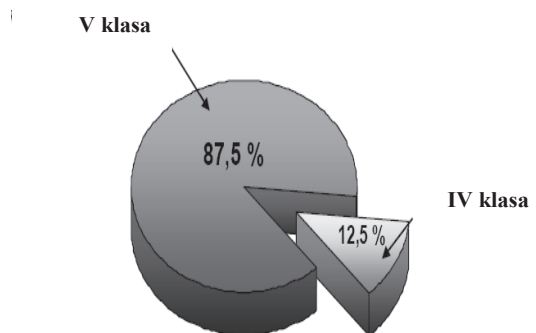
Ocenę chemicznych zanieczyszczeń wód sztucznego zbiornika w Siemianówce rozpoczęto w kwietniu 2007 r. i zakończono w kwietniu 2008 r. Ze względu na obszerne zagadnienie, jakie stanowi zanieczyszczenie chemiczne wód, przedmiotem badań w pobranych próbach wody były stężenia: azotanów (V) i azotanów (III), fosforanów (PO_4) oraz kadmu i ołowiu. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1 – wartości badanych parametrów i zakresy stężeń, oraz na rysunkach 1–5 procent prób należących do poszczególnych klas jakości wód.

Tabela 1. Chemiczne zanieczyszczenia wód Zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008

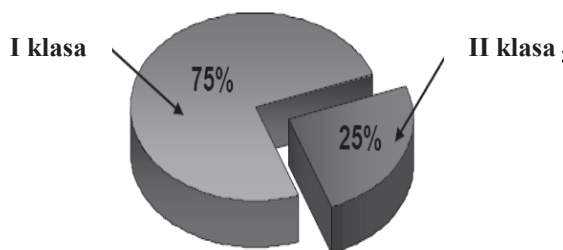
Table 1. Chemical contamination in Siemianówka water in years 2007–2008

L.p.	Okres pobrania prób	Miejsce pobrania prób	$KNO_3(V)$ [mg/dm^3]	$NaNO_2(III)$ [mg/dm^3]	PO_4^{3-} [mg/dm^3]	Pb [$\mu g/dm^3$]	Cd [$\mu g/dm^3$]
1	IV. 2007	Siemianówka	55,0	0,033	0,750	0,752	1,710
2	IX. 2007	Bondary/Siemianówka	66,0	0,022	1,719	1,719	0,326
3	XI. 2007	Siemianówka	85,0	0,013	2,097	2,097	0,611
4	XII. 2007	Bondary/Siemianówka	88,4	0,027	0,122	0,122	0,964
5	I. 2008	Bondary/Siemianówka	100,9	0,035	1,046	1,046	0,766
6	II. 2008	Bondary/Siemianówka	89,8	0,015	0,002	0,002	0,413
7	III. 2008	Bondary/Siemianówka	56,3	0,018	1,254	1,254	0,652
8	IV. 2008	Bondary/Siemianówka	46,3	0,022	0,358	0,358	1,489
Zakres stężeń			46,3–100,9	0,013–0,035	0,002–2,097	0,002–2,097	0,326–1,710

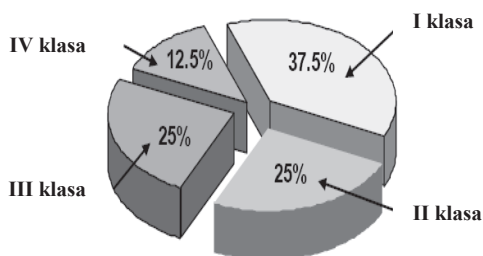
Źródło: opracowanie własne na podstawie uzyskanych wyników.



Rys.1. Procentowy rozkład stężeń azotanów (V) w wodach Zbiornika Siemianówka
Fig.1. Percentage of concentration of nitrate (V) in water of Siemianówka



Rys. 2. Procentowy rozkład stężeń azotanów (III) w wodach Zbiornika Siemianówka
Fig. 2. Percentage of concentration of nitrate (III) in water of Siemianówka

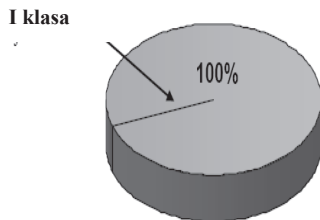


Rys. 3. Procentowy rozkład stężeń fosforanów w wodach Zbiornika Siemianówka
Fig. 3. Percentage of concentration of phosphates in water of Siemianówka

Przynależność wód powierzchniowych do klas jakości określono zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód [2004].

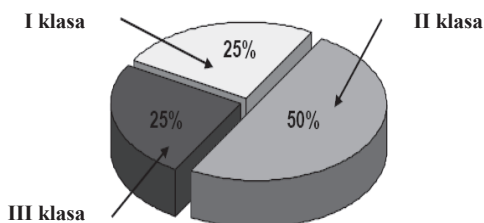
Stężenie azotanów (V) w próbach wody pochodzących ze Zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008 mieściło się w granicach 46,3–100,9 mg KNO_3/dm^3 . Stopniowy wzrost

stężenia azotanów (V) w badanych wodach odnotowano od września 2007 r. do stycznia 2008 r. Od lutego do kwietnia 2008 r. obserwowano zmniejszenie stężenia azotanów (V) w wodzie zbiornika. Najmniejsze stężenie azotanów (V) stwierdzono w kwietniu 2007 r. i w kwietniu 2008 r., największe w wodzie zbiornika w styczniu 2008 r.



Rys. 4. Procentowy rozkład stężeń ołowiu w wodach Zbiornika Siemianówka

Fig. 4. Percentage of concentration of lead in water of Siemianówka



Rys. 5. Procentowy rozkład stężeń kadmu w wodach Zbiornika Siemianówka

Fig. 5. Percentage of concentration cadmium in water of Siemianówka

Procentowy rozkład stężeń azotanów (V), sklasyfikowanych według obowiązujących norm jakości wód, w wodach Zbiornika Siemianówka przedstawiono na rysunku 1. Wody, w których stężenie azotanów (V) było wyższe niż 50 mg/dm³ i kwalifikowało je do V klasy jakości wód powierzchniowych, stanowiły 87,5%. Wody o stężeniu azotanów (V) mieszczącym się w granicach 26–50 mg/dm³, co odpowiadało IV klasie jakości wód, stanowiły 12,5%. Stężenie azotanów (III) w próbach wody w okresie od kwietnia 2007 r. do kwietnia 2008 r. mieściło się w granicach od 0,013 do 0,035 mg NaNO₂/dm³. Największe stężenie azotanów (III) odnotowano w kwietniu 2007 r. i styczniu 2008 r., najmniejsze natomiast w listopadzie 2007 r. i w lutym 2008 r. Największy, bo 75% udział stężeń azotanów (III) w badanych wodach, to wody klasyfikujące się do I klasy jakości wód powierzchniowych. W 25% badanych prób stężenie azotanów (III) odpowiadało II klasie jakości wód powierzchniowych (rys. 2).

Stężenie fosforanów w wodach pobranych ze Zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008, mieściło się w granicach 0,11–0,74 mg/dm³. Duże stężenie fosforanów w badanych wodach odnotowano we wrześniu i grudniu 2007 r., największe w styczniu 2008 r., natomiast najniższe, tj. 0,11 mg/dm³ w marcu 2008 r. Wody, w których stężenie PO₄ było mniejsze niż 0,2 mg/dm³ stanowiły 37,5% i odpowiadały I klasie jakości wód. Po 25% stanowiły

odpowiednio wody II i III klasy jakości wód, a 12,5% to wody mieszczące w IV klasie jakości wód powierzchniowych (rys. 3).

Pośród wszystkich badanych prób największe stężenia azotanów oraz fosforanów odnotowano w okresie zimowym. Należy sądzić, że zwiększenie stężenia wymienionych substancji zawierających biogeny jest spowodowane zimową stagnacją, którą charakteryzuje obniżona vegetacja organizmów [Dijlido 1995]. W okresie od lutego do kwietnia 2008 r. odnotowano niższe stężenia azotanów i fosforanów w stosunku do grudnia 2007 r. i stycznia 2008 r. Najprawdopodobniej jest to konsekwencją pobierania i zużywania tych związków w okresie wiosenno-letnim przez rozwijające się organizmy zasiedlające zbiornik [Chełmiczki 2002, Dojlido 1995]. Stężenia azotanów (III) w badanych próbach wody (niezależnie od pory okresu badawczego) zawierają się w przedziałach wartości odpowiadającym I i II klasie jakości wód powierzchniowych. Można przypuszczać, że azotany (III), będąc związkami nietrwałymi, przejściowymi w reakcjach biochemicznych utleniania amoniaku, w warunkach tlenowych i w obecności mikroorganizmów są przekształcane w azotany (V) [Gorlach 2002]. Potwierdzeniem tego zjawiska może być odnotowany wysoki poziom stężeń azotanów (V) w badanych próbach wody podczas całego okresu badawczego.

Najniższe stężenia fosforanów odnotowano w okresie od lutego do kwietnia 2008 r. Należy sądzić, że fosforany podobnie jak związki azotu, w okresach wczesnej wiosny są zużywane przez organizmy żywe w procesach vegetacji. Obserwowane wysokie stężenie fosforanów w listopadzie 2007 r. może być konsekwencją niskiego stanu wód w tym okresie na Zbiorniku Siemianówka.

Stężenie ołowiu w wodach pobranych ze Zbiornika Siemianówka w latach 2007–2008 mieściło się w granicach 0,002–2,097 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największe wartości stężeń ołowiu odnotowano we wrześniu i listopadzie 2007 r., najmniejsze, wręcz śladowe ilości stwierdzono w lutym 2008 r.

Stężenia ołowiu mimo wahań wartości w poszczególnych próbach wody pobranych w różnych porach roku nie przekroczyły 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i w 100 procentach odpowiadały I klasie jakości wód powierzchniowych (rys. 4). Odnotowane niskie stężenie ołowiu w badanych wodach wynika prawdopodobnie z braku przemysłu w tym rejonie, a także z niskiej aktywności ruchu samochodowego w okolicach obiektu [Ocena czystości wód... 2008, Sokołowski 1997].

Stężenie kadmu w badanych próbach mieściło się w granicach 0,326–1,710 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. W 25 procentach badanych prób stężenie kadmu zawierało się w I klasie, w 50 procentach w II klasie i w 25 procentach w III klasie jakości wód powierzchniowych (rys. 5). Najwyższe stężenia kadmu odnotowano w kwietniu w 2007 i w kwietniu 2008 r. W tych miesiącach stężenie kadmu w badanych wodach kwalifikowało je do III klasy jakości wód. W okresie od września 2007 r. do marca 2008 r. wartości stężeń odpowiadały I i II klasie jakości wód. Można przypuszczać, że obserwowane duże stężenia kadmu w badanych wodach mają związek z obecnością substancji azotowych (azotany (V), azotany (III), amoniak) i humusowych w wodach Zbiornika Siemianówka, a także z właściwościami chemicznymi samego kadmu.

Substancje humusowe powstają w procesie przemian związków organicznych zawartych w szczątkach roślinnych i zwierzęcych. Mają one charakter kwasów organicznych i wykazują zdolność tworzenia stosunkowo trwałych połączeń z metalami ciężkimi, zwiększając ich zawartość w wodzie. Substancje te występują głównie w wodach spływających z terenów bagiennych i torfowisk [Kaleta 2004]. W wodach Zbiornika Siemianówka substancje humusowe pochodzą z wód Narwi, przepływającej przez bagnisto-torfowe tereny na obszarze Białorusi, oraz z rozkładających się pokładów torfu na dnie zbiornika. Na stężenie kadmu w wodach zbiornika wpływają również związki azotu, uwalniające się w trakcie obumierania organizmów roślinnych i zwierzęcych [Ocena czystości wód... 2008]. Kadm nie utrzymuje się długo w toni wodnej, ponieważ jest wytrącany lub adsorbowany przez osady dennie. Pozostaje w osadach dennych, jeżeli woda ma odczyn obojętny bądź zasadowy [Dojlido 1995].

Stężenia substancji biogennych, azotanów i fosforanów w badanych wodach Zbiornika Siemianówka potwierdzają jego wysoką trofię, tłumacząc tym samym okresowe zakwity wody. Problem jego zarastania oraz negatywnego wpływu na środowisko jest poważny. W roku 2000 rozpoczęto program rekultywacji Zbiornika Siemianówka. Opiera się on na biomanipulacji gatunkami ryb oraz zabiegami biologiczno-technicznymi [Górniak 2006].

4. PODSUMOWANIE

W wodach Zbiornika Siemianówka stężenia azotanów (III) i azotanów (V) oraz fosforanów (PO_4) były zależne od pory roku (okresu wegetacyjnego). Największe stężenia badanych związków odnotowano w sezonie zimowym, najmniejsze wiosną.

Stężenia azotanów (III) w badanych próbach wody zawierały się w przedziałach wartości odpowiadających I i II klasie jakości wód powierzchniowych. Stężenie azotanów (V) było duże i odpowiadało IV i V klasie jakości tych wód.

Stężenie ołowiu było małe i w 100 procentach odpowiadało I klasie jakości wód powierzchniowych.

Wartości stężenia kadmu wykazywały dynamikę zmian w zależności od pory roku, klasyfikując wody zbiornika do I, II i III klasy jakości wód powierzchniowych.

PIŚMIENICTWO

- CHEŁMICKI W. 2002. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. PWN, Warszawa.
- DOJLIDO J.R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- GORLACH E., MAZUR T. 2002. Chemia rolna. PWN. Warszawa.
- GÓRNIAK A. 1992. Nowy zbiornik zaporowy „Siemianówka” na Górnjej Narwi. Czasopismo Geograficzne 63: 234–236.
- GÓRNIAK A. 2006. Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990–2004 i jego rekultywacja. Uniwersytet w Białymstoku.

- KALETA J. 2004. Substancje humusowe w środowisku wodnym. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej nr 218. Budownictwo i Inżynieria Środowiska 38.
- PINTA M. 1977. Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej. PWN, Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobów prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód.** Dz.U. Nr 32, poz. 284.
- SOKOŁOWSKI J. 1997. Monografia Zbiornika Wodnego Siemianówka. Wojewódzki Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Białymstoku. Białystok.
- SIEPAK J. 1992. Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań.
- Ocena stanu czystości Zbiornika Siemianówka w 2006 roku.** 2008. Biblioteka Monitoringu Środowiska. WIOŚ, Białystok.
- Ocena jakości wód rzeki Narew w profilu granicznym w latach 1977–1993 oraz jakości wód Zbiornika Siemianówka w latach 1991–1993.** 1994. Biblioteka Monitoringu Środowiska. WIOŚ, Białystok.
- WIERZBICKI T.L. 1997. Analiza wody i ścieków. Politechnika Białostocka.
- WOJCIECHOWSKA M. 2003. Spektrofotometryczne metody oznaczania azotanów (III), (V) i tlenków azotu na bazie reakcji Griessa-Ilosvaya. Wiadomości Chemiczne 57: 1181–1208.