

Hanna Siwek

**ZACHOWANIE SIĘ FRAKCJI MINERALNEGO FOSFORU
W INTERFAZIE OSAD–WODA MAŁYCH ZBIORNIKÓW
WODNYCH NA OBSZARACH WIEJSKICH**



Szczecin 2011

140766
25802
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Hanna Siwek

**ZACHOWANIE SIĘ FRAKCJI MINERALNEGO FOSFORU
W INTERFAZIE OSAD-WODA MAŁYCH ZBIORNIKÓW
WODNYCH NA OBSZARACH WIEJSKICH**

Szczecin 2011

Recenzenci
JÓZEF KOC
ANDRZEJ SAPEK

Opracowanie redakcyjne
KATARZYNA MITAN



W. 140766

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO
W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-066-3

WYDAWNICTWO UCZELNIANE ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449 47 60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk: PPH „Zapol” Dmochowski, Sobczyk, Sp.j., 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 91 434 10 21
e-mail: zarzad@zapol.com.pl

D. 733/200

Spis treści

Wstęp

Wody

1. Wprowadzenie do tematu wody w ekosystemach

1.1. Cykl wodny w ekosystemach

1.2. Wpływ wody na procesy biologiczne i chemiczne w wodzie

1.3. Wpływ wody na procesy fizyczne w wodzie

Woda i życie

2. Wprowadzenie

2.1. Wpływ wody na życie

2.2. Wpływ wody na życie

2.3. Wpływ wody na życie

2.4. Wpływ wody na życie

2.5. Wpływ wody na życie

2.6. Wpływ wody na życie

2.7. Wpływ wody na życie

2.8. Wpływ wody na życie

2.9. Wpływ wody na życie

2.10. Wpływ wody na życie

2.11. Wpływ wody na życie

2.12. Wpływ wody na życie

2.13. Wpływ wody na życie

2.14. Wpływ wody na życie

2.15. Wpływ wody na życie

2.16. Wpływ wody na życie

2.17. Wpływ wody na życie

2.18. Wpływ wody na życie

2.19. Wpływ wody na życie

2.20. Wpływ wody na życie

„Spośród wszystkich pierwiastków obecnych w żywych organizmach dla ekologii prawdopodobnie najważniejszy jest fosfor”

G.E. Hutchinson, *The phosphorus cycle in lakes*

Spis treści

Wykaz symboli	7
1. Wstęp.....	9
2. Mechanizmy przemieszczania fosforu między wodą i osadem.....	13
2.1. Odkładanie fosforu w osadach dennych.....	13
2.2. Mobilizacja fosforu z osadów dennych w ekosystemach wodnych.....	14
2.3. Odrębność małych zbiorników wodnych	17
3. Materiał i metody.....	19
3.1. Opis terenu badań.....	19
3.2. Pobieranie próbek wody i osadów.....	20
3.3. Analiza wody.....	21
3.4. Analiza osadów	22
3.5. Ocena stanu troficznego badanych wód	25
3.6. Metody statystyczne i chemometryczne.....	25
4. Wyniki badań.....	27
4.1. Ogólna charakterystyka badanych osadów.....	27
4.2. Zmiany stężenia związków fosforu w fazie wodnej w cyklu sezonu wegetacyjnego	29
4.3. Związek między wybranymi abiotycznymi i biotycznymi parametrami wody badanych zbiorników a stężeniem fosforu w wodzie.....	35
4.4. Fosfor i jego mineralne frakcje w osadach dennych	47
4.5. Wpływ metali na zawartość fosforu we frakcjach.....	57
5. Dyskusja	65
6. Wnioski.....	73
Załącznik	75
Literatura	79
Summary.....	87
Zusammenfassung	89

Wykaz symboli

Al_P	– fosfor reaktywny związany w osadzie z glinem, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
APA	– aktywność fosfatazy alkalicznej
BD_P	– fosfor reaktywny uwalniany z osadu w warunkach zredukowanych, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
Ca_P	– fosfor reaktywny związany w osadzie z wapniem, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
Chl	– chlorofil_a ogólny, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
C _{org}	– węgiel organiczny w osadzie, $\text{mgC}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
DIN	– rozpuszczony azot mineralny, $\text{mgN}\cdot\text{dm}^{-3}$
Fe_P	– fosfor reaktywny związany w osadzie z żelazem, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
K _m	– stała Michaelisa reakcji hydrolizy fosforanu <i>p</i> -nitrofenylo disodu (<i>p</i> -NPP) katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną, μM
N : P	– stosunek masowy rozpuszczonego azotu mineralnego do rozpuszczonego fosforu reaktywnego w wodzie
NRP	– rozpuszczony fosfor organiczny (nier reaktywny), $\text{mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$
NRP _o	– całkowity fosfor niereaktywny związany w osadzie, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
pH _w	– pH w toni wodnej
RP	– rozpuszczony fosfor mineralny (reaktywny), $\text{mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$
RP _{io}	– rozpuszczony fosfor mineralny w wodzie międzyosadowej, przeliczony na suchą masę osadu, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
RP _o	– całkowity fosfor reaktywny związany w osadzie, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
TP	– rozpuszczony fosfor całkowity, $\text{mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$
TP _{io}	– rozpuszczony fosfor całkowity w wodzie międzyosadowej, przeliczony na suchą masę osadu, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-3}$ s.m.
TP _o	– fosfor całkowity związany w osadzie, $\text{mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.
TP _w	– rozpuszczony fosfor całkowity w toni wodnej, $\text{mgP}\cdot\text{dm}^{-3}$
TSI(Chl)	– wskaźnik stanu trofii obliczony na podstawie zawartości chlorofilu _a
TSI(TP)	– wskaźnik stanu trofii obliczony na podstawie zawartości fosforu całkowitego
v_{max}	– maksymalna szybkość reakcji hydrolizy fosforanu <i>p</i> -nitrofenylo disodu (<i>p</i> -NPP) katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną, $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$

Rozszerzenia oznaczeń

_i	– woda międzyosadowa (interstycjalna)
_k	– warstwa naddenna wody
_p	– warstwa powierzchniowa wody

Wstęp

Obieg fosforu w ekosystemach wodnych od kilku dekad wchodzi w zakres wielu badań. Jednym z głównych powodów tak dużego zainteresowania tym tematem jest ciągle narastający problem przyspieszonej eutrofizacji wód powierzchniowych. Zwiększenie tempa tego naturalnego procesu powoduje gwałtowne pogorszenie jakości wody, nadmierny rozwój fitoplanktonu, a w konsekwencji zarastanie i wypływanie zbiorników wodnych. W drugiej połowie XX wieku, wraz z postępującym zanieczyszczaniem wód powierzchniowych związkami biogenicznymi, rozwinęły się badania monitoringowe i eksperymentalne nad przyczynami i tempem eutrofizacji ekosystemów wodnych. Wykazały one, że w większości przypadków podstawowym czynnikiem kontrolującym rozwój mikroorganizmów planktonowych w wodzie jest zawartość fosforu. Niedobór tego pierwiastka w środowisku wodnym prowadzi do znacznego ograniczenia rozwoju biomasy, natomiast nadmiar zwykle przyspiesza ten proces [White 1989; Vadineanu i Cristofor 1992; Forsberg 1993; Mineeva 1993; Boers i in. 1998; Siwek i in. 1999, 2000, 2001]. Jednak o trofii jeziora decyduje nie tyle zawartość fosforu całkowitego w wodzie, ile jego gospodarka w toni wodnej i w osadach dennych oraz dostępność przyswajalnych dla organizmów jonów fosforanowych [Dillon i Rigler 1975; Jones i Lee 1982; White 1989; Lampert i Sommer 1996; Kajak 1998; Kentzer 2001; Siwek i in. 2001, 2002a]. Rozwijające się równolegle badania na ochroną wód przed eutrofizacją wykazały, że redukcja zewnętrznych źródeł fosforu w większości przypadków nie prowadzi do ograniczenia tempa tego procesu, a poprawa stanu troficznego wód jest obserwowana dopiero po kilku latach [Sas 1990; Boers i in. 1992; Quaa i in. 1993; Lampert i Sommer 1996; Koc i Skwierawski 2004a]. Główną przyczyną tego zjawiska jest wtórne zanieczyszczenie wód fosforem odłożonym w osadach dennych.

W osadach dennych kumuluje się o wiele więcej fosforu niż w pozostałych składowych ekosystemów jeziornych. Przewaga fosforu jest tak znaczna, że w większości przypadków około 90% łącznej zawartości fosforu znajduje się w powierzchniowej warstwie osadów dennych o grubości 10 cm [Lampert i Sommer 1996; Kajak 1998; Kentzer 2001; Sobczyński i Joniak 2009], a trzycentymetrowa powierzchniowa ich warstwa może zawierać 72–88% tego pierwiastka [Kajak 1998]. Badania nad przemieszczaniem fosforu w interfazie osad–woda do tej pory nie pozwoliły na jednoznaczne określenie mechanizmów tego procesu. Wciąż obserwuje się dużą rozbieżność między badaniami laboratoryjnymi i badaniami prowadzonymi w warunkach *in situ*, wynikającą z różnych procesów mobilizacji i transportu fosforu, silnego wpływu czynników środowiskowych, a także specyficznych cech każdego zbiornika wodnego [Gawrońska 1994]. Wyraźne różnice występują pomiędzy płytkimi, polimiktycznymi zbiornikami wodnymi a głębokimi, stratyfikowanymi jeziorami. Płytkie zbiorniki wodne, w przeciwieństwie do jezior głębokich, charakteryzują się przewagą pionowej wymiany energii i masy z otoczeniem nad poziomą [Drwal i Lange 1985; Bielecka 2009]. Wpływa to na znaczne odrębności w zakresie cech środowiska wodnego i prowadzi do

małej porównywalności intensywności mechanizmów przemieszczania fosforu w zbiornikach o różnej głębokości [Bartoszek 2007; Sobczyński i Joniak 2008].

Szacuje się, że w skali roku w głębokich jeziorach ładunki fosforu uwalniane ze źródeł wewnętrznych są dziesięciokrotnie mniejsze niż dopływające z zewnątrz, natomiast w płytkich jeziorach są kilkakrotnie większe [Ulen 1978; Knuuttila i in. 1994]. Zatem procesy przemieszczania fosforu w interfacie osad–woda w płytkich zbiornikach wodnych mogą mieć większy wpływ na ich stan troficzny oraz tempo zarastania i wypływania w porównaniu ze stratyfikowanymi jeziorami. Autorzy większości prac z zakresu przemieszczania fosforu w płytkich zbiornikach wodnych nie uwzględniają całego ekosystemu wodnego, ale badają zazwyczaj tylko osad [Søndergaard i in. 1996; Andersen i Ring 1999] lub osad wraz z wodą międzysadową [Boers i de Bles 1991]. Osad denny powszechnie jest traktowany jako trwały element ekosystemu wodnego, nieulegający istotnym sezonowym zmianom w cyklu rocznym. Nie dotyczy to raczej fosforu zdeponowanego w powierzchniowej warstwie osadu w płytkich zbiornikach wodnych, będącego w początkowej fazie zestalenia. Osad ten pozostaje w ciągłym kontakcie z warstwą wody naddennej, w której zawartość fosforu w cyklu rocznym może zmieniać się nawet o kilkaset procent, a 10–80% tego pierwiastka jest kumulowanego w osadach dennych [Boers i in. 1998; Kentzer 2001]. Dotyczy to szczególnie okresu wegetacyjnego glonów, podczas którego, ze względu na wysoką temperaturę, nasilają się zarówno abiotyczne, jak i biotyczne procesy odpowiedzialne za przemieszczanie fosforu w interfacie osad–woda. W niewielu pracach badane były mechanizmy przemieszczania fosforu w zbiornikach, których zlewnię stanowią głównie tereny użytkowane rolniczo. W zbiornikach tych skład chemiczny wody powierzchniowych jest różny niż w pozostałych ekosystemach wodnych. Dotyczy to zwłaszcza związków biogenicznych, np. średni stosunek TN : TP w tych wodach wynosi 100 : 1 i jest czterokrotnie większy niż w naturalnych ekosystemach wodnych [Sapek 2001b].

W większości prac mechanizmy determinujące tempo przemian i przemieszczania fosforu badano w płytkich, niestratyfikowanych jeziorach o powierzchni powyżej 100 ha [Boers i de Bles 1991; Søndergaard i in. 1996; Kufel i Kufel 1997; Boers i in. 1998; Andersen i Ring 1999; Gervais i in. 1999; Kentzer 2001]. Brakuje prac z tego zakresu dotyczących małych zbiorników wodnych. Małe zbiorniki wodne bez stałego naturalnego odpływu, zwane „oczkami wodnymi”, są szczególnie podatne na degradację. Badania 77 małych zbiorników wodnych wykazały, że w ciągu ostatnich 150–200 lat ich pojemność zmniejszyła się z około 2,0 mln m³ do 0,20 mln m³, a powierzchnia – z 1,0 mln m² do 0,22 mln m² [Mioduszeński 2006]. Zbiorniki te charakteryzują się wewnętrzną jednorodnością środowiska wodnego, które ma bezpośredni kontakt z osadem dennym (tzw. dno czynne), co znacznie intensyfikuje oddziaływanie osadów dennych na produkcję pierwotną. W efekcie małe zbiorniki wodne tworzą obiekty, w których jest możliwe prowadzenie wnikliwych badań nad mechanizmami przemieszczania fosforu w interfacie osad–woda.

Znajomość zmian stężenia mineralnych połączeń fosforu w fazie wodnej i osadzie dennym oraz mechanizmów ich przemieszczania ma duże znaczenie przy szacowaniu autochtonicznych rezerw tego pierwiastka i jego mobilności. Ponadto wiedza ta jest niezbędna przy ocenie i modelowaniu trofii środowiska wodnego oraz wdrażaniu działań

ochronnych ograniczających tempo jego eutrofizacji np. przez dobór odpowiednich metod rekultywacji wód. Osady dennie, ze względu na swoje właściwości sorpcyjne, w wodach naturalnych są nośnikiem nie tylko fosforu, ale także innych zanieczyszczeń antropogenicznych. Badania nad mechanizmami uwalniania fosforu z osadów dennych można uogólnić dla niektórych z tych zanieczyszczeń, np. metali ciężkich lub pestycydów [Stumm i Morgan 1996; Baldwin i in. 2002], dlatego określenie roli osadów dennych jako autochtonicznego źródła fosforu w małych zbiornikach wodnych ma znacznie większe znaczenie.

Celem niniejszej rozprawy jest przedstawienie zachowania się w cyklu sezonu wegetacyjnego frakcji mineralnego fosforu w toni wodnej i interfazie osad–woda w małych zbiornikach wodnych zlokalizowanych na terenach wiejskich. Uwzględniono także wpływ na badany proces wybranych abiotycznych i biotycznych parametrów wody i osadu, związanych ze stanem troficznym wód oraz z procesami wymiany jonów fosforanowych na granicy faz osad–woda. Podjęto próbę wskazania najważniejszych mechanizmów uwalniania jonów fosforanowych z osadów dennych. Analizę danych przeprowadzono z podziałem cyklu wegetacyjnego na sezony meteorologiczne.

W rozprawie wykorzystano wyniki badań własnych obejmujących określenie:

- mineralnych form fosforu w powierzchniowej warstwie osadów dennych, w wodzie międzyosadowej i w toni wodnej oraz mechanizmów rządzących zachowaniem się tych form;
- czynników regulujących sezonową zmienność występowania fosforu całkowitego i jego nieorganicznych form w powierzchniowej warstwie osadów dennych w porównaniu z parametrami opisującymi stan troficzny badanych zbiorników;
- roli enzymów fosfohydrolitycznych w mobilizacji jonów fosforanowych w wodach i osadach dennych;
- roli wybranych metali wielowartościowych w przemieszczaniu mineralnych form fosforu w interfazie osad–woda podczas sezonu wegetacyjnego.

2. Mechanizmy przemieszczania fosforu między wodą i osadem

2.1. Odkładanie fosforu w osadach dennych

W trakcie podstawowych procesów przemiany materii organicznej i mineralnej, które zachodzą w środowisku wodnym, wszystkie pierwiastki biogeniczne, czyli węgiel, azot, siarka i żelazo ulegają procesom utleniania i redukcji. Fosfor jako jedyny nie zmienia w tych przemianach swojego stopnia utlenienia (+5), wyjątkiem jest fosforiak PH_3 , powstający w warunkach silnie anaerobowych. Uwalnianą lub przenoszoną w reakcjach chemicznych formą fosforu są jony: fosforanowe(V) – PO_4^{3-} , wodorofosforanowe(V) – HPO_4^{2-} i diwodorofosforanowe(V) – H_2PO_4^- . W środowiskach słodkowodnych fosfor występuje w związkach mineralnych i organicznych w formach: cząstkowej (zwanej partykularną), koloidalnej i rozpuszczonej. W praktyce jako frakcję rozpuszczoną traktuje się połączenia fosforu, które przechodzą przez filtr o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$ [EN 1996]. Frakcja ta jest definiowana jako fosfor reaktywny, zawiera wymienione już jony fosforanowe oraz chemicznie labilne, drobnocząsteczkowe organiczne związki fosforu. Pulę fosforu organicznego stanowią pochodne fosforu pochodzenia biologicznego, do których należą głównie monoestry i diestry kwasu ortofosforowego [Lampet i Sommer 1996].

Proces wiązania jonów fosforanowych w osadach dennych odbywa się pośrednio w toni wodnej oraz bezpośrednio w strefie przydennej. Podstawowym mechanizmem odkładania fosforu z toni wodnej do osadu jest proces jego sedimentacji w postaci sestonu, czyli cząstek unoszących się w wodzie. Fosfor partykularny tworzą połączenia mineralne, mineralno-organiczne, organiczne oraz żywe organizmy [Kajak 1998]. Seston mineralny stanowi pochodząca z erozji zlewni zawiesina, np. materiał glebowy lub fragmenty skał macierzystych. Druga część mineralnych połączeń fosforu powstaje w natlenionych warstwach wody w wyniku procesów adsorpcji lub strącania rozpuszczonych frakcji fosforu z udziałem związków nieorganicznych. Williams i Mayer [1972] wyróżnili w tym procesie trzy mechanizmy wiązania fosforu: strącanie z żelazem i manganem, adsorpcję na minerałach ilastych i amorficznych tlenkach wodorotlenkach metali trójwartościowych oraz współstrącanie z udziałem jonów wapnia i węglanu wapnia. Ten ostatni mechanizm jest także związany z aktywnością biologiczną w toni wodnej. W środowisku zasadowym dochodzi do powstawania tzw. biogenicznych hydroksyapatytów ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), które wytrącają się w postaci drobnych kryształów i adsorbują na węglanie wapnia w trakcie biologicznego odwapniania wody [Koschel i in. 1983; Golterman 1984; Koschel 1997; Dittrich i Koschel 2002]. Fosfor organiczny dostaje się do osadów wraz z zawierającą materię organiczną zawiesiną, tworzoną głównie przez obumarłe cząstki organizmów i wydaliny zwierząt.

Podstawowym procesem prowadzącym do odkładania fosforu w strefie przydennej jest adsorpcja rozpuszczonych frakcji fosforu na cząstkach osadu wykazujących powinowactwo do jonów fosforanowych. Adsorbentami jonów fosforanowych w osadzie są uwodnione tlenki wodorotlenki żelaza i glinu, minerały ilaste i cząstki węglanów wapnia. Golterman [1984, 1988b] uważa, że w tym procesie największy udział w wiązaniu fosforu

mają dwa zasadnicze mechanizmy: adsorpcja rozpuszczonych fosforanów na uwodnionych tlenkach i wodorotlenkach żelaza FeOOH oraz ich współstrącanie z węglanem wapnia. Inni autorzy wskazują, że najważniejszymi związkami odpowiadającymi za proces adsorpcji anionów na osadach dennych są tlenki i wodorotlenki metali trójwartościowych, głównie glinu i żelaza, pokrywające powierzchnię cząstek osadów dennych [Goldberg i Sposito 1984; Baldwin i in. 2002]. Dominującą rolę żelaza w inaktywacji fosforu potwierdzają wyniki wielu badań [Mortimer 1941; Lijklema 1980; Nürnberg 1988; Dillon i in. 1990; Søndergaard i in. 1992; Pettersson i Amirad 1998; Sobczyński i Głosińska 2001; Wu i in. 2001; Jiang i in. 2006]. Goldberg i Sposito [1984] wykazali, że rola glinu w wiązaniu jonów fosforanowych w osadach dennych jest znacznie mniejsza niż w glebach. W glebie główną pulę nieorganicznego fosforu tworzą połączenia z żelazem, wapniem, glinem i minerałami ilastymi. W osadach dennych żelazo występuje m.in. w postaci FeOOH , która charakteryzuje się większą pojemnością sorpcyjną w stosunku do jonów fosforanowych niż wodorotlenek i tlenek glinu. Zawartość FeOOH w osadzie jest uzależniona od potencjału elektrycznego i pH, gdyż w beztlenowych warunkach żelazo(III) w tym związku może redukować się do żelaza(II), co prowadzi do uwalniania się rozpuszczalnych fosforanów. W warunkach beztlenowych, kiedy siarka redukuje się do jonów siarczkowych, proces ten może znacząco ograniczać wiązanie fosforu w osadach. Dzieje się tak, gdyż żelazo trwale wiąże się z osadami, tworząc trudno rozpuszczalne siarczki żelaza(II) FeS [Boström i in. 1988a; Kleeberg 1997]. Według Goltermanna [1984] przemiany między formami FeOOH/FeS mają większy wpływ na adsorpcję fosforu w płytkich wodach niż głębokich. W procesie wiązania fosforu na powierzchni osadów oprócz mechanizmów abiotycznych istotną rolę odgrywają także mechanizmy biotyczne, które polegają na pobieraniu i asymilowaniu jonów fosforanowych przez peryfiton, czyli bakterie, glony i zwierzęta porastające substraty zanurzone w wodzie [Paulsson i in. 2000, 2002; Zhou i in. 2007].

Zarówno w toni wodnej, jak i na granicy faz osad–woda jony fosforanowe, podobnie jak jony amonowe oraz kationy metali, są wiązane przez rozpuszczone i partykularne substancje humusowe [Górnjak 1996]. W przypadku jonów fosforanowych jest to proces sorpcji wymiennej, przebiegający z udziałem kationów metali wielowartościowych (głównie żelaza, wapnia i glinu), którymi są wysyczone substancje humusowe.

2.2. Mobilizacja fosforu z osadów dennych w ekosystemach wodnych

Osady dennie w skali ekosystemu jeziornego stanowią niemal niewyczerpalne źródło fosforu [Koc i Skwierawski 2004a; Skwierawski 2004]. Szacuje się, że ponad 90% fosforu wykorzystywanego do tworzenia biomasy w procesach produkcji pierwotnej i wtórnej jest uwalnianego z osadów dennych, a autochtoniczne ładunki tego pierwiastka mogą być większe od ładunków wprowadzanych ze zlewni. Gdy zewnętrzne źródła fosforu ulegają zmianie, osady dennie pełnią funkcję buforu opóźniającego zmiany troficzne zbiornika wodnego. Przy nadmiernych stężeniach fosforu w wodzie osady mogą działać jak pułapka fosforowa, a po zmniejszeniu stężenia tego pierwiastka w górnej warstwie wody mogą stanowić jego główne

źródło [Kentzer 1992; Lampert i Sommer 1996]. Taką tendencję obserwuje się po zmniejszeniu ładunków zanieczyszczeń odprowadzanych do zbiornika. W wodzie ponad osadem następuje wyostrenie gradientu dyfuzji i w efekcie w ciągu kilku następnych lat wcześniejsze odłożenie fosforu w osadach może doprowadzić nawet do przejściowego wzrostu stężenia jego związków w wodzie.

Ilość fosforu ogólnego uwalnianego z osadów dennych do wody jest ogromnie zróżnicowana, zmienia się w zakresie od 1 do kilkuset $\text{mg P} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ [Gołachowska 1971]. Tylko część fosforu związanego w osadzie może być przywrócona do obiegu biologicznego w ekosystemie wodnym w wyniku procesów fizyczno-chemicznych. Fosfor w takiej postaci tworzy frakcje reaktywne, które mogą być mobilizowane do wody. Pozostały fosfor wchodzi w skład głównie połączeń organicznych oraz trudno rozpuszczalnych minerałów (np. wiwianitu, waryscytu), tworząc frakcje niereaktywne [Psenner i in. 1988]. Istotnymi czynnikami abiotycznymi wpływającymi na opisywany proces mobilizacji fosforu są: potencjał elektryczny, pH, temperatura na granicy faz osad–woda, gradient stężeń jonów fosforanowych w wodzie naddennej oraz powierzchnia osadów dennych. Wpływają one na rozpuszczalność większości związków fosforu, procesy sorpcyjne oraz tempo mineralizacji. Intensywność tych procesów zwykle wzrasta wraz ze zmniejszaniem się stężenia jonów fosforanowych w wodzie.

Pierwsze teorie opisujące procesy wymiany jonów fosforanowych z udziałem osadów dennych wiązały ją głównie z przemianami chemicznymi żelaza [Mortimer 1942]. Następne teorie wykazały, że mechanizmy rządzące tą wymianą są znacznie bardziej skomplikowane, gdyż składa się na nie szereg procesów fizycznych, biologicznych oraz chemicznych. Nadal za podstawowy mechanizm kontrolujący proces mobilizacji jonów fosforanowych uważa się cykl fosforowo-żelazowy, w którym dochodzi do wzrostu rozpuszczalności związków żelaza i fosforu w wyniku redukcji jonów żelaza(III) do jonów żelaza(II) [Lijklema 1980; Nürnberg 1988; Dillon i in. 1990; Søndergaard i in. 1992; Pettersson i Amirad 1998; Wu i in. 2001; Jiang i in. 2006]. Jest on kontrolowany głównie przez potencjał elektryczny. Górna wartość tego potencjału, poniżej której zanikają formy utlenione, oraz dolna, poniżej której występują formy zredukowane żelaza, wynoszą, odpowiednio, 300 i 200 mV [Mortimer 1941, 1942]. Zaobserwowano, że w warunkach anaerobowych następuje trzykrotnie szybszy powrót fosforanów do toni wodnej niż w warunkach aerobowych. W anaerobowym środowisku wody międzyosadowe zawierają bardzo wysokie stężenia fosforanów, wynoszące 7–10 $\text{mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Kajak 1998]. Kolejnym ważnym procesem prowadzącym do uwolnienia fosforu z osadów jest rozpuszczanie związków tego pierwiastka z wapniem, kontrolowane głównie przez pH środowiska. W kwaśnym środowisku powstają dobrze rozpuszczalne diwodorofosforany(V) wapnia ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), a w zasadowym trudno rozpuszczalne wodorofosforany(V) wapnia (CaHPO_4) oraz fosforany(V) wapnia ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), które mogą przekształcić się w hydroksy- i fluoroapatyty.

Fosforany, uwolnione do wody międzyosadowej, dyfundują, zgodnie z gradientem stężeń, z warstwy osadu do wody naddennej. Dotyczy to zwłaszcza jezior stratyfikowanych, w których dyfuzja molekularna jest podstawowym mechanizmem transportu fosforu ze strefy głębinowej charakteryzującej się brakiem własnych producentów [Golterman 1988a; Boers

i de Bles 1991]. Następnie w procesach mieszania, a zwłaszcza wiosennej i jesiennej cyrkulacji termicznej, wody przydenne wzbogacają w fosforany wody powierzchniowe. Związki te, po wbudowaniu w seston, w znacznej mierze ponownie sedymentują i pozostają w strefie niemieszanej przez cały okres stagnacji letniej. Mieszanie, będące jednym z najistotniejszych procesów warunkujących szybkość obiegu materii, jest ściśle związane z kolejnym procesem zachodzącym na granicy faz osad-woda, jakim jest resuspensja osadów, czyli fizyczne przemieszczanie cząstek osadów dennych spowodowane ruchem wody [Dillon i in. 1990; Wiśniewski 1995; Kajak 1998]. Wiśniewski [1995] wykazał, że resuspendujące osady wydzielają nawet 10–20-krotnie więcej fosforanów niż osady niepoddane resuspensji. Badania 31 zeutrofizowanych jezior w Danii wykazały, że duży wpływ na proces uwalniania fosforu z osadów ma zawartość azotanów(V), które są akceptorem elektronów i zmieniają potencjał elektryczny. Jeżeli stężenia azotanów(V) były poniżej $0,1 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$, wydzielanie fosforanów stawało się bardzo intensywne, przy wyższych stężeniach szybkość procesu zmniejszała się i w zasadzie zanikała przy stężeniu około $1 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Andersen 1982].

Oprócz czynników abiotycznych na proces uwalniania reaktywnego fosforu z osadów dennych istotny wpływ mają czynniki biotyczne. Należą do nich aktywność pokarmowa zooplanktonu [Güde 1985; Jurgens i Güde 1990] oraz aktywność mikroorganizmów, które w całym ekosystemie wodnym produkują enzymy fosforydrolityczne katalizujące reakcje hydrolizy trudno rozpuszczalnych substancji organicznych zawierających fosfor [Berman 1970; Smith i Kalff 1981; Chróst i Overbeck 1987; Jansson i in. 1988; Vrba i in. 1993; Kawecka i Eloranta 1994; Yiyong i Xinyu 1997; Barik i in. 2001; Siuda 2001]. Obok pozakomórkowych procesów enzymatycznego rozkładu w osadach zachodzą procesy autolizy prowadzące do mineralizacji substancji organicznych przez bakterie [Heath i Edinger 1990] i glony [Lean i Nalewajko 1976].

Osobna grupa badań nad procesami wymiany jonów fosforanowych w interfazie osad-woda wskazuje na interakcje zachodzące między mechanizmami biotycznymi i abiotycznymi. Przykładem może być wpływ organizmów bentosowych na procesy resuspensji i mieszania wód. Z jednej strony mogą ograniczać te procesy w wyniku produkcji polisacharydów przez fitobentos (głównie okrzemki i sinice). Powstałe polimery konsolidują powierzchnię warstwę osadu do głębokości 5 mm i w efekcie resuspensja osadów pokrytych organicznym biofilmem wymaga 2–4-krotnie wyższych prędkości krytycznych [Prepas i in. 1990]. Z drugiej strony aktywność organizmów bentosowych, zarówno ta fizjologiczna (ekskrecja), jak i mechaniczna (wzbudzanie powierzchni osadu), zazwyczaj intensyfikuje wymianę wody naddennej i interstycjalnej, co w efekcie może kilkakrotnie zwiększyć rozpuszczalność fosforanów [Lampert i Sommer 1996; Kajak 1998]. Innym przykładem jest mikrobiologiczna redukcja jonów żelaza(III), zachodząca z udziałem bakterii redukujących azotany. Kiedy stężenie azotanów zmniejsza się poniżej wartości krytycznej stężenia, bakterie te wykorzystują jako akceptor elektronów żelazo(III) [Jones i in. 1983].

2.3. Odrębność małych zbiorników wodnych

W jeziorach z pełną stratyfikacją termiczną głównym mechanizmem wpływającym na funkcjonowanie ekosystemów wodnych jest sprzężenie zwrotne między strefą biotyczną i abiotyczną. Z jednej strony światło decyduje o zasięgu życiowym fitoplanktonu, z drugiej silny rozwój organizmów doprowadza do zaniku promieniowania fotosyntetycznie aktywnego i wyczerpywania biodostępnych form fosforu [Sobczyński i Joniak 2008]. W jeziorach płytkich znacznie większy wpływ na produkcję pierwotną wywierają osady dennie, które mają bezpośredni kontakt ze strefą eufotyczną. Małe zbiorniki wodne charakteryzują się wewnętrzną jednorodnością środowiska wodnego oraz silnym zdeterminowaniem cech fizycznych i chemicznych wody warunkami lokalnymi [Drwal i Lange 1985; Skwierawski 2003, 2004]. W płytkich zbiornikach stosunek powierzchni osadu do objętości wody jest znacznie większy niż w zbiornikach głębokich, a czynniki kontrolujące przemieszczanie się fosforu na granicy faz osad–woda mogą ulegać gwałtownym zmianom [Wiśniewski 1995]. W czasie falowania (np. pod wpływem wiatrów), które może być przyczyną dynamicznie czynnego charakteru całej objętości małych zbiorników, intensyfikują się procesy mieszania i resuspensji osadów, a tym samym uwalniania fosforu [Drwal i Lange 1985; Søndergaard i in. 1992; Kubiak i Tórz 2005]. Natomiast podczas nawet bardzo krótkich okresów braku falowania (trwających kilka, kilkanaście godzin) przy dnie mogą powstawać deficyty tlenowe, co także intensyfikuje procesy uwalniania fosforanów [Kajak 1998]. W efekcie osady dennie z płytkich zbiorników mogą w pewnych sytuacjach uwalniać bardzo dużą ilość fosforanów, porównywalną z ilością uwalnianą z osadów profundalnych jezior głębokich [Wiśniewski 1995]. Inni autorzy twierdzą, że bardzo częsta resuspensja osadów w płytkich jeziorach (kilka razy w sezonie wiosennym i letnim) raczej zapobiega wydzielaniu fosforanów z osadu przez natlenianie ich powierzchniowej warstwy [Nalepa i in. 1991]. Kolejnym czynnikiem ograniczającym uwalnianie fosforanów może być obecność jonów azotanowych(V), które w przypadku małych, produktywnych zbiorników bez stratyfikacji termicznej hamują ten proces już przy stężeniach większych niż $0,5 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Andersen 1982]. Istotne znaczenie w przemieszczaniu się fosforu w interfazie osad–woda w płytkich zbiornikach wodnych mają także procesy fotodegradacji trudno uwalnianych związków fosforu [Franco i Heath 1982; Jones i in. 1982; De Haan 1992; Wetzel i in. 1995; Górniak 1996; Jiang i in. 2006]. Zwierciadło wody małych zbiorników wodnych absorbuje podobną ilość promieniowania słonecznego na jednostkę powierzchni jak większość dużych jezior położonych w tej samej strefie klimatycznej, ale udział objętości stref świetlnych w ogólnej pojemności zbiornika przekracza 50% [Drwal i Lange 1985]. W efekcie w zbiornikach polimiktycznych stężenie fosforu w wodzie w sezonie zimowym i wiosennym jest zazwyczaj najniższe, a w lecie zwykle jest większe niż wiosną lub nie wykazuje istotnej sezonowości zmian w cyklu roku [Koc i in. 2001; Skwierawski 2004].

Do polimiktycznych zbiorników wodnych należą tzw. oczka wodne. Są to małe, naturalne lub sztuczne zagłębienia wypełnione wodą [Mioduszeowski 2006], o powierzchni mniejszej niż 1 ha, kształcie kolistym i głębokości nieprzekraczającej 3 m. Nie mają one stałego naturalnego odpływu, a zwierciadło ich wody podlega wahaniom w ciągu roku [Bielecka 2009].

Naturalne oczka wodne występują w zasadzie na terenie całego kraju, lecz z dużym zróżnicowaniem zagęszczenia. Najwięcej takich zbiorników występuje na Pomorzu, Warmii, Mazurach i w Wielkopolsce [Bielecka 2009]. Małe zbiorniki wodne zlokalizowane na obszarach wiejskich to nie tylko ważna część krajobrazu, ale także podstawowy element małej retencji. Zbiorniki te pełnią również wiele funkcji biocenotycznych, fizjocenotycznych i klimatycznych. Stanowią bariery biogeochemiczne, które będąc centrum akumulacji fosforu w obrębie swoich mikrozewni, ograniczają migrację składników biogenicznych do wód powierzchniowych i podziemnych [Cooper i Knight 1990; Mioduszeński 1997, 2006; Koc i in. 2001; Skwierawski 2003, 2004]. Ta ostatnia funkcja małych zbiorników wodnych jest szczególnie istotna ze względu na obszarowy charakter zanieczyszczeń pochodzenia rolniczego.

Największym zagrożeniem dla małych zbiorników wodnych jest intensyfikacja rolnictwa, która nastąpiła w ciągu ostatnich stu lat [Bielecka 2009]. Najszybciej zanikają małe oczka wodne, a spośród zbiorników występujących na obszarach o niezmienionym sposobie użytkowania najwięcej akwenów (74%) zanikło na polach uprawnych [Bosiacka i Pieńkowski 2003, 2004]. Jest to konsekwencja nie tylko melioracji odwodnieniowych, ale także nadmiernej ilości fosforu, którego głównym antropogenicznym źródłem są nawozy fosforowe. W krajach europejskich, w wyniku nawożenia gleb fosforem pochodzącym z zasobów naturalnych, gleby użytków rolnych wzbogacono przeciętnie o 1 tonę P_2O_5 na hektar, i to w postaci bardziej reaktywnej niż apatyt – główny minerał materiału glebotwórczego. W miarę zwiększania zasobności gleb w fosfor pierwiastek ten staje się w nich coraz bardziej reaktywny i narasta zagrożenie jego rozproszaniem do zasobów wodnych [Sapek 2001a, 2001b, 2009]. Liczne badania potwierdzają, że szczególnie narażone na eutrofizację są wody powierzchniowe, których zlewnie stanowią tereny zagospodarowane rolniczo [Lossow i Więclawski 1991; Taylor i in. 1992; Sobczyński i in. 1996; Skwierawski i Szyperek 2002; Skwierawski 2003]. W wielu małych zbiornikach wodnych osady dennie stanowią tak duży rezerwuar fosforu, że wymagają zabiegów rekultywacyjnych [Koc i in. 2001; Skwierawski 2004; Mioduszeński 2006; Bielecka 2009].

Małe zbiorniki wodne ze względu na duże walory przyrodnicze i funkcje, jakie pełnią w krajobrazie rolniczym, muszą być chronione przed degradacją i łądowaniem. Badania nad rolą fosforu w procesach degradacji małych zbiorników wodnych ograniczają się zazwyczaj do ich monitoringu [Zerbe i in. 1997; Joniak i in. 2006] lub do oceny wpływu naturalnych cech zlewni i stopnia nasilenia jej antropopresji na akumulację fosforu w tych zbiornikach [Koc i in. 2001; Koc i Skwierawski 2004a; Skwierawski 2004]. O poziomie eutrofizacji i stanie degradacji małych zbiorników wodnych decydują nie tylko oddziaływania czynników zlewniowych, ale także wewnętrzna gospodarka fosforem w zbiorniku. W pracy podjęto próbę określenia zachowania się w cyklu sezonu wegetacyjnego frakcji mineralnego fosforu w toni wodnej i interfazie osad–woda w małych zbiornikach wodnych zlokalizowanych na terenach wiejskich.

3. Materiał i metody

3.1. Opis terenu badań

Badania prowadzono w pięciu bezodpływowych małych zbiornikach wodnych o charakterze oczek wodnych, ze stale występującym zwierciadłem wody, położonych na terenie Szczecińskiego Parku Krajobrazowego. Badane zbiorniki są umiejscowione na terenach z różnie zagospodarowaną zlewnią właściwą. Zbiorniki O1 i M1 znajdują się na terenie pola golfowego Binowo ($14^{\circ}39'03''\text{E}$, $53^{\circ}19'04''\text{N}$, $14^{\circ}38'56''\text{E}$, $53^{\circ}19'09''\text{N}$). Obydwa obiekty to bardzo młode zbiorniki, utworzone przez ograniczenie odpływu wód powierzchniowych i częściowe ich podpiętrzenie. Prace te były wykonane w połowie lat 90. ubiegłego wieku przy okazji tworzenia pola golfowego. Do końca lat 40. XX wieku obiekt O1 stanowił użytek zielony, który przy okazji klasyfikacji gleboznawczej określono jako nieużytek ze względu na okresową podmokłość [Mapa topograficzna 1936a]. Obecnie jest to zalane torfowisko. Obiekt M1 to zbiornik sztuczny utworzony w dawnym obniżeniu terenowym, w którym nie było warunków do powstania torfów. Zlewnię tych zbiorników stanowią tereny pokryte gęstą trawą, o glebie brunatnej wylugowanej, wytworzonej z piasku gliniastego lekkiego przechodzącego na głębokości 50–100 cm w glinę lekką, i o glebie brunatnej właściwej, wytworzonej z gliny lekkiej [Mapa glebowo-rolnicza 1973].

Pozostałe zbiorniki leżą w obrębie Polany Kołowskiej w centralnej części Puszczy Bukowej. Obiekty oznaczone jako M2 i M4 znajdują się na obszarze gruntów ornych wsi Kołowo w dość bliskiej (około 100 m) odległości od siebie. W okresie badań zlewnię zbiornika M2 ($14^{\circ}40'13''\text{E}$, $53^{\circ}19'55''\text{N}$) stanowiło pole uprawne, a zbiornika M4 ($14^{\circ}40'09''\text{E}$, $53^{\circ}20'00''\text{N}$) zadarniony odłóg, który powstał w latach 90. ubiegłego wieku z wcześniejszych gruntów ornych. Na obszarze zlewni obydwu obiektów dominowały gleby brunatnoziemne (głównie płowe), wytworzone z glin lekkich spiaszczonych od góry [Mapa glebowo-rolnicza 1973]. Pomimo bliskiej lokalizacji nie są to zbiorniki podobne. W zbiorniku M2 miąższość osadów przekracza 250 cm. Są to osady pochodzenia wodnego, zawierające głównie gytie drobnodetrytusowe i ilaste. Świadczy to o dominacji warunków głębokowodnych w historii rozwoju zbiornika. W zbiorniku M4 miąższość osadów wynosi w przybliżeniu 200 cm. W około 20% stanowią je torfy zamulone. Wskazuje to na nieco inną genezę tego zbiornika, w początkowej fazie dominowały w nim głównie warunki płytkiego szuwaru. W stropowej części osadów obydwu zbiorników przeważają osady mineralne, głównie ily i mułki próchniczne, pochodzące ze zmywów powierzchniowych rozwijających się w okresie po wylesieniu najbliższego otoczenia zbiorników na początku ubiegłego wieku. Obydwa obiekty w okresie przedwojennym były zmeliorowane i wykorzystywane jako łąka [Mapa topograficzna 1936b]. W okresie późniejszym poziom wody nie spadał poniżej 0,7–1 m.

Zbiornik M3 zlokalizowany jest w centrum nieskanalizowanej wsi Kołowo ($14^{\circ}40'50''\text{E}$, $53^{\circ}19'33''\text{N}$), w bezpośrednim sąsiedztwie trzech gospodarstw wiejskich. Jest to zbiornik, który występuje na mapach niemieckich z XIX wieku [Mapa topograficzna 1936b].

Zbiornik M3 jest wypełniony 50-centymetrową warstwą osadu mineralnego, dlatego trudno jednoznacznie określić genezę tego zbiornika.

Charakterystykę morfometryczną badanych zbiorników wodnych zestawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Charakterystyka morfometryczna badanych zbiorników

Zbiornik	M1	M2	M3	M4	O1
Powierzchnia zbiornika, ha	0,27	0,34	0,38	0,63	0,94
Powierzchnia zlewni bezpośredniej, ha	11,88	6,82	3,00	8,68	15,55
Średnia głębokość, m	1,00	1,00	0,70	0,70	0,90
Maksymalna głębokość, m	1,10	1,40	1,10	1,10	1,30
Mięszczość rdzenia osadu dennego, m	0,15	2,50	0,50	2,00	4,50
Rodzaj osadu stropowego	mineralny	mineralny	mineralny	mineralny	organiczny
Sposób zagospodarowania zlewni	trawa – obiekt sportowy	pole uprawne	zabudowania wiejskie	zadarniony odłóg	trawa – obiekt sportowy

Wszystkie zbiorniki wodne są położone na Wzniesieniach Bukowych, co wskazuje, że były zasilane głównie wodami opadowymi i spływami obszarowymi, a udział wód gruntowych w ich zasilaniu był stosunkowo mały. W trakcie badań zbiorniki: O1 i M1 były dodatkowo zasilane wodami jeziornymi, używanymi do nawadniania obiektu sportowego.

3.2. Pobieranie próbek wody i osadów

W celu ogólnego scharakteryzowania badanych osadów dennych wstępnie ich próbki pobrano w sezonie jesiennym 2004 przed rozpoczęciem badań właściwych. Próbkę wody i osadu do badań właściwych pobierano dwa razy w sezonach: wiosennym (marzec–maj), letnim (czerwiec–sierpień) i jesiennym (wrzesień–listopad) przez trzy lata (2005–2007). Próbkę były pobierane w środkowej części zbiorników wodnych. W pierwszej kolejności pobierano za pomocą czepaka powierzchniową warstwę wody z głębokości 30 cm. Następnie próbnikiem rdzeniowym do pobierania osadów dennych (producent KC-Denmark) pobierano naddenną warstwę wody oraz osad stropowy. Próbnik KC-Denmark umożliwiał pobór prób o nienaruszonej strukturze w miękkich osadach dennych. W trakcie opuszczania próbnika do dna jego rura była całkowicie otwarta, co pozwoliło na pełny i niezaburzony przepływ wody przez próbnik oraz pobór próbek osadów i warstwy kontaktowej wody. W celu uniknięcia zaburzenia stratyfikacji interfazy osad–woda przed każdym pomiarem określano głębokość tzw. dna miękkiego za pomocą sondy talerzowej, co umożliwiało precyzyjne określenie

głębokości zanurzenia próbnika podczas poboru próbek. Ponieważ sonda talerzowa zaburza stratyfikację warstwy przydennej w zasięgu 30–40 cm, poboru próbek z wcześniej określonej głębokości dokonywano w odległości 50 cm od miejsca, w którym opuszczano sondę. Następnie z rury próbnika pobierano za pomocą półautomatycznego pipetora Swiftpet 10-centymetrową warstwę wody naddennej. Z pozostałej próbki wyciskano powierzchniową, 4-centymetrową warstwę osadu, którą oddzielano za pomocą specjalnego zestawu z tłokiem i tacką na próbki. Za każdym razem pobieranie próbek powtarzano cztery razy. Po każdym pobraniu próbek wody i osadu analizom chemicznym poddano uśrednione próbki zbiorcze z powierzchniowej warstwy osadu oraz z poszczególnych warstw wody: powierzchniowej, naddennej i międzyosadowej, zwanej wodą interstycjalną. W niniejszej pracy warstwy: powierzchniowa i naddenna będą określane jako toń wodną, a wszystkie badane warstwy jako cały słup wody.

Próbki osadu ważono przed odwirowaniem i po odwirowaniu oraz po wysuszeniu. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono udział wody interstycjalnej oraz suchej masy osadu w pobranych próbkach osadu.

3.3. Analiza wody

W trakcie pobierania próbek oznaczono w warunkach polowych metodą elektrometryczną temperaturę i pH wody powierzchniowej i naddennej, a w roku 2007 badania uzupełniono o potencjał elektryczny. Pomiar wykonano za pomocą pehametru przenośnego CP-401 firmy Elmetron. Po dostarczeniu próbek do laboratorium osady odwirowano na wirówce laboratoryjnej przez 10 min z prędkością 3000 obr/min. Wodę z nad odwirowanych osadów dekantowano, traktując ją jako międzyosadową, zwaną interstycjalną. Próbki wody z warstwy powierzchniowej i naddennej oraz wody interstycjalnej sączone przez bezfosforanowy sączek GF/C o średnicy porów 0,45 μm .

Bezpośrednio w przesączonej wodzie oznaczono metodą spektrofotometryczną stężenie rozpuszczonego fosforu reaktywnego (RP). We wcześniejszych opracowaniach frakcję RP określano jako fosforany. Obecnie jednak, ponieważ zawiera ona oprócz wolnych jonów fosforanowych wiele innych labilnych połączeń fosforu, jest nazywana frakcją rozpuszczonego fosforu reaktywnego. Próbki wody sączonej mineralizowano przez mokre spalanie w mieszaninie kwasu chlorowego(VII) i siarkowego(VI) [Gołachowska 1976]. W otrzymanych próbkach oznaczono rozpuszczony fosfor całkowity (TP), który obejmuje wszystkie postacie rozpuszczonego fosforu nieorganicznego i organicznego. W obu przypadkach stężenie fosforanów oznaczono spektrofotometrycznie metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym jako reduktorem [EN 1996]. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono, jako różnicę między TP i RP, zawartość rozpuszczonego fosforu niereaktywnego (NRP), który składa się głównie z fosforu organicznego w stanie rozpuszczonym [Gołachowska 1976]. Do analizy zależności występujących między zawartością fosforu w wodach i w osadach dennych zawartość fosforu w wodzie interstycjalnej została przeliczona na masę osadu. W tym celu obliczono zawartość badanych frakcji fosforu

w odwirowanej wodzie interstycjalnej i podzielono przez masę osadu, z którego tę wodę odwirowano. Tak wyrażone zawartości badanych frakcji fosforu w wodzie interstycjalnej w pracy oznaczono symbolami: RP_{io}; TP_{io}; NRP_{io}.

Jako uzupełnienie bioprzyswajalnych form pierwiastków biogenicznych w próbkach wody oznaczono spektrofotometrycznie mineralne formy azotu: azot azotanowy(V) metodą z kwasem fenolodisulfonowym, azot azotanowy(III) metodą z kwasem sulfanilowym i α -naftyloaminą oraz rozpuszczony azot amonowy metodą z odczynnikiem Nesslera. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono jako sumę: azotu azotanowego(V), azotu azotanowego(III) oraz azotu amonowego stężenie rozpuszczonego azotu nieorganicznego (DIN) [Hermanowicz i in. 1999]. W badanych próbkach wody metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oznaczono stężenie ogólne: wapnia, żelaza i manganu [Elbanowska i in. 1999].

W każdej z badanych wód oznaczono także aktywność fosfatazy alkalicznej (APA). Oznaczenie przeprowadzono metodą spektrofotometryczną z fosforanem *p*-nitrofenylo disodu (*p*-NPP) jako substratem [Barik i in. 2001]. Próbki wody z substratem inkubowano przez 48 h w temperaturze 25°C, w środowisku o pH wynoszącym 8,5, a następnie oznaczono zawartość powstałego nitrofenolu. W każdej próbce wody przeprowadzono trzykrotnie reakcje z pięcioma roztworami substratu o różnych stężeniach początkowych w mieszaninie ($2,85 \cdot 10^{-5}$ – $7,14 \cdot 10^{-4}$ M *p*-NPP). Kinetyczne stałe charakteryzujące APA: szybkość maksymalną ($v_{\max}$) i stałą Michaelisa (K_m) obliczono z wykorzystaniem równania Lainweavera–Burka, które jest zlinearyzowaną formą równania Michaelisa–Menten. W próbkach z warstwy powierzchniowej wody metodą spektrofotometryczną oznaczono, po ekstrakcji w 90-procentowym acetonie, zawartość chlorofilu_a ogólnego (Chl) [Lorenzen 1967; Guidelines... 1983].

Oznaczenia przeprowadzono za pomocą spektrofotometru dwuwiązkowego UV/VIS 8500 II, firmy Techcomp oraz spektrometru absorpcji atomowej Solaar S, firmy ThermoElemental.

3.4. Analiza osadów

Próbki osadów dennych po odwirowaniu suszono w temperaturze pokojowej. Próbki w stanie powietrznie suchym rozdrabniano w moździerzu agatowym i przesiewano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Analizie chemicznej poddano frakcje osadów o średnicy ziaren mniejszej niż 2 mm. W każdej próbce osadu wszystkie oznaczenia przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Ogólna charakterystyka badanych osadów

Podstawową analizę fizyczno-chemiczną osadów pobranych w fazie wstępnej badań wykonano metodami powszechnie stosowanymi w analizie gleby w laboratoriach gleboznawczych, opisanymi przez Ostrowską i in. [1991] oraz Koćmita i in. [1997]. W badanych próbkach oznaczono: zawartość ogólną węgla, azotu i siarki z użyciem

analizatora elementarnego firmy Costech; zawartość ogólną fosforu – po mineralizacji osadów w mieszaninie kwasów: siarkowego(VI) i chlorowego(VII) [Gołachowska 1977b]; straty przy wyżarzaniu – przez spalenie materiału glebowego w piecu muflowym w temperaturze 550°C; pH w H₂O i w roztworze KCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³ – metodą potencjometryczną; kwasowość hydrolityczną i sumę zasad wymiennych – metodą Kappena. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono pojemność kompleksu sorpcyjnego oraz stopień jego wysycenia kationami zasadowymi. Dodatkowo metodą areometryczną Boycoussa–Casgrande’a zmodyfikowaną przez Prószyńskiego oznaczono skład granulometryczny.

W celu ogólnego scharakteryzowania właściwości sorpcyjnych badanych osadów wyznaczono ich powierzchnię właściwą i wielkość porów w uśrednionych próbkach pobranych w poszczególnych sezonach okresu wegetacyjnego 2007 roku. Badania przeprowadzono metodą BET zalecaną przez IUPAC [1985]. Powierzchnię właściwą i wielkość porów obliczono na podstawie ilości azotu zaadsorbowanego monowarstwowo w osadzie. Badania przeprowadzono na sorptometrze ASAP 2010. Ponieważ powierzchnia właściwa badanych osadów była stosunkowo mała, użyto naważek osadów dennych w ilości znacznie przekraczającej standardowe 0,2–0,3 g zalecane przez producenta sorptomietru.

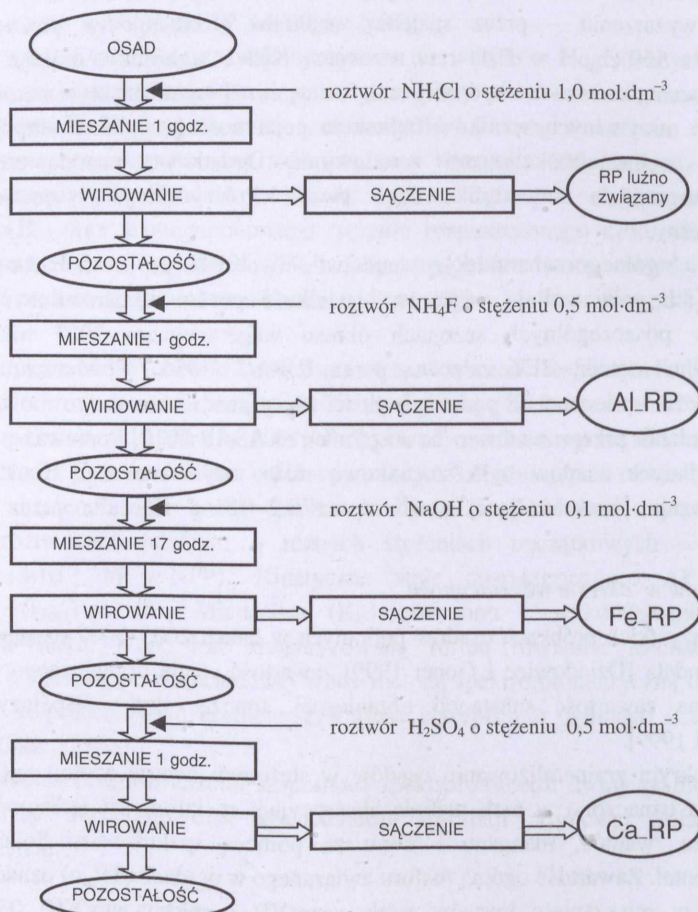
Badania osadów w okresie wegetacyjnym

We wszystkich próbkach osadów pobranych w latach 2005–2007 oznaczono metodą Orłowa i Grindela [Dziadowiec i Gonet 1999] zawartość węgla organicznego (C_{org}), którą przeliczono na zawartość substancji organicznej, mnożąc przez współczynnik 1,724 [Wąchalewski 1999].

Po mokrym zmineralizowaniu osadów w stężonym kwasie azotowym(V) w piecu mikrofalowym oznaczono w nich metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej zawartość ogólną: żelaza, wapnia, manganu i glinu za pomocą spektrometru Solaar S firmy ThermoElemental. Zawartość ogólną fosforu związanego w osadach (TP_o) oznaczono po ich mineralizacji w mieszaninie kwasów siarkowego(VI) i chlorowego(VII) [Gołachowska 1977b].

Analizę specjacyjną wymiennych mineralnych postaci fosforu w osadach dennych przeprowadzono według schematu postępowania ekstrakcyjnego (rys. 3.1) zaproponowanego przez Gołachowską [1977a]. W próbkach osadów oznaczono: fosfor mineralny luźno związany, ekstrahowany roztworem chlorku amonu; fosfor mineralny związany z glinem (Al_P), ekstrahowany roztworem fluorku amonu; fosfor mineralny związany z żelazem (Fe_P), ekstrahowany roztworem wodorotlenku sodu oraz fosfor mineralny związany z wapniem (Ca_P), ekstrahowany roztworem kwasu siarkowego(VI). Oznaczenia zawartości fosforu przeprowadzono bezpośrednio (bez mineralizacji) w otrzymanych wyciągach. Takie postępowanie umożliwiło oznaczenie zawartości frakcji fosforu reaktywnego związanego w osadzie. Z sumy frakcji Al_P, Fe_P i Ca_P obliczono zawartość całkowitego fosforu reaktywnego związanego w osadzie (RP_o), a z różnicy między całkowitym fosforem związanym w osadzie (TP_o) i całkowitym fosforem reaktywnym związanym w osadzie

(RP_o) obliczono zawartość całkowitego fosforu niereaktywnego związanego w osadzie (NRP_o).



Rys. 3.1. Schemat ekstrakcyjny mineralnych frakcji fosforu w osadzie

Dodatkowo w każdym osadzie oznaczono frakcję fosforu reaktywnego uwalnianego w warunkach zredukowanych (BD_P), związanego w osadzie głównie z tlenkami żelaza i manganu. Oznaczenie przeprowadzono z wykorzystaniem zaproponowanego przez Psennera i in. [1984] schematu frakcyjnego, zgodnie z którym próbkę osadu ekstrahowano przez 2 godz. mieszaniną (1 : 1) roztworu wodorowęglanu sodu (NaHCO₃) o stężeniu 0,11 mol·dm⁻³ i roztworu podsiarczyny sodu (Na₂S₂O₄) o takim samym stężeniu. Takie środowisko zapewnia redukcję wszystkich związków manganu i żelaza do +2 stopnia utlenienia.

Fosfor reaktywny wymienny w poszczególnych frakcjach obliczono jako różnicę między maksymalną i minimalną zawartością fosforu reaktywnego w tych frakcjach, stwierdzoną podczas sezonu wegetacyjnego.

3.5. Ocena stanu troficznego badanych wód

Dla każdej z badanych wód obliczono wskaźniki stanu trofii: TSI(Chl) – charakteryzujący rozwój fitoplanktonu (obliczony na podstawie zawartości chlorofilu_a) i TSI(TP) – charakteryzujący zawartość fosforu (obliczony na podstawie zawartości fosforu ogólnego) [Carlson 1977]. Pierwiastki ograniczające rozwój fitoplanktonu w badanych wodach określono, znając stosunek zawartości rozpuszczonych nieorganicznych form azotu (DIN) do zawartości rozpuszczonego fosforu fosforanowego (RP) [Forsberg i Ryding 1980]; w pracy stosunek ten oznaczono jako N : P.

3.6. Metody statystyczne i chemometryczne

Wyniki badań analizowano metodami chemometrycznymi, które umożliwiają wydobywanie użytecznej informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych z wykorzystaniem metod matematyki. W celu określenia relacji występujących pomiędzy badanymi parametrami wody i osadu, zwanych dalej zmiennymi, zastosowano analizę podobieństw. Przeprowadzona podstawowa charakterystyka statystyczna badanych parametrów wody i osadu wykazała, że cechuje je rozkład znacznie odbiegający od normalnego. W celu doprowadzenia do współmierności zmiennych badanych w pracy przeprowadzono przetworzenie macierzy danych przez autoskalowanie [Mazerski 2000, 2004; Astel i in. 2004].

Jakościowy opis zależności pomiędzy badanymi parametrami wody i osadu uzyskano przez przeprowadzenie analizy korelacji i regresji. Współczynniki korelacji funkcji regresji liniowej między analizowanymi zmiennymi zestawiono w tabelach: Z1, Z3, Z5 i Z6 przedstawionych w Załączniku. Istotność obliczonych współczynników korelacji określono przez ich porównanie z wartościami krytycznymi dla $n-2$ stopni swobody i przy poziomie ufności 0,99 [Doerffel 1989]. Z wykorzystaniem uzyskanych współczynników korelacji obliczono odległości pomiędzy analizowanymi zmiennymi. Odległości te przedstawiono graficznie za pomocą analizy wiązkowej (ang. *Cluster Analysis-CA*). Metodą zaproponowaną przez Warda podzielono analizowane parametry wody i osadów na grupy o podobnej zmienności i przedstawiono w postaci diagramów wiązkowych [Astel i in. 2003; Szafer 2003; Mazerski 2006]. Dzięki temu, że w analizie wykorzystano współczynniki korelacji liniowej, zmienne na diagramie leżą tym bliżej siebie, im silniej są skorelowane [Mazerski 2006], czyli wskaźniki położone na diagramie blisko siebie wykazują wzajemne podobieństwo. Oś pozioma diagramu wiązkowego jest całkowicie umowna i nie ma charakteru osi liczbowej. Na osi pionowej zaznaczone są odległości, przy których dane dwie zmienne tworzą skupienie. Diagramy wiązkowe służyły do wstępnego wskazania parametrów wody i osadu charakteryzujących się podobną zmiennością.

W celu przeprowadzenia merytorycznej interpretacji relacji pomiędzy badanymi zmiennymi przeprowadzono transformację wskaźników przez analizę czynnikową (ang.

Factor Analysis-FA). Metoda ta pozwoliła zastąpić skorelowany zbiór zmiennych pierwotnych zbiorem sztucznych zmiennych (czynników oznaczonych w pracy symbolem F), które wyjaśniają zróżnicowanie zmienności badanych parametrów wody i osadów. Dla ułatwienia interpretacji naukowej wyodrębnionych czynników zastosowano rotację Varimax. Jako miarę zasobu zmienności czynników obliczono tzw. wartości własne (które kwantyfikują udział ogólnych zmienności danych) i ich ładunki (które określają udział poszczególnych zmiennych w odpowiednich czynnikach F). W pracy za miernik wyboru liczby istotnych czynników przyjęto kryterium zasobu zmienności, zgodnie z którym pozostawiono tylko te czynniki, których wartości własne były większe od 1,0 [Mazerski 2000; Szafer 2003]. Wyniki tej analizy (ładunki) można interpretować jako korelacje między wyodrębnionymi czynnikami a badanymi parametrami wody i osadów. W pracy ładunki o wartościach bezwzględnych większych niż 0,6 przyjęto za duże ładunki badanych parametrów wody i osadu. Wskaźniki o dużych ładunkach istotnie korelowały także między sobą, czego potwierdzeniem są współczynniki korelacji funkcji regresji liniowej pomiędzy badanymi parametrami wody i osadu zestawione w tabelach: Z2, Z4, Z5, Z6 (Załącznik).

W badaniach analizowano parametry powierzchniowej warstwy osadu oraz całego słupa wody podzielonego na: warstwę powierzchniową, naddenną i wodę interstycjalną. Zbiorniki były stosunkowo płytkie i w wielu przypadkach zmienność parametrów dla wody powierzchniowej i naddennej przebiegała bardzo podobnie. Wówczas obliczano średnie wartości parametrów dla toni wodnej. Obliczenia statystyczne i wykresy wykonano za pomocą programów: Statistica 8 i Microsoft Excel 2007.

4. Wyniki badań

4.1. Ogólna charakterystyka badanych osadów

W omawianych badaniach osady denne uporządkowano zgodnie ze zwiększaniem się w nich zawartości pierwiastków biogenicznych, zmieniającej się w podobny sposób dla każdego z tych pierwiastków (tabela 4.1). Najmniejsze zawartości azotu, węgla, fosforu i siarki stwierdzono w osadzie mineralnym sztucznie utworzonego zbiornika na obiekcie sportowym (M1). Najwięcej pierwiastków biogenicznych zawierał osad zbiornika z osadem organicznym (O1).

Tabela 4.1. Skład chemiczny badanych osadów dennych

Zbiornik	Udział, % m/m w s.m. osadu				
	N	C	S	P	straty przy wyżarzaniu
M1	0,35	4,58	0,12	0,05	5,21
M2	0,36	4,99	0,13	0,08	6,90
M3	0,49	5,73	0,19	0,15	8,34
M4	0,57	6,74	0,24	0,13	7,54
O1	1,61	23,80	0,91	0,17	39,31

s.m. – sucha masa.

Straty przy wyżarzaniu (tabela 4.1) były większe od 10% s.m. jedynie w osadzie ze zbiornika O1, co wskazuje, że osad ten jest pochodzenia organicznego. Dlatego nie oznaczono w nim składu granulometrycznego. Skład granulometryczny pozostałych osadów był porównywalny – we wszystkich badanych osadach ponad 50% stanowiła frakcja pyłu piaszczystego [Mocek i in. 2000] (tabela 4.2). Średni udział wody interstycjalnej oraz suchej masy osadu w pobranych próbkach osadów zestawiono w tabeli 4.3.

Tabela 4.2. Skład granulometryczny badanych osadów mineralnych

Osad	Procentowa zawartość ziaren o średnicy, mm							
	>1–0,1<	0,1–0,05	0,05–0,02	0,1–0,02	0,02–0,006	0,006–0,002	< 0,002	< 0,02
M1	38	40	17	57	1	2	2	5
M2	36	51	6	57	2	1	4	7
M3	39	43	10	53	2	1	5	8
M4	42	41	13	54	1	1	2	4

Tabela 4.3. Udział wody interstycjalnej oraz suchej masy (s.m.) osadu w pobranych próbkach osadu (n = 18)

Zbiornik	Woda interstycjalna w próbce osadu, % v/v		S.m. osadu w odwirowanej próbce osadu, % m/m		Fracja osadu mniejsza od 2 mm w s. m. osadu, % m/m	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
M1	34,7	6,3	65,1	3,8	91,6	3,8
M2	50,5	9,2	54,3	2,8	89,9	7,9
M3	52,5	4,5	50,0	9,4	91,0	6,8
M4	56,2	6,0	39,4	6,7	90,5	10,6
O1	58,8	8,8	12,6	1,4	72,9	14,9

Osady ze zbiorników M1, M3 i M4 miały odczyn obojętny ($6,6 < \text{pH}_{(\text{KCL})} < 7,2$), a wszystkie parametry charakteryzujące kompleks sorpcyjny tych osadów były na porównywalnym poziomie (tabela 4.4). Osad organiczny pochodzący ze zbiornika O1 oraz osad ze zbiornika M2, którego zlewnię tworzyły pola uprawne, wyróżniały się mniejszym pH i mniejszym wysyceniem kompleksu sorpcyjnego. Osad ze zbiornika O1 miał odczyn lekko kwaśny ($5,6 < \text{pH}_{(\text{KCL})} < 6,5$) i charakteryzował się kilkakrotnie większą kwasowością hydrolityczną, a osad ze zbiornika M2 miał odczyn kwaśny ($4,5 < \text{pH}_{(\text{KCL})} < 5,5$) i cechował się najmniejszą sumą zasad wymiennych i pojemnością kompleksu sorpcyjnego.

Tabela 4.4. Charakterystyka kompleksu sorpcyjnego badanych osadów dennych

Parametr	Zbiornik				
	M1	M2	M3	M4	O1
pH w wodzie	6,99	5,36	6,99	6,64	5,81
pH w KCl	6,90	4,58	6,79	6,61	5,66
Kwasowość hydrolityczna, $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$	2,45	7,53	2,98	4,03	14,00
Suma zasad wymiennych, $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$	46,20	25,70	46,20	41,80	33,80
Pojemność kompleksu sorpcyjnego, $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s.m.}$	48,65	33,23	49,18	45,83	47,80
Wysycenie kompleksu sorpcyjnego, %	94,96	77,35	93,95	91,22	70,71

Powierzchnia właściwa badanych osadów dennych (tabela 4.5) mieściła się w przedziale od $0,62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ w próbkach ze zbiornika M2 do $2,39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ w zbiorniku M1. Była ona znacznie mniejsza od powierzchni bardzo dobrych adsorbentów jonów fosforanowych, np. getytu, którego powierzchnia wynosi średnio $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Geelhoed i in. 1997]. Nie odnotowano istotnych statystycznie sezonowych różnic w badanych parametrach osadu. Średnia wielkość porów osadów we wszystkich zbiornikach była porównywalna i mieściła się w przedziale od 9,81 nm w osadzie ze zbiornika na polu uprawnym (M2) do 11,36 nm w osadzie zbiornika na odłogu (M4). Wielkość porów badanych osadów odpowiadała zakresowi mezoporów, który wynosi 2–50 nm, ale przeprowadzone badania wskazują także na obecność w osadach makroporów. Izotermy monowarstwowej adsorpcji azotu na badanych osadach dennych można zaliczyć do typu IV według klasyfikacji IUPAC [Giles i in. 1974; IUPAC 1985], aczkolwiek nie jest to idealny typ IV, gdyż pętle histerezy adsorpcyjnej dla badanych osadów dennych ulegały zamknięciu dopiero w pobliżu $p/p_0 = 1$. Przyczyną tego była najprawdopodobniej obecność pewnej ilości makroporów, które wnoszą istotny udział

w ogólną objętość porów badanych próbek, ale znikomy w tworzeniu powierzchni właściwej. Pętle histerezy badanych osadów dennych można zaklasyfikować do typu H3 według klasyfikacji [IUPAC 1985], wskazującego na obecność porów szczelinowych. Według starszej klasyfikacji de Boera ten rodzaj pętli histerezy, określane jako typ B, świadczy o obecności porów szczelinowych o ściankach równoległych oraz porów butelkowych i jest charakterystyczny dla niektórych glinokrzemianów [Choma i Jaroniec 1996; Thomas i Thomas 1996].

Tabela 4.5. Powierzchnia właściwa i wielkość porów badanych osadów dennych

Okres	Powierzchnia właściwa, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$					Średnia wielkość porów, nm				
	M1	M2	M3	M4	O1	M1	M2	M3	M4	O1
Wiosna	2,00	0,70	1,49	1,19	1,10	9,95	10,15	10,86	11,23	9,95
Lato	2,39	0,62	2,29	1,10	1,70	9,81	9,36	11,84	11,12	10,28
Jesień	2,01	0,71	1,19	1,40	1,73	9,34	9,93	11,11	11,73	9,26
Średnia	2,14	0,68	1,65	1,23	1,51	9,70	9,81	11,27	11,36	9,83
SD	0,22	0,05	0,57	0,15	0,36	0,32	0,41	0,51	0,32	0,52

4.2. Zmiany stężenia związków fosforu w fazie wodnej w cyklu sezonu wegetacyjnego

Dla wszystkich zbiorników wodnych największe stężenie rozpuszczonego fosforu całkowitego (TP) i jego frakcji oznaczono w wodzie interstycjalnej, a najmniejsze w wodzie z warstwy powierzchniowej (tabela 4.6). Największe średnie stężenie fosforu reaktywnego (RP) stwierdzono w zbiorniku wiejskim (M3), w pozostałych zbiornikach było ono średnio 4,5 razy mniejsze. Średnie stężenie RP w toni wodnej mieściło się w przedziale 0,034–0,261 $\text{mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$. Było porównywalne ze stężeniem RP w wodzie oczek Pojezierza Olsztyńskiego, badanych przez Koca i in. [2001], wynoszącym średnio 0,198 $\text{mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenie RP w wodzie ze zbiorników polnych i śródlęśnych w podobnym zakresie oznaczyli Zerbe i in. [1997] oraz Skwierawski [2004]. Średnie wartości obliczone przez tych autorów wynosiły, odpowiednio, 0,065 i 0,100 $\text{mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$. Średnie stężenie RP w wodzie interstycjalnej badanych zbiorników było znacznie mniejsze niż w wodzie interstycjalnej jezior, w których wynosiło 4–10 $\text{mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Kajak 1998; Kentzer 2001].

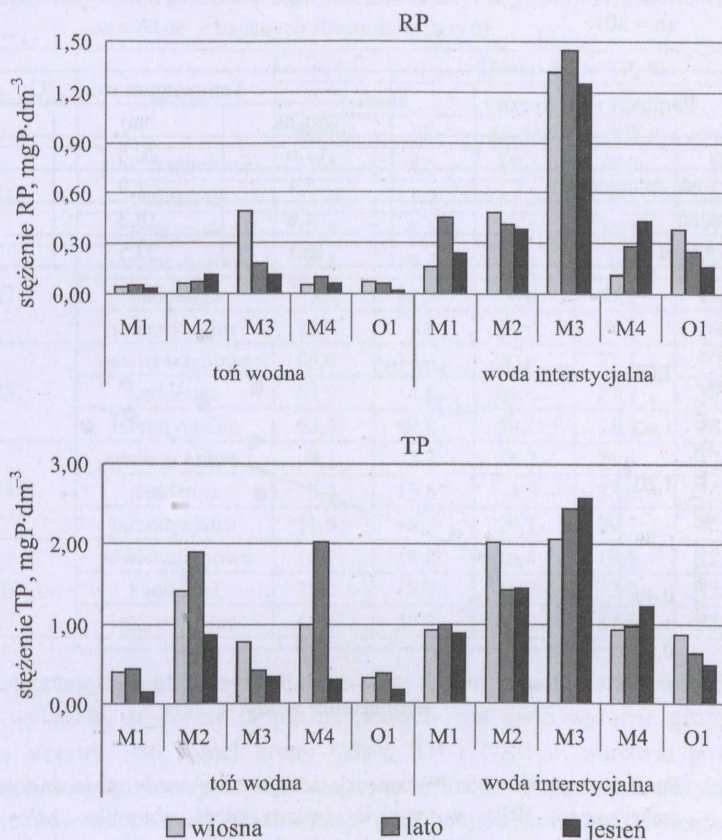
Największe średnie stężenie TP w wodzie z warstwy powierzchniowej i naddennej stwierdzono w zbiorniku M2, który był zlokalizowany na polu uprawnym, a w wodzie z warstwy interstycjalnej – w zbiorniku M3 zanieczyszczanym ściekami bytowo-gospodarczymi. Najmniejsze średnie stężenie TP w całym słupie wody oznaczono w zbiornikach O1 i M1, zlokalizowanych na obiekcie sportowym.

Tabela 4.6. Średnie stężenie fosforu i jego frakcji w wodzie zmierzone w całym sezonie wegetacyjnym (n=18)

Woda	Zbiornik	Fosfor reaktywny (RP), mgP·dm ⁻³		Fosfor niereaktywny (NRP), mgP·dm ⁻³		Fosfor całkowity (TP), mgP·dm ⁻³	
		średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
Powierzchniowa (_p)	M1	0,034	0,037	0,264	0,398	0,307	0,427
	M2	0,077	0,069	1,326	2,228	1,396	2,263
	M3	0,261	0,276	0,256	0,431	0,563	0,481
	M4	0,066	0,050	0,876	1,504	0,934	1,541
	O1	0,044	0,039	0,244	0,342	0,283	0,364
Naddenna (_k)	M1	0,048	0,054	0,312	0,539	0,356	0,567
	M2	0,086	0,071	1,229	2,153	1,315	2,183
	M3	0,259	0,271	0,193	0,745	0,474	0,776
	M4	0,074	0,051	1,022	1,818	1,279	1,838
	O1	0,055	0,079	0,241	0,350	0,296	0,409
Interstycjalna (_i)	M1	0,287	0,315	0,646	0,279	0,934	0,441
	M2	0,427	0,237	1,128	0,447	1,635	0,477
	M3	1,337	0,725	0,779	0,910	2,370	1,084
	M4	0,274	0,467	0,764	0,280	1,038	0,458
	O1	0,264	0,338	0,402	0,380	0,666	0,436

We wszystkich zbiornikach wodnych wystąpiło niewielkie sezonowe zróżnicowanie stężenia RP w wodzie (rys. 4.1). Największe zmiany stwierdzono w toni wodnej zbiornika M3, w której stężenie RP zmniejszało się w sezonie wegetacyjnym, oraz w wodzie interstycjalnej w zbiorniku M4, w której zmiany te przebiegały odwrotnie. W badanych zbiornikach stwierdzono wyraźną sezonowość zmian stężenia TP w toni wodnej, które zwiększało się w sezonie letnim, a następnie zmniejszało do minimalnego stężenia w sezonie jesiennym. Wyjątkiem był zbiornik M3, w którego toni wodnej stężenie TP zmniejszało się przez cały sezon wegetacyjny.

W badanych zbiornikach stwierdzono stosunkowo małe różnice między stężeniem RP w wodzie interstycjalnej i w toni wodnej. Stężenie RP w wodzie interstycjalnej było średnio pięć razy większe niż w toni wodnej (tabela 4.6), podczas gdy w jeziorach jest ono średnio ośmiokrotnie większe [Kentzer 2001]. Tak mały gradient stężenia między wodą interstycjalną i tonią wodną badanych zbiorników wodnych wskazuje na intensywne procesy mieszania wód i resuspensji osadów dennych.

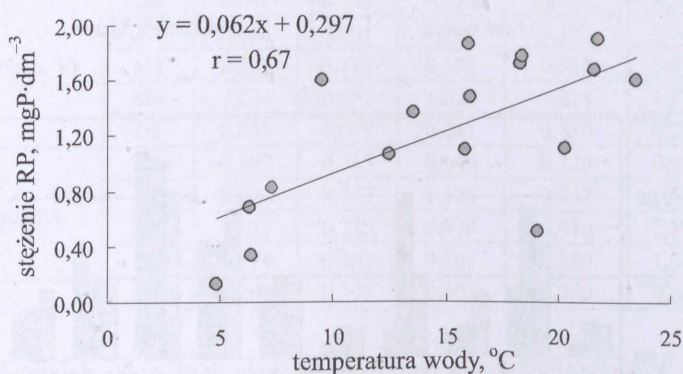


Rys. 4.1. Sezonowe zmiany stężenia fosforu reaktywnego (RP) i całkowitego (TP) w wodzie badanych zbiorników wodnych (n = 30)

Temperatura wody na początku sezonu wiosennego i pod koniec jesiennego była na porównywalnym poziomie i nie przekraczała 10°C , w sezonie letnim wynosiła średnio $20,8^{\circ}\text{C}$ (tabela 4.7). Nie stwierdzono istotnych zależności między stężeniem RP oraz TP a temperaturą wody. Brak korelacji mógł być spowodowany tym, że mineralizacja oraz rozpuszczanie trudno uwalnianych frakcji fosforu nie są jedynymi procesami, których intensywność zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. W taki sam sposób temperatura wpływa na rozwój mikroorganizmów, które wiążą fosfor. Wyjątek stanowiło stężenie RP w wodzie interstycjalnej w zbiorniku M3 (rys. 4.2), które było istotnie skorelowane z temperaturą w toni wodnej. Największe stężenie RP w wodzie tego zbiornika oraz istotna dodatnia korelacja między stężeniem RP i temperaturą wskazują, że proces mobilizacji RP w zbiorniku M3 był intensywniejszy niż produkcja biomasy.

Tabela 4.7. Sezonowe zmiany temperatury w toni wodnej badanych zbiorników wodnych (n = 30)

Parametr statystyczny	Temperatura wody, °C		
	wiosna	lato	jeseń
Średnia	11,6	20,8	10,8
Odchylenie standardowe	5,1	1,9	4,8
Minimalna	4,8	18,3	6,3
Maksymalna	16,1	23,5	18,4



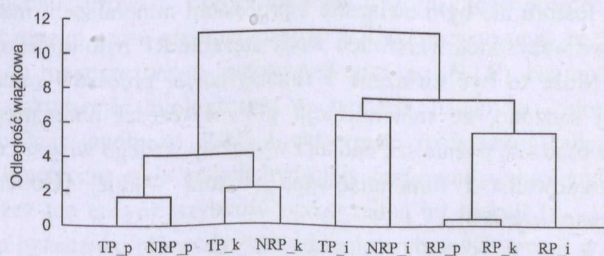
Rys. 4.2. Funkcja regresji liniowej między temperaturą wody a zawartością fosforu reaktywnego (RP) w wodzie interstycjalnej zbiornika M3, który był zanieczyszczany ściekami bytowo-gospodarczymi (n = 18)

Udział RP w TP w wodzie z badanych zbiorników wodnych był mniejszy od 50% (tabela 4.8). Przewaga stężenia fosforu niereaktywnego nad reaktywnym wynika najprawdopodobniej z faktu, że w okresie rozwoju biomasy mineralne formy biogenów są intensywnie przez nią asymilowane [Siwek i in. 1999, 2000, 2002a; Siwek i Wybieralski 2004]. Wyjątkiem był zbiornik M3, w którym udział postaci RP w TP w sezonie wiosennym był porównywalny i przekraczał w całym słupie wody 60%. W pozostałych przypadkach udział ten zwiększał się z głębokością wody. W sezonie wiosennym i jesiennym udział postaci RP w TP w wodzie interstycjalnej był średnio 2,3 razy większy niż w warstwie powierzchniowej, natomiast w sezonie letni był 4,4 razy większy.

Tabela. 4.8. Średni sezonowy udział fosforu reaktywnego (RP) w fosforze całkowitym (TP) w wodzie z badanych zbiorników (n = 6)

Zbiornik	Woda	Udział RP w TP, %					
		wiosna		lato		jesień	
		średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
M1	powierzchniowa	9,5	8,5	13,6	10,9	9,2	26,8
	naddenna	11,4	11,2	11,2	9,1	30,5	26,6
	interstycjalna	17,5	8,5	46,3	27,7	27,3	26,2
M2	powierzchniowa	4,8	19,5	3,4	8,4	11,6	27,7
	naddenna	3,8	22,2	4,6	27,2	19,8	37,1
	interstycjalna	23,9	6,6	29,0	28,9	26,5	21,2
M3	powierzchniowa	66,4	14,4	30,9	21,1	30,7	24,0
	naddenna	62,2	14,8	61,6	23,7	30,0	20,9
	interstycjalna	63,3	12,8	59,1	31,2	48,3	29,6
M4	powierzchniowa	7,1	3,3	5,2	25,1	17,3	41,2
	naddenna	3,4	13,8	4,5	33,6	26,0	26,6
	interstycjalna	11,6	8,3	29,1	29,3	35,3	14,5
O1	powierzchniowa	16,1	18,8	16,4	19,5	12,6	17,6
	naddenna	25,8	8,7	14,2	7,9	13,5	28,3
	interstycjalna	43,6	37,7	40,0	27,5	32,0	27,7

Analiza wiązkowa stężenia badanych form fosforu oraz fosforu całkowitego w wodzie (rys. 4.3) wykazała, że formy te można podzielić na dwie wyraźne grupy o podobnej zmienności stężenia. Do jednej grupy należy TP i NRP w warstwie powierzchniowej i naddennej, a do drugiej wszystkie badane postacie fosforu w wodzie interstycjalnej oraz RP w warstwie powierzchniowej i naddennej. Najsilniejsze korelacje stwierdzono dla tych zależności między stężeniem TP a stężeniem NRP zarówno w warstwie powierzchniowej, jak i naddennej, dla których współczynniki korelacji wynosiły 0,99 (tabela Z1 w Załączniku). Ze względu na dużą liczbę ocenianych parametrów i bardzo silną korelację między stężeniem TP i NRP w warstwach wody powierzchniowej i naddennej, które łącznie tworzą tonń wodną, stężenie NRP w tych warstwach w toku dalszych analiz zostało pominięte przy założeniu, że zmienność TP i NRP w toni wodnej jest taka sama.



Rys. 4.3. Diagram wiązkowy stężenia fosforu: reaktywnego (RP), niereaktywnego (NRP) i całkowitego (TP) w różnych warstwach wody (n = 90): _p – powierzchniowa, _k – naddenna, _i – interstycjalna

W celu znalezienia frakcji fosforu, których stężenie w wodzie zmienia się w podobny sposób w poszczególnych sezonach, przeprowadzono dla nich analizę czynnikową. Jej wyniki zestawiono w tabeli 4.9. Ze zbioru danych odnotowanych w sezonie wiosennym uzyskano trzy czynniki: FI, FII i FIII, z wartościami własnymi przekraczającymi krytyczną wartość, przyjętą za 1,0. W sumie wyjaśniają one 93,1% całkowitej zmienności stężenia analizowanych form fosforu w badanych warstwach wody. Czynniki FI tłumaczy 36,1% całkowitej zmienności danych. Największe ładunki dla tego czynnika obliczono dla stężenia RP we wszystkich badanych warstwach wody. Czynniki ten można zdefiniować jako czynnik równowagi RP w badanych warstwach wody. Czynniki FII, tłumaczący 28,3% całkowitej zmienności danych, jest prawdopodobnie związany z procesami rozwoju biomasy w toni wodnej zbiornika, gdyż największe ładunki dla tego czynnika obliczono dla stężenia TP w toni wodnej. Trzeci z czynników, FIII, wyjaśnia 28,6% całkowitej zmienności danych. Największe ładunki dla tego czynnika obliczono dla TP i NRP w wodzie interstycjalnej.

Dla sezonu letniego uzyskano dwa czynniki: FI i FII, z wartościami własnymi większymi od 1,0. Wyjaśniają one sumarycznie 79,4% całkowitej zmienności danych. Czynniki FI, który wyjaśnia 44,2% całkowitej zmienności danych, jest najsilniej skorelowany z zawartością RP we wszystkich warstwach wody i TP w wodzie interstycjalnej. Z kolei czynniki FII, pozwalający na interpretację 35,2% całkowitej zmienności badanych parametrów, podobnie jak w wypadku sezonu wiosennego wykazuje największe ładunki dla TP w toni wodnej.

Dla sezonu jesiennego ponownie uzyskano dwa czynniki: FI i FII, z wartościami własnymi większymi od 1,0, wyjaśniające 73,1% całkowitej zmienności danych. Czynniki FI tłumaczy 46,9% tej zmienności, wykazując największe ładunki dla wszystkich badanych frakcji fosforu w toni wodnej. Można go zdefiniować jako wskaźnik zmienności stężenia rozpuszczonego fosforu w toni wodnej. Drugi z czynników, FII, wyjaśnia 26,2% całkowitej zmienności badanych parametrów. Największe ładunki dla tego czynnika obliczono dla stężenia wszystkich badanych postaci fosforu w wodzie interstycjalnej, dlatego jest to wskaźnik zmian stężenia tego pierwiastka w tej warstwie wody.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że w sezonie wiosennym i letnim stężenie RP w warstwie wodnej było uzależnione od stężenia tej formy fosforu w wodzie interstycjalnej i następowało równowagowe przemieszczanie się RP we wszystkich warstwach wody. Brak korelacji między stężeniem TP i RP w toni wodnej w sezonie wiosennym wskazuje, że uwalnianie do niej fosforu nie było związane z procesami mineralizacji materii organicznej. W sezonie letnim we wszystkich warstwach wody stężenie RP było dodatkowo skorelowane ze stężeniem TP. Może to być związane z intensyfikacją procesów mineralizacji w tym okresie. Wcześniej sądzono, że mineralizacja głównej części obumarłego fitoplanktonu zachodzi dopiero w osadach, późniejsze badania wykazały, że jego większa część ($80 \pm 10\%$) jest łatwo biodegradowalna i mineralizowana w toni wodnej [Golterman 1976], co potwierdzają otrzymane wyniki.

Tabela 4.9. Wyniki analizy czynnikowej zmian stężenia fosforu: reaktywnego (RP), niereaktywnego (NRP) i całkowitego (TP) w różnych warstwach wody (n = 30)

Zmienna	Ładunki czynnikowe						
	wiosna			lato		jesień	
	F I	F II	F III	F I	F II	F I	F II
RP_i	0,76	-0,11	0,45	0,85	-0,26	-0,03	0,93
NRP_i	-0,03	0,12	0,96	0,52	0,32	0,62	0,65
TP_i	0,35	0,03	0,93	0,93	0,05	0,42	0,89
RP_k	0,95	0,09	0,08	0,80	0,42	0,85	0,35
TP_k	0,04	0,99	0,07	0,07	0,98	0,85	0,03
RP_p	0,97	0,11	0,09	0,79	0,48	0,84	0,34
TP_p	0,08	0,99	0,05	0,09	0,98	0,80	0,13
Wartość własna	2,56	2,01	2,03	3,14	2,50	3,36	2,34
Udział zmienności, %	36,1	28,3	28,6	44,2	35,2	46,9	26,2

Kursywą zaznaczono ładunki zmiennych, które są silnie skorelowane z wyodrębnionym czynnikiem; pozostałe oznaczenia jak na rys. 4.3.

Dla sezonu jesiennego pojawiły się nowe zależności, dotyczące zarówno wody interstycjalnej, jak i toni wodnej. Istotnie skorelowane pomiędzy sobą były tylko stężenia badanych postaci fosforu z tej samej warstwy wody. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w sezonie jesiennym w toni wodnej dominowały procesy mineralizacji NRP. Równocześnie następowało przemieszczanie niereaktywnych frakcji fosforu w kierunku dna, na co wskazuje stosunkowo duża zawartość TP w wodzie międzyosadowej (rys. 4.1).

4.3. Związek między wybranymi abiotycznymi i biotycznymi parametrami wody badanych zbiorników a stężeniem fosforu w wodzie

Z tempem i kierunkiem przemian związków fosforu w ekosystemach wodnych są ściśle związane właściwości fizyczno-chemiczne tych wód oraz aktywność biologiczna organizmów fitoplanktonowych. W omawianych badaniach dostępność związków biogenicznych charakteryzowały, oprócz stężenia fosforu i jego połączeń, dwa parametry: stężenie rozpuszczonego azotu nieorganicznego (DIN) oraz stosunek rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu reaktywnego (N : P). Natomiast jako parametry charakteryzujące aktywność biologiczną w wodach badanych zbiorników oznaczono zawartość chlorofilu *a* ogólnego (Chl) i aktywność fosfatazy alkalicznej (APA), którą wyrażono przez kinetyczne stałe reakcji hydrolizy fosforanu *p*-nitrofenylo disodu (*p*-NPP), katalizowanej przez ten enzym: szybkość maksymalną tej reakcji ($v_{\max}$) i stałą Michaelisa (K_m). Dodatkowo oznaczono pH wody oraz stężenie wybranych metali wielowartościowych, które uczestniczą w przemieszczaniu fosforu reaktywnego w interfacie osad-woda. Średnie wartości wybranych parametrów wody, charakteryzujących dostępność związków

biogenicznych i aktywność biologiczną w warstwach wody badanych zbiorników podczas sezonu wegetacyjnego, zestawiono w tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Średnie wartości wybranych parametrów wody charakteryzujących dostępność związków biogenicznych i aktywność biologiczną podczas sezonu wegetacyjnego (n = 18)

Zbiornik	DIN, mgN·dm ⁻³		N: P		$v_{\max}$, $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$		K_m , μM		pH		Chl, mg·m ⁻³	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
Warstwa powierzchniowa												
M1	0,71	0,39	63,5	92,5	0,77	0,43	137,0	153,0	7,79	0,31	7,3	4,2
M2	2,18	1,42	102,9	236,0	4,03	3,19	172,0	113,0	6,89	0,77	198,0	180,0
M3	0,85	0,76	7,5	6,8	2,15	2,02	229,0	247,0	8,37	1,01	98,7	96,4
M4	2,32	1,22	74,3	105,0	2,96	1,55	124,0	52,0	7,56	0,63	114,0	79,8
O1	0,90	0,61	37,4	29,5	1,44	1,07	76,1	40,2	7,74	0,25	9,0	9,5
Warstwa naddenna												
M1	0,84	0,63	40,0	48,4	0,83	0,63	150,0	121,0	7,63	0,36	×	×
M2	2,32	1,20	64,3	120,0	4,12	2,33	170,0	75,0	6,73	0,81	×	×
M3	1,02	0,79	7,8	8,2	4,05	5,32	130,0	120,0	8,27	0,91	×	×
M4	2,25	1,40	51,9	48,6	2,84	1,51	81,3	41,5	7,38	0,55	×	×
O1	0,80	0,39	28,1	21,3	1,47	0,93	102,0	67,4	7,61	0,32	×	×
Woda interstycjalna												
M1	6,87	5,42	58,5	97,8	3,80	2,46	95,4	68,4	×	×	×	×
M2	9,99	4,35	32,7	23,1	4,23	2,35	152,0	146,0	×	×	×	×
M3	8,86	4,51	7,8	11,9	2,30	1,70	81,8	72,7	×	×	×	×
M4	7,01	4,55	61,8	61,5	2,36	1,60	128,0	100,0	×	×	×	×
O1	4,35	2,69	54,7	81,7	2,03	1,13	72,0	54,8	×	×	×	×

DIN – stężenie rozpuszczonego azotu nieorganicznego;

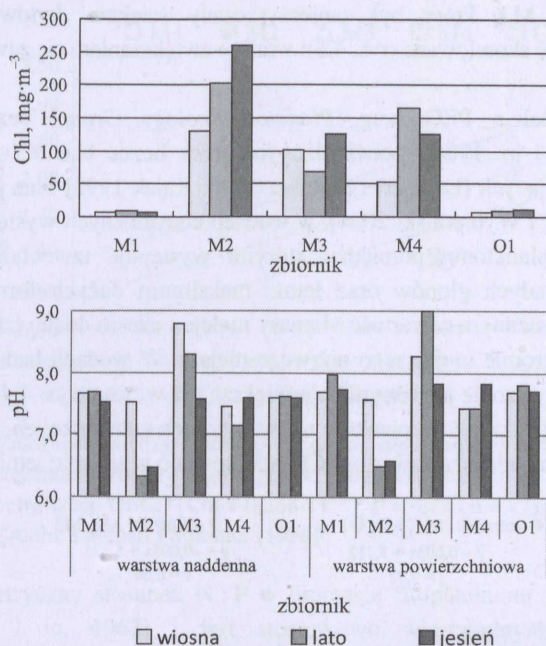
N : P – stosunek rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu reaktywnego;

Chl – zawartość chlorofilu *a* ogólnego;

$v_{\max}$ – maksymalna szybkość reakcji hydrolizy fosforanu *p*-nitrofenylo disodu (*p*-NPP) katalizowanej przez fosfatę alkaliczną;

K_m – stała Michaelisa reakcji hydrolizy fosforanu *p*-nitrofenylo disodu (*p*-NPP) katalizowanej przez fosfatę alkaliczną.

Woda w badanych zbiornikach w większości przypadków miała odczyn lekko zasadowy, a średnie sezonowe pH w toni wodnej zmieniały się w zakresie 7,00–8,00 (rys. 4.4). Wyjątek stanowiły zbiorniki M2 i M3, w których sezonowe zmiany pH były największe. W zbiorniku M2, charakteryzującym się największym stężeniem fosforu całkowitego w toni wodnej w sezonie letnim i jesiennym, odczyn wody był lekko kwaśny. Najmniejszą średnią wartość pH, wynoszącą 6,29, stwierdzono w sezonie letnim. W zbiorniku M3, który wyróżniał się największym stężeniem fosforu reaktywnego w całym słupie wody, w sezonie wiosennym i letnim odczyn wody w toni wodnej był zasadowy, maksymalne pH wynosiło 9,02.

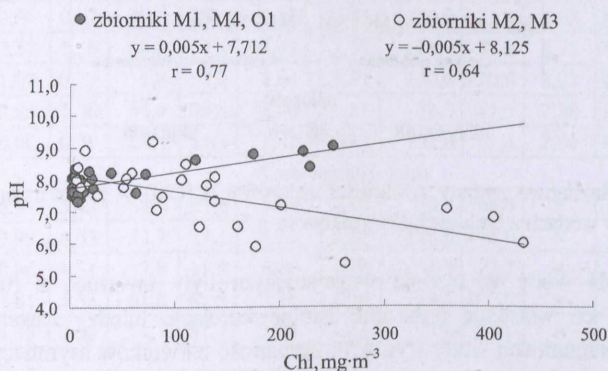


Rys. 4.4. Sezonowe zmiany zawartości chlorofilu_a (Chl) w porównaniu ze zmianami pH w wodach z badanych zbiorników ($n = 6$)

Zmiany pH wody w sezonie wegetacyjnym były związane z rozwojem biomasy fitoplanktonu, na co wskazują obliczone istotne korelacje między zawartością Chl i pH w warstwie powierzchniowej wody (rys. 4.5). Zawartość barwników asymilacyjnych, zwłaszcza Chl, którego komórki fitoplanktonu zawierają najwięcej, jest jednym z ilościowych wskaźników rozwoju biomasy w środowisku wodnym. Potwierdzają to liczne badania przeprowadzone w sezonie wegetacyjnym w śródlądowych zbiornikach wodnych, dla których obliczono statystycznie istotne zależności między biomasa fitoplanktonu i koncentracją Chl [Szelańska-Wasilewska 1992; Kawecka i Eloranta 1994; Gołdyn 2000; Grabowska i in. 2006]. Najmniejszą zawartość Chl we wszystkich sezonach stwierdzono w obu zbiornikach, zlokalizowanych na obiekcie sportowym (O1 i M1). W pozostałych zbiornikach prawie we wszystkich sezonach zawartość Chl była większa od $100 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Wyjątek stanowił w sezonie letnim zbiornik M3, który był zanieczyszczany ściekami bytowo-gospodarczymi, oraz w sezonie wiosennym zbiornik M4 zlokalizowany na odłogu. Średnie sezonowe zawartości Chl w wodach z tych zbiorników wynosiły, odpowiednio, $69,1$ i $53,8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (rys. 4.4). W zbiornikach M1, M4 i O1 wraz ze wzrostem zawartości Chl wzrastało pH wody (rys. 4.5). W wodach tych zbiorników zmiany pH były najprawdopodobniej związane z procesem fotosyntezy, podczas którego następuje zmniejszanie ilości CO_2 rozpuszczonego w wodzie. Zmiany te, naruszając równowagę węglanową, prowadzą do uwalniania CO_2 z wodorowęglanów wapnia, czemu towarzyszy powstawanie jonów wodorotlenowych, powodujące wzrost pH wody [Dojlido 1995]. W przypadku zbiornika M2, charakteryzującego się najmniejszą sumą zasad wymiennych

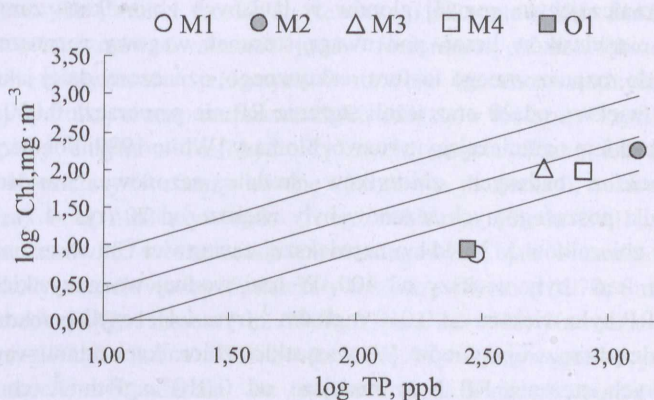
w osadzie, i zbiornika M3, który był zanieczyszczany ściekami bytowo-gospodarczymi, parametry te były ujemnie skorelowane (rys. 4.5): wraz ze zwiększaniem się zawartości chlorofilu pH malało.

Zgodnie z modelem PEG (ang. *Plancton Ecology Group*) sezonowej sukcesji fitoplanktonu [Sommer i in. 1986], potwierdzonym przez liczne badania zmian zawartości chlorofilu w wodach stojących [Lampert i Sommer 1996; Kajak 1998] oraz płynących [Siwek i in. 2000, 2002b; Siwek i Wybieralski 2004], w wodach eutroficznych występują dwa główne maksima biomasy fitoplanktonu, pomiędzy którymi występuje tzw. faza czystej wody: wiosenne maksimum małych glonów oraz letnie maksimum dużych form, odpornych na wyżeranie. W sezonie jesiennym zawartość biomasy maleje i często dochodzi do niewielkiego, trzeciego zakwitów kilkakrotnie mniejszego niż wcześniejsze. W wodach badanych zbiorników średnia zawartość Chl w sezonie jesiennym była większa niż wiosną (rys. 4.4). Wskazuje to na inny przebieg sezonowej sukcesji fitoplanktonu niż w jeziorach eutroficznych. Wyjątek stanowił zbiornik M1, w którym największą zawartość Chl odnotowano w sezonie letnim.



Rys. 4.5. Funkcja regresji liniowej pomiędzy zawartością chlorofilu_a (Chl) a pH w wodach badanych zbiorników w sezonie wegetacyjnym

Powstało wiele modeli empirycznych, które pozwalają na prognozowanie ilości biomasy fitoplanktonu na podstawie wielkości podaży zasobów oraz w których biomase zastępuje się stężeniem chlorofilu [Forsberg i Ryding 1980; Jones i Lee 1982; Peters 1986; White 1989; Lampert i Sommer 1996]. Najbardziej znanym modelem empirycznym jest porównawcze studium OECD (Organizacja ds. Współpracy Ekonomicznej i Rozwoju) – White [1989]; Lampert i Sommer [1996]. Porównanie średnich stężeń TP i Chl oznaczonych w badanych zbiornikach z modelem OECD (rys. 4.6) wykazało, że wartości dotyczące zbiorników M2, M3 i M4 znalazły się w granicach przedziału ufności, w prawym górnym rogu tego modelu, tak samo jak wartości odnoszące się do jezior hipertroficznych o największych średnich stężeniach Chl oraz TP. Wartości dotyczące zbiorników na obiekcie sportowym (O1, M1) znalazły się poza przedziałem ufności, poniżej tego modelu. Analiza zmian RP i Chl w poszczególnych zbiornikach dla żadnego z nich nie wykazała istotnych korelacji między zawartością RP i Chl w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego. Brak takich zależności wykazali także Suchowolec i in. [2006] w silnie zeutrofizowanym zbiorniku Siemianówka.



Rys. 4.6. Zależność między średnimi rocznymi stężeniami chlorofilu a średnimi rocznymi stężeniami fosforu ogólnego w badanych oczkach w porównaniu z modelem eutrofizacji OECD ($\text{Chl} = 0,288 \cdot \text{TP}^{0,96}$; $r^2 = 0,77$ i $n = 77$)

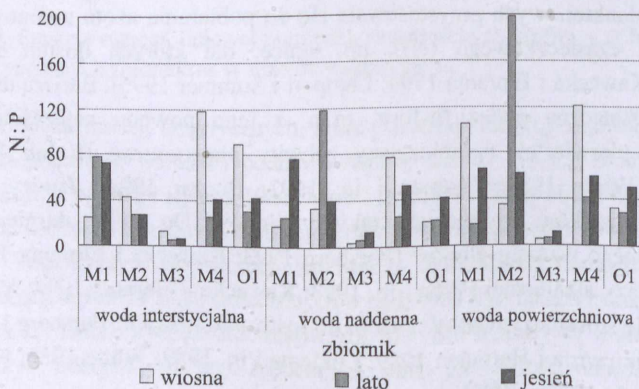
Źródło: Lampert i Sommer [1996]

Stechiometryczny stosunek N : P w biomase fitoplanktonu wynosi 16 : 1 (wagowy 7 : 1) [Redfield i in. 1963] i jest stosunkowo wiarygodnym wskaźnikiem statusu pokarmowego [Goldman i in. 1979]. Zakłada się, że jeśli jeden z tych pierwiastków występuje w wodzie w ilości wyraźnie mniejszej, niż wynika to z tej proporcji, to ogranicza rozwój niektórych glonów [Forsberg 1993]. Krytyczne dla wzrostu glonów stężenie fosforu rozpuszczalnego w wodzie nie przekracza $0,010 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$, a fosforu całkowitego $0,020 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Grzebisz i in. 2003]. Przyjmuje się, że w celu zapobiegania zakwitom stężenie fosforu całkowitego w wodzie nie powinno przekraczać $0,010 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$, a azotu całkowitego $0,30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Dojlido 1995]. W praktyce nie zawsze to się potwierdza, większość bowiem organizmów fitoplanktonowych przystosowała się do pobierania azotu amonowego [Gołdyn 2000] lub azotu cząsteczkowego (N_2), np. sinice, dla których dostęp do azotu jest nieograniczony [Kawecka i Eloranta 1994; Lampert i Sommer 1996]. Barierą dla ich rozwoju może być niedostateczna podaż fosforu, m.in. z tego powodu najczęściej fosfor jest traktowany jako pierwiastek ograniczający zakwity planktonowe [Kajak 1979; Medine i Porcella 1980; White 1989; Jagtman i in. 1992; Boczar 1994]. Istnieje kilka metod wyznaczania pierwiastków limitujących zakwity glonów. Do najpopularniejszych należą: biotesty potencjalnego wzrostu glonów [Forsberg 1993; Kawecka i Eloranta 1994], badanie aktywności fosfatazy alkalicznej [Vrba i in. 1993; Kawecka i Eloranta 1994; Yiyong i Xinyu 1997] oraz badanie stosunku zawartości azotu do fosforu w wodach [Forsberg i Ryding 1980; Porcalova 1986; Ilmavirta i Huttunen 1989; Lijklema i in. 1989; White 1989; Forsberg 1993; Mineeva 1993; Nedoma i in. 1993].

W pracy do oceny fosforu jako czynnika ograniczającego rozwój glonów zastosowano ostatnią z wyżej wymienionych metod: badanie stosunku zawartości azotu do fosforu w wodach. Ponieważ udział procentowy biologicznie przyswajalnego azotu w ogólnej zawartości tego pierwiastka wynosi około 32%, a udział biologicznie przyswajalnego fosforu w ogólnej jego zawartości stanowi około 70% [Cercu 1988; White 1989], przy określaniu

pierwotków ograniczających rozwój glonów w badanych zbiornikach zamiast ogólnych zawartości tych pierwiastków brano pod uwagę stosunek wagowy rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu reaktywnego, oznaczony dalej jako N : P. Jeżeli stosunek ten jest większy od 20 oraz jeżeli stężenie RP nie przekracza $0,010 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$, to fosfor jest pierwiastkiem ograniczającym rozwój biomasy [White 1989; Forsberg 1993].

W wodach z badanych zbiorników średnie sezonowe wartości stosunków N : P obliczone dla poszczególnych sezonów były większe od 20 (rys. 4.7). W niektórych warstwach wody zbiorników M2 i M4 o największej zawartości Chl w sezonie wiosennym i letnim stosunek ten był większy od 100. W toni wodnej we wszystkich zbiornikach średnie stężenie RP było większe od $0,010 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 4.1), czyli przekraczało wartość graniczną niezbędną do rozwoju glonów. We wszystkich zbiornikach odnotowano pojedyncze pomiary, w których stężenia RP było mniejsze od $0,010 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-3}$, co wskazuje na wyczerpywanie puli RP, którego brak mógł być czynnikiem ograniczającym rozwój biomasy w tych zbiornikach. Wyjątkiem był zbiornik wiejski (M3), w którego wodzie średnie stężenie RP było ponad 25 razy większe od granicznego stężenia niezbędnego do rozwoju glonów (tabela 4.6), a stosunek N : P był znacznie mniejszy od 20 (rys. 4.7). Najmniejsze średnie wartości tego stosunku, obliczone w sezonie wiosennym, wynosiły 3,4 w warstwie naddennej i 4,9 w warstwie powierzchniowej. Wynika z tego, że czynnikiem ograniczającym rozwój biomasy w zbiorniku M3 mógł być azot. Brak tego pierwiastka mógł wpływać ograniczająco na rozwój glonów planktonowych, stymulując jednocześnie rozwój sinic [Shapiro 1990; Kawecka i Eloranta 1994], podobnie jak dzieje się w zbiornikach zaporowych [Gołdyn 2000]. Jednak stężenie DIN, które zmieniało się w wodzie tego zbiornika w zakresie $0,32\text{--}1,45 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$, było większe od granicznego stężenia pozwalającego na rozwój glonów, które przyjmuje się za $0,30 \text{ mgN} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Dojlido 1995]. Wynika z tego, iż w zbiorniku M3 ani azot, ani fosfor nie ograniczały rozwoju biomasy.



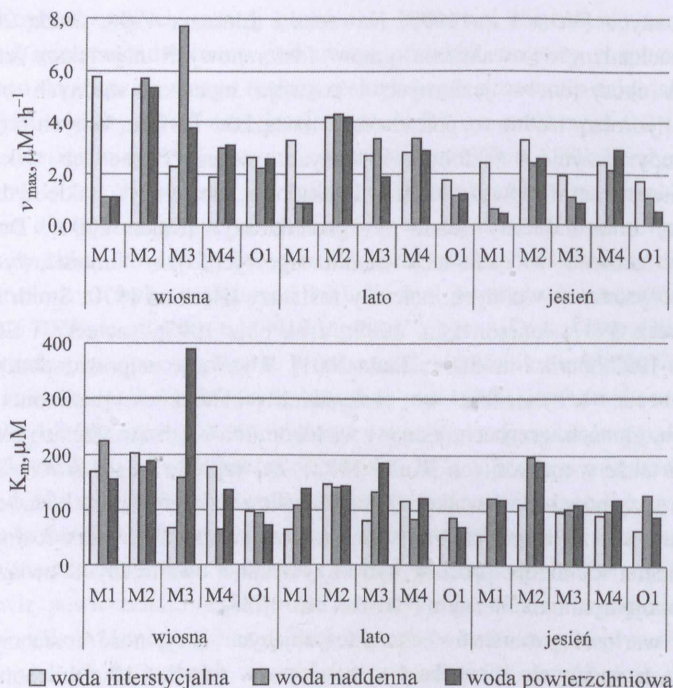
Rys. 4.7. Sezonowe zmiany stosunku stężenia rozpuszczonych mineralnych połączeń azotu do stężenia rozpuszczonego fosforu reaktywnego w wodach badanych zbiorników wodnych (n = 18)

Organizmy planktonowe przystosowują się do wyczerpywania fosforu przez sukcesję autogeniczną, czyli zmianę składu gatunkowego lub przez wzrost produkcji enzymów

fosforhydrolitycznych [Vrba i in. 1993; Kawecka i Eloranta 1994; Siuda 2001]. Wśród biotycznych mechanizmów uwalniania jonów fosforanowych największe znaczenie dla funkcjonowania ekosystemów jeziornych i rozwoju biocenoz wodnych mają procesy enzymatycznej hydrolizy trudno rozpuszczalnych związków fosforu. W tych procesach biorą udział trzy grupy enzymów fosfohydrolitycznych: niespecyficzne lub tylko częściowo specyficzne fosfoesterazy (fosfatazy kwaśne i zasadowe, diesterazy), nukleotyduazy (głównie 5'-nukleotyduaza) oraz nukleazy (endo- i egzonukleazy) [Siuda 2001]. Do najczęściej analizowanych, zarówno w badaniach monitoringowych, jak i modelowych nad rolą enzymów w ekosystemach wodnych, należały fosfatazy [Berman 1970; Smith i Kalff 1981; Chróst i Overbeck 1987; Jansson i in. 1988; Vrba i in. 1993; Kawecka i Eloranta 1994; Yiyong i Xinyu 1997; Barik i in. 2001; Siuda 2001]. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że są one obecne w zasadzie we wszystkich składnikach planktonu: bakteriach, cyjanobakteriach, glonach, grzybach, jedno- i wielokomórkowych zwierzętach planktonowych [Siuda 1984], a także w makrofitych [Kufel 1982]. Ze względu na pH środowiska, w jakim aktywność tych enzymów jest największa, rozróżnia się zwykle fosfatazy kwaśne i alkaliczne. Fosfataza kwaśna jest związana głównie z wewnętrznym metabolizmem fosforu, natomiast fosfataza alkaliczna katalizuje procesy hydrolizy trudno uwalnianych związków fosforu w środowisku obojętnym i alkalicznym [Jansson i in. 1988].

Średnie wartości parametrów charakteryzujących aktywność fosfatazy alkalicznej (APA) w wodach badanych zbiorników zestawiono w tabeli 4.10 (obliczone dla całego okresu badań) oraz na rys. 4.8 (obliczone dla poszczególnych sezonów). Największą APA charakteryzowały się wszystkie warstwy wody w zbiorniku M2, a najmniejszą: woda interstycjalna w zbiorniku O1 i toń wodna w zbiorniku M1. Odnotowano sezonowość zmian aktywności badanego enzymu. W warstwie powierzchniowej wszystkich badanych zbiorników maksymalna szybkość reakcji hydrolizy fosforanu *p*-nitrofenylo disodu katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną ($v_{\max}$) była największa w sezonie wiosennym i następnie malała w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego.

Największe sezonowe średnie wartości $v_{\max}$ stwierdzono w zbiorniku M2 o największej zawartości chlorofilu (w sezonie wiosennym $v_{\max} = 5,34 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$), a najmniejsze w zbiorniku M1 o najmniejszej zawartości chlorofilu ($v_{\max} = 0,45 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$ w sezonie jesiennym). Były one porównywalne z $v_{\max}$ odnotowanymi w wodzie interstycjalnej płytkich zeutrofizowanych jezior w Chinach [Zhou i in. 2007], wynoszącymi średnio $2,43 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$. W badanych zbiornikach $v_{\max}$ była kilkanaście razy większa niż stwierdzona przez Siwek [2006] w warstwie powierzchniowej wybranych jezior województwa zachodniopomorskiego. W jeziorach tych średnie $v_{\max}$ zmieniały się w zakresie $0,27\text{--}0,58 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}$. W warstwie powierzchniowej badanych zbiorników największe sezonowe zmiany APA odnotowano w wodach zbiorników O1 i M3. W zbiornikach tych APA w sezonie wiosennym była ponadczterokrotnie większa niż w sezonie jesiennym. W sezonie wiosennym APA w toni wodnej zbiornika M3 była na poziomie porównywalnym z APA w zbiorniku M2, który charakteryzował się największą aktywnością enzymatyczną, a w sezonie jesiennym z APA w zbiornikach O1 i M1, które cechowała najmniejsza aktywność enzymatyczna. Najmniejsze sezonowe zmiany $v_{\max}$ odnotowano w zbiorniku M4.



Rys. 4.8. Sezonowe zmiany parametrów kinetycznych reakcji hydrolizy *p*-NPP katalizowanych przez fosfatazę alkaliczną w wodach badanych zbiorników ($n = 6$); objaśnienia jak w tabeli 4.10

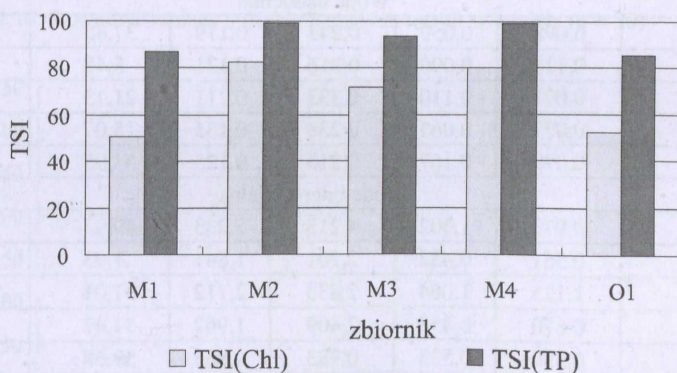
We wszystkich zbiornikach w warstwie naddennej APA była zbliżona do obserwowanej w warstwie powierzchniowej, wyjątek stanowił zbiornik M3, w którego warstwie naddennej APA w sezonie wiosennym i letnim była prawie dwukrotnie większa. Taką samą tendencję zmian APA w poszczególnych warstwach wody odnotowano w wodach jezior polskich [Siwek 2006] oraz jeziora Kinneret, w którym w okresie stagnacji letniej APA była kilkakrotnie większa w warstwie metalimnionu w porównaniu z warstwą epilimnionu [Berman 1970].

W wodzie interstycjalnej zbiorników O1 i M1, charakteryzujących się najmniejszą zawartością chlorofilu, APA była większa niż w toni wodnej, a w zbiornikach M2 i M4 o największej zawartości chlorofilu była mniejsza. Największe różnice obserwowano w sezonie wiosennym, w którym średnia APA w wodzie interstycjalnej była ponad trzy razy mniejsza niż w toni wodnej.

Najmniejsze średnie wartości stałej K_m obliczono dla warstwy powierzchniowej i interstycjalnej wód zbiornika O1 (odpowiednio, 76,1 i 72,0 μM) oraz dla warstwy naddennej zbiornika M4 (81,3 μM). Największe średnie wartości stałej K_m obliczono dla warstwy powierzchniowej zbiornika M3 (229 μM) oraz warstwy naddennej i interstycjalnej zbiornika M2 (odpowiednio, 170,1 i 152,0 μM) – tabela 4.10. Zmienność sezonowa stałej K_m w badanych wodach nie była tak duża jak w przypadku parametru v_{max} . Wyjątek stanowiła warstwa powierzchniowa zbiornika M3, w której K_m w sezonie wiosennym wynosiła 390 μM

i była 3,5 razy większa niż w sezonie jesiennym. Z przeprowadzonych badań wynika, iż powinowactwo fosfatazy alkalicznej do substratów we wszystkich badanych zbiornikach było porównywalne; wyjątek stanowił zbiornik M3, w którym było ono najmniejsze i wzrastało w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego.

Ocenę stanu troficznego badanych zbiorników przeprowadzono, wykorzystując powszechnie stosowaną metodę, polegającą na porównaniu wskaźników poziomu zaawansowania eutrofizacji, jakimi są wskaźniki stanu trofii jezior (TSI). Są one obliczane na podstawie zmierzonej w sezonie letnim w wodach powierzchniowych zawartości TP i Chl [Carlson 1977]. Wartości poszczególnych wskaźników stanu trofii TSI przedstawiono na rys. 4.9. Wskaźnik chemiczny TSI(TP) kwalifikował wody wszystkich badanych zbiorników do wód hipertroficznych. Z kolei wskaźnik biologiczny TSI(Chl) kwalifikował wody zbiorników O1 i M1 do wód mezotroficznych, a pozostałe zbiorniki do wód hipertroficznych [Carlson 1977]. Największe wartości wszystkich TSI obliczono dla wód zbiornika M2, którego bezpośrednią zlewnię stanowią pola uprawne, i zbiornika M4 zlokalizowanego na odlegu, co wskazuje, że były one w największym stopniu zeutrofizowane spośród badanych zbiorników.



Rys. 4.9. Średnie wartości wskaźników stanu trofii (TSI) dla badanych zbiorników ($n = 6$)

Podobną ocenę stanu troficznego badanych wód uzyskano po porównaniu średnich stężeń TP i Chl z granicznymi wartościami określającymi troficzność wód, wskazanymi przez Dojlidę [1995]. Stężenie TP, które we wszystkich zbiornikach było większe od $0,100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (tabela 4.6), klasyfikowało badane wody do wód hipertroficznych. Maksymalna zawartość Chl w sezonie wegetacyjnym, wynosząca w wodzie zbiornika O1 $39,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, klasyfikowała ten zbiornik do wód eutroficznych. W zbiorniku M1 była ona ponaddwukrotnie mniejsza ($17,9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) i klasyfikowała jego wody do mezotroficznych. W trzech pozostałych zbiornikach (M2, M3 i M4) zawartość maksymalna Chl była większa od 75 (wynosiła, odpowiednio, 334, 434 i $251 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$), co kwalifikowało te wody do wód hipertroficznych.

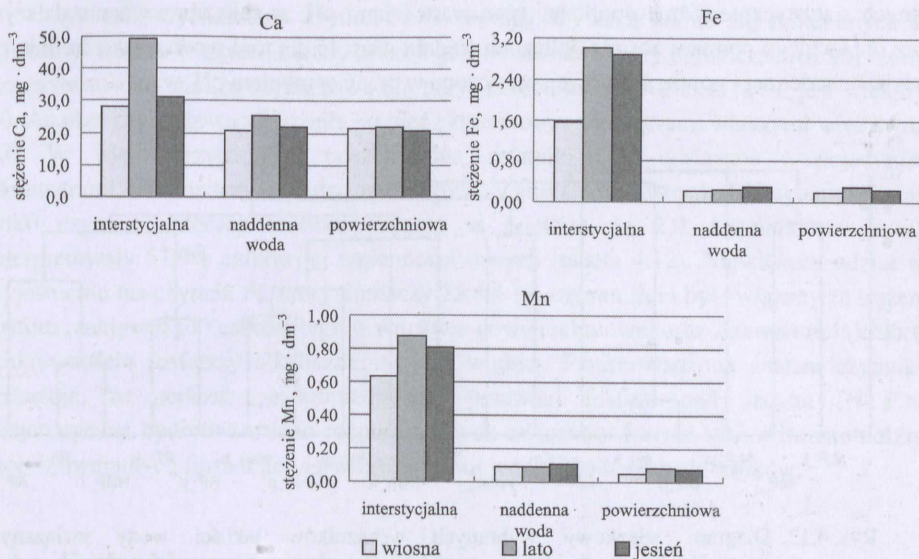
Pośród badanych metali wielowartościowych we wszystkich próbkach wody stwierdzono największe stężenie wapnia, drugim metalem było żelazo, a następnie mangan (tabela 4.11). Stężenie manganu i żelaza było kilkakrotnie większe w wodzie interstycjalnej

niż w toni wodnej. Różnica między stężeniem wapnia w wodzie interstycjalnej i w toni wodnej była znacznie mniejsza. Większe stężenie manganu i żelaza w wodzie interstycjalnej były najprawdopodobniej związane z warunkami redoks. W wodzie interstycjalnej panują zwykle warunki redukcyjne sprzyjające powstawaniu rozpuszczalnych związków tych metali z fosforem. Natomiast w dobrze natlenionej toni wodnej powstają trudno rozpuszczalne związki żelaza i manganu, które sedymentują i kumulują się w osadach.

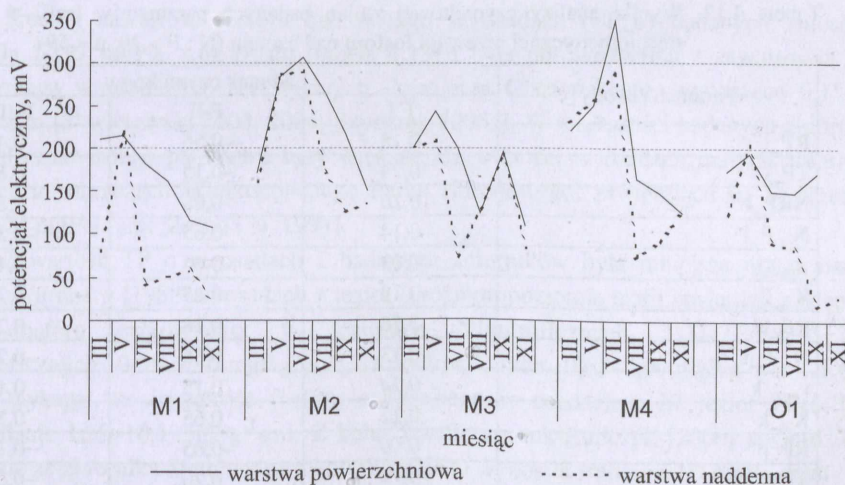
Tabela. 4.11. Średnie stężenie metali w wodzie z badanych zbiorników (n = 18)

Zbiornik	Zawartość metali w wodzie, mg·g ⁻¹ s.m.					
	Mn		Fe		Ca	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
Woda powierzchniowa						
M1	0,044	0,046	0,222	0,223	32,13	13,42
M2	0,080	0,061	0,211	0,192	6,20	9,88
M3	0,058	0,063	0,321	0,221	21,42	9,32
M4	0,092	0,101	0,274	0,211	14,55	6,23
O1	0,062	0,064	0,188	0,104	33,15	18,58
Woda naddenna						
M1	0,098	0,059	0,243	0,179	37,45	12,03
M2	0,113	0,090	0,216	0,121	5,48	9,23
M3	0,097	0,110	0,333	0,211	21,13	10,27
M4	0,077	0,062	0,238	0,135	15,07	5,98
O1	0,099	0,167	0,213	0,125	33,95	14,34
Woda interstycjalna						
M1	0,973	1,502	4,213	5,233	49,93	26,12
M2	0,561	0,432	2,201	1,841	7,93	3,36
M3	1,125	1,064	2,833	2,712	31,01	20,70
M4	0,670	0,453	2,409	1,962	31,47	12,23
O1	0,530	0,533	0,983	0,865	59,68	56,54

Istotne zmiany wartości średniego sezonowego stężenia wszystkich badanych metali stwierdzono w wodzie interstycjalnej, w której w sezonie wiosennym były one najmniejsze (rys. 4.10). Stężenie tych metali zwiększało się w trakcie sezonu wegetacyjnego; zmiany te były prawdopodobnie związane z procesami: rozpuszczania i rozkładu związków zawierających badane metale. W przypadku związków wapnia procesy te nasilały się w sezonie letnim, a w sezonie jesiennym stężenie tego pierwiastka ponownie zmniejszało się do poziomu stwierdzonego w sezonie wiosennym. Stężenie żelaza i manganu w wodzie interstycjalnej i naddennej wzrastało w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego. Zmiany te były najprawdopodobniej związane z pogarszaniem się w trakcie sezonu wegetacyjnego warunków tlenowych w interfazie osad-woda i w warstwie naddennej. Potwierdzają to zmiany potencjału elektrycznego w toni wodnej w sezonie wegetacyjnym. Wartości tego parametru zwiększyły się w sezonie wiosennym, a następnie malały poniżej 200 mV (rys 4.11).



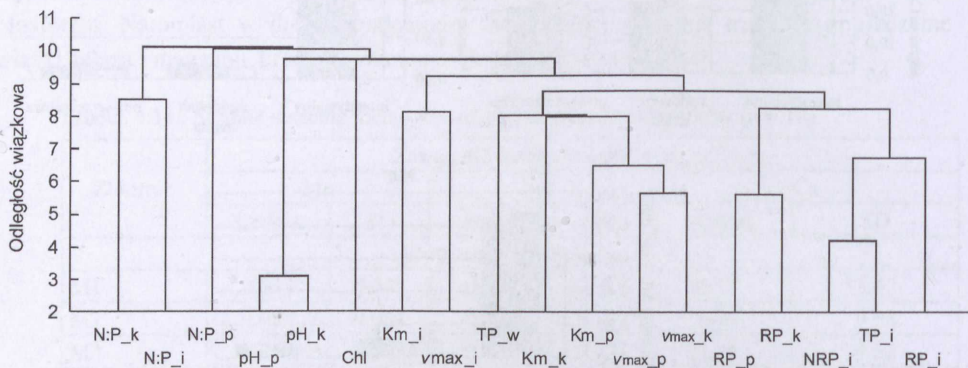
Rys. 4.10. Sezonowe zmiany stężenia badanych metali w wodzie (n = 30)



Rys. 4.11. Dynamika zmian potencjału elektrycznego w badanych zbiornikach wodnych w roku 2007

Podobieństwo zmienności wybranych wskaźników jakości wody oraz fosforu ogólnego i reaktywnego w fazie wodnej w sezonie wegetacyjnym przedstawiono na diagramie wiązkowym (rys. 4.12). Wykreślony diagram ma skomplikowaną strukturę, w której można wyróżnić kilka wiązek, różniących się nieznacznie między sobą. Natomiast wskaźniki w obrębie wiązki charakteryzują się małym podobieństwem. Największe podobieństwo wystąpiło pomiędzy pH wody w warstwie naddennej i powierzchniowej. Ze względu na brak

istotnych statystycznie różnic pomiędzy tymi wartościami pH, w celu uproszczenia dalszych analiz dla każdego pomiaru została obliczona średnia wartość dla toni wodnej jako średnie pH w wodzie naddennej i powierzchniowej, oznaczone w pracy symbolem pH_w.



Rys. 4.12. Diagram wiązkowy wybranych wskaźników jakości wody związanych z przemianami fosforu w badanych warstwach wody ($n = 90$); objaśnienia jak w tabelach 4.6 i 4.10

Tabela 4.12. Wyniki analizy czynnikowej zmian badanych parametrów trofii w okresie stechiometrycznej przewagi fosforu nad azotem ($N : P > 20$; $n = 59$)

Parametry wody	Ładunek czynnikowy		
	F I	F II	F III
RP _i	0,18	-0,56	0,46
TP _i	0,24	-0,15	0,88
NRP _i	0,20	0,06	0,86
N : P _i	-0,14	0,65	-0,33
v _{max_i}	-0,03	-0,04	0,48
K _{m_i}	-0,19	0,25	0,73
RP _k	0,56	0,18	0,26
N : P _k	-0,13	0,56	-0,23
v _{max_k}	0,74	0,15	0,17
K _{m_k}	0,12	0,65	0,30
RP _p	0,90	-0,05	0,10
TP _w	0,79	0,20	-0,05
N : P _p	-0,36	0,06	-0,04
v _{max_p}	0,81	0,13	0,21
K _{m_p}	0,31	0,79	0,20
Chl	0,71	-0,28	0,04
pH _w	-0,59	0,28	-0,15
Wartość własna	4,25	2,47	2,96
Udział zmienności, %	25,4	14,8	17,7

Kursywą zaznaczono ładunki zmiennych, które są silnie skorelowane z wyodrębnionym czynnikiem; objaśnienia jak w tabelach 4.6 i 4.10.

W celu wyznaczenia czynników kształtujących zachowanie się mineralnych form fosforu w wodzie w okresie, kiedy braki tego pierwiastka mogły ograniczać rozwój biomasy, przeprowadzono analizę czynnikową dla przypadków, kiedy stosunek N : P jest większy od 20. Analiza czynnikowa wyróżniła po pięć czynników z wartościami własnymi większymi od 1,0. W wielu przypadkach poszczególne czynniki były związane z pojedynczymi parametrami, co świadczy o bardzo zróżnicowanej zmienności danych. Dlatego uwzględniono tylko czynniki, których wartości własne są większe od 2,0. Czynniki te w sumie interpretowały 57,9% całkowitej zmienności danych (tabela 4.12). Największy udział w jej wyjaśnieniu ma czynnik FI, który tłumaczy 25,4% tej zmienności i był związany ze stężeniem fosforu reaktywnego i całkowitego w warstwie powierzchniowej oraz z zawartością chlorofilu i aktywnością fosfatazy alkalicznej w toni wodnej. Przeprowadzona analiza czynnikowa wskazuje, że podczas stechiometrycznej przewagi fosforu nad azotem ($N : P > 20$) enzymatyczna hydroliza trudno rozpuszczalnych związków fosforu stanowiła istotne źródło bioprzyswajalnych form tego pierwiastka w toni wodnej badanych zbiorników.

4.4. Fosfor i jego mineralne frakcje w osadach dennych

Średnia zawartość fosforu całkowitego w osadach (TP_o) badanych zbiorników wynosiła 1,197 mgP·g⁻¹s.m. osadu (tabela 4.13) i była porównywalna z zawartością TP_o oznaczonego w osadach oczek wodnych Pojezierza Olsztyńskiego, wynoszącą 0,15–1,18 mgP·g⁻¹s.m [Skwierawski 2003, 2004; Szyperek 2005a]. W większości badanych zbiorników wartości omawianego parametru były większe niż wartości w osadach małych zbiorników wodnych na obrzeżach Wielkopolskiego Parku Narodowego, zawierające się w przedziale 0,58–0,74 mgP·g⁻¹s.m [Zerbe i in. 1997].

Zawartość TP_o w osadach z badanych zbiorników była mniejsza niż w osadach z jezior. Nürnberg [1988] w osadach z jezior o różnym poziomie trofii stwierdził następujące ilości fosforu całkowitego: w jeziorach oligotroficznym 2,00–2,33 mgP·g⁻¹s.m., mezotroficznym 0,55–7,00 mgP·g⁻¹s.m, a eutroficznym 0,63–7,00 mgP·g⁻¹s.m. Kentzer [2001] wykazał, że zawartość fosforu całkowitego w osadach z 27 jezior mieściła się w przedziale 1,29–10,1 mgP·g⁻¹s.m. Z kolei Jekatierynczuk-Rudczyk [2006] stwierdziła, że w osadzie ze zbiornika Siemianówka koncentracja ta wynosiła średnio 6,00 mgP·g⁻¹s.m

Najwięcej TP_o oznaczono w powierzchniowej warstwie osadu ze zbiorników: O1 i M3. W obiektach tych średnie wartości omawianego parametru z całego okresu badań wynosiły, odpowiednio, 1,88 i 1,69 mgP·g⁻¹s.m. Były porównywalne np. z zawartością fosforu całkowitego w osadach eutroficznego i polimiktycznego jeziora Erken, wynoszącą średnio 1,81 mgP·g⁻¹s.m [Rydin 2000]. W pozostałych zbiornikach zawartość TP_o była o połowę mniejsza. Najmniejsze ilości TP_o związanego w osadzie oznaczono w zbiorniku M1.

Tabela 4.13. Średnia zawartość węgla organicznego i frakcji fosforu w osadach dennych zbiorników (n = 18)

Zbiornik	Parametr statystyczny	Frakcje fosforu, mgP·g ⁻¹ s.m.			C _{org} , mgC _{org} ·g ⁻¹ s.m.	Substancja organiczna, %
		RP_o	NRP_o	TP_o		
M1	średnia	0,236	0,372	0,608	32,8	5,7
	SD	0,111	0,195	0,181	27,1	1,7
M2	średnia	0,184	0,627	0,811	51,6	8,9
	SD	0,086	0,537	0,609	28,3	3,9
M3	średnia	0,553	1,248	1,694	39,6	6,8
	SD	0,247	0,324	0,596	11,3	2,4
M4	średnia	0,246	0,740	0,987	63,8	11,0
	SD	0,053	0,442	0,436	17,7	8,3
O1	średnia	0,644	1,239	1,883	287,0	49,6
	SD	0,222	0,287	0,374	82,1	9,8

C_{org} – węgiel organiczny w osadzie;

NRP_o – całkowity fosfor niereaktywny związany w osadzie;

RP_o – całkowity fosfor reaktywny związany w osadzie;

TP_o – fosfor całkowity związany w osadzie.

Największą średnią zawartość TP_o (tabela 4.13) stwierdzono zarówno w osadach mezotroficznych zbiornika O1, jak i hipertroficznych zbiornika M3. Wynika z tego, że zawartość fosforu całkowitego w osadach dennych małych zbiorników wodnych nie jest zależna od poziomu trofii zbiornika. Do podobnych wniosków doszedł Kentzer [2001], który prowadził badania na dużej liczbie jezior o różnym stanie trofii. Natomiast Giercuskiewicz-Bajtlik [1987] na podstawie badań kumulacji fosforu w politroficznym Jeziorze Żnińskim Dużym oraz Kentzer i in. [1992] na podstawie badań w politroficznym jeziorze Drużno zauważyli, że w zbiornikach o wysokim poziomie trofii ilość fosforu kumulowanego w osadach jest na ogół niższa niż w jeziorach o umiarkowanej trofii.

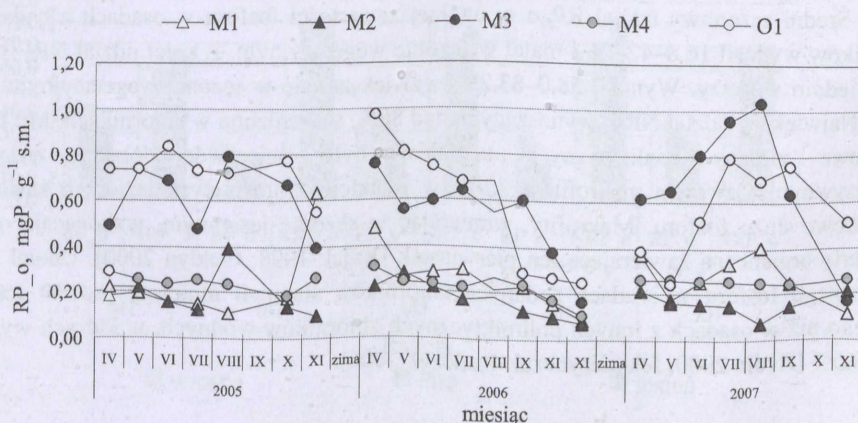
Badane osady charakteryzowały się małą zawartością nie tylko fosforu, ale także węgla organicznego (C_{org}). Najwięcej C_{org} oznaczono w osadzie organicznym ze zbiornika O1 (około 30% suchej masy osadu). W pozostałych osadach zawartość C_{org} była na zbliżonym poziomie i wynosiła średnio od 3,28% w zbiorniku M1, zlokalizowanym na obiekcie sportowym, do 6,38% w zbiorniku M4, którego zlewnię stanowił odłóg (tabela 4.13). Udział procentowy substancji organicznej w osadzie (tabela 4.13) klasyfikował osad w zbiorniku M1 do osadów mineralnych, osady w zbiornikach: M2, M3 i M4 do osadów mineralno-próchnicznych, a osad w zbiorniku O1 do osadów mineralno-organicznych [Systematyka gleb... 1989]. Tylko w ostatnim z wymienionych zbiorników zawartość substancji organicznej była porównywalna z zawartością w osadach jezior o różnym poziomie trofii, w których wynosiła 10–70% [Kentzer 2001; Górniak i Jekatierynczuk-Rudczyk 2006]. Nie odnotowano istotnych sezonowych zmian średnich zawartości: substancji organicznej oraz TP_o w badanych osadach.

Przy ocenie roli osadów dennych jako źródła fosforu reaktywnego zawartość jego postaci przyswajalnych może mieć większe znaczenie niż całkowita koncentracja tego pierwiastka w osadzie [Kentzer 2001]. Ilościowy i jakościowy sposób połączeń fosforu

w osadach dennych jest istotnym wskaźnikiem przy prognozowaniu i ograniczaniu tempa eutrofizacji. Dlatego opracowano liczne metody analizy specjacyjnej tego pierwiastka w osadach, stanowiące zazwyczaj modyfikację metod stosowanych do frakcjonowania i oznaczania fosforu w glebie oraz w materiale biologicznym. Stosując te metody, wydziela się frakcje: całkowitej ilości fosforu mineralnego i organicznego [Gołachowska 1977b], organicznych związków fosforu [Shapiro i in. 1971; Gołachowska 1978; Golterman 1988a] oraz mineralnych postaci fosforu [Gołachowska 1977a; Hieltjes i Lijklema 1980; Pssener i in. 1984]. Jednym z celów zastosowania w omawianych badaniach analizy specjacyjnej fosforu w osadach było scharakteryzowanie możliwości uwalniania bioprzyswajalnych form tego pierwiastka z osadów w ekosystemie wodnym. Ponieważ nieorganiczne związki fosforu są bardziej mobilne niż jego połączenia organiczne, w pracy przeprowadzono frakcjonowanie tylko reaktywnych nieorganicznych połączeń fosforu.

W badanych osadach średnia zawartość RP_o mieściła się w przedziale od 0,184 $mgP \cdot g^{-1}$ s.m. w osadzie ze zbiornika M2 do 0,644 $mgP \cdot g^{-1}$ s.m. w osadzie ze zbiornika O1. Podczas pobierania próbek osadu ze zbiornika O1, w wyniku naruszania jego struktury, zaobserwowano uwalnianie się znacznych ilości bezbarwnego i bezwonnego gazu, prawdopodobnie metanu, który powstaje w wyniku rozkładu materii organicznej w środowisku beztlenowym.

W powierzchniowej warstwie osadu ze wszystkich badanych zbiorników zawartość reaktywnych frakcji fosforu na początku sezonu wegetacyjnego była większa niż pod koniec poprzedniego sezonu (rys. 4.13). Z tych zmian wynika, że w sezonie zimowym proces odkładania fosforu reaktywnego w osadzie miał przewagę nad mobilizacją z tej frakcji. W trakcie trwania sezonu wegetacyjnego zawartość fosforu reaktywnego w powierzchniowej warstwie osadu stopniowo malała, czyli następowało uwalnianie tej frakcji do toni wodnej. W sezonie letnim, ze względu na wysokie temperatury, procesy mobilizacji z osadów oraz mineralizacja organicznych związków fosforu zarówno w osadzie, jak i w toni wodnej charakteryzują się największą szybkością.



Rys. 4.13. Dynamika zmian zawartości fosforu reaktywnego w osadach badanych zbiorników (RP_o) w sezonach wegetacyjnych 2005–2007

W osadach z badanych zbiorników, podobnie jak w osadach polimiktycznych jezior [Rydin 2000; Kentzer 2001; Jekatierynczuk-Rudczyk 2006], zawartość frakcji fosforu reaktywnego była zróżnicowana, ale w większości przypadków dominowała frakcja fosforu reaktywnego związanego z żelazem (Fe_P). W badanych zbiornikach fosfor reaktywny tworzył najmniej połączeń z glinem (Al_P), które są niezależną od potencjału redoks pulą fosforu związanego w osadzie [Psenner i in 1984].

Największą średnią sezonową zawartość frakcji Al_P stwierdzono w sezonie wiosennym w zbiorniku M4, zlokalizowanym na odłogu ($0,092 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$), a najmniejszą w sezonie jesiennym w zbiorniku M1, usytuowanym na obiekcie sportowym ($0,013 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$) – rys. 4.14. Największą średnią sezonową zawartość frakcji Fe_P oznaczono w sezonie letnim w zbiorniku O1, który także był zlokalizowany na obiekcie sportowym, ale wyróżniał się osadem organicznym ($0,424 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$), a najmniejszą w sezonie jesiennym w zbiorniku M2, którego zlewnie stanowiły pola uprawne ($0,075 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$). Średnia sezonowa zawartość zarówno frakcji Al_P, jak i Fe_P stopniowo malała w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego.

Największą średnią sezonową zawartość frakcji Ca_P oznaczono w sezonie jesiennym w zbiorniku wiejskim M3 ($0,364 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$), a najmniejszą, podobnie jak w przypadku frakcji Fe_P, oznaczono w sezonie jesiennym w zbiorniku M2 ($0,030 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$). Średnia zawartość tej frakcji w sezonie wiosennym i jesiennym była porównywalna, a w sezonie letnim odnotowano jej niewielki wzrost. Frakcja fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych BD_P we wszystkich zbiornikach była większa niż frakcja Fe_P (tabela 4.14). Jest to zrozumiałe, gdyż obie frakcje były ekstrahowane na tym samym etapie analizy, ale frakcje Fe_P ekstrahowano roztworem wodorotlenku sodu, natomiast podczas ekstrakcji frakcji BD_P mieszaniną rozworu wodorowęglanu sodu i podsiarczyny sodu panowały tak silne warunki redukcyjne, że metale wielowartościowe, np. żelazo i mangan, uległy redukcji, co zwiększyło rozpuszczalność ich związków z fosforem. Największą średnią sezonową zawartość frakcji BD_P oznaczono w sezonie letnim w zbiorniku M3 ($0,946 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$) a najmniejszą w sezonie wiosennym w zbiorniku M2 ($0,116 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s.m.}$).

Średni sezonowy udział RP_o w ogólnej zawartości fosforu w osadach z badanych zbiorników wynosił 16,8–42,0% i malał w sezonie wegetacyjnym. Z kolei udział NRP_o był odpowiednio większy. Wynosił 58,0–83,2% i zwiększał się w sezonie wegetacyjnym (rys. 4.14). Największy udział NRP, wynoszący ponad 80%, stwierdzono w zbiornikach M2 i M4. Sezonowe zmiany analizowanych udziałów były najprawdopodobniej związane z intensywnym rozwojem makrofitów, które w płytkich i zarośniętych jeziorach zawierają stosunkowo dużo fosforu. Makrofity, zamierając w sezonie jesiennym, wzbogacają osady w materię organiczną zawierającą ten pierwiastek [Kajak 1998; Gołdyn 2000]. Udział form reaktywnego fosforu w osadach badanych zbiorników stanowił mniejszy procent fosforu ogólnego niż w osadach z innych polimiktycznych zbiorników wodnych, w których wynosił około 60% [Rydin 2000; Jekatierynczuk-Rudczyk 2006].

Tabela 4.14. Średnia sezonowa zawartość frakcji fosforu reaktywnego i węgla organicznego (n = 6)

Zbiornik	Sezon	Fosfor w badanych frakcjach, $\mu\text{gP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.]										C_{Org} , $\text{mgC}_{\text{Org}}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m.	
		RP_o						BD_P		TP_o			
		Al_P		Fe_P		Ca_P							
		średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
M1	wiosna	44	52	116	145	85	58	252	51	632	155	28,6	16,7
	lato	24	11	92	70	156	189	248	120	600	244	30,2	42,7
	jesień	13	11	80	70	134	189	308	120	593	244	39,6	42,7
M2	wiosna	69	55	110	70	49	32	116	43	837	416	55,8	18,5
	lato	30	30	121	33	42	22	122	50	867	320	53,9	8,6
	jesień	26	30	75	33	30	22	130	50	728	320	45,2	8,6
M3	wiosna	83	7	316	202	202	130	907	168	1574	720	38,4	5,6
	lato	76	7	290	93	364	138	946	315	1949	386	38,2	16,1
	jesień	51	27	140	93	205	138	718	315	1558	386	42,3	16,1
M4	wiosna	92	103	132	90	54	35	150	37	830	188	62,6	6,9
	lato	36	29	133	63	79	46	144	342	864	515	57,1	15,2
	jesień	32	29	117	63	64	46	270	342	1266	515	71,8	15,2
O1	wiosna	64	67	357	286	216	120	219	89	1728	453	237,5	111,3
	lato	24	23	424	210	268	74	172	96	2070	286	312,9	63,2
	jesień	28	23	317	210	175	74	246	96	1849	286	312,5	63,2

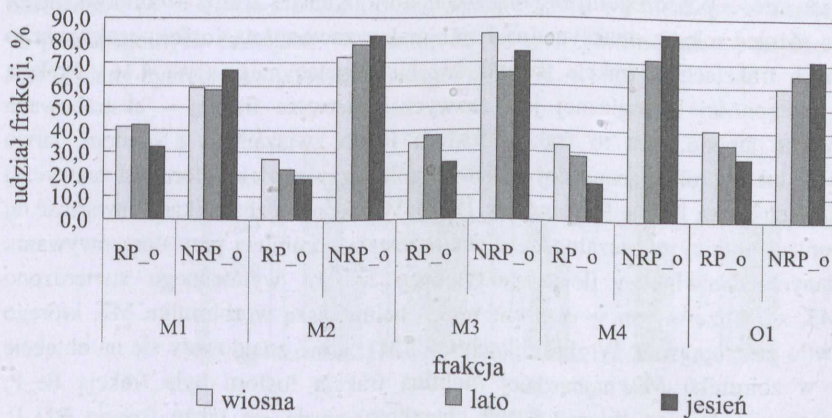
Al_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z glinem;

BD_P – fosfor reaktywny uwalniany z osadu w warunkach zredukowanych;

Ca_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z wapniem;

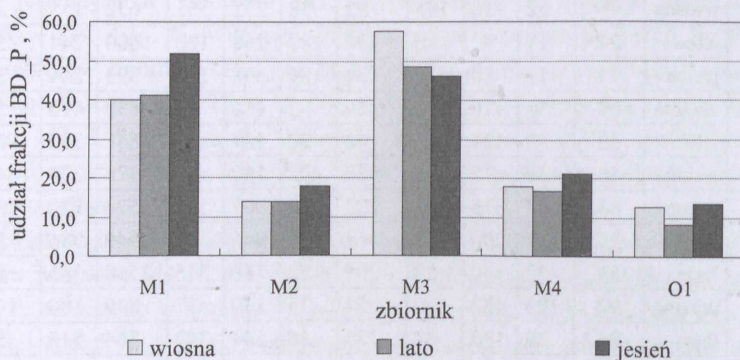
Fe_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z żelazem;

pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4.13.



Rys. 4.14. Sezonowe zmiany średniego procentowego udziału frakcji fosforu reaktywnego (RP_o) i niereaktywnego (NRP_o) w osadach z badanych zbiorników (n = 6)

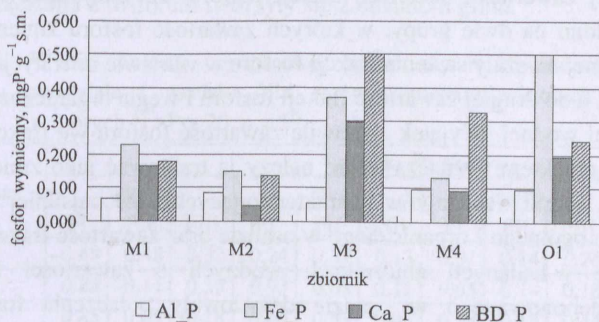
Największy udział frakcji BD_P w TP_o, stanowiący prawie połowę TP_o, stwierdzono w osadach ze zbiorników M1 i M3 (rys. 4.15). Udział BD_P w TP_o był prawie dwukrotnie większy niż w innych zbiornikach polimiktycznych badanych przez Rydina [2000] i Jekatierynczuk-Rudczyk [2006]. Autorzy ci podają wartość tego parametru wynoszącą około 20%. W zbiornikach M1 i M3 stwierdzono także największe zmiany udziału BD_P w okresie sezonu wegetacyjnego, w osadach z pozostałych zbiorników były one nieistotne. Najmniejszy średni sezonowy udział frakcji BD_P, stanowiący zaledwie 10% TP_o, stwierdzono w zbiorniku O1 (rys. 4.15).



Rys. 4.15. Sezonowe zmiany średniego procentowego udziału frakcji reaktywnego fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych (BD_P) w ogólnej zawartości fosforu (TP_o) w osadach badanych zbiorników (n = 6)

Udział poszczególnych frakcji fosforu reaktywnego w osadzie określa możliwości uwalniania tego pierwiastka do toni wodnej. Przy ocenie osadu jako autochtonicznego źródła fosforu istotne znaczenie ma określenie, która z tych frakcji w konkretnych warunkach panujących w zbiorniku jest najbardziej mobilna. Można to wyznaczyć, badając przez dłuższy okres zmiany zawartości poszczególnych połączeń fosforu [Kentzer 2001]. Mobilność frakcji obliczono jako różnicę między maksymalną i minimalną zawartością fosforu reaktywnego w poszczególnych frakcjach w trakcie trwania sezonu wegetacyjnego (rys. 4.16). Frakcją o największej dostępności biologicznej jest zazwyczaj pierwsza frakcja – ekstrahowana roztworem chlorku amonu. Jest to frakcja fosforu luźno związanego z osadem, łatwo desorbującego się lub hydrolizującego. Jej udział w ogólnej zawartości fosforu jest zazwyczaj najmniejszy [Gołachowska 1977a; Psenner i in. 1988]. W badanych zbiornikach zawartość tej frakcji była poniżej granicy oznaczalności, dlatego została pominięta przy opracowywaniu niniejszych danych. Największą ilość reaktywnego fosforu wymiennego stwierdzono w zbiorniku M3, zlokalizowanym w centrum wsi, a najmniejszą w zbiorniku M2, którego zlewnię stanowiło pole uprawne. W zbiornikach O1 i M1, które znajdowały się na obiekcie sportowym, i w zbiorniku M2 najbardziej mobilną frakcją fosforu była frakcja Fe_P. Porównywalną mobilnością w zbiorniku M2 charakteryzowała się także frakcja BD_P. W zbiorniku wiejskim M3 i w zbiorniku M4, zlokalizowanym na odłogu, najbardziej mobilną frakcją fosforu była frakcja BD_P. Fosfor związany z glinem charakteryzował się najmniejszą mobilnością w osadach obiektów O1, M1 i M3. Z kolei fosfor związany z wapniem wykazał

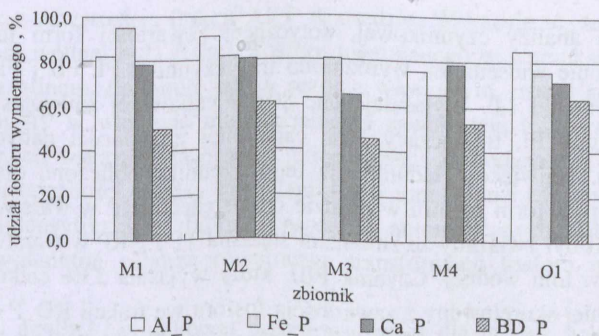
się najmniejszą mobilnością w osadach zbiorników M2 i M4. W zbiorniku M4 różnice pomiędzy mobilnością fosforu w poszczególnych frakcjach, z wyjątkiem frakcji BD_P, nie były istotne statystycznie.



Rys. 4.16. Średnia zawartość fosforu reaktywnego wymiennego w poszczególnych frakcjach w okresie wegetacyjnym (n = 18); objaśnienia jak w tabeli 4.14

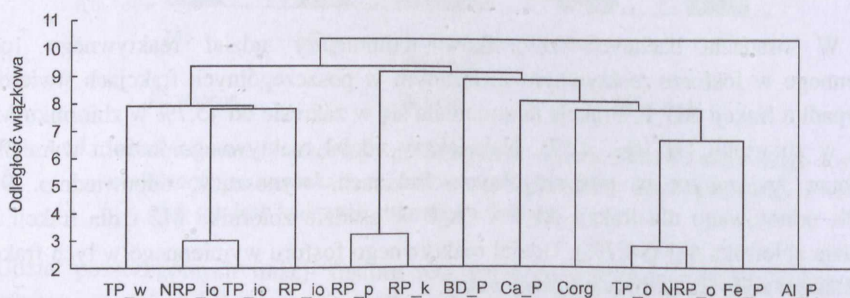
W osadach badanych zbiorników najmniejszy udział reaktywnego fosforu wymiennego w fosforze reaktywnym związanym w poszczególnych frakcjach stwierdzono w przypadku frakcji BD_P. Frakcja ta zmieniała się w zakresie od 45,7% w zbiorniku M3 do 63,9% w zbiorniku O1 (rys. 4.17). Największy udział reaktywnego fosforu wymiennego w fosforze związanym w poszczególnych frakcjach, wynoszący, odpowiednio, 91,2% i 81,0%, odnotowano dla frakcji Al_P i Ca_P w osadzie zbiornika M2 i dla frakcji Fe_P w osadzie zbiornika M1 (94,7%). Udział reaktywnego fosforu wymiennego w tych frakcjach w większości zbiorników były porównywalny.

We wszystkich zbiornikach największą mobilnością w interfejsie osad-woda charakteryzowały się połączenia fosforu z żelazem, a najmniejszą z glinem (rys. 4.16). Frakcja BD_P stanowiła stosunkowo dużą pulę fosforu reaktywnego w osadzie. Jednak porównanie procentowego udziału reaktywnego fosforu wymiennego w fosforze związanym w poszczególnych frakcjach wykazało, że w tych zbiornikach w największym stopniu wymieniany był reaktywny fosfor z frakcji Fe_P (rys. 4.17).



Rys. 4.17. Procentowy udział reaktywnego fosforu wymiennego w poszczególnych frakcjach w okresie wegetacyjnym (n=18); objaśnienia jak w tabeli 4.14

Do analizy zależności występujących między zawartością fosforu w wodach i w osadach dennych zawartość fosforu w wodzie interstycjalnej została przeliczona na masę osadu, w którego przestrzeni ta woda występowała (RP_io; TP_io; NRP_io). W wyniku analizy wiązkowej zawartości badanych frakcji fosforu we wszystkich badanych próbach wskaźniki podzielono na dwie grupy, w których zawartość fosforu zmieniała się podobnie (rys. 4.18). Do jednej należały stężenie frakcji fosforu w warstwie interstycjalnej oraz stężenie TP w toni wodnej, a do drugiej zawartość frakcji fosforu i węgla organicznego w osadzie oraz stężenie RP w toni wodnej. Wyjątek stanowiła zawartość fosforu we frakcji Al_P, tworząca wiązkę z jednym obiektem. Oznacza to, że należy ją traktować jako zmienną odosobnioną [Mazerski 2006]. Wśród wskaźników charakteryzujących osad najsilniej skorelowane były zawartości fosforu ogólnego i organicznego w osadzie oraz zawartość frakcji Fe_P. Z danych tych wynika, że w badanych zbiornikach wodnych o zawartości fosforu ogólnego i organicznego zdeponowanego w osadzie decydowały połączenia fosforu z żelazem, a mniejszy wpływ miały: zawartość węgla organicznego, połączenia fosforu z wapniem oraz fosfor uwalniany w warunkach zredukowanych.



Rys. 4.18. Diagram wiązkowy zmian zawartości fosforu w wodach i osadach ($n=90$): NRP_io – rozpuszczony fosfor organiczny w wodzie interstycjalnej, przeliczony na suchą masę osadu; RP_io – rozpuszczony fosfor mineralny w wodzie interstycjalnej, przeliczony na suchą masę osadu; TP_io – rozpuszczony fosfor całkowity w wodzie interstycjalnej, przeliczony na suchą masę osadu; pozostałe objaśnienia jak w tabeli 4.14

W wyniku analizy czynnikowej, dotyczącej zawartości form fosforu w wodzie i w osadzie w sezonie wiosennym, wyróżniono trzy czynniki: FI, FII i FIII, z wartościami własnymi większymi od 1,0. Wyjaśniają one 80,5% całkowitej zmienności danych (tabela 4.15). I tak, czynnik FI, tłumaczący 35% całkowitej zmienności danych, był związany głównie z osadem. Największe ładunki dla tego czynnika obliczono dla zawartości Corg i większości badanych form fosforu w osadzie oraz stężenia RP w warstwie interstycjalnej. Z kolei czynnik FII był związany ze zmianami stężenia TP i NRP w warstwie interstycjalnej oraz stężenia TP w toni wodnej. Czynnik FIII, który wyjaśnia 23% całkowitej zmienności danych, był najsilniej skorelowany z zawartością fosforu we frakcji BD_P oraz ze stężeniem RP w toni wodnej. Przeprowadzona analiza wskazuje, że w sezonie wiosennym najbardziej mobilną frakcją fosforu reaktywnego w osadzie była frakcja BD_P. Źródłem RP w wodzie

była materia organiczna oraz frakcje Fe_P i Ca_P, w których zawartość fosforu reaktywnego była w równowadze ze stężeniem RP w warstwie interstycjalnej. Istotna dodatnia korelacja między frakcją Al_P i stężeniem TP w toni wodnej wskazuje, że w sezonie wiosennym trudno rozpuszczalne połączenia z fosforem tworzyły się z udziałem glinu.

Tabela 4.15. Wyniki analizy czynnikowej zmian zawartości badanych frakcji fosforu w wodzie i osadzie (dla sezonów meteorologicznych $n = 30$; dla prób, w których $N : P > 20$, $n = 59$)

Faza	Zmienna	Ładunki czynnikowe											
		wiosna			lato			jesień			N/P > 20		
		FI	FII	FIII	FI	FII	FIII	FI	FII	FIII	FI	FII	FIII
Osad	Al_P	-0,48	0,48	0,32	0,24	0,87	0,13	-0,01	0,14	0,76	0,27	0,23	0,73
	Fe_P	0,83	-0,11	0,35	0,93	0,08	0,11	0,65	-0,14	0,18	0,01	0,50	-0,55
	Ca_P	0,85	0,05	0,18	0,64	0,53	0,04	0,12	-0,15	0,44	-0,20	0,33	-0,56
	NRP_o	0,74	-0,03	0,41	0,89	0,23	0,04	0,36	-0,15	0,75	-0,07	0,93	0,18
	BD_P	0,24	-0,21	0,79	0,22	0,94	0,06	-0,24	0,09	0,86	-0,32	0,39	0,41
	C _{org}	0,82	0,29	-0,26	0,79	-0,45	-0,01	0,80	-0,39	0,07	0,00	0,81	-0,25
	TP_o	0,87	0,00	0,31	0,93	0,29	0,06	0,49	-0,16	0,78	-0,06	0,97	0,01
Woda	RP_io	0,67	0,59	-0,12	0,66	0,00	0,03	0,50	0,03	0,58	0,22	0,65	-0,39
	TP_io	0,29	0,91	-0,10	0,41	0,21	0,82	0,88	0,20	0,22	0,89	0,32	-0,05
	NRP_io	-0,05	0,97	-0,07	0,28	0,22	0,85	0,87	0,25	-0,10	0,93	0,12	0,09
	TP_w	-0,56	0,65	0,22	-0,27	-0,05	0,89	0,17	0,85	-0,17	0,88	-0,20	0,13
	RP_k	0,08	-0,04	0,93	-0,21	0,67	0,49	-0,04	0,94	0,05	0,71	-0,24	0,22
	RP_p	0,10	0,06	0,92	-0,08	0,65	0,57	0,01	0,94	0,06	0,83	-0,32	-0,07
Wartość własna		4,54	2,93	3,01	4,46	3,24	2,79	3,33	2,87	3,14	3,89	3,76	1,63
Udział zmienności, %		34,9	22,5	23,1	34,1	24,8	21,3	26,2	22,6	24,7	30,1	29,1	12,6

Kursywą zaznaczono ładunki zmiennych, które są silnie skorelowane z wyodrębnionym czynnikiem; objaśnienia jak na rys. 4.18 i w tabeli 4.14.

Analiza czynnikowa dotycząca sezonu letniego dała zbliżone wyniki. Uzyskano trzy czynniki: FI, FII, FIII, z wartościami własnymi większymi od 1,0, wyjaśniające 80,2% całkowitej zmienności danych. Różnice zaobserwowano jedynie w przypadku czynnika FII, który był związany nie tylko z zawartością frakcji BD_P w osadzie i stężeniem RP w toni wodnej, ale także z zawartością frakcji Al_P w osadzie. Wskazuje to, że w sezonie letnim źródłem RP w toni wodnej była frakcja fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych oraz połączenia z glinem. Podobnie jak w sezonie wiosennym, ustalił się stan równowagi między stężeniem RP w warstwie interstycjalnej a zawartością C_{org} oraz frakcjami Fe_P i Ca_P w osadzie, co wskazuje na procesy mineralizacji zachodzące na granicy faz osad-woda. Brak takich zależności między stężeniami RP w toni wodnej i w wodzie interstycjalnej może wynikać z intensyfikacji w zbiorniku procesów autotroficznych. Pobieranie RP w toni wodnej przez fitoplankton zaburza równowagę transformacji fosforu między warstwami wody.

W wyniku analizy czynnikowej przeprowadzonej dla próbek pobranych w sezonie jesiennym wyodrębniono trzy czynniki: FI, FII i FIII, z wartościami własnymi większymi od 1,0. Wyjaśniały one 73,5% całkowitej zmienności danych. I tak, czynnik FI był związany ze

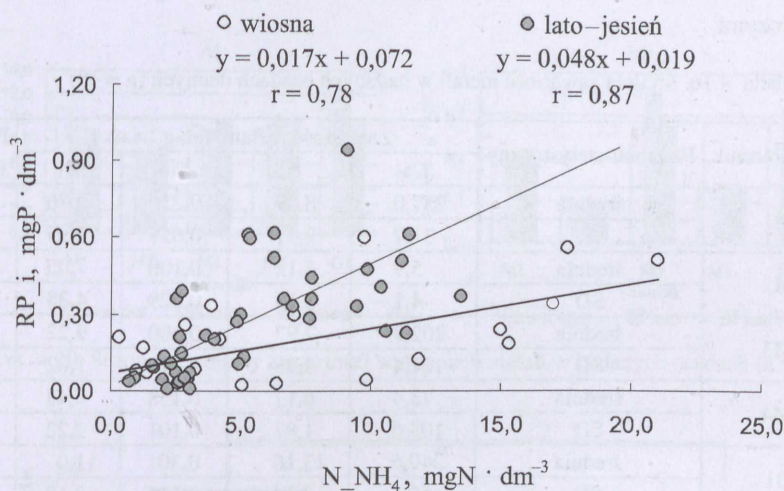
stężeniem TP i NRP w warstwie interstycjalnej oraz zawartością C_{org} w osadzie. Czynniki FII korelował ze zmianami stężenia fosforu w toni wodnej, a czynniki FIII ze zmianami zawartości frakcji Al_P i BD_P oraz z zawartością fosforu całkowitego w osadzie. Przeprowadzona analiza wskazuje, że dla sezonu jesiennego nie ma korelacji między zawartością fosforu w osadzie oraz w toni wodnej. W sezonie jesiennym nadal panowała równowaga między zawartością RP we wszystkich frakcjach osadu i w wodzie międzyosadowej. Dodatnia korelacja między zawartością frakcji Fe_P i stężeniem TP w wodzie interstycjalnej wskazuje, że żelazo w tym sezonie odpowiada w największym stopniu za mobilność fosforu między osadem i wodą.

W wyniku analizy czynnikowej przeprowadzonej dla próbek, w których fosfor mógł ograniczać rozwój biomasy ($N/P > 20$), wyróżniono trzy czynniki z wartościami własnymi większymi od 1,0: FI, FII i FIII. Wyjaśniały one 71,8% całkowitej zmienności analizowanych wskaźników jakości wody i osadu. Czynniki FI był związany ze stężeniami wszystkich form fosforu w wodzie. Wyjątek stanowiło stężenie RP w warstwie interstycjalnej, którego zmiany były związane z czynnikiem FII, podobnie jak zawartość fosforu całkowitego i C_{org} w osadzie. Takie zależności mogą być wynikiem nasilenia się aktywności enzymatycznej organizmów, które wobec niedoboru fosforu, uruchamiają własne mechanizmy pozyskiwania jego bioprzyswajalnych form. Cały ładunek fosforu uwalniany do toni wodnej z wód interstycjalnych był najprawdopodobniej wykorzystany do rozwoju biomasy, na co wskazują silne korelacje pomiędzy stężeniem RP w wodzie powierzchniowej i zawartością Chl (tabela 4.12). Równocześnie uaktywniały się procesy enzymatycznej hydrolizy trudno rozpuszczalnych związków fosforu, na co wskazują istotne dodatnie korelacje pomiędzy RP i v_{max} oraz pomiędzy reaktywnymi i niereaktywnymi połączeniami fosforu w toni wodnej (tabela 4.12).

Materię organiczną tworzą głównie obumarłe fragmenty organizmów oraz przeżyciowe wydzieliny i wydaliny organizmów, które podlegają przeobrażeniom w procesie humifikacji i stają się źródłem substancji humusowych [Górniak 1996]. W efekcie substancje humusowe stanowią 60–80% całkowitej masy substancji organicznych i występują zarówno w formie rozpuszczonej, jak i stałej. W osadach dennych gromadzą się stałe formy substancji humusowych, głównie koloidalnych, które stanowią blisko połowę węgla organicznego tych osadów [Górniak 1996]. Udział substancji humusowych w materii organicznej jest odwrotnie proporcjonalny do zasobów węgla zdeponowanego w osadach. Duży udział substancji humusowych (ponad 50% w substancji organicznej) spotyka się tylko w osadach zawierających 5–6% węgla organicznego, w innych przypadkach nie przekracza 30% [Górniak 2004]. Ważną rolą substancji humusowych jest zdolność do kompleksacji związków fosforu, amonu oraz metali. Dlatego podczas rozkładu materii organicznej następuje proporcjonalne uwalnianie do roztworu oprócz jonów fosforanowych jonów amonowych.

W większości badanych zbiorników stwierdzono istotne korelacje między stężeniem fosforu reaktywnego i jonów amonowych w wodzie interstycjalnej (rys. 4.19). Wyjątek stanowiły dane odnotowane dla M3, który był w największym stopniu poddany wpływom antropogenicznym. Zbiornik ten był zanieczyszczany głównie odpadami gospodarczo-bytowymi, które charakteryzują się dużym udziałem formy amonowej w puli azotu. Rozdzielenie danych z pozostałych zbiorników na okres wiosenny i letnio-jesienny wykazało,

że procesy mineralizacji materii organicznej były intensywniejsze i w większym stopniu wpływały na uwalnianie jonów fosforanowych w okresie lato–jesień (rys. 4.19). Stężenie jonów fosforanowych w wodzie interstycjalnej zależy od różnych procesów, takich jak: reakcje tworzenia związków mineralnych, aktywność mikrobiologiczna oraz transport jonów do toni wodnej. Istotne korelacje między stężeniem RP i jonów amonowych w wodzie interstycjalnej potwierdzają, że w badanych zbiornikach mechanizmem uwalniania jonów fosforanowych do wody są procesy mineralizacji materii organicznej [Boers i de Bles 1991].



Rys. 4.19. Zależność między stężeniem fosforu reaktywnego (RP) i azotu amonowego (N_{NH_4}) w wodzie interstycjalnej zbiorników: M1, M2, M4 i O1 w okresie wiosny ($n = 24$) i okresie lato–jesień ($n = 48$)

4.5. Wpływ metali na zawartość fosforu we frakcjach

Osady z wszystkich badanych zbiorników zawierały najwięcej wapnia. Jego średnia zawartość, obliczona dla poszczególnych zbiorników na podstawie danych z całego okresu badań, charakteryzowała się dużym zróżnicowaniem (tabela 4.16). Średnia zawartość wapnia wynosiła od $5,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. osadu w zbiorniku na polu uprawnym (M2) do $257 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. osadu w zbiorniku na obiekcie sportowym z osadem mineralnym (M1). Była to ilość porównywalna z zawartością wapnia oznaczonego w osadach małych zbiorników wodnych Pojezierza Olsztyńskiego, mieszczącą się w przedziale $0,2\text{--}191,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. [Skwierawski 2003; Szyperek 2005b]. Zawartość żelaza i glinu w osadach badanych zbiorników była na porównywalnym poziomie i wynosiła $4,12\text{--}13,16 \text{ mg Fe} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. i $7,05\text{--}11,0 \text{ mg Al} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. (tabela 4.16). Najmniejszą pulę w osadzie wśród badanych metali wielowartościowych tworzył mangan. Jego średnia zawartość mieściła się w przedziale $0,100\text{--}0,301 \text{ mg Mn} \cdot \text{g}^{-1}$ s.m. (tabela 4.16). Zawartość manganu w osadzie była porównywalna z wartościami

stwierdzonymi w płytkich jeziorach: Sławskie i Zadworskie, wynoszącymi 0,009–0,292 mg Mn·g⁻¹ s.m [Wiśniewski 2007].

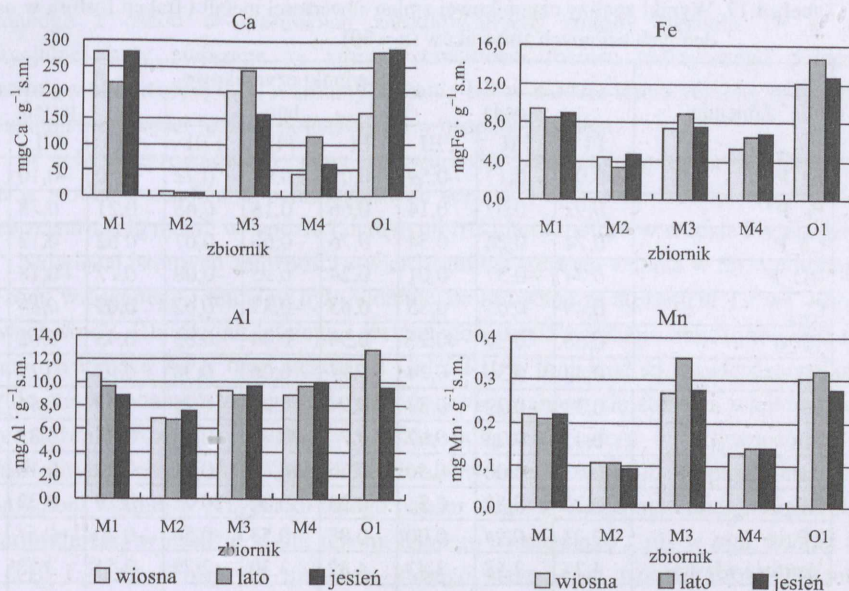
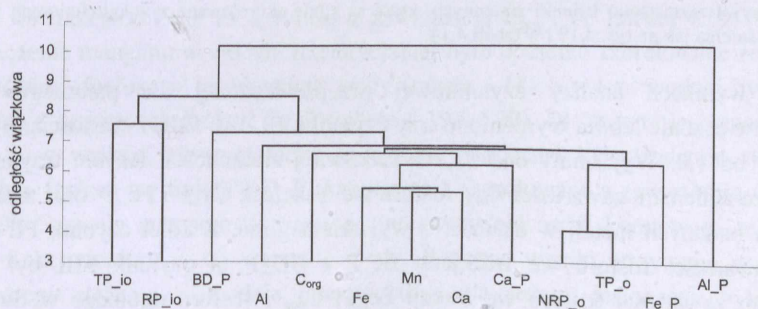
Efektywne wiązanie fosforu w osadach następuje przy stosunku Fe : TP_o powyżej 20 [Søndergaard i in. 1996; Suplee i Cotner 2002]. Osady ze wszystkich badanych zbiorników charakteryzowały się małą efektywnością wiązania fosforu. Największy średni molowy stosunek Fe : TP_o (7,97) stwierdzono w osadzie zbiornika M1 (tabela 4.16), charakteryzującym się najmniejszą zawartością C_{org}. Najmniejszą wartość stosunku Fe : TP_o (2,56) stwierdzono w osadzie ze zbiornika zanieczyszczanego ściekami bytowo-gospodarczymi.

Tabela 4.16. Średnia zawartość metali w badanych osadach dennych (n = 18)

Zbiornik	Parametr statystyczny	Zawartość metalu, mg·g ⁻¹ s.m.				Fe : TP_o, mol·mol ⁻¹
		Ca	Fe	Mn	Al	
M1	średnia	257,0	8,89	0,216	9,76	7,97
	SD	31,7	2,51	0,059	2,95	1,26
M2	średnia	5,9	4,12	0,100	7,05	2,77
	SD	4,1	2,15	0,029	4,38	0,96
M3	średnia	202,9	7,97	0,300	9,22	2,56
	SD	101,4	2,28	0,116	1,02	0,45
M4	średnia	73,4	6,17	0,138	9,48	3,41
	SD	103,6	1,87	0,101	2,22	0,69
O1	średnia	240,6	13,16	0,301	11,0	3,81
	SD	56,5	2,14	0,107	2,19	0,37

Nie wykazano istotnych statystycznie sezonowych zmian wartości średnich koncentracji badanych metali w powierzchniowych warstwach osadów z poszczególnych zbiorników (rys. 4.20). Wyjątek stanowił osad organiczny ze zbiornika O1. W osadzie tym stwierdzono istotnie mniejszą średnią zawartość wapnia w sezonie wiosennym w porównaniu ze średnimi zawartościami w pozostałych sezonach okresu wegetacyjnego.

Analiza wiążkowa, przeprowadzona dla wszystkich badanych parametrów osadu w ciągu całego sezonu wegetacyjnego (rys. 4.21), wykazała, że można je podzielić na kilka grup. Pierwszą grupę tworzą zawartości TP_o, NRP_o i Fe_P w osadzie, których zmiany charakteryzowały się największym podobieństwem. Do drugiej wiązki należą zawartości manganu, wapnia i żelaza w osadzie, które są związane z zawartością fosforu reaktywnego we frakcji Ca_P i z zawartością C_{org} w osadzie. Z tymi grupami powiązana jest także zawartość glinu w osadzie i fosforu reaktywnego we frakcji BD_P. Na trzecią wiązkę składają się frakcje fosforu w wodzie interstycjalnej. Zawartość fosforu we frakcji Al_P tworzy pojedynczą wiązkę z jednym obiektem, czyli należy ją traktować jako zmienną odosobnioną.

Rys. 4.20. Sezonowe zmiany zawartości wybranych metali w badanych osadach ($n = 6$)Rys. 4.21. Diagram wiązkowy zawartości metali i frakcji fosforu w osadach dennych badanych zbiorników wodnych ($n = 90$); objaśnienia jak w tabeli 4.14 i na rys. 4.18

W wynikach analizy czynnikowej zawartości metali i form fosforu w osadach pobranych w sezonie wiosennym wyróżniono trzy czynniki: FI, FII, FIIL, z wartościami własnymi większymi od 1,0 (tabela 4.17). Wyjaśniały one 79,5% całkowitej zmienności analizowanych parametrów osadu. Czynniki pierwszy, FI, charakteryzujący zmiany puli fosforu odłożonego w osadzie, był związany ze zmianami zawartości fosforu w prawie wszystkich badanych frakcjach osadu, z wyjątkiem frakcji Al_P. Drugi czynnik, FII, tłumaczył zmiany zawartości C_{org} oraz stężenia badanych połączeń fosforu rozpuszczonych w wodzie interstycjalnej, co wskazuje, że w sezonie wiosennym w przemieszczaniu się fosforu między osadem i fazą wodną największą rolę odgrywały połączenia organiczne. Trzeci czynnik, FIIL, był związany ze zmianami zawartości badanych metali w osadzie.

Tabela 4.17. Wyniki analizy czynnikowej zmian zawartości metali i frakcji fosforu w osadach dennych badanych zbiorników (n = 30)

Zmienna	Ładunki czynnikowe								
	wiosna			lato			jesień		
	FI	FII	FIII	FI	FII	FIII	FI	FII	FIII
Al_P	-0,08	0,17	-0,59	-0,05	0,94	0,22	0,20	-0,10	0,87
Fe_P	0,92	0,07	0,14	0,66	0,18	0,68	0,21	0,78	-0,02
Ca_P	0,74	0,24	0,54	0,76	0,60	0,07	0,62	0,12	0,12
BD_P	0,74	-0,37	0,01	0,24	0,95	-0,08	0,77	-0,18	0,51
C _{org}	0,49	0,65	0,35	0,63	-0,37	0,62	0,09	0,89	-0,02
TP_o	0,86	0,29	0,27	0,54	0,44	0,65	0,43	0,62	0,51
Ca	0,43	0,30	0,74	0,91	0,06	0,26	0,93	0,21	0,01
Fe	0,33	0,29	0,83	0,94	0,00	0,25	0,62	0,66	0,04
Mn	0,41	0,26	0,67	0,76	0,56	0,15	0,81	0,33	0,33
Al	0,03	0,00	0,86	0,55	0,14	0,51	0,20	0,16	0,49
RP_io	0,27	0,82	0,34	0,23	0,04	0,71	0,19	0,32	0,77
TP_io	0,03	0,94	0,00	0,05	0,53	0,54	-0,20	0,61	0,42
Wartość własna	4,33	2,58	3,43	4,82	3,30	2,72	3,51	3,28	2,64
Udział zmienności, %	33,3	19,8	26,4	37,2	25,5	21,0	27,1	25,3	20,4

Kursywą zaznaczono ładunki zmiennych, które są silnie skorelowane z wyodrębnionym czynnikiem; objaśnienia jak na rys. 4.18 i w tabeli 4.14.

W wynikach analizy czynnikowej przeprowadzonej dla parametrów osadów pobranych w sezonie letnim wyróżniono trzy czynniki: FI, FII, FIII, z wartościami własnymi większymi od 1,0. Wyjaśniały one 83,7% całkowitej zmienności danych. Czynniki FI i FII były związane ze zmianami zawartości C_{org}, fosforu we frakcjach Ca_P i Fe_P oraz z zawartością wszystkich badanych metali w osadzie, z wyjątkiem glinu. Z kolei czynnik FIII tłumaczył zmiany zawartości fosforu we frakcjach Al_P i BD_P, a czynnik FII był związany ze zmianami zawartości fosforu we frakcji Fe_P, C_{org} i fosforu ogólnego w osadzie oraz stężeniem RP w wodzie interstycjalnej. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w sezonie letnim główną rolę w uwalnianiu RP z osadu odgrywały procesy mineralizacji materii organicznej oraz uwalnianie fosforu z frakcji Fe_P, natomiast ilość fosforu związanego we frakcjach Fe_P i Ca_P zależała od zawartości żelaza, wapnia i manganu w osadzie.

W wynikach analizy czynnikowej przeprowadzonej dla parametrów osadów pobranych w sezonie jesiennym wyróżniono trzy czynniki: FI, FII i FIII, z wartościami własnymi większymi od 1,0. Wyjaśniały one 72,8% całkowitej zmienności analizowanych wskaźników. Czynniki FI i FII tłumaczyły zmiany zawartości fosforu we frakcjach Ca_P i BD_P oraz zmiany koncentracji wapnia, manganu i żelaza w osadzie. Drugi czynnik, FII, był związany ze zmianami zawartości frakcji Fe_P, fosforu całkowitego, C_{org} oraz żelaza w osadzie, a także ze zmianami stężenia TP w wodzie międzyosadowej. Trzeci czynnik, FIII, korelował ze zmianami zawartości frakcji Al_P oraz stężenia RP w wodzie międzyosadowej. Oznacza to, że w sezonie jesiennym zmiany zawartości fosforu reaktywnego w osadzie były związane ze zmianami zawartości fosforu reaktywnego połączonego z wapniem oraz

uwalnianego z osadu w warunkach zredukowanych; zmiany stężenia TP w wodzie interstycjalnej były związane ze zmianą zawartości fosforu reaktywnego połączonego z żelazem i z zawartością C_{org} , a zmiany stężenia RP w wodzie interstycjalnej były związane ze zmianami zawartości fosforu połączonego w osadzie z glinem.

W celu przeprowadzenia oceny wpływu badanych metali na zawartość fosforu i jego frakcji w wodzie i osadzie w poszczególnych sezonach obliczono funkcje regresji liniowej między zawartością metali w wodzie i badanymi frakcjami fosforu w wodzie i w osadzie.

Najwięcej istotnych zależności stwierdzono dla stężenia wapnia w fazie wodnej, które dla sezonu wiosennego i letniego było ujemnie skorelowane ze stężeniem TP we wszystkich warstwach wody. Dla sezonu letniego i jesiennego ujemne korelacje obliczono także między stężeniem wapnia a APA oraz stężeniem Chl i RP w toni wodnej. Stwierdzone korelacje wskazują, że w badanych zbiornikach wraz ze zwiększaniem się stężenia wapnia w wodzie malały stężenie rozpuszczonych w wodzie połączeń fosforu i aktywność enzymów fosfohydrolitycznych, a także dochodziło do spowolnienia rozwoju fitoplanktonu. Stężenie wapnia w toni wodnej w przypadku całego okresu wegetacyjnego było dodatnio skorelowane z zawartością C_{org} w osadzie, a dla sezonu letniego i jesiennego z pH w toni wodnej (tabele 4.18, 4.19 i 4.20). Kolejnym metalem, którego stężenie w wodzie istotnie korelowało z zawartością fosforu w osadzie, był mangan. Jego stężenie dla sezonu wiosennego w warstwie naddennej było dodatnio skorelowane z zawartością fosforu związanego w osadzie we frakcjach Fe_P i Ca_P oraz z zawartością C_{org} i TP (tabela 4.19). Dla sezonu letniego stężenie manganu w wodzie interstycjalnej było dodatnio skorelowane ze stężeniem badanych frakcji fosforu w tej warstwie wody (tabela 4.18), a w toni wodnej było ujemnie skorelowane z zawartością frakcji Ca_P (tabele 4.19 i 4.20). Dla sezonu jesiennego stężenie tego metalu w wodzie interstycjalnej i w wodzie naddennej było dodatnio skorelowane z zawartością fosforu we frakcji BD_P oraz ujemnie skorelowane z zawartością C_{org} (tabele 4.18 i 4.19). Stężenie manganu w warstwie interstycjalnej nadal korelowało ze stężeniem badanych frakcji fosforu w tej warstwie wody. Podobne wyniki otrzymano w przypadku żelaza, którego stężenie w wodzie interstycjalnej dla sezonu jesiennego było dodatnio skorelowane z badanymi frakcjami fosforu w całym słupie wody oraz ujemnie skorelowane z zawartością C_{org} (tabela 4.18). Dla tego samego okresu stężenie żelaza w wodzie naddennej było dodatnio skorelowane z zawartością fosforu we frakcjach BD_P i Ca_P (tabela 4.19). Ponieważ zawartość C_{org} w osadach badanych zbiorników największy poziom osiągnęła jesienią (tabela 4.14), stwierdzone korelacje wskazują, że w sezonie jesiennym zachodziły procesy wiązania fosforu z udziałem żelaza i manganu w materii organicznej.

Tabela 4.18. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stężeniem metali w wodzie interstycjalnej a parametrami wody i osadu w badanych zbiornikach wodnych (n = 30; $\alpha = 0,01$)

Próba	Parametr	Wiosna			Lato			Jesień		
		Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe
Osad	Al_P	–	–	–	–	–	–	–	0,50	0,57
	Fe_P	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Ca_P	–	–	–0,37	–	–	–	0,44	–	–
	BD_P	–	–	–	–	–	–	–	0,50	–
	C _{org}	–	–	–	0,47	–	–	–	–	–0,46
	TP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Woda interstycjalna	RP	–	–	–	–	0,36	–	–	0,47	0,62
	TP	–0,53	–	–	–	0,66	–	–	0,40	0,49
	v _{max}	–	–	–	–0,35	–	–	–	–	0,69
	K _m	–0,44	–	–	–0,47	–	–	–	–	0,39
Woda naddenna	pH	–	–	–	–	–	–	0,60	0,43	–
	RP	–	–	–	–0,41	–	–	–0,55	–	0,39
	TP	–0,51	–	–	–0,37	–	–	–0,49	–	0,41
	v _{max}	–0,37	–	–	–0,45	–	–	–0,50	–	–
Woda powierzchniowa	K _m	–0,41	–0,37	–	–	–	–	–0,42	–	–
	pH	–	–	–	–	–	–	0,50	0,52	–
	RP	–	–	–	–0,39	–	–	–0,42	–	0,41
	TP	–0,51	–	–	–0,36	–	–	–	–	–
	Chl	–	–	–	–0,60	–	–	–	–	–
	v _{max}	–	–	–	–0,47	–	–	–0,47	–	–
	K _m	–	–	–	–	–	–	–0,58	–	–

Objaśnienia jak na rys. 4.18 i w tabeli 4.14.

Tabela 4.19. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stężeniem metali w wodzie naddennej a parametrami wody i osadu w badanych zbiornikach wodnych (n = 30; $\alpha = 0,01$)

Próbka	Parametr	Wiosna			Lato			Jesień		
		Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe
Osad	Al_P	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Fe_P	–	0,62	–	–	–	–	–	–	–
	Ca_P	–	0,40	–	–	–0,45	–	0,40	–	0,47
	BD_P	–	–	–	–	–	–	–	0,57	0,43
	C _{org}	–	0,66	–	0,42	–	–	–	–0,41	–
	TP	–	0,40	–	–	–	–	–	–	–
Woda interstycjalna	RP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	TP	–0,42	–	–	–0,37	–	–	–	–	–
	v _{max}	–	–	–	–	0,39	0,36	–0,41	–	–
	K _m	–	–	–0,40	–0,51	0,52	0,42	–0,59	–	–
Woda naddenna	pH	–	–	–	0,53	–0,58	–	0,56	–	–
	RP	–	–	–	–0,49	–	–	–0,45	–	–
	TP	–0,51	–	–	–0,51	–	–	–0,49	–	–
	v _{max}	–	–	–	–0,62	0,37	–	–0,65	–	–
Woda powierzchniowa	K _m	–	–	–	–0,38	–	–	–0,45	–	–
	pH	–	–	–	0,42	–0,54	–	0,40	–	–
	RP	–	–	–	–0,43	–	–	–0,50	–	0,37
	TP	–0,50	–	–	–0,48	–	–	–	–	–
	Chl	–	–	–	–0,79	0,47	–	–0,64	–	–
	v _{max}	–	–	–	–0,68	–	–	–0,65	–	–
	K _m	–0,27	–	–	–	–	–	–0,66	–	–

Objaśnienia jak na rys. 4.18 i w tabeli 4.14.

Tabela 4.20. Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stężeniem metali w wodzie powierzchniowej a parametrami wody i osadu w badanych zbiornikach wodnych ($n = 30$; $\alpha = 0,01$)

Próbka	Parametr	Wiosna			Lato			Jesień		
		Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe	Ca	Mn	Fe
Osad	Al_P	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Fe_P	0,60	0,55	–	–	–	–	–	–	–
	Ca_P	–	–	–	–	–0,39	–	0,39	–	–
	BD_P	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	C _{org}	0,66	–	–	–	–	–	0,41	–	–
	TP	0,38	–	–	–	–	–	–	–	–
Woda interstycjalna	RP	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	TP	–0,53	–	0,63	–	–	–	–	–	–
	$v_{\max}$	–	–0,42	–	–	0,44	–	–0,49	–	–
	K _m	–0,39	–0,53	–	–0,40	–	–	–0,54	–	–
Woda naddenna	pH	–	–	–	0,43	–	–	0,56	–0,36	–
	RP	–	–	–	–	–	–	–0,46	–	–
	TP	–0,58	–	–	–0,45	–	–	–0,51	–	–
	$v_{\max}$	–	–	–	–0,52	0,46	–	–0,62	–	–
	K _m	–	–0,40	–	–0,44	–	–	–0,37	0,38	–
Woda powierzchniowa	pH	–	–	–	–	–	–	0,38	–	–
	RP	–	–	–	–	–	–	–0,48	–	–
	TP	–0,54	–	–	–0,42	–	–	–0,24	–	–
	Chl	–	–	–	–0,65	–	–	–0,59	–	–
	$v_{\max}$	–	–	–	–0,58	–	–	–0,66	–	–
	K _m	–0,37	–	–	–0,45	–	–	–0,66	–	–

Objaśnienia jak na rys. 4.18 i w tabeli 4.14.

5. Dyskusja

Zachowanie się mineralnych połączeń fosforu w interfazie osad-woda jest wypadkową dwóch procesów: odkładania i wydzielania tego pierwiastka. W każdym środowisku wodnym związki fosforu występują w postaci rozpuszczonej, wchodzą w skład sestonu unoszącego się w toni wodnej, są odłożone w osadach dennych oraz wbudowane w biomase. W zależności od warunków fizyczno-chemicznych, hydrochemicznych i biologicznych panujących w zbiorniku następuje przemieszczanie fosforu pomiędzy tymi składowymi w tzw. cyklu biogeochemicznym. Do podstawowych czynników decydujących o intensywności i kierunku przesunięcia równowagi procesów odkładania/wydzielania związków fosforu należą: temperatura, potencjał elektryczny, pH, gradient stężeń fosforanów w pionie słupa wody, rodzaj połączeń chemicznych tego pierwiastka w wodzie i osadzie, struktura osadów, intensywność procesów biologicznych i mieszania wód. W pracy podjęto próbę zbadania zachowania się fosforu całkowitego i jego mineralnych połączeń w małych zbiornikach wodnych w sezonie wegetacyjnym. Ocenę przeprowadzono na podstawie wyników trzyletnich badań trzech warstw wody i powierzchniowej warstwy osadu w pięciu małych zbiornikach wodnych zlokalizowanych na terenach użytkowanych rolniczo.

Przeprowadzone badania wykazały, że procesy zachodzące z udziałem mineralnych związków fosforu przebiegają inaczej w małych zbiornikach wodnych niż w jeziorach stratyfikowanych. W badanych zbiornikach stężenie fosforu całkowitego (TP) w toni wodnej zwiększało się w sezonie letnim, aby jesienią zmniejszać się poniżej stanu z wiosny (rys. 4.1). Podobną zmienność TP stwierdzili także Pettersson i Amirad [1998] oraz Gołdyn [2000] i Skwierawski [2004] w wodzie innych zbiorników i jezior polimiktycznych. Natomiast w wodzie powierzchniowej jezior dimiktycznych stężenie fosforu całkowitego w sezonie letnim jest znacznie mniejsze niż w pozostałych sezonach okresu wegetacyjnego [Kajak 1998; Kubiak 2003].

Przez cały okres wegetacyjny w słupie wody zbiorników wodnych badanych w pracy udział fosforu reaktywnego (RP) w TP zwiększał się w kierunku dna (tabela 4.8). Z kolei w osadzie dennym udział ten zmniejszał się w okresie wegetacyjnym (rys. 4.14). Takie zmiany udziału RP w TP wskazują, że w okresie badań intensywniej przebiegały procesy mobilizacji RP niż odkładania. Przewagę procesów mobilizacji RP nad odkładaniem oraz pionowy transport RP w słupie wody stwierdzono głównie w sezonie wiosennym i letnim. W tym okresie stężenie RP w toni wodnej charakteryzowało się taką samą zmiennością jak w wodzie interstycjalnej i następowało równowagowe przemieszczanie się RP w całym słupie wody (tabela 4.9). Do podobnych wniosków doszli Hillbricht-Ilkowska i in. [1984] oraz Gołdyn [2000], badając płytkie zbiorniki. Jednak w tych zbiornikach proces mobilizacji fosforu przeważał nad jego odkładaniem głównie w sezonie letnim.

W sezonie jesiennym stężenie TP w toni wodnej zbiorników wodnych badanych w pracy zmniejszało się o ponad 50% (rys. 4.1). Zmiana ta nie była spowodowana ograniczeniem rozwoju biomasy, gdyż w tym okresie stwierdzono największą zawartość

chlorofilu_a ogólnego (Chl) – rys 4.4. Zjawisko to było prawdopodobnie związane z przemieszczaniem się fosforu niereaktywnego (NRP) z toni wodnej w kierunku dna i odkładaniem go w osadzie, co potwierdza stwierdzony dla sezonu jesiennego największy udział frakcji NRP w osadzie (rys 4.14), a także istotne korelacje między stężeniem tej postaci fosforu w wodzie międzynosadowej i zawartością C_{org} w osadzie (tabela 4.15).

Temperatura w toni wodnej badanych zbiorników wodnych wynosiła średnio $14,4^{\circ}\text{C}$ i zmieniała się w szerokim zakresie $4,8\text{--}23,5^{\circ}\text{C}$ (tabela 4.7), dlatego wydzielanie fosforu przez cały sezon wegetacyjny mogło być związane z naturalnymi zmianami temperatury, jakie zachodzą w tym okresie. Istotną korelację między stężeniem RP w wodzie i jej temperaturą stwierdzono jedynie w przypadku zbiornika M3, który był zanieczyszczany ściekami bytowo-gospodarczymi (rys. 4.2). W zbiorniku tym stężenie RP w całym słupie wody było kilka razy większe niż w pozostałych zbiornikach (tabela 4.6). Brak takich korelacji dla parametrów wody z większości badanych zbiorników mógł wynikać z tego, że równolegle z procesem mobilizacji fosforu przebiegał proces jego wiązania w biomase, a stężenie RP w wodzie jest funkcją obu tych procesów. Zwiększanie intensywności procesu mobilizacji fosforu w wyniku nagrzewania się dna w płytkich zbiornikach polimiktycznych było wielokrotnie opisywane w literaturze przedmiotu [Boström i in. 1982; Drwal i Lange 1985; Kim i in. 2003].

Przedstawione w pracy badania nad zachowaniem się fosforu w wodzie i osadzie wykazały istotne korelacje między stężeniem RP w wodzie międzynosadowej a zawartością C_{org} w osadzie (tabela 4.15) oraz stężeniem RP i azotu amonowego w wodzie interstycjalnej (rys. 4.19). Takie zależności wskazują, że w sezonie wegetacyjnym głównym procesem prowadzącym do wydzielania fosforanów do fazy wodnej jest mineralizacja materii organicznej. Z nachylenia obliczonych funkcji regresji liniowej między stężeniem RP i azotu amonowego (rys. 4.19) można wnioskować, że w małych zbiornikach wodnych intensywność procesu mineralizacji jest większa latem i jesienią w porównaniu z wiosną. Potwierdzają to zmiany potencjału elektrycznego w wodach badanych zbiorników. Wartość tego parametru zwiększała się wiosną, a w sezonie letnim i jesiennym znacznie się zmniejszała, osiągając pod koniec sezonu wegetacyjnego poziom niższy średnio o 110 mV w porównaniu z początkiem okresu wegetacyjnego (rys. 4.11). Do podobnych wniosków doszli Boers i de Bles [1991], którzy badali trzy płytkie silnie zeutrofizowane jeziora. W okresie wegetacyjnym głównym procesem mobilizacji fosforu z osadów dennych tych jezior była mineralizacja materii organicznej. Istotną rolę tego procesu w uruchamianiu wewnętrznych ładunków fosforu wykazali także Gonsiorczyk i in. [1997], ale wniosek ten dotyczył jezior stratyfikowanych, w których stężenie RP silnie korelowało z jonami amonowymi w warstwie wody naddennej pod koniec okresu stagnacji letniej.

W badanych zbiornikach wodnych w sezonie wiosennym i letnim, kiedy procesy mobilizacji fosforu przeważały nad procesami odkładania, stężenie RP w wodzie interstycjalnej korelowało z zawartością fosforu reaktywnego związanego z żelazem (Fe_P) i z wapniem (Ca_P) oraz z frakcją NRP w osadzie (tabela 4.15). Dodatkowo przez cały sezon wegetacyjny z zawartością substancji organicznej korelowała zawartość RP we frakcji Fe_P , a w sezonie wiosennym i letnim także we frakcji Ca_P . Te zależności wskazują, że wiosną

i latem istotną funkcję w procesach przemieszczania fosforu w interfazie osad–woda pełniły połączenia jonów fosforanowych z materią organiczną z udziałem żelaza i wapnia.

W okresie wegetacyjnym największą mobilnością charakteryzowały się połączenia fosforu z żelazem (rys. 4.16 i 4.17), stanowiły one także największą pulę fosforu reaktywnego w osadach dennych (tabela 4.14). Na podstawie tych wyników można wnioskować, że największą rolę w przemieszczaniu reaktywnego fosforu między wodą i osadem odgrywają jego połączenia z żelazem. Do podobnych wniosków doszli Boers i in. [1998] oraz Søndergaard i in. [1996], ale badania ich obejmowały płytkie mezo- i hipertroficzne jeziora.

Zawartość RP we frakcji Fe_P w osadach badanych zbiorników zmniejszała się w okresie wegetacyjnym, osiągając najniższy poziom w sezonie jesiennym (tabela 4.14). W tym okresie potencjał elektryczny w wodach badanych zbiorników obniżył się do wartości mniejszej od 200 mV, czyli do poziomu, przy którym zachodzi proces redukcji kationów Fe^{3+} do Fe^{2+} (rys. 4.11). Wynika z tego, że kolejnym mechanizmem mobilizacji fosforu z osadów dennych jest zmiana potencjału elektrycznego. Zwiększenie rozpuszczalności mineralnych połączeń fosforu z żelazem na skutek zmniejszenia potencjału elektrycznego ma potwierdzenie w literaturze przedmiotu dotyczącej jezior różnego typu [Lijklema 1980; Nürnberg 1988; Dillon i in. 1990; Søndergaard i in. 1992; Pettersson i Amirad 1998; Wu i in. 2001; Jiang i in. 2006].

W badaniach prezentowanych w niniejszej rozprawie jako potencjalną ilość fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych oznaczono frakcję BD_P. Analizę przeprowadzono metodą Psennera i in. [1984], niezależnie od pełnej analizy specjacyjnej przeprowadzonej metodą zaproponowaną przez Gołachowską [1977a]. Zarówno zawartość BD_P, jak i udział tej frakcji w fosforze całkowitym w osadzie, w odróżnieniu od pozostałych frakcji reaktywnego fosforu, zwiększały się w sezonie wegetacyjnym (tabela 4.14 i rys. 4.15). Wyjątkiem był zbiornik wiejski, w którym odnotowano odwrotną tendencję zmian. We wszystkich badanych osadach udział fosforu wymiennego we frakcji BD_P był najmniejszy (rys. 4.17). Frakcja BD_P nie korelowała ze stężeniem RP i TP w wodzie interstycjalnej, natomiast w sezonie wiosennym i letnim silnie korelowała ze stężeniem RP w toni wodnej (tabela 4.15). Otrzymane wyniki wskazują, że jednocześnie z procesami mobilizacji fosforu reaktywnego z osadów dennych zachodzi proces odkładania utlenionych nierozpuszczalnych połączeń fosforu z natlenionej toni wodnej, a zmiany we frakcji BD_P są wskaźnikiem intensywności tego procesu.

Równie wrażliwe na zmiany potencjału elektrycznego jak połączenia fosforu z żelazem są połączenia fosforu z manganem, które w analizie specjacyjnej badanych osadów znalazły się we frakcji Fe_P. Chociaż zawartość manganu w osadach badanych zbiorników wodnych była nawet kilkaset razy mniejsza niż wapnia i kilkadziesiąt razy mniejsza niż żelaza i glinu (tabela 4.16), stwierdzono szereg istotnych zależności między zawartością jonów tego metalu a badanymi frakcjami fosforu w wodzie i osadzie. Dla sezonu wiosennego stwierdzono istotne dodatnie korelacje między stężeniem manganu w wodzie naddennej a zawartościami: TP, BD_P i Ca_P w osadzie (tabela 4.19). Dla lata zawartość manganu w osadach badanych zbiorników wodnych, podobnie jak zawartość żelaza i wapnia, korelowała z frakcjami Fe_P i Ca_P (tabela 4.17). Istotne korelacje obliczono także między

stężeniem manganu i RP oraz TP w wodzie interstycjalnej (tabela 4.18). Jesienią zmiana zawartości manganu w osadzie miała podobny przebieg jak zmiana zawartości frakcji BD_P i Ca_P (tabela 4.17), a stężenie manganu w wodzie międzyosadowej korelowało z frakcją BD_P w osadzie i ze stężeniem RP i TP w wodzie międzyosadowej oraz z pH toni wodnej (tabele 4.19 i 4.20). Przedstawione w pracy wyniki badań wskazują na istotną rolę manganu w przemieszczaniu fosforu w interfazie osad–woda w sezonie wegetacyjnym. W sezonie wiosennym i letnim znaczną pulę tych związków mogły stanowić substancje humusowe, gdyż zawartość manganu, tak jak żelaza i wapnia, w wodzie i osadzie zmieniała się w podobny sposób jak zawartość C_{org} w osadzie (tabela 4.17). Stwierdzono także bardzo zbliżone średnie sezonowe wartości stosunku molowego manganu do żelaza w osadach dennych, wynoszące 39–49 (rys. 4.20). Wyjątek stanowił osad w zbiorniku M3, w którym odczyn wody był najbardziej zasadowy. Tu wartości oznaczonego stosunku mieściły się w przedziale 24,9–26,9, gdyż wzrost pH zwiększa stopień adsorpcji manganu na zawiesinach [Dojlido 1995]. Wynika z tego, że w badanych zbiornikach wodnych mangan zachowywał się bardzo podobnie jak żelazo. Zbliżone wyniki otrzymali Boström i in. [1988], Yao i Millero [1996], Mustafa i in. [2006] oraz Zhang i in. [2009], którzy doszli do wniosku, że tlenki manganu, podobnie jak tlenki żelaza, mogą brać udział w procesie adsorpcji jonów fosforanowych, gromadząc na powierzchni interfazy woda–tlenki metali grupy wodorotlenowe (OH^-), a następnie wymieniając je z jonami fosforanowymi. Zhang i in. [2009], badając proces inaktywacji fosforanów na mieszaninie tlenków żelaza i manganu, stwierdzili, że w przypadku mieszaniny, w której stosunek molowy żelaza do manganu wynosi 6:1, efektywność adsorpcji fosforanów była większa niż czystego amorficznego $FeOOH$.

Kolejnym czynnikiem, który istotnie wpływa na zachowanie się fosforu i jego mineralnych połączeń w badanych zbiornikach wodnych, jest pH. Analiza zmian pH i zawartości fosforu oraz jego frakcji w wodzie poszczególnych zbiorników wykazała, że w zbiornikach, w których pH zmieniało się w największym zakresie (rys. 4.4), stwierdzono także największe stężenia badanych form fosforu. Dotyczy to zbiornika M2, w którego toni wodnej stwierdzono największe stężenie TP (rys. 4.1), a także najmniejszy udział RP w TP (tabela 4.8), oraz zbiornika M3, którego woda międzyosadowa zawierała najwięcej TP, a w całym słupie wody stwierdzono największe stężenia RP (rys. 4.1) oraz największy udział RP w TP (tabela 4.8). W wodzie tych zbiorników pH ujemnie korelowało z zawartością Chl (rys. 4.5), co wskazuje, że proces mineralizacji materii organicznej miał większy wpływ na pH wody niż proces produkcji biomasy. Ponieważ zbiorniki te charakteryzowały się dużą zawartością Chl (rys. 4.4), można przypuszczać, że mineralizacja materii organicznej przebiegała w nich intensywniej niż w pozostałych zbiornikach. Wody w zbiornikach M2 i M3 różniły się odczynem. W zbiorniku M3, który był zanieczyszczany ściekami bytowo-gospodarczymi, wody były przez cały okres badań zasadowe, pH wynosiło średnio 8,32. Wody zbiornika M2 w sezonie letnim i jesiennym były lekko kwaśne, pH wynosiło średnio 6,44 (rys. 4.4). Stosunkowo małe pH w zbiorniku M2 w porównaniu z pozostałymi obiektami wynikało z niewielkiej zawartości wapnia w tym zbiorniku, wynoszącej w powierzchniowej warstwie osadu kilkadziesiąt razy mniej (tabela 4.16), a w wodzie kilka razy mniej (tabela 4.11) w porównaniu z pozostałymi zbiornikami. Konsekwencją niskiej zawartości wapnia w zbiorniku M2 była mniejsza zawartość fosforu reaktywnego z nim związanego

w porównaniu z pozostałymi badanymi osadami (tabela 4.13). W zbiorniku tym stwierdzono także mniejszą pulę fosforu wymiennego związanego z wapniem niż z żelazem i glinem oraz zwiększenie się frakcji Fe_P w sezonie letnim (tabela 4.14). Z przeprowadzonych badań wynika, że w zbiornikach charakteryzujących się małą ilością wapnia i lekko kwaśnym środowiskiem procesy wiązania fosforu reaktywnego przeważają nad mobilizacją. Do podobnych wniosków doszli Lijklema [1980] oraz Boström i in. [1982], którzy stwierdzili, że wraz ze zmniejszaniem się pH w wodzie pozostającej w kontakcie z osadem dochodzi do zwiększania się pojemności sorpcyjnej związków żelaza i glinu. Ale ich badania były prowadzone w płytkich jeziorach.

W wodzie ze zbiorników, których zlewnię tworzył teren zadarniony (M1, M4 i O1), pH było na porównywalnym poziomie przez cały sezon wegetacyjny. Średnie sezonowe wartości pH zawierały się w przedziale 7–8. Istotne dodatnie korelacje między zawartością Chl i pH wody z tych zbiorników (tabela 4.12) wskazują, że w sezonie wegetacyjnym na pH wody istotnie wpływał rozwój fitoplanktonu, który uczestnicząc w procesie fotosyntezy, powoduje podwyższenie pH wody. Przyczyną braku sezonowych zmian pH wody w tych zbiornikach mogły być jednocześnie zachodzące intensywne procesy mineralizacji materii organicznej, których efektem jest m.in. uwalnianie CO_2 , a tym samym zmniejszenie pH. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że zmiany pH w zbiornikach wodnych M1, M4 i O1 nie mają istotnego wpływu na sezonową mobilizację fosforu z osadów dennych. Jest to zgodne z wynikami badań, które prowadzili Peng i in. [2007]. Autorzy ci, badając inaktywację jonów fosforanowych w osadach z odstojników ściekowych przy różnym pH, stwierdzili, że gdy pH wody utrzymuje się w przedziale między 7 i 8, mobilizacja fosforu reaktywnego z osadu jest minimalna.

Zwiększanie się frakcji Ca_P w osadach badanych zbiorników w sezonie letnim (tabela 4.14) oraz ujemne korelacje między stężeniem wapnia a RP i TP w toni wodnej w sezonie letnim i jesiennym (tabela 4.19 i 4.20) są dowodem na to, że strącanie i współstrącanie jonów fosforanowych z wapniem to ważne procesy prowadzące do usuwania fosforu z toni wodnej. Do takich samych wniosków doszli Olila i Reddy [1997] oraz Kufel i Kufel [1997], którzy badali płytkie jeziora eutroficzne.

W sezonie letnim i jesiennym stężenie wapnia w toni wodnej było odwrotnie skorelowane z zawartością Chl w wodzie powierzchniowej badanych zbiorników wodnych (tabela 4.20). Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że mechanizmem determinującym proces strącania i współstrącania jonów fosforanowych z wapniem był rozwój biomasy fitoplanktonu i towarzyszący mu proces fotosyntezy, który powoduje zmniejszenie ilości CO_2 rozpuszczonego w wodzie. Największa w okresie wegetacyjnym zawartość reaktywnego fosforu związanego z wapniem w osadach badanych zbiorników wodnych, stwierdzona w sezonie letnim (tabela 4.14), wskazuje, że drugim czynnikiem wpływającym na proces strącania i współstrącania fosforu z wapniem była temperatura. Wzrost temperatury zmniejsza rozpuszczalność CO_2 w wodzie, a tym samym – podobnie jak fotosynteza – zmniejsza rozpuszczalność $CaCO_3$. Do zbliżonych wniosków doszli Gunatilaka [1982], Koschel i in. [1983], Golterman [1984] oraz Koschel [1997], badając zachowanie się jonów fosforanowych zarówno w płytkich jeziorach, jak i stratyfikowanych. Koschel i in.

[1983] wykazali także, że wiązanie fosforu w toni wodnej może być dodatkowo zwiększone przez agregację glonów planktonowych i bakterii na kryształach wytrącanego węglanu wapnia.

Oprócz czynników abiotycznych istotny wpływ na przemieszczanie fosforu w interfacie osad–woda mają czynniki biotyczne, np. wspomniany już rozwój biomasy fitoplanktonu lub udział bakterii w mineralizacji materii organicznej. W pracy jako wskaźnik aktywności biologicznej badano zawartość Chl i aktywność fosfataz alkalicznej (APA) w wodzie. W badanych zbiornikach sezonowa zmienność Chl nie miała takiego przebiegu jak w typowych jeziorach eutroficznych. Dotyczy to zwłaszcza sezonu jesiennego, w którym średni poziom Chl był wyższy niż w sezonie wiosennym i letnim (rys. 4.4). Zbliżoną zmienność Chl odnotowano w wodach zbiornika Siemianówka, w którym największy poziom biomasy fitoplanktonu występował latem i wczesną jesienią [Grabowska i in. 2006].

Przyczyną takiej sukcesji w zbiornikach wodnych omawianych w pracy mógł być brak ograniczeń pokarmowych z uwagi na fosfor, gdyż stosunek N : P w wodzie był większy od 20 (rys. 4.7), a stężenie RP i TP w wodach badanych zbiorników (rys. 4.1) przez cały okres wegetacyjny było większe od granicznych wartości niezbędnych do rozwoju biomasy [Dojlido 1995]. Porównanie stężenia TP i zawartości Chl w wodach badanych zbiorników z modelem empirycznym do prognozowania biomasy fitoplanktonu (rys. 4.6) wykazało, że badane zbiorniki wodne są to ekosystemy, w których rozwój biomasy fitoplanktonu jest mniejszy, niż wynikałoby to z podaży fosforu, i ograniczany przez inne czynniki niż braki biogenów. Do podobnych wniosków doszedł Gołdyn [2000], badając płytkie zbiorniki zaporowe w okolicach Poznania.

W wodzie z wszystkich badanych zbiorników APA była nawet kilkanaście razy większa niż w wodach jezior w województwie zachodniopomorskim, które były badane przez Siwek [2006]. Tak duża aktywność enzymatyczna w wodach małych zbiorników wskazuje na znaczny udział czynników biotycznych w przemieszczaniu reaktywnych form fosforu w interfacie osad–woda. Gächter i Meyer [1993] doszli do wniosku, że w płytkich zbiornikach wodnych najistotniejszą rolę w biochemicznym obiegu fosforu odgrywają bakterie.

W badanych zbiornikach wodnych aktywność enzymów fosfohydrolitycznych była największa wiosną i zmniejszała się w okresie wegetacyjnym (rys. 4.8). W okresach gdy rozpuszczone w wodzie mineralne formy azotu miały stechiometryczną przewagę nad mineralnym fosforem ($N:P > 20$), a tym samym brak fosforu mógł ograniczać rozwój biomasy fitoplanktonu, zmiany APA w toni wodnej były związane ze zmianami stężenia RP i TP oraz ilością biomasy fitoplanktonu w warstwie powierzchniowej wody (tabela 4.12). Wskazuje to, że w okresach przewagi dostępności azotu nad fosforem enzymatyczna hydroliza trudno rozpuszczalnych związków fosforu stanowiła istotne źródło RP w wodzie. Jednak tempo syntezy enzymów fosfohydrolitycznych nie było regulowane przez mechanizm represji/derepresji z fosforanami jako represorem, tak jak miało to miejsce w innych ekosystemach wodnych, dla których obliczono odwrotnie proporcjonalne zależności między APA a stężeniem jonów fosforanowych [Jansson i in. 1988; Barik i in. 2001] oraz APA i stężeniem TP [Berman 1970; Smith i Kalff 1981; Yiyong i Xinyu 1997].

Konsekwencją intensywnych procesów mineralizacji materii organicznej i dużej aktywności biologicznej była mała zawartość fosforu reaktywnego, która w osadach badanych zbiorników mieściła się w przedziale od $0,18 \text{ mgP} \cdot \text{g}^{-1} \text{ s.m.}$ w osadzie ze zbiornika

M2 do $0,64 \text{ mgP}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. w osadzie ze zbiornika O1 (tabela 4.13). W jeziorach polimiktycznych badanych przez Kentzera [2001] i Jekatierynczuk-Rudczyk [2006] wartości analizowanych parametrów mieściły się w przedziale od $1,44 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. w zbiorniku Siemianówka do $7,638 \text{ mg P}\cdot\text{g}^{-1}$ s.m. w Jeziorze Czarnym.

Stosunkowo małe zawartości fosforu reaktywnego w osadach zbiorników wodnych omawianych w pracy mogły być związane z intensywnym mieszaniem wody i resuspensją osadów dennych. Procesy te wspomagają wymianę jonów fosforanowych w interfejsie osad–woda. Drwal i Lange [1985] oraz Wiśniewski [1995], badając płytkie zbiorniki wodne, doszli do wniosku, że o intensywności wymiany między osadem i tonią wodną decyduje dynamika mas wodnych, która się nasila głównie w wyniku falowania. Natomiast w zbiornikach stratyfikowanych [Kentzer 2001] głównym mechanizmem przemieszczania ładunków fosforu ze strefy naddenej do powierzchniowej, oprócz termicznego mieszania wód w sezonie wiosennym i letnim, jest dyfuzja.

Mała zawartość fosforu reaktywnego w osadach zbiorników wodnych omawianych w pracy mogła być związana z małą wartością molowego stosunku żelaza do fosforu w osadzie, wynoszącą od 2,77 w zbiorniku M3 do 7,97 w zbiorniku O1 (tabela 4.16). Tak małe wartości tego stosunku wskazują, że udział żelaza w osadach badanych zbiorników wodnych jest zbyt mały dla naturalnego efektywnego wiązania fosforu. Jak wykazują liczne badania, efektywne wiązanie fosforu w osadach następuje przy wartości tego parametru większej od 20 [Søndergaard i in. 1996; Suplee i Cotner 2002].

W ramach badań omawianych w tej rozprawie przeprowadzono kompleksową ocenę zachowania się mineralnych związków fosforu w całym aktywnym przekroju pionowym zbiornika: od powierzchniowej warstwy osadu do powierzchniowej warstwy wody. W tym celu śledzono zmiany procesów zachodzących z udziałem fosforu mineralnego w interfejsie osad–woda w małych zbiornikach wodnych, które tworzyły w pełni autonomiczny i naturalny układ. W badaniach porównano sezonowe zmiany tych czynników i za pomocą metod chemometrycznych pokazano wzajemne relacje między badanymi parametrami wody i osadu związane z tymi procesami oraz określono mechanizmy nimi rządzące. Czynnikiem, który ma wpływ na mechanizmy przemieszczania związków fosforu, są sezony, w których z różną intensywnością przebiega życie biologiczne i następują naturalne zmiany temperatur. W okresie wiosny i lata wydzielanie fosforu w osadach przeważało nad odkładaniem, jesienią nasilały się procesy odkładania fosforu. Przez cały sezon wegetacyjny głównym mechanizmem prowadzącym do wydzielania fosforu z fazy stałej było łatwe nagrzewanie się wód i płytko położonego dna, stymulujące mineralizację materii organicznej. W wyniku tego procesu następowało bezpośrednie wydzielanie jonów fosforanowych do wody głównie z ich kompleksów z materią organiczną, utworzonych z udziałem żelaza, glinu, manganu i wapnia. Intensywne procesy mineralizacji wpływały pośrednio na zmniejszanie potencjału elektrycznego i pH wody. Pierwszy z parametrów zwiększał intensywność desorpcji fosforu i rozpuszczalności mineralnych połączeń tego pierwiastka głównie z żelazem i manganem, a drugi zwiększał rozpuszczalność połączeń z wapniem. Jednocześnie w sezonie wegetacyjnym nasilał się rozwój fitoplanktonu, pośrednio wpływający na podwyższenie pH, a tym samym na proces strącania i współstrącania jonów fosforanowych z wapniem głównie

w toni wodnej. We wszystkich wyżej omówionych procesach dwukierunkowej wymiany fosforu między wodą i osadem w małych zbiornikach wodnych uczestniczyły metale wielowartościowe, których zawartość w osadzie determinowała stan troficzny tych zbiorników. Przeprowadzone badania miały na celu wskazanie głównych autochtonicznych źródeł związków fosforu mineralnego w wodzie małych zbiorników wodnych i określenie wzajemnych relacji między tymi źródłami. Zadanie to wykonano, określając czynniki, procesy i mechanizmy rządzące dwukierunkową wymianą fosforu i jego mineralnych połączeń między wodą i osadem w okresie wegetacyjnym. Najważniejszymi procesami prowadzącymi do uwalniania fosforu z fazy stałej są: mineralizacja materii organicznej, rozpuszczanie i desorpcja z trudno rozpuszczalnych połączeń fosforu z żelazem oraz enzymatyczna hydroliza trudno rozpuszczalnych związków fosforu. Z kolei najistotniejszymi procesami prowadzącymi do odkładania mineralnych związków z toni wodnej są kumulacja w biomase oraz strącanie i współstrącanie z udziałem wapnia. Głównymi mechanizmami uruchamiającymi bezpośrednio i pośrednio te procesy są sezonowe zmiany temperatury, rozwój biomasy fitoplanktonu oraz zmiany zawartości wapnia i żelaza w osadzie.

6. Wnioski

1. W skali roku procesy mobilizacji fosforu równoważą procesy jego odkładania w osadzie dennym małych zbiorników wodnych. Równowaga ta jest naruszana w sezonie wiosennym i letnim. W tym okresie mobilizacja fosforu zdecydowanie przeważa nad jego odkładaniem. W efekcie stężenie rozpuszczonego fosforu całkowitego (TP_w) w toni wodnej zwiększa się w sezonie letnim, aby jesienią zmniejszyć się poniżej stanu z wiosny.

2. Bezpośrednim procesem prowadzącym do wydzielania z osadów dennych fosforu fosforanowego i innych jego labilnych połączeń, ogólnie określanych jako rozpuszczony fosfor reaktywny (RP), do fazy wodnej jest mineralizacja materii organicznej. Intensywność tego procesu jest większa latem i jesienią w porównaniu z wiosną. Istotny udział w procesach mobilizacji fosforu w interfazie osad-woda mają połączenia jonów fosforanowych z materią organiczną z udziałem metali wielowartościowych.

3. Największym źródłem reaktywnego fosforu wydzielanego z mineralnych połączeń w osadach dennych są połączenia fosforu z żelazem i manganem. Proces rozpuszczania związków fosforu z tymi metalami w osadach dennych jest uruchamiany głównie w wyniku obniżenia potencjału elektrycznego, którego poziom jest pośrednio uzależniony od intensywności procesu mineralizacji materii organicznej.

4. Kiedy w wodach małych zbiorników wartość stosunku stężenia rozpuszczonego azotu mineralnego do fosforu fosforanowego jest znacznie większa niż stechiometryczny stosunek tych pierwiastków w biomase fitoplanktonu ($N:P > 20$), istotnym procesem prowadzącym do uwalniania fosforu fosforanowego w wodzie jest hydroliza trudno rozpuszczalnych związków fosforu katalizowana przez fosfatazę alkaliczną. Aktywność fosfatazy alkalicznej (APA) jest największa wiosną i zmniejsza się w okresie wegetacyjnym. Przez cały ten okres APA jest znacznie większa w wodzie z małych zbiorników w porównaniu z wodą z jezior.

5. W okresie wegetacyjnym intensywność odkładania fosforu w osadzie nasila się w sezonie jesiennym. Najważniejszym procesem prowadzącym do odkładania fosforu reaktywnego z fazy wodnej jest wiązanie go w biomase fitoplanktonu oraz strącanie i współstrącanie jonów fosforanowych z wapniem. Oba procesy są intensyfikowane przez wysoką temperaturę wody, a drugi proces także przez zwiększanie pH.

6. W sezonie wegetacyjnym na pH wody pośrednio wpływają dwa procesy: rozwój biomasy fitoplanktonu, zwiększający pH, oraz mineralizacja materii organicznej, zmniejszająca pH. Poziom pH wody w poszczególnych zbiornikach silnie zależy od zawartości wapnia w osadzie.

7. W osadach dennych małych zbiorników wodnych jony fosforanowe są odkładane głównie z udziałem metali wielowartościowych. Im zawartość metali w osadzie jest większa, tym stężenie w wodzie fosforu reaktywnego jest mniejsze, a tym samym poziom trofii jest niższy. W wodach zbiorników, w których osady denne zawierały najwięcej metali,

stwierdzono najniższy poziom trofii (zbiorniki O1 i M1). Z kolei zbiornik M2, którego powierzchniowa warstwa osadów dennych zawierała najmniej metali, charakteryzował się najwyższym poziomem trofii.

Załącznik

Tabela Z1. Istotne współczynniki korelacji liniowej między stężeniem badanych form fosforu w wodzie: reaktywnego (RP), niereaktywnego (NRP) i całkowitego (TP) w różnych warstwach wody w okresie wegetacyjnym ($n = 90$; $\alpha = 0,01$)

Frakcja fosforu	RP_i	NRP_i	TP_i	RP_k	NRP_k	TP_k	RP_p	NRP_p	TP_p
RP_i	–	0,29	0,72	0,46	–	–	0,49	–	–
NRP_i	0,29	–	0,88	0,22	–	–	–	–	0,27
TP_i	0,72	0,88	–	0,39	–	–	0,40	–	–
RP_k	0,46	0,22	0,39	–	–	–	0,96	–	–
NRP_k	–	–	–	–	–	0,99	–	0,93	0,92
TP_k	–	–	–	–	0,99	–	–	0,93	0,94
RP_p	0,49	–	0,40	0,96	–	–	–	–	0,24
NRP_p	–	–	–	–	0,93	0,93	–	–	0,99
TP_p	–	0,27	–	–	0,92	0,94	0,24	0,99	–

p – powierzchniowa, _k – naddenna, _i – interstycjalna.

Tabela Z2. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy stężeniem badanych form fosforu w wodzie: reaktywnego (RP), niereaktywnego (NRP) i całkowitego (TP) w różnych warstwach wody w poszczególnych sezonach ($n = 30$; $\alpha = 0,01$)

Sezon	Parametr	RP_i	NRP_i	TP_i	RP_k	TP_k	RP_p	TP_p
Wiosna	RP_i	–	–	–	0,64	–	0,70	–
	NRP_i	–	–	0,88	–	–	–	–
	TP_i	0,71	0,88	–	–	–	0,42	–
	RP_k	0,64	–	0,40	–	–	0,96	–
	TP_k	–	–	–	–	–	–	0,98
	RP_p	0,70	–	0,42	0,96	–	–	–
Lato	TP_p	–	–	–	–	0,98	–	–
	RP_i	–	–	0,72	0,59	–	0,55	–
	NRP_i	–	–	0,75	–	–	–	–
	TP_i	0,72	0,75	–	0,63	–	0,65	–
	RP_k	0,59	–	0,63	–	0,45	0,93	0,43
	TP_k	–	–	–	0,45	–	0,50	–
Jesień	RP_p	0,55	–	0,65	0,93	0,50	–	0,50
	TP_p	–	–	–	0,43	0,99	0,50	–
	RP_i	–	0,41	0,75	–	–	–	–
	NRP_i	0,41	–	0,91	0,66	0,45	0,63	0,66
	TP_i	0,75	0,91	–	0,62	–	0,61	0,49
	RP_k	–	0,66	0,62	–	0,73	0,91	0,57
	TP_k	–	0,45	–	0,73	–	0,67	0,54
	RP_p	–	0,63	0,61	0,91	0,67	–	0,63
	TP_p	–	0,66	0,49	0,57	0,54	0,63	–

Objaśnienia jak w tabeli Z1.

Tabela Z3. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy parametrami trofii w badanych warstwach wody ($n = 90$; $\alpha = 0,01$)

Parametr	N : P _i	$v_{\max_i}$	K_{m_i}	pH _k	N : P _k	$v_{\max_k}$	K_{m_k}	pH _p	N : P _p	$v_{\max_p}$	K_{m_p}	Chl
RP _i	-0,46	0,24	–	0,30	-0,42	0,62	0,28	0,36	-0,29	–	0,68	–
TP _i	–	0,41	0,55	0,24	-0,31	0,24	0,36	–	–	–	0,36	0,23
N : P _i	–	-0,36	–	-0,40	0,68	–	–	-0,43	0,42	–	–	–
$v_{\max_i}$	-0,36	–	0,50	0,29	-0,21	–	0,26	–	-0,29	–	–	–
K_{m_i}	–	0,50	–	0,33	0,22	–	0,45	–	0,32	–	–	–
pH _k	-0,40	0,29	0,33	–	-0,59	–	0,50	0,88	-0,28	–	0,32	-0,70
RP _k	-0,21	-0,26	-0,31	0,29	-0,46	–	–	0,53	-0,27	–	–	-0,14
TP _k	0,59	-0,27	–	–	–	0,25	0,25	–	–	0,65	0,26	–
N : P _k	0,68	-0,21	0,22	-0,59	–	–	-0,28	-0,64	0,65	–	-0,29	–
$v_{\max_k}$	–	–	–	–	–	–	0,47	0,24	-0,21	0,72	0,93	–
K_{m_k}	–	0,26	0,45	0,50	-0,28	0,47	–	0,36	–	0,35	0,61	–
pH _p	-0,43	–	–	0,88	-0,64	0,24	0,36	–	-0,33	–	0,34	-0,67
RP _p	0,06	-0,29	-0,38	0,18	-0,30	–	–	0,43	-0,43	–	–	–
TP _p	0,50	-0,27	–	–	–	0,32	0,28	–	–	0,75	0,29	–
N : P _p	0,42	-0,29	0,32	-0,28	0,65	-0,21	–	-0,33	–	-0,23	-0,22	–
$v_{\max_p}$	–	–	–	–	–	0,72	0,35	–	-0,23	–	0,63	0,24
K_{m_p}	–	–	–	0,32	-0,29	0,93	0,61	0,34	-0,22	0,63	–	–
Chl _p	–	–	–	-0,70	–	–	–	-0,67	–	0,24	–	–

N : P – stosunek rozpuszczonego azotu nieorganicznego do rozpuszczonego fosforu reaktywnego;

Chl – zawartość chlorofilu a ogólnego;

$v_{\max}$ – maksymalna szybkość reakcji hydrolizy fosforanu p -nitrofenylo disodu (p -NPP) katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną;

K_m – stała Michaelisa reakcji hydrolizy fosforanu p -nitrofenylo disodu (p -NPP) katalizowanej przez fosfatazę alkaliczną;

pozostałe objaśnienia jak w tabeli Z1.

Tabela Z4. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy parametrami trofii w okresie stechiometrycznej przewagi fosforu mineralnego nad azotem mineralnym ($N : P > 20$; $n = 59$; $\alpha = 0,01$)

Parametr	RP _i	TP _i	NRP _i	N : P _i	RP _k	N : P _k	RP _p	TP _w	N : P _p
$v_{\max_i}$	–	–	–	–	–	–	–	–	-0,32
K_{m_i}	–	0,41	0,48	–	–	–	–	–	–
$v_{\max_k}$	–	–	–	–	0,32	–	0,62	0,57	–
K_{m_k}	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$v_{\max_p}$	–	0,36	0,35	–	0,33	–	0,64	0,62	–
K_{m_p}	–	–	–	–	0,38	0,47	–	0,33	–
Chl	–	–	–	–	–	–	0,62	0,43	–
pH _w	-0,45	-0,35	–	–	-0,34	–	-0,44	–	–

Objaśnienia jak w tabeli Z1 i Z3.

Tabela Z5. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy zawartością badanych form fosforu w wodzie i w osadzie, obliczone dla całego okresu wegetacyjnego ($n = 90$), poszczególnych sezonów ($n = 30$) i okresu stechiometrycznej przewagi fosforu nad azotem ($N : P > 20$; $n = 59$; $\alpha = 0,01$)

Sezon	Parametr	Osad							Woda					
		Al_P	Fe_P	Ca_P	NRP_o	BD_P	C _{org}	TP_o	RP_io	TP_io	NRP_io	TP_w	RP_k	RP_p
Wiosna	Al_P	–	–	–0,42	–	–	–	–	–	–	0,40	0,69	–	–
	Fe_P	–	–	0,74	0,69	0,51	0,63	0,86	0,37	–	–	–0,38	0,35	0,37
	Ca_P	–0,42	0,74	–	0,54	–	0,66	0,67	0,61	–	–	–0,37	0,32	0,35
	NRP_o	–	0,69	0,54	–	0,48	0,53	0,94	0,34	–	–	–0,31	0,37	0,35
	BD_P	–	0,51	–	0,48	–	–	0,46	–	–	–	–	0,67	0,65
	C _{org}	–	0,63	0,66	0,53	–	–	0,70	0,60	0,45	–	–	–	–
TP_o	–	0,86	0,67	0,94	0,46	0,70	–	0,44	–	–	–0,34	–	–	
Lato	Al_P	–	0,30	0,49	0,48	0,86	–	0,52	–	0,41	0,39	–	0,51	0,57
	Fe_P	0,30	–	0,64	0,79	–	0,82	0,87	0,52	0,42	0,32	–	–	–
	Ca_P	0,49	0,64	–	0,57	0,72	–	0,71	0,34	0,42	0,36	–	–	–
	NRP_o	0,48	0,79	0,57	–	0,38	0,54	0,98	0,54	0,43	0,33	–	–	–
	BD_P	0,86	–	0,72	0,38	–	–	0,47	–	0,38	0,37	–	0,54	0,56
	C _{org}	–	0,82	–	0,54	–	–	0,58	0,43	–	–	–	–0,33	–
TP_o	0,52	0,87	0,71	0,98	0,47	0,58	–	0,55	0,47	0,37	–	–	–	
Jesień	Al_P	–	–	–	0,51	0,48	–	0,49	0,52	–	–	–	–	–
	Fe_P	–	–	–	0,30	–	0,53	0,54	0,42	0,45	0,33	–	–	–
	Ca_P	–	–	–	–	0,40	–	0,31	0,32	–	–	–	–	–
	NRP_o	0,51	0,30	–	–	0,51	0,51	0,95	0,39	0,35	–	–	–	–
	BD_P	0,48	–	0,40	0,51	–	–	0,53	0,34	–	–	–	–	–
	C _{org}	–	0,53	–	0,51	–	–	0,58	–	0,55	0,56	–	–0,37	–0,31
TP_o	0,49	0,54	0,31	0,95	0,53	0,58	–	0,52	0,46	–	–	–	–	
N : P > 20	Al_P	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,35	–	–	–
	Fe_P	–	–	0,34	–	–	0,53	0,53	0,39	–	–	–	–	–
	Ca_P	–	0,34	–	–	–	0,32	–	0,30	–	–	–	–	–
	NRP_o	–	–	–	–	0,44	0,70	0,96	0,52	–	–	–	–	–0,30
	BD_P	–	–	–	0,44	–	–	0,39	–	–	–	–	–	–
	C _{org}	–	0,53	0,32	0,70	–	–	0,78	0,45	–	–	–	–	–
TP_o	–	0,53	–	0,96	–	0,78	–	0,57	–	–	–	–	–0,30	
Cały okres wegetacyjny	Al_P	–	–	–	–	0,25	–	–	–	–	0,29	0,30	–	–
	Fe_P	–	–	0,53	0,51	0,27	0,61	0,71	0,42	0,27	–	–	0,22	0,26
	Ca_P	–	0,53	–	0,39	0,49	0,32	0,58	0,40	0,34	0,23	–	–	–
	NRP_o	–	0,51	0,39	–	0,45	0,52	0,95	0,34	0,27	–	–	–	–
	BD_P	0,25	0,27	0,49	0,45	1,00	–0,22	0,49	–	–	–	–	0,46	0,44
	C _{org}	–	0,61	0,32	0,52	–0,22	–	0,61	0,43	0,26	–	–	–0,27	–
TP_o	–	0,71	0,58	0,95	0,49	0,61	–	0,43	0,35	0,24	–	–	–	

Al_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z glinem;

BD_P – fosfor reaktywny uwalniany z osadu w warunkach zredukowanych;

Ca_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z wapniem;

C_{org} – węgiel organiczny w osadzie, mgC·g⁻¹ s.m.;

Fe_P – fosfor reaktywny związany w osadzie z żelazem;

NRP_o – całkowity fosfor niereaktywny związany w osadzie, mgP·g⁻¹ s.m.;

RP_o – całkowity fosfor reaktywny związany w osadzie, mgP·g⁻¹ s.m.;

TP_o – całkowity fosfor związany w osadzie, mgP·g⁻¹ s.m.

Tabela Z6. Istotne współczynniki korelacji liniowej pomiędzy zawartością badanych metali i frakcji fosforu w osadach z badanych zbiorników wodnych w poszczególnych sezonach ($n = 30$; $\alpha = 0,01$)

Okres	Parametr	Al_P	Fe_P	Ca_P	BD_P	C _{org}	TP	RP _{io}	TP _{io}
Wiosna	Ca	–	0,50	0,77	–	0,66	0,63	0,57	–
	Fe	–	0,44	0,71	–	0,68	0,63	0,52	–
	Mn	–	–	0,73	–	0,47	0,55	0,61	–
	Al	–	–	0,44	–	–	–	–	–
Lato	Ca	–	0,75	0,76	–	0,66	0,62	0,53	–
	Fe	–	0,77	0,72	–	0,73	0,65	–	–
	Mn	0,50	0,66	0,91	0,69	–	0,74	–	0,43
	Al	–	0,66	0,44	–	0,55	0,78	–	–
Jesień	Ca	–	0,53	0,49	0,45	0,62	0,64	0,41	–
	Fe	–	0,56	–	–	0,67	0,67	–	–
	Mn	0,39	0,39	0,50	0,71	–	0,64	0,52	–
	Al	0,44	–	–	–	–	0,46	–	–
Cały rok	Ca	–	0,38	0,65	0,55	0,30	0,48	0,25	–
	Fe	–	0,56	0,57	–	0,69	0,64	0,39	0,26
	Mn	–	0,46	0,72	0,62	–	0,66	0,48	0,37
	Al	–	–	–	–	–	0,55	–	–

Objaśnienia jak w tabeli Z5.

Literatura

1. Andersen F., Ring P. 1999. Comparison of phosphorus release from litoral and profundal sediments in shallow, eutrophic Lake. *Hydrobiologia* 408/409: 175–183.
2. Andresen J.M. 1982. Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment. *Water Res.* 15: 1119–1126.
3. Astel A., Mazerski J., Namieśnik J. 2003. Wykorzystanie technik chemometrycznych w badaniach analitycznych środowiska. W: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiska*. Gdańsk, CEEAM: 131–160.
4. Astel A., Mazerski J., Namieśnik J. 2004. Application of chemometric methods in environmental research. *Chem. Inż. Ekol.* 11(6): 417–438.
5. Baldwin D.S., Mitchell A.M., Olley J.M. 2002. Pollutant-sediment interactions: sorption, reactivity and transport of phosphorus. W: *Agriculture, hydrology and water quality*. Cambridge, MA, USA, CABI Publishing: 265–278.
6. Barik S.K., Purushothaman C.S., Mohanty A.N. 2001. Phosphatase activity with reference to bacteria and phosphorus in tropical freshwater aquaculture pond system. *Aquaculture Res.* 32: 819–832.
7. Bartoszek L. 2007. Wydzielanie fosforu z osadów dennych. *Zesz. Nauk. Politech. Rzesz.* 240, Bud. Inż. Śr. 42: 5–18.
8. Berman T. 1970. Alkaline phosphatases and phosphorus availability in lake Kinneret. *Limnol. Oceanogr.* 15(5): 663–674.
9. Bielecka J. 2009. Oczka wodne. W: *Woda na obszarach wiejskich*. Red. W. Mioduszewski, W. Dembek. Falenty, IMUZ: 133–137.
10. Boczar J. 1994. Uproszczone modele matematyczne eutrofizacji zbiorników wodnych. W: *Ochrona i Rekultywacja Jezior i Zbiorników Wodnych*. Międzynarodowa Konferencja Międzyzdroje, 24–25 listopada: 105.
11. Boers P., Van Der Does J., Quak M., Van Der Vlugt J., Walker P. 1992. Fixation of phosphorus in lake sediments using iron(III) chloride: Experiences, expectations. *Hydrobiologia* 233: 211–212.
12. Boers P.C.M., de Bles F. 1991. Ion concentration in interstitial water as indicators for phosphorus release processes and reactions. *Water Res.* 25: 591–598.
13. Boers P.C.M., Van Raaphorst W., Van der Molen D.T. 1998. Phosphorus retention in sediments. *Water Sci. Technol.* 37: 31–39.
14. Bosiacka B., Pieńkowski P. 2003. Ocena stanu zachowania i walorów przyrodniczych śródpolnych oczek wodnych w południowo-wschodniej części Pojezierza Myśliborskiego. *Prz. Przyr.* 14(1–2): 37–60.
15. Bosiacka B., Pieńkowski P. 2004. Analiza przekształceń oczek wodnych oraz ocena walorów przyrodniczych śródpolnych zbiorników w centralnej części równiny nowogardzkiej. *Woda–Środowisko–Obszary Wiejskie* 4, 2a(11): 335–349.
16. Boström B., Andersen J.M., Fleischer S., Jansson M. 1988a. Exchange of phosphorus across the sediment–water interface. *Hydrobiologia* 170: 229–244.
17. Boström B., Jansson M., Forsberg C. 1982. Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 18: 5–59.
18. Boström B., Persson G., Broberg B. 1988b. Bioavailability of different phosphorus forms in freshwater system. *Hydrobiologia* 170: 133–155.
19. Carlson R.E. 1977. A trophic state index for lakes. *Limnol. Oceanogr.* 5, 22(2): 361–369.
20. Cerco C.F. 1988. Sediment nutrient fluxes in a tidal freshwater embayment. *Water Res. Bull.* 24(2): 255–260.
21. Choma J., Jaroniec M. 1996. Mikroporowate adsorbenty węglowe. *Wiad. Chem.* 50: 759–788.

22. Chróst R.J., Overbeck J. 1987. Kinetics of alkaline phosphatase activity and phosphorus availability for phytoplankton and bacterioplankton in lake Plubsee (north German eutrophic lake). *Microb. Ecol.* 13: 229–238.
23. Cooper C.M., Knight S.S. 1990. Nutrient trapping efficiency of a small sediment detention reservoir. *Agr. Water Manag.* 18: 149–158.
24. De Haan H. 1992. Impact of environmental changes on the biogeochemistry of aquatic humic substances. *Hydrobiologia* 229: 59–71.
25. Dillon P.J., Evans R.D., Molot L.A. 1990. Retention and resuspension of phosphorus, nitrogen and iron in the central Onatario lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 47: 1269–1274.
26. Dillon P.J., Rigler F.H. 1975. A simple method for predicting the capacity of a lake for development based on lake trophic status. *J. Fish. Res. Board Can.* 32(9): 1519–1531.
27. Dittrich M., Koschel R. 2002. Interactions between calcite precipitation (natural and artificial) and phosphorus cycle in the hardwater lake. *Hydrobiologia* 469: 49–57.
28. Doerffel K. 1989. *Statystyka dla chemików analityków*. Warszawa, WNT, ISBN 83-204-1113-0.
29. Dojlido J.R. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Białystok, Wyd. Ekonomia i Środowisko, ISBN 83-85792-22-8.
30. Drwal J., Lange W. 1985. Niektóre limnologiczne odrębności oczek. *Zesz. Nauk. Wydz. Biol. Geogr. Oceanol. Uniw. Gdań.* 14: 69–83.
31. Dziadowiec H., Gonet S. 1999. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. *Pr. Komis. Nauk. PTG* 120, Kom. Chem. Gleb, Zespół Materii Organicznej Gleb II/16: 16–17.
32. Elbanowska H., Zerbe J., Siepak J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wód*. Poznań, Wyd. Nauk. UAM Poznań: 108–110.
33. EN 1189. 1996. *Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method*. European Committee for Standardization.
34. Forsberg C. 1993. *Eutrophication of the Baltic Sea*. Uppsala, Fyris-Tryck AB: 5–6.
35. Forsberg C., Ryding S.O. 1980. Eutrophication parameters and trophic state indices in 30 Swedish waste-receiving lakes. *Arch. Hydrobiol.* 89: 189–207.
36. Franco D.A., Heath R.T. 1982. UV-sensitive complex phosphorus: association with dissolved humic material and iron in a bog lake. *Limnol. Oceanogr.* 27: 564–569.
37. Gächter R., Meyer J. 1993. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiologia* 253: 103–121.
38. Gawrońska H. 1994. Wymiana fosforu i azotu między osadami a wodą w jeziorze sztucznie napowietrzanym. *Zesz. Nauk. ART Olszt., Protection Aquarum et Piscatoria* 19, suppl. E.
39. Geelhoed J.S., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. 1997. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(12): 2389–2396.
40. Gervais F., Berger S., Schonfelder I., Rusche R. 1999. Basic limnological characteristics of the shallow eutrophic lake Grimnitzsee (Brandenburg, Germany). *Limnologica* 29: 105–119.
41. Giercuskiewicz-Bajtlik M. 1987. *Degradacja jeziora Ewingi, Żnińskie Duże i Tuczo*. Warszawa, PWN: 157.
42. Giles C.H., Smith D., Huitson A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: 1. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47: 755–762.
43. Goldberg S., Sposito G. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. Reference oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 772–778.
44. Goldman J.C., McCarthy J.J., Peavey D.G. 1979. Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic water. *Nature* 279: 210–215.
45. Golterman H.L. 1976. Zonation of mineralization in stratifying lakes. In: *The role of terrestrial and aquatic organisms in decomposition processes*. 17th Symposium of the British Ecological Society, 15–18 April 1975. Red. J.M. Anderson & A. Mcfadyen. Oxford, Blackwell: 3–22.
46. Golterman H.L. 1984. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwaters. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 22: 23–59.

47. Golterman H.L. 1988a. Reflections on fractionation and bioavailability of sediment bound phosphate. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30: 1–4.
48. Golterman H.L. 1988b. The calcium- and iron bound phosphate phase diagram. *Hydrobiologia*. 159: 149–151.
49. Golterman H.L., Booman A. 1988. Sequential extraction of iron-phosphate and calcium phosphate from sediment by chelating agents. *Verh. Int. Ver. Limnol.* 23: 25–29.
50. Gołachowska J. 1971. The pathways of phosphorus in lake water. *Pol. Arch. Hydrobiol.* 18: 325–345.
51. Gołachowska J. 1976. Oznaczanie fosforu całkowitego i jego postaci w wodach śródlądowych. *Rocz. Nauk Rol.* H 97(2): 35–44.
52. Gołachowska J. 1977a. Frakcjonowanie i oznaczanie mineralnych postaci fosforu w osadach dennych jezior. *Rocz. Nauk Rol.* H 98(2): 52–60.
53. Gołachowska J. 1977b. Prosta i szybka metoda oznaczania fosforu całkowitego w osadach dennych jezior. *Rocz. Nauk Rol.* H 98(2): 27–37.
54. Gołachowska J. 1978. Frakcjonowanie i oznaczanie organicznych postaci fosforu w osadach dennych jezior. *Rocz. Nauk Rol.* H 98(3): 97–103.
55. Gołdyn R. 2000. *Zmiany biologicznych i fizyczno-chemicznych cech jakości wody rzecznej pod wpływem jej piętrzenia we wstępnych, nizinnych zbiornikach zaporowych.* Ser. Biologia 65. Poznań, Wyd. Nauk. UAM: 134–167.
56. Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R. 1997. Variations of phosphorus release from sediments in stratified lakes. *Water Air Soil Pollut.* 99: 427–434.
57. Górniak A. 1996. Substancje humusowe i ich rola w funkcjonowaniu systemów śłokowodnych. *Dissertationes Universitatis Varsoviensis* 448: 113–114.
58. Górniak A. 2004. Substancje humusowe w ekosystemach wód słodkich. W: *Metody badań substancji humusowych ekosystemów wodnych i lądowych.* Red. D. Gołębiowska: 81–91.
59. Górniak A., Jekatierynczuk-Rudczyk E. 2006. Węgiel organiczny w osadach dennych zbiornika Siemianówka. W: *Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990–2004 i jego rekultywacja.* Białystok, Uniwersytet w Białymstoku: 79–112.
60. Grabowska M., Górniak A., Cudowski A. 2006. Chlorofil „a” w wodach zbiornika Siemianówka w latach 2000–2004. W: *Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990–2004 i jego rekultywacja.* Red. A. Górniak. Białystok, Uniwersytet w Białymstoku: 163–164.
61. Grzebiisz W., Diatta J.B., Cynan K. 2003. Fosfor a środowisko. *J. Elementol.* 8(3), suppl.: 109–128.
62. Güde H. 1985. Influence of phagotrophic processes on the regeneration of nutrients in two-stage continuous culture system. *Microb. Ecol.* 11: 193–204.
63. *Guidelines for the Baltic monitoring programme for the second stage.* 1983. Helsinki, Baltic Marine Environment Protection Commission: 94–100.
64. Gunatilaka A. 1982. Phosphate adsorption kinetics of resuspended sediments in a shallow lake, Neusiedlersee, Austria. *Hydrobiologia* 91: 293–298.
65. Heath R.T., Edinger A.C. 1990. Uptake of ^{32}P -phosphoryl from glucose-6-phosphate by plankton in an acid bog lake. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24: 210–213.
66. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J. 1999. *Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków.* Warszawa, Arkady, ISBN 83-213-4067-9.
67. Hietjes A.H.M., Lijklema L. 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* 9: 405–407.
68. Hillbricht-Ilkowska A., Ławcz W., Wiśniewski R. 1984. External and internal loading and retention on phosphorus in the R. Jorka lakes (Masurian Lakeland, Poland) vs their trophic status. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22: 973–977.
69. Hutchinson G.E. 1957. The phosphorus cycle in lakes. In: *A treatise on limnology.* Vol. 1, geography, physics, and chemistry. New York, Wiley and Sons: 727–752.

70. Ilmavirta V., Huttunen P. 1989. Water chemistry and phytoplankton communities in acidic clear and brown water lakes in Eastern Finland. *Water Air Soil Pollut.* 46: 415–432.
71. IUPAC. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57(4): 603–619.
72. Jagtman E., Van der Molen D.T., Vermij S. 1992. The influence of flushing on nutrient dynamics, composition and densities of algae and transparency in Veluwemer, The Netherlands. *Hydrobiologia* 233: 187–196.
73. Jansson M., Olsson H., Pettersson K. 1988. Phosphatases; origin and function in lakes. *Hydrobiologia* 170: 157–175.
74. Jekatierynczuk-Rudczyk E. 2006. Charakterystyka osadów dennych zbiornika Siemianówka. W: *Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990–2004 i jego rekultywacja*. Red. A. Górniak, Białystok, Uniwersytet w Białymstoku: 107–118.
75. Jiang X., Jin X., Yao Y., Li L., Wu F. 2006. Effects of oxygen on the release and distribution of phosphorus in the sediments under the light condition. *Environ. Pollut.* 141: 482–487.
76. Jones J.G., Gardener S., Simon B.M. 1983. Bacterial reduction of ferric iron in stratified eutrophic lake. *J. Gen. Microbiol.* 129: 131–139.
77. Jones R.A., Lee G.F. 1982. Recent advances in assessing impact of phosphorus loads on eutrophication-related water quality. *Water. Res.* 16: 503–515.
78. Joniak T., Kuczyńska-Kippen N., Nagengast B. 2006. Chemistry of waters small water bodies in the agricultural landscape of the Western Wielkopolska Region. *Teka Kom. Ochr. Kszt. Środ. Przyr.* 3: 60–65.
79. Jurgens K., Güde H. 1990. Incorporation and release of phosphorus by planctonic bacteria phagotrophic flagellates. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 59: 171–184.
80. Kajak Z. 1979. *Eutrofizacja jezior*. Warszawa, PWN: 233–236.
81. Kajak Z. 1998. *Hydrobiologia – limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Warszawa, PWN, ISBN 83-0112537-3.
82. Kawecka B., Eloranta P. 1994. *Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych*. Warszawa, PWN: 177–251.
83. Kentzer A. 2001. Fosfor i jego biologicznie dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii. Toruń, Wyd. Nauk. UMK: 9–10.
84. Kentzer A., Żytkowicz R., Błędzki L.A. 1992. Bilans biogenów w trzech eutroficznych zbiornikach. W: *XV Zjazd Hydrobiologów Polskich*. Gdańsk, 7–10 IX 1992. Referaty i postery. Gdynia, Wyd. MIR: 36.
85. Kim L.H., Choi E., Stenstrom K. 2003. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments. *Chemosphere* 50: 53–61.
86. Kleeberg A. 1997. Interactions between benthic phosphorus release and sulfur cycling in lake Scharmützelsee (Germany). *Water Air Soil Pollut.* 99: 391–399.
87. Knuuttila S., Pietiläinen O.P., Kauppi L. 1994. Nutrient balances and phytoplankton dynamics in two agriculturally load shallow lakes. *Hydrobiologia* 275/276: 359–369.
88. Koc J., Cymes I., Skwierawski A., Szyperek U. 2001. Znaczenie ochrony małych zbiorników wodnych w krajobrazie rolniczym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 476: 397–407.
89. Koc J., Skwierawski A. 2003. Fosfor w wodach obszarów wiejskich, skutki i zapobieganie. *J. Elementol.* 8: 123–141.
90. Koc J., Skwierawski A. 2004a. Fosfor w wodach obszarów rolniczych. *Pr. Nauk. AR Wroc.* 1017: 165–167.
91. Koc J., Skwierawski A. 2004b. Uwarunkowania jakości wody małych zbiorników na obszarach wiejskich. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 499: 121–128.
92. Koćmit A., Niedźwiedzki E., Zabłocki Z. 1997. *Gleboznawstwo z elementami geologii. Skrypt dla studentów zaocznych i dziennych*. Szczecin, Wyd. AR Szczec.: 113–145.
93. Koschel R. 1997. Structure and function of pelagic calcite precipitation in lake ecosystem. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 26: 343–349.

94. Koschel R., Benndorf J., Proft G., Recknagel F. 1983. Calcite precipitation as a natural control mechanism of eutrophication. *Arch. Hydrobiol.* 98: 380–408.
95. Kubiak J. 2003. Największe dimiktyczne jeziora Pomorza Zachodniego, poziom trofii, podatność na degradację oraz warunki siedliskowe ichtiofauny. *Rozpr. AR Szczec.* 214: 74–75.
96. Kubiak J., Tórz A. 2005. Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych na Pomorzu Zachodnim. *Stupskie Pr. Biol.* 2: 17–36.
97. Kufel I., Kufel L. 1997. Eutrophication processes in a shallow, macrophyte-dominated lake – nutrient leading to and flow through Lake Łuknajno (Poland). *Hydrobiologia* 342/343: 387–394.
98. Kufel L. 1982. Phosphorus and alkaline phosphatase activity in some aquatic macrophytes. *Bull. Pol. Acad. Sci. Ser. Sci. Biol.* 30: 1–6.
99. Lampert W., Sommer U. 1996. *Ekologia wód śródlądowych*. Warszawa, PWN: 328–350.
100. Lean D.R.S., Nalewajko C. 1976. Phosphate exchange and organic phosphorus excretion by algae. *J. Fish. Res. Board Can.* 33: 1312–1323.
101. Lijklema L. 1980. Interaction of ortho-phosphate with iron(III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 14: 537–541.
102. Lijklema L., Jansen J.H., Roijackers R.M.M. 1989. Eutrophication in The Netherlands. *Water. Sci. Technol.* 21: 1899–1902.
103. Lorenzen C.J. 1967. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. *Limnol. Oceanogr.* 12: 343–346.
104. Lossow K., Więclawski F. 1991. Migracja podstawowych pierwiastków pożywkowych z gleb użytkowanych rolniczo do wód powierzchniowych. *Biul. Inf. ART Olszt.* 31: 123–133.
105. *Mapa glebowo-rolnicza* 1973. Obręb Stare Czarnowo, 1:5000. Wojewódzkie Biuro Geodezji i Urzędzeń Rolnych w Szczecinie.
106. *Mapa topograficzna*. 1936a. Messtischblatter, ark. Altdamm (2654), 1:25 000.
107. *Mapa topograficzna*. 1936b. Messtischblatter, ark. Podejuch (2653), 1:25 000.
108. Mazerski J. 2000. *Podstawy chemometrii*. Gdańsk, Wyd. PG, ISBN 83-88007-37-8.
109. Mazerski J. 2004. Chemometria w analityce chemicznej. Cz. 1. Specyfikacja metod chemometrycznych. *Analityka* 3: 11–14.
110. Mazerski J. 2006. Chemometria w analityce chemicznej. Cz. 3. Analiza rozpoznawcza. *Analityka* 1: 4–12.
111. Medine A.J., Porcella D.B. 1980. Eutrophication. *J. WPCF* 52(6): 1511–1519.
112. Mineeva N.M. 1993. Evaluation of nutrient – chlorophyll relationships in The Rybinsk Reservoir. *Water. Sci. Technol.* 28(6): 25–28.
113. Mioduszewski W. 1997. Rola małych zbiorników w środowisku przyrodniczym. *Mater. Semin.* 40, Falenty, IMUZ: 7–18.
114. Mioduszewski W. 2006. *Małe zbiorniki wodne*. Falenty, IMUZ: 14–18.
115. Mocek A., Drzymała S., Maszner P. 2000. *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*. Poznań, Wyd. AR: 93–275.
116. Mortimer C.H. 1941. The exchange of dissolved substance as between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 29: 280–329.
117. Mortimer C.H. 1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 30: 147–201.
118. Mustafa S., Zaman M.I., Khan S. 2006. pH effect on phosphate sorption by crystalline MnO₂. *J. Colloid Interface Sci.* 301: 370–375.
119. Nalepa T.F., Gardner W.S., Malczyk J.M. 1991. Phosphorus cycling by mussels (Unionidae: Bivalvia) in Lake St. Clair. *Hydrobiologia* 219: 239–250.
120. Nedoma J., Porcalová P., Komárková J., Vyhnálek V. 1993. Phosphorus deficiency diagnostics in the eutrophic řimov reservoir. *Water Sci. Technol.* 28: 75–84.
121. Nürnberg G.K. 1988. Prediction of phosphorus release rates from total and reluctant soluble phosphorus in anoxic lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 45(1): 453–462.

122. Olila O.G., Reddy K.R. 1997. Influence of redox potential on phosphate-uptake by sediments in two sub-tropical eutrophic lakes. *Hydrobiologia* 345: 45–57.
123. Ostrowska A., Gawliński S., Szczubiałka Z. 1991. *Metody analizy i oceny gleb i roślin*. Warszawa, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska: 51–70.
124. Paulsson M., Månsson V., Blanck H. 2002. Effect of zinc on the phosphorus availability to preyphyton communities from the river Göta Alv. *Aquat. Toxicol.* 56: 103–113.
125. Paulsson M., Nyström B., Blanck H. 2000. Long-term toxicity of zinc to bacteria and algae in preyphyton communities from the river Göta Alv, based on a microcosm study. *Aquat. Toxicol.* 47: 243–257.
126. Peng J., Wang B., Song Y., Liu Z. 2007. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of wastewater stabilization pond. *Ecol. Eng.* 31: 92–97.
127. Peters R.H. 1986. The role of prediction in limnology. *Limnol. Oceanogr.* 31(5): 1143–1159.
128. Pettersson K., Amirad J. 1998. Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. *Hydrobiologia* 373–374(1–3): 21–25.
129. Porcalova P. 1986. Development of Water Quality in the Husinec Reservoir. *Limnologica (Berlin)* 17(2): 325–333.
130. Prepas E.E., Murphy T.P., Crosby J.M., Walty D.T., Lim J.T., Babin J. 1990. Reduction of phosphorus and chlorophyll a concentrations following CaCO_3 and Ca(OH)_2 additions to hypereutrophic Figure Eight Lake Alberta. *Environ. Sci. Technol.* 24(8): 1252–1258.
131. Psenner V.R., Pucsko R., Sager M. 1984. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Arch. Hydrobiol.*, suppl. 70: 111–155.
132. Psenner V.R., Pucsko R., Sager M. 1988. Sediment phosphorus group: Working summaries and proposals for future research. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30: 99–107.
133. Quaak M., Van Der Does J., Van Der Vlugt J. 1993. A new technique to reduce internal phosphorus loading by A new technique to reduce internal phosphorus loading by inlake fixation in shallow lakes. *Hydrobiologia* 253: 337–344.
134. Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. 1963. The influence of organisms on composition of sea water. In: *The Sea*. Vol. 2. Ed. M.N. Hill. New York, Interscience: 26–77.
135. Rydin E. 2000. Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. *Water Res.* 34(7): 2037–2042.
136. Sapek A. 2001a. Expected impact of phosphorus fertilization on the eutrophication of terrestrial environment. *Acta Agrophysica* 52: 219–234.
137. Sapek A. 2001b. Rozpraszanie fosforu pochodzącego z rolnictwa. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 476: 269–280.
138. Sapek A. 2009. Foszfor w łańcuchu pokarmowym człowieka a środowisko w Polsce. *Inż. Ekol.* 21: 62–72.
139. Sas H. 1990. Lake restoration by reduction of nutrient loading: Expectations, experiences, extrapolations. *Verh. Internat. Verein Limnol.* 24: 247–251.
140. Shapiro J. 1990. Current beliefs regarding dominance by blue-greens. The case for the importance of CO_2 an pH. *Verh. Internat. Verein Limnol.* 24: 38–54.
141. Shapiro J., Edmonson W.T., Allison D.E. 1971. Changes in the chemical composition of sediments of Lake Washington 1958–1970. *Limnol. Oceanogr.* 16: 437–452.
142. Siuda W. 1984. Phosphatases and their role in organic phosphorus transformation in natural waters. A review. *Pol. Arch. Hydrobiol.* 31: 207–233.
143. Siuda W. 2001. Enzymatyczna regeneracja ortofosforanów w wodach jeziornych. *Post. Mikrobiol.* 40(2): 187–217.
144. Siwek H. 2006. Aktywność alkalicznej fosfatazy na tle chemicznych i biologicznych wskaźników eutrofizacji wybranych jezior Pomorza Zachodniego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 515: 357–365.
145. Siwek H., Wybieralski J. 2004. Zmiany zawartości związków biogennych i chlorofilu w wodach rzeki Płoni. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 499: 293–300.

146. Siwek H., Wybieralski J., Gałczyńska M. 1999. Porównanie stanu troficznego rzek Przymorza z ilościowym opisem eutrofizacji jezior. *Chem. Inż. Ekol.* 6(2–3): 181–187.
147. Siwek H., Wybieralski J., Gałczyńska M. 2000. Ocena stanu troficznego wód rzeki Odry z uwzględnieniem różnych form związków biogenych. *Ecol. Tech.* 8(2): 42–47.
148. Siwek H., Wybieralski J., Gałczyńska M. 2001. Fosfor jako czynnik wpływający na eutrofizację rzek Przymorza. *Pr. Nauk. AE Wroc., Chemia* 888: 91–97.
149. Siwek H., Wybieralski J., Gałczyńska M. 2002a. Nieorganiczne formy azotu i fosforu jako czynniki limitujące produkcję pierwotną w rzekach województwa zachodniopomorskiego. *Nawoz. Nawóz.* 4(13): 321–328.
150. Siwek H., Wybieralski J., Gałczyńska M. 2002b. Roczne zmiany biomasy fitoplanktonu i wskaźników zanieczyszczeń organicznych w rzekach. *Chem. Inż. Ekol.* 9(2–3): 291–296.
151. Skwierawski A. 2003. Skład chemiczny osadów dennych małych zbiorników wodnych jako odzwierciedlenie nasilania procesów antropopresji w krajobrazie rolniczym. *Chem. Inż. Ekol.* 10(S1): 159–169.
152. Skwierawski A. 2004. Akumulacja fosforu w wodzie i osadach dennych jako wskaźnik poziomu degradacji stawów wiejskich i oczek śródpolnych. *Pr. Nauk. AE Wroc. Chemia* 1017: 183–192.
153. Skwierawski A., Szyperk U. 2002. Wpływ rolnictwa na jakość wody w małych zbiornikach wodnych Pojezierza Olsztyńskiego. *Bibl. Fragm. Agron.* 2(74): 236–244.
154. Smith R.E.H., Kalff J. 1981. The effect of phosphorus limitation on algal growth rates: evidence from alkaline phosphatase. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 1425–1432.
155. Sobczyński T., Głosińska G. 2001. Badanie osadów dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego. W: *Problemy analityczne badania osadów dennych*. Materiały pokonferencyjne Sympozjum Naukowego Komitetu Chemii Analitycznej PAN Komisja Analizy Wody Radom–Jedlina 2001. Red. J. Siepak. Poznań, UAM: 75–82.
156. Sobczyński T., Joniak T. 2008. Zmienność chemizmu wody w profilu pionowym jeziora jako efekt oddziaływania biocenozy i osadów dennych. *Ecol. Tech.* 16(4): 170–176.
157. Sobczyński T., Joniak T. 2009. Differences in composition and proportion of phosphorus fractions in bottom sediments of Lake Góreckie (Wielkopolska National Park). *Environ. Protect. Eng.* 35(2): 89–95.
158. Sobczyński T., Zerbe J., Elbanowska H., Sajewska K., Siepak J., 1996. Badanie chemiczne osadów dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego w aspekcie oceny antropopresji. *Ecol. Tech.* 4–5: 17–22.
159. Sommer U., Gliwicz Z.M., Lampert W., Duncan A. 1986. The PEG-model of seasonal succession of planktonic events in freshwaters. *Arch. Hydrobiol.* 106: 433–471.
160. Søndergaard M., Kristensen P., Jeppesen E. 1992. Phosphorus release from resuspended sediment in shallow and wind-exposed Lake Arreso, Denmark. *Hydrobiologia* 228: 91–99.
161. Søndergaard M., Windolf J., Jeppesen E. 1996. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition, and lake chemistry. *Water Res.* 30(4): 992–1002.
162. Stumm W., Morgan J.J. 1996. *Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York, John Wiley & Sons Inc.: 1022–1034.
163. Suchowolec T., Górniak A., Jekatierynczuk-Rudczyk E. 2006. Podstawowe jony w wodach zbiornika Siemianówka w latach 2000–2004. W: *Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990–2004 i jego rekultywacja*. Red. A. Górniak. Białystok, Uniwersytet w Białymstoku: 163–164.
164. Suplee M.W., Cotner J.B. 2002. An evaluation of the importance of sulphate reduction and temperature to P fluxes from aerobic – surfaced lacustrine sediments. *Biogeochemistry* 51: 199–228.
165. Systematyka gleb polskich, gleby hydrogeniczne 1989. *Rocz. Glebozn.* 40.
166. Szafer P. 2003. Zastosowanie technik chemometrycznych w analitycznej ocenie próbek biologicznych i środowiskowych. W: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiska*. Gdańsk, CEEAM: 131–160.

167. Szelaż-Wasilewska E. 1992. Relationships between phytoplankton and abiotic elements in a dam reservoir. *Acta Hydrobiol.* 34: 341–356.
168. Szyperek U. 2005a. Wpływ zagospodarowania zlewni na skład chemiczny osadów dennych oczek wodnych I. Zawartość i akumulacja azotu, fosforu i potasu. *J. Elementol.* 10(2): 411–419.
169. Szyperek U. 2005b. Wpływ zagospodarowania zlewni na skład chemiczny osadów dennych oczek wodnych. II. Zawartość i akumulacja sodu, magnezu i wapnia. *J. Elementol.* 10(2): 421–426.
170. Taylor R., Bogacka T., Rybiński J., Niemrycz E., Żelechowska A., Makowski Z., Korzec E. 1992. *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych*. Bibl. Monit. Śr. Warszawa, PIOŚ: 14.
171. Thomas J.M., Thomas W.J. 1996. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. Weinheim, VCH: 243–245.
172. Ulen B. 1978. Seston and sediment in Lake Norrviken. III. Nutrient release from sediment. *Schweiz. Z. Hydrol.* 40: 287–305.
173. Vadineanu A., Cristofor S. 1992. Basic requirements for the assessment and management of large international water systems: Danube River/ Black Sea. *Hydrobiologia* 243/244: 141–146.
174. Vrba J., Komarkowa J., Vyhnalek V. 1993. Enhanced activity of alkaline phosphatases-phytoplankton response to epilimnetic phosphorus depletion. *Water Sci. Tech.* 28(6): 15–24.
175. Wąchalewski T. 1999. *Oznaczanie węgla organicznego w glebie*. *Chemia środowiska. Ćwiczenia i seminaria*. Cz. 2. Red. E Szczepaniak-Cieciak, P. Kościelniak. Kraków, Wyd. UJ: 55–38.
176. Wetzel R.G., Hatcher P.G., Bianchi T.S. 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.* 40: 1369–1380.
177. White E. 1989. Utility of relationships between lake phosphorus and chlorophyll a as predictive tools in eutrophication control studies. *New Zeal. J. Mar. Freshwat. Res.* 23: 35–41.
178. Williams J.D.H., Mayer T. 1972. Effects of sediment diagenesis and regeneration of phosphorus with special reference to Lakes Erie and Ontario. In: *Nutrients in natural waters*. Red. H.E. Allen, J.R. Kramer. New York, J. Wiley & Sons: 281–315.
179. Wiśniewski R. 1995. *Rola resuspensji osadów dennych w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych*. Toruń, Wyd. UMK: 6–12.
180. Wiśniewski R. 2007. Zróżnicowanie stanu i stopnia degradacji jezior. Wartość diagnostyczna badań osadów. W: *Ochrona i rekultywacja jezior*. Red. R. Wiśniewski, J. Piotrowski. Materiały Konferencyjne. Toruń: PZiTS. 201–210.
181. Wu F., Qing H., Wan G. 2001. Regeneration of N, P and Si near the sediment /water interface of lakes from Southwestern China Plateau. *Water Res.* 35(5): 1334–1337.
182. Yao W., Millero F.J. 1996. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater. *Environ Sci. Technol.* 30: 536–541.
183. Yiyong Z., Xinyu Z. 1997. Seasonal variation on kinetic parameters of alkaline phosphatase activity in a shallow Chinese freshwater lake (Donghu Lake). *Water. Res.* 31(5): 1232–1235.
184. Zerbe J., Siepak J., Osowski A. 1997. Badania chemiczne wody i osadów dennych w małych zbiornikach na obrzeżach Wielkopolskiego Parku Narodowego. *Ekol. Tech.* 6(30): 3–15.
185. Zhang G., Liu H., Liu R., Qu J. 2009. Removal of phosphate from water by Fe-Mn binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* 335: 168–174.
186. Zhou Y., Cao X., Song C., Li J., Chen J., Peng L. 2007. Variations in kinetics of alkaline phosphatase in sediments of eutrophic, shallow, Chinese lakes. *Hydrobiologia* 581: 109–116.

Behaviour of mineral phosphorus combinations at the sediment–water interface of small water bodies in rural areas

Summary

Purpose of this paper was to identify factors, processes and mechanisms that determine two-way exchange of phosphorus and its mineral compounds with water and sediments during vegetative period. The research work was conducted on the basis of three-year testing programme focused on waters and sediments in five waterholes located in farming areas, where water reception system was managed in a diversified way. Water bodies O1 and O2 were located in a golf course, water body O3 was in a village, very close to farmyards, water body O4 was amidst a crop field, and water body O5 was on fallow land. Area of the water bodies varied between 0.38 and 0.94 ha, and their average depth was 0.69–1.01 m. Chemical analysis was conducted on samples taken from two layers of the water: surface and over-the-bottom, from the interstitial water and from the surface layer of the sediment. For the samples collected, value of pH, activity of alkaline phosphatase as well as content of mineral and absolute phosphorus, mineral forms of nitrogen, chlorophyll *a*, calcium, iron and manganese were determined. For the bottom sediments, general contents of phosphorus, organic carbon, iron, calcium, manganese, zinc and aluminium were established. Moreover, speciation analysis was conducted on mineral forms of phosphorus in the sediments, including determining phosphorus bound with: iron, aluminium and calcium, as well as phosphorus released from the sediments in reduced conditions. Relationships existing among the multidimensional characteristics of water and sediments in question were assessed with statistical and chemometric methods.

Conducted tests proved that the seasons, during which biologic life takes its course with various intensity and natural temperature changes take place, have a significant influence on transport of phosphorus compounds. In springs and summers, release of phosphorus was stronger than its absorption, whereas in autumns more phosphorus was deposited in the sediments. Throughout the vegetative season, the main mechanism of releasing phosphorus from the solid phase was the easy warming of water and the shallow bottom, which stimulated mineralization of the organic matter. Due to this process, phosphates were released directly to the water, mainly from their complexes with the organic matter that had been formed with participation of iron, aluminium, manganese, and calcium. Strong mineralization processes resulted indirectly in decreasing the electric potential and pH of water. The former intensified desorption of phosphorus and solubility of the element's mineral combinations mainly with iron and manganese, whereas the latter increased solubility of its compounds with calcium. Simultaneously, during the vegetative season, phytoplankton developed intensely, indirectly resulting in a pH increase, which influenced the process of precipitation and co-precipitation of phosphates with calcium, predominantly in open waters. In all the aforesaid processes of two-way exchange of phosphorus between water and sediments in small water bodies, multivalent metals were involved, content of which in the sediments determined the trophic condition of the small water bodies tested.

Verhalten der Fraktion des mineralischen Phosphors in der Zwischenphase Sediment–wasser von kleinen Wasserreservoirten auf ländlichen Gebieten

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Abhandlung war die Bestimmung von Faktoren, Prozessen und Mechanismen, die für den bidirektionalen Austausch von Phosphor und seinen mineralischen Verbindungen zwischen Wasser und Sediment während der Vegetationszeit maßgebend sind. Die Auswertung erfolgte auf Basis von dreijährigen Untersuchungsergebnissen von Wasser und Sediment in fünf Wasserreservoirten, die sich auf landwirtschaftlich genutzten Gebieten mit unterschiedlich bewirtschafteten Abflussgebieten befanden. Die Reservoirte O1 und O2 befanden sich auf dem Gebiet eines Golfplatzes, das Reservoir O3 im Dorf in unmittelbarer Nähe von Landwirtschaften, das Reservoir O4 auf dem Ackerfeld und das Reservoir O5 auf dem Brachland.

Die Fläche von untersuchten Reservoirten betrug 0,38–0,94 ha und ihre Tiefe von 0,69 bis 1,01 m. Chemischen Analysen wurden Proben aus zwei Wasserschichten unterzogen: aus der Oberflächenschicht und aus der Schicht unmittelbar über dem Boden, Proben aus dem Interstitial-Wasser und aus der Oberflächenschicht des Sedimentes. In Wasserproben wurde der pH-Wert gemessen, die Aktivität von alkalischen Phosphatasen und der Gehalt an mineralischem und Gesamtposphor, mineralischen Stickstoffformen, Chlorophyll a, Calcium, Eisen und Mangan bestimmt. In Bodensedimenten wurden der Gesamtgehalt an Phosphor, organisch gebundenem Kohlenstoff, Eisen, Calcium, Mangan und Aluminium bestimmt. Es wurde auch eine Speziationsanalyse von mineralischen Phosphorformen in Sedimenten durchgeführt, die die Bestimmung der Fraktionen des eisen-, aluminium- und calciumgebundenen Phosphors als auch des aus den Sedimenten unter reduzierten Bedingungen freigesetzten Phosphors erlaubte. Die Abhängigkeiten zwischen den untersuchten mehrdimensionalen Wasser- und Sedimentkennzahlen wurden mit Hilfe von statistischen und chemometrischen Methoden ausgewertet.

Die durchgeführten Untersuchungen wiesen nach, dass der Faktor, der einen Einfluss auf Mechanismen der Migration von Phosphorverbindungen hat, die Saisons sind, während deren das biologische Leben mit unterschiedlicher Intensität abläuft und natürliche Temperaturänderungen auftreten. Während der Frühling- und Sommersaison war die Ausscheidung von Phosphor größer als die Ablagerung, dagegen im Herbst nahmen die Prozesse der Phosphorablagerung in den Sedimenten zu. Während der gesamten Vegetationssaison war das leichte Erwärmen von Gewässern und flach gelegenen Böden, welches die Mineralisierung der organischen Materie stimulierte, der Hauptmechanismus, der zur Freisetzung von Phosphor aus der festen Phase führte. Im Ergebnis von diesem Prozess fand eine unmittelbare Freisetzung von Phosphat-Ionen ins Wasser hauptsächlich aus ihren Komplexen mit organischer Materie, die mit Beteiligung von Eisen, Aluminium, Mangan und Calcium gebildet wurden. Intensive Mineralisierungsprozesse hatten einen indirekten Einfluss auf Senkung des elektrischen Potentials und des pH-Wertes von Wasser. Der erste von diesen Faktoren erhöhte die Intensität der Desorption von Phosphor und die Löslichkeit der mineralischen Verbindungen dieses Elementes hauptsächlich mit Eisen und Mangan, der andere erhöhte die Löslichkeit der Verbindungen mit Calcium. Gleichzeitig nahm während der Vegetationssaison die Entwicklung des Phytoplanktons zu, das einen indirekten Einfluss auf Erhöhung des pH-Wertes und somit auf Prozesse der Fällung und Mitfällung von Phosphat-Ionen mit Calcium überwiegend im Wasser hatte. In allen oben erwähnten Prozessen des bidirektionalen Phosphoraustauschs zwischen

Wasser und Sediment in kleinen Wasserreservoiren waren mehrwertige Metalle beteiligt, deren Gehalte im Sediment den trophischen Zustand von untersuchten Reservoiren determinierten.



Biblioteka Główna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie

W.140766



012-140766-00-0

ISBN 978-83-7663-066-3