

Zmiany jakości wód w rzekach Łutownia i Perebel w Puszczy Białowiejskiej

Changes of water quality in the Łutownia and Perebel rivers in the Białowieża Primeval Forest

Magdalena Janek

Instytut Badawczy Leśnictwa, Zakład Ekologii Lasu, Sękocin Stary, ul. Braci Leśnej 3, 05-090 Raszyn

Tel. +48 22 7150524, e-mail: M.Janek@ibles.waw.pl

Abstract. The aim of the study was to determine changes in water quality, including chemistry of outflow from two rivers: Łutownia and Perebel located in the Białowieża Primeval Forest.

Water chemistry was investigated once in every three months in the years 2011–2014. Catchments differed in forest cover and habitat types. The results of the analysis of river waters were compared with the limit values for each class of water quality as settled by the legal standards.

It was found that the quality of the water in rivers declined due to high concentrations of carbon and nitrogen organic forms. In general, there was observed a decrease of the concentration of organic nitrogen and an increase of the concentration of mineral nitrogen, especially in the Perebel catchment area.

Keywords: water quality, water chemistry, river, the Białowieża Primeval Forest

1. Wstęp

Ocenia się, że warunki wodne należą do najważniejszych czynników, które ukształtowały ekosystem Puszczy Białowiejskiej i decydują o jego stanie i trwałości. Dotyczy to zarówno ilości, jak i jakości wód. Zasoby wodne w Puszczy systematycznie zmniejszają się, a jedną z głównych przyczyn tego zjawiska jest wzrost temperatury powietrza. W konsekwencji dochodzi do obniżenia poziomu wody gruntowej, wysychania cieków i małych zbiorników wodnych, a także przesychnienia gleb i mineralizacji substancji organicznej. Już kilka lat temu wskazywano, że utrzymanie trendu przesychnienia siedlisk stanowi zagrożenie dla trwałości ekosystemów Białowiejskiego Parku Narodowego (BPN).

Prowadzone badania w latach 2009–2010 wykazały, że jakość wód w rzekach i zbiornikach wodnych na terenie BPN oraz wód podziemnych wymagają poprawy (Pierzgalski et al. 2010). Jakość wody w Narewce, największej rzece w BPN, według standardów Ramowej dyrektywy wodnej Unii Europejskiej, określono jako stan „zły”, a zła jakość wód stanowi szczególnie duże zagrożenie dla funkcjonowania ekosystemów wodnych.

Na terenie Puszczy Białowiejskiej prowadzono także badania mające na celu identyfikację, ocenę intensywności oddziaływania oraz klasyfikację źródeł kształtujących chemizm wód rzeki Narewka (Miniuk 1998; Skorbiłowicz et al. 2008).

Określono strefy mające negatywny wpływ na chemizm wód Narewki, do których zaliczono miasto Białowieża, Puszcę Białowiejską oraz obszary działalności rolniczej (w dół rzeki, poza Puszcą Białowiejską). Udowodniono, że na jakość wody w rzece wpływają obszary bagienno-torfowe, które emitują niektóre formy azotu (azot amonowy i azotynowy) w wyniku mineralizacji utworów glebowych.

Celem badań wykonanych w okresie 2011–2014 było określenie zmian jakości i zróżnicowania chemizmu wód płynących w dwóch rzekach – Łutownia i Perebel w Puszczy Białowiejskiej (Malzahn et al. 2015).

2. Obiekt badań

Zlewnie rzek Łutownia i Perebel różnią się lesistością oraz występującymi w ich granicach siedliskowymi typami lasów (tab. 1). Rzeką Łutownia jest lewostronnym dopływem rzeki Narewki, która wpływa do Narwi. Łutownia posiada kilka dopływów, z których większość okresowo wysycha. Dwa dopływy Krynica i Dubitka są dopływami całorocznymi. Zlewnia Łutowni charakteryzuje się wysoką lesistością – 92%. Tereny nieleśne tworzą polany śródleśne wsi Teremiski i Budy oraz tereny rolne i łąkowe położone w północno-zachodniej części zlewni. Rzeką Perebel jest prawym dopływem rzeki Leśna Prawa i poprzez Bug należy również do

dorzecza Narwi. Lesistość zlewni wynosi 66%. Grunty nieleśne znajdują się w górnej części zlewni i tworzą je głównie grunty wsi Długi Bród, Zabagonie, Piaski i Witowo. W zlewni rzeki Perebel występuje przewaga siedlisk borowych, częściowo zmeliorowanych w przeszłości. W korycie ciek w 2005 roku wybudowano kilka progów, których zadaniem jest spowolnienie odpływu wody ze zlewni. Perebel stanowi istotne źródło zasilania zbiornika Topiło.

3. Materiał i metody badań

Próby wód do oceny jakości pobierano raz na kwartał w latach hydrologicznych 2011–2014 w dwóch stałych miejscach (przy wodowskazach):

- z rzeki Łutownia w profilu Pogorzelce,
- z rzeki Perebel w profilu Topiło.

Analizy właściwości fizykochemicznych prób wody wykonywano w Laboratorium Chemii Środowiska Przyrodniczego Instytutu Badawczego Leśnictwa. Zakres analiz, metody badawcze oraz stosowane normy i procedury były następujące:

- wskaźnik pH – metoda potencjometryczna (PN-C-04642-7:1999),
- przewodność elektrolityczna (EC) – metoda konduktometryczna (PN-EN-27888:1999),
- stężenie anionów: chlorkowych (Cl^-), azotanowych (NO_3^-), siarczanowych (SO_4^{2-}), fosforanowych (PO_4^{3-}) – metoda chromatografii jonowej IC (PN-EN ISO 10304-1:2009),
- stężenie kationu amonowego (NH_4^+) – metoda chromatografii jonowej IC (PN-EN ISO 14911:2002),
- stężenia pierwiastków: Ca, Mg, Na, K, Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb – metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES (PN-EN ISO 11885:2009),
- stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) – metoda spektrofotometrii w zakresie podczerwieni (PN-EN 1484:1999),
- stężenie azotu związanego (TNb) – metoda chemiluminescencji (PN-EN 12260:2004).

Wyniki analiz wód rzecznych porównywano z wartościami granicznymi zawartymi w „Rozporządzeniu Ministra Śro-

Tabela 1. Charakterystyka zlewni badawczych na terenie Puszczy Białowieskiej

Table 1. Characteristics of research catchments in the Białowieża Primeval Forest

Charakterystyka zlewni Characteristic of catchment	Jednostka Unit	Rzeka / River	
		Łutownia	Perebel
Długość ciek Length of the river	km	14,8	4,7
Powierzchnia zlewni Catchment area	km ²	119,5	17,5
Gęstość sieci rzecznej Density of river network	km·km ⁻²	0,563	0,736
Położenie źródła rzeki Altitude of river source	m n.p.m. m a.s.l.	164	162
Położenie profilu hydrometrycznego Altitude of hydrometric profile	m n.p.m. m a.s.l.	150	158
Lesistość zlewni Forest cover catchment	%	91,6	65,9
Siedliska borowe Coniferous habitats	%	9,9	31,1
Siedliska lasowe Broadleaved forest habitats	%	73,5	24,5
Olsy Riparian forests	%	8,2	10,3
Siedliska świeże Fresh habitats	%	64,0	43,3
Siedliska wilgotne Wetland habitats	%	27,6	22,6
Pola i łąki Fields and meadows	%	8,4	34,1

dowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych” (Dz.U.2014 poz. 1482).

Wymienione wyżej rozporządzenie, jak i jego wcześniejsze wersje z roku 2008 (Dz.U.2008 nr 162 poz. 1008) oraz z roku 2011 (Dz.U.2011 nr 257 poz. 1545), dotyczące sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, zostały wprowadzone w Polsce w ramach wdrażania Dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, czyli tzw. Ramowej dyrektywy wodnej (RDW). Nadrzędnym i podstawowym celem RDW jest przeciwdziałanie zanieczyszczeniu wód i osiągnięcie ich dobrego stanu poprzez określenie i wdrożenie działań w ramach zintegrowanych programów gospodarki wodnej w państwach członkowskich Unii Europejskiej.

4. Wyniki i dyskusja

Wyniki analiz wód pobranych z rzek zamieszczono w tabelach 2–3. Spośród elementów fizykochemicznych, dla których w kolejnych rozporządzeniach dotyczących sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, podano wartości graniczne wskaźników jakości wód, badano: pH, przewodność elektrolityczną (EC) oraz stężenia SO_4 , Cl, Ca, Mg, N- NH_4 , N- NO_3 . Analizowano także rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), którego zawartość porównano z granicami dopuszczalnych stężeń dla ogólnego węgla organicznego (OWO). Wśród wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe i zanieczyszczenia organiczne, rozporządzenie określa granice jedynie dla zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie. Otrzymane wyniki RWO można porównać z wartościami granicznymi OWO, pamiętając jednak, że według danych literaturowych na sumę OWO

Tabela 2. Wyniki analiz fizykochemicznych prób wody z rzeki Łutownia w latach 2011–2014 oraz granice dla I i II klasy jakości wód
Table 2. The results of physicochemical analysis of water samples from the Łutownia river in 2011–2014 and limits for class I and II of water quality

Kwartał / Rok Quarter / Year	EC $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	pH	H	Cl ⁻	SO_4^{2-}	S- SO_4^{2-}	NO_3^-	N- NO_3^-	PO_4^{3-}	P- PO_4^{3-}	NH_4^+
II / 2011	260	7,76	0,000017	2,79	7,10	2,37	0,461	0,104	0,000	0,000	0,078
III / 2011	353	8,19	0,000006	2,33	5,71	1,91	0,321	0,073	0,084	0,028	0,072
IV / 2011	393	8,20	0,000006	4,03	16,20	5,41	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008
I / 2012	354	7,62	0,000024	3,81	15,86	5,29	0,785	0,177	0,000	0,000	0,008
II / 2012	332	7,69	0,000020	2,09	4,97	1,66	0,249	0,056	0,000	0,000	0,109
IV / 2012	236	7,97	0,000011	3,63	4,67	1,56	0,661	0,149	0,000	0,000	0,028
I / 2013	157	9,28	0,000001	1,63	7,27	2,43	1,626	0,367	0,000	0,000	0,031
II / 2013	291	7,96	0,000011	2,68	8,17	2,73	0,035	0,008	0,000	0,000	0,045
III / 2013	384	7,51	0,000031	2,65	5,88	1,96	0,336	0,076	0,046	0,015	0,041
IV / 2013	188	8,26	0,000005	3,00	11,10	3,70	0,687	0,155	0,000	0,000	0,016
I / 2014	302	8,42	0,000004	2,26	5,11	1,71	1,453	0,328	0,000	0,000	0,019
II / 2014	264	8,01	0,000010	1,98	3,90	1,30	0,347	0,078	0,000	0,000	0,114
III / 2014	281	7,93	0,000012	9,15	27,53	9,19	0,229	0,052	0,000	0,000	0,047
IV / 2014	202	7,48	0,000033	5,49	23,75	7,93	0,229	0,052	0,000	0,000	0,037
Min.	157	7,48	0,000001	1,63	3,90	1,30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008
Max.	393	9,28	0,000033	9,15	27,53	9,19	1,626	0,367	0,084	0,028	0,114
Śr. / Mean	286	7,86	0,000014	3,39	10,52	3,51	0,530	0,120	0,009	0,003	0,047
Odch. std. / Stand.dev.	73		0,000010	1,94	7,52	2,51	0,486	0,110	0,025	0,008	0,035
Wsp. zmien. / Coeff.of var.	26%		74%	57%	72%	72%	92%	92%	267%	267%	74%
Granica/Limit I	1000	6,0-8,5	-	200	150	-	-	2,2	0,2	-	-
Granica/Limit II	1500	6,0-9,0	-	300	250	-	-	5,0	0,31	-	-

w większości składa się zawartość RWO, zaś niewielką tylko część stanowi zawieszony węgiel organiczny.

Ponadto, spośród wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, badano stężenia: Zn, Cu i Al, zaś spośród chemicznych wskaźników jakości wód – stężenia: Cd i Pb.

Większość wskaźników fizykochemicznych badanych wód mieściła się w granicach ustalonych dla wód I klasy jakości – w zakresie: pH, przewodność elektrolityczna oraz stężenia SO_4 , Cl, Ca, Mg, N- NH_4 , N- NO_3 .

W całym okresie badań wartości pH wód wahały się w granicach 7–8,5 (wody I klasy jakości). Tylko w jednej próbie pobranej z rzeki Łutownia w I kwartale 2013 r. pH było wyższe od 9,0, czyli powyżej granicy dla II klasy jakości (w Rozporządzeniu wartości granicznych dla klas III–V nie ustalono). Przewodność elektrolityczna wód w obu rzekach zawierała się w granicach 150–450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, była więc

znacznie niższa od wartości dopuszczalnej dla wód I klasy jakości (1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Podobnie, daleko poniżej granic dla wód I klasy jakości, kształtowały się stężenia jonów siarczanowych i chlorkowych w wodach obu rzek. Maksymalne stężenie siarczanów odnotowano w wodzie z rzeki Perebel – 35 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (przy dopuszczalnej wartości 150 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Największe zaś stężenia chlorków – 9 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ stwierdzono w rzece Łutowni (przy dopuszczalnej wartości 200 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Stężenia wapnia w obu rzekach były zbliżone: od 30 do 80 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, przy dopuszczalnej wartości 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla wód I klasy jakości. Stężenia magnezu były zazwyczaj wyższe w wodzie z rzeki Łutownia, ale pomiary dla obu rzek w całym okresie badań nie przekraczały 11 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, przy dopuszczalnej wartości 50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stężenia azotu amonowego oraz azotanowego także nie powodowały obniżenia klasy wód w rzekach. Maksymalne stężenie azotu amonowego stwierdzono w II kwartale 2014 r. w rzece Perebel – 0,61 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (przy do-

N- NH_4^+	Ca	Mg	Na	K	Fe	Al	Mn	Cd	Cu	Pb	Zn	RWO	TNb
mg·dm ⁻³													
0,061	48,5	5,74	2,31	1,20	0,293	0,006	0,001	0,00003	0,0077	0,0613	0,027	34,17	1,79
0,056	64,8	8,77	3,06	1,02	0,084	0,003	0,014	0,00008	0,0057	0,0468	0,035	22,06	1,75
0,006	72,8	9,71	3,65	1,36	0,030	0,007	0,006	0,00000	0,0133	0,0019	0,050	11,50	0,82
0,006	59,9	7,61	3,49	1,27	0,301	0,011	0,021	0,00000	0,0165	0,0004	0,048	14,33	1,26
0,085	71,3	10,56	3,74	0,80	0,039	0,006	0,201	0,00000	0,0143	0,0014	0,034	13,57	1,23
0,022	34,6	9,90	4,04	1,87	0,015	0,005	0,006	0,00003	0,0006	0,0021	0,028	10,64	0,64
0,024	30,9	3,19	1,41	0,79	0,039	0,013	0,012	0,00002	0,0005	0,0038	0,033	9,48	0,81
0,035	55,9	6,65	2,84	1,47	0,111	0,012	0,001	0,00001	0,0011	0,0028	0,033	21,86	1,02
0,032	66,1	10,52	4,88	1,66	0,012	0,007	0,002	0,00001	0,0007	0,0067	0,050	5,80	0,42
0,012	39,7	4,67	2,40	0,90	0,130	0,007	0,006	0,00011	0,0026	0,0006	0,019	18,57	0,93
0,015	59,4	7,58	3,43	0,88	0,045	0,005	0,003	0,00013	0,0021	0,0023	0,035	14,61	1,02
0,088	50,0	8,12	3,70	0,97	0,029	0,001	0,178	0,00006	0,0021	0,0021	0,011	13,36	0,86
0,037	49,3	3,81	3,87	1,67	0,311	0,012	0,017	0,00010	0,0018	0,0025	0,028	30,54	1,55
0,029	37,4	2,84	2,88	0,33	0,162	0,013	0,010	0,00054	0,0026	0,0014	0,019	25,78	1,29
0,006	30,9	2,84	1,41	0,33	0,012	0,001	0,001	0,00000	0,0005	0,0004	0,011	5,80	0,42
0,088	72,8	10,56	4,88	1,87	0,311	0,013	0,201	0,00054	0,0165	0,0613	0,050	34,17	1,79
0,036	52,9	7,12	3,26	1,16	0,114	0,008	0,034	0,00008	0,0051	0,0097	0,032	17,59	1,10
0,027	13,7	2,70	0,86	0,42	0,111	0,004	0,066	0,00014	0,0056	0,0191	0,012	8,29	0,40
74%	26%	38%	26%	37%	97%	51%	194%	175%	110%	196%	36%	47%	37%
0,78	100	50	-	-	-	0,4	-	0,00045	0,05	0,0072	1	15	5
1,56	200	100	-	-	-	0,4	-	0,00045	0,05	0,072	1	20	10

puszczalnej wartości dla wód I klasy jakości: $0,78 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Najwyższe stężenia azotu azotanowego w wodach obu rzek wystąpiły w I kwartale 2013 r., ale były one znacznie niższe od wartości granicznej $2,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Również stężenia glinu, cynku i miedzi, jak i stężenia kadmu nie przekraczały zazwyczaj wartości granicznych, których przekroczenie obniżyłoby ocenę jakości wód.

Czynnikiem pogarszającym jakość wód w obu rzekach było stężenie rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), które w większości przekraczało granicę $15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (granica dopuszczalnego stężenia OWO dla I klasy jakości wód w ciekach naturalnych na obszarach pod wpływem procesów torfotwórczych), a wielu przypadkach także granicę $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (analogiczna granica dla II klasy jakości wód). Około połowa prób pobranych z rzeki Perebel oraz $\frac{1}{3}$ prób pobranych z rzeki Łutownia wykazywały stężenie RWO w granicach $20\text{--}65 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań wody rzek można zaliczyć do:

- I klasy: Łutownia w latach 2012 i 2013,
- II klasy: Perebel w latach 2012 i 2014,
- III klasy: Perebel w latach 2011 i 2013 oraz Łutownia w latach 2011 i 2014.

Porównując chemizm wód w obu ciekach, zauważyć można, że wody rzeki Perebel były nieco mniej zasadowe niż wody rzeki Łutownia (średnie pH było niższe o 0,38). Jednocześnie, przy niewielkich różnicach w przewodności elektrolitycznej (ok. 10%), świadczącej o ogólnej mineralizacji wód, ze zlewni rzeki Perebel odpływają wody o znacznie wyższych stężeniach jonów: fosforanowych (873%), żelaza (451%), amonowych (349%), kadmu (238%), glinu (228%), manganu (217%), rozpuszczonego węgla organicznego (150%) oraz o nieco wyższych stężeniach azotu całkowitego (138%), jonów siarczanowych (133%) i chlorkowych (120%). Ze zlewni Łutowni natomiast odpływają wody o wyraźnie wyższych stężeniach magnezu (174%), miedzi (173%), azotanów (133%), potasu (131%) i cynku (118%).

Tabela 3. Wyniki analiz fizykochemicznych prób wody z rzeki Perebel w latach 2011–2014 oraz granice dla I i II klasy jakości wód
Table 3. The results of physicochemical analysis of water samples from the Perebel river in 2011–2014 and limits for class I and II of water quality

Kwartał / Rok Quarter / Year	EC	pH	H	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	P-PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺
	$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	-									
II / 2011	189	8,09	0,000008	4,98	12,72	4,25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037
III / 2011	304	7,37	0,000043	5,37	3,66	1,22	0,036	0,008	0,229	0,075	0,099
IV / 2011	239	7,69	0,000020	2,84	17,42	5,82	0,322	0,073	0,134	0,044	0,172
I / 2012	198	7,26	0,000055	5,81	23,80	7,94	0,205	0,046	0,000	0,000	0,032
II / 2012	260	7,94	0,000011	3,33	13,29	4,44	0,996	0,225	0,150	0,049	0,395
I / 2013	263	7,19	0,000065	6,74	35,20	11,75	1,118	0,253	0,000	0,000	0,021
II / 2013	229	7,34	0,000046	5,25	18,84	6,29	0,068	0,015	0,053	0,017	0,042
III / 2013	230	7,47	0,000034	2,67	14,27	4,76	0,573	0,129	0,208	0,068	0,100
IV / 2013	277	8,46	0,000003	4,59	8,49	2,83	0,613	0,139	0,064	0,021	0,019
I / 2014	277	7,99	0,000010	3,23	5,75	1,92	0,398	0,090	0,059	0,019	0,379
II / 2014	224	7,10	0,000079	2,49	5,65	1,88	0,607	0,137	0,000	0,000	0,784
III / 2014	455	7,77	0,000017	2,81	7,88	2,63	0,204	0,046	0,000	0,000	0,033
IV / 2014	262	7,37	0,000043	3,02	15,12	5,05	0,030	0,007	0,156	0,051	0,006
Min.	189	7,10	0,000003	2,49	3,66	1,22	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Max.	455	8,46	0,000079	6,74	35,20	11,75	1,118	0,253	0,229	0,075	0,784
Śr. / Mean	262	7,48	0,000033	4,09	14,01	4,68	0,398	0,090	0,081	0,026	0,163
Odch. std. / Stand.dev.	66		0,000024	1,42	8,64	2,89	0,366	0,083	0,084	0,028	0,228
Wsp. zmien. / Coeff.of var.	25%		72%	35%	62%	62%	92%	92%	104%	104%	140%
Granica/Limit I	1000	6,0-8,5	-	200	150	-	-	2,2	0,2	-	-
Granica/Limit II	1500	6,0-9,0	-	300	250	-	-	5,0	0,31	-	-

Azot organiczny stanowi różnicę między całkowitym azotem związanym (TNb) a sumą mineralnych form azotu (N_{\min}), w tym przypadku azotu azotanowego i amonowego. W powyższym równaniu przyjęto założenie, że w badanych wodach azot w postaci azotynowej nie występuje lub jego stężenie jest tak małe, że można je pominąć. Założenie takie jest prawidłowe, jeśli jakość wód nie pogorszyła się znacząco od czasu badań wykonanych wiosną 2010 r. na terenie Puszczy Białowieskiej dla Narewki i kilku jej dopływów. W badaniach tych analizy chemiczne, wykonane dla 11 punktów pomiarowych, wykazały brak obecności azotu azotynowego (Pierzgalski et al. 2010). Stężenie azotu organicznego (N_{org}) obliczono za pomocą wzorów:

$$N_{\text{org}} = \text{TNb} - N_{\min}$$

$$N_{\min} = N_{\text{NO}_3} + N_{\text{NH}_4} \quad (\text{gd}y \ N_{\text{NO}_2} = 0),$$

gdzie:

N_{org} – azot organiczny,

TNb – całkowity azot związany,

N_{\min} – azot mineralny,

N_{NO_3} – azot azotanowy,

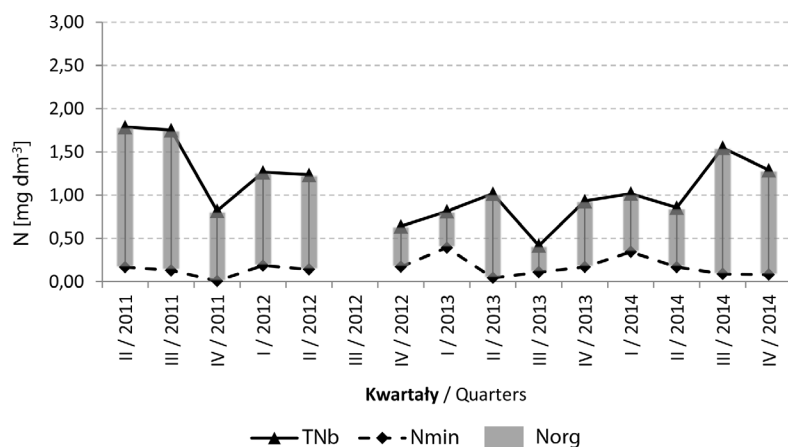
N_{NH_4} – azot amonowy,

N_{NO_2} – azot azotynowy.

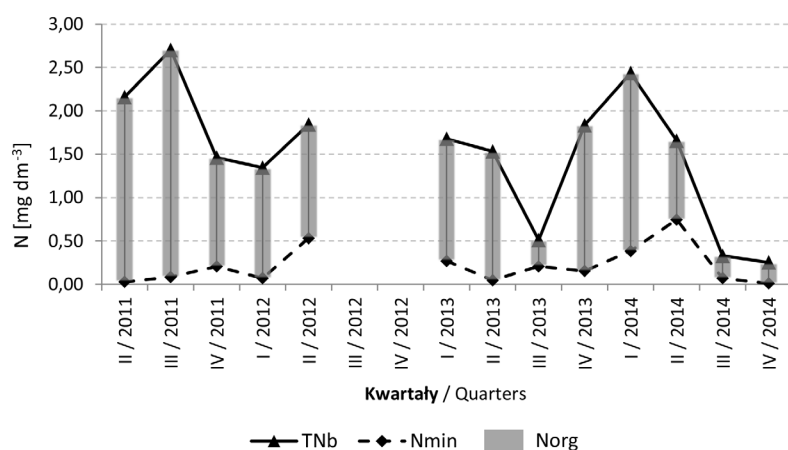
Obliczone stężenie azotu organicznego było znaczące, a jego wielkość obrazują ryciny 1–2. W wodach rzeki Łutownia stężenie N_{org} wahało się w granicach 0,31–1,62 mg·dm⁻³, zaś w wodach rzeki Perebel wahało się w granicach 0,24–2,62 mg·dm⁻³. We wszystkich terminach organiczna forma azotu była dominująca.

Po analizie wszystkich badanych wskaźników fizykochemicznych trzeba stwierdzić, że w większości nie zaznaczają się żadne trendy zmian, ani wyraźne zmienności sezonowe. Jedynie w przypadku stężeń TNb w wodach rzeki Łutownia oraz TNb i RWO w wodach rzeki Perebel występują trendy malejące (ryc. 3–4). Na podstawie wykonanych obliczeń można również stwierdzić, że w obu rzekach zmniejsza się stężenie azotu orga-

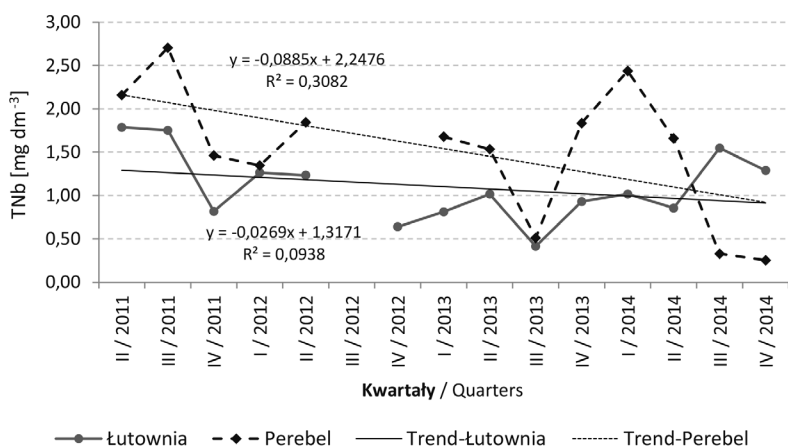
N-NH ₄ ⁺	Ca	Mg	Na	K	Fe	Al	Mn	Cd	Cu	Pb	Zn	RWO	TNb
mg·dm ⁻³													
0,029	50,5	3,73	3,19	0,49	0,456	0,019	0,003	0,00020	0,0056	0,0458	0,026	45,14	2,16
0,077	65,0	3,93	2,45	0,46	1,931	0,026	0,339	0,00108	0,0061	0,0425	0,034	65,25	2,70
0,133	43,0	4,01	2,95	0,71	0,039	0,019	0,225	0,00000	0,0006	0,0250	0,015	16,47	1,46
0,025	35,7	3,11	2,79	0,91	0,127	0,015	0,022	0,00000	0,0113	0,0012	0,031	19,67	1,35
0,307	47,1	3,94	3,09	0,90	0,173	0,010	0,092	0,00010	0,0028	0,0015	0,022	19,94	1,84
0,017	53,3	4,15	3,66	1,22	1,227	0,034	0,003	0,00022	0,0002	0,0017	0,052	30,82	1,68
0,033	48,0	3,75	3,58	0,83	0,350	0,020	0,004	0,00004	0,0002	0,0024	0,023	32,03	1,53
0,078	41,8	3,75	3,14	0,84	0,059	0,005	0,012	0,00008	0,0001	0,0019	0,022	5,58	0,51
0,015	54,7	3,64	3,42	0,28	0,650	0,020	0,000	0,00022	0,0027	0,0014	0,015	31,53	1,84
0,294	55,8	3,75	2,69	0,24	0,713	0,015	0,070	0,00018	0,0018	0,0016	0,017	43,41	2,44
0,609	41,2	1,07	1,85	2,39	0,751	0,039	0,138	0,00020	0,0034	0,0055	0,058	18,56	1,66
0,025	75,7	10,35	4,45	1,38	0,020	0,003	0,014	0,00001	0,0021	0,0030	0,015	7,50	0,33
0,005	44,4	3,98	3,03	0,79	0,200	0,004	0,039	0,00014	0,0015	0,0032	0,025	7,78	0,25
0,005	35,7	1,07	1,85	0,24	0,020	0,003	0,000	0,00000	0,0001	0,0012	0,015	5,58	0,25
0,609	75,7	10,35	4,45	2,39	1,931	0,039	0,339	0,00108	0,0113	0,0458	0,058	65,25	2,70
0,127	50,5	4,09	3,10	0,88	0,515	0,018	0,074	0,00019	0,0029	0,0105	0,027	26,44	1,52
0,177	10,8	2,04	0,63	0,56	0,555	0,011	0,104	0,00028	0,0032	0,0162	0,014	17,35	0,76
140%	21%	50%	20%	64%	108%	62%	140%	148%	107%	154%	50%	66%	50%
0,78	100	50	-	-	-	0,4	-	0,00045	0,05	0,0072	1	15	5
1,56	200	100	-	-	-	0,4	-	0,00045	0,05	0,072	1	20	10



Rycina 1. Stężenia całkowitego azotu związanego (TNb), azotu mineralnego (N_{\min}) i azotu organicznego (N_{org}) w wodach rzeki Łutownia w latach 2011–2014
Figure 1. Concentrations of total bound nitrogen (TNb), mineral nitrogen (N_{\min}) and organic nitrogen (N_{org}) in the waters of the Łutownia river in 2011–2014



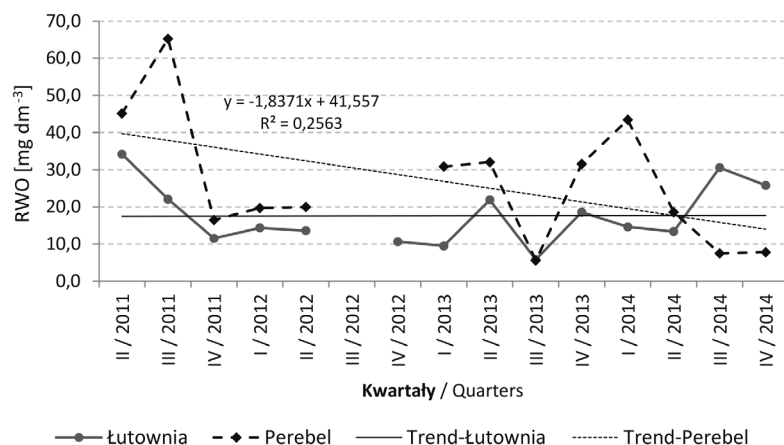
Rycina 2. Stężenia całkowitego azotu związanego (TNb), azotu mineralnego (N_{\min}) i azotu organicznego (N_{org}) w wodach rzeki Perebel w latach 2011–2014
Figure 2. Concentrations of total bound nitrogen (TNb), mineral nitrogen (N_{\min}) and organic nitrogen (N_{org}) in the waters of the Perebel river in 2011–2014



Rycina 3. Zmiany stężenia całkowitego azotu związanego – TNb (oraz ich trend liniowy) w wodach rzek: Łutownia i Perebel w latach 2011–2014
Figure 3. Changes in concentrations of total bound nitrogen – TNb (and their linear trend) in the waters of rivers: Łutownia and Perebel in 2011–2014

niczności oraz wzrasta stężenie azotu mineralnego. We wszystkich przypadkach zmiany zachodzą szybciej w wodach rzeki Perebel (wartości bezwzględne współczynników skośności linii trendów są większe), w zlewni której ponad 30% stanowią siedliska borowe i również ponad 30% – grunty nieleśne. Chociaż stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w obu rzekach jest znaczące, należy zauważyć, że węgiel ten pochodzi ze źródeł naturalnych, a jego stężenie nie przekracza wartości stwierdzanych w innych, czystych rzekach leśnych Puszczy Białowieskiej (Pierzgalski et al. 2010; Malzahn et al. 2014).

Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) występujący w naturalnych wodach składa się w około 90% ze złożonej mieszaniny związków humusowych, począwszy od kwasów o krótkim łańcuchu do dużych cząsteczek substancji humusowych (Moore et al. 2003). Powstawanie i przemieszczanie się w glebach RWO jest ważnym procesem przemian glebowej materii organicznej oraz obiegu węgla między ekosystemami. Liczącym się źródłem RWO w wodach rzek są gleby torfowe. Zarówno w Europie, jak i Ameryce Północnej już od kilkudziesięciu lat obserwuje się zwiększenie stężenia RWO



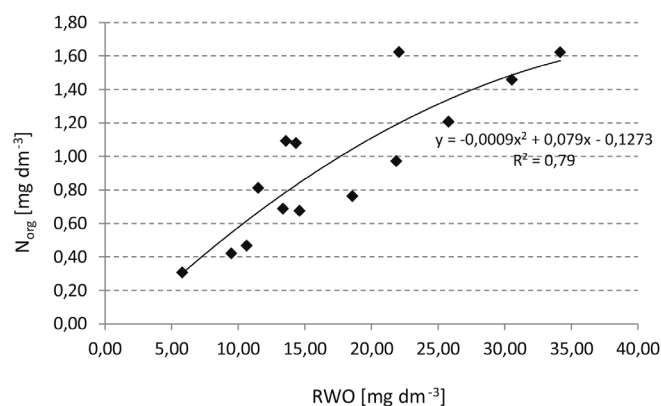
Rycina 4. Zmiany stężenia rozpuszczonego węgla organicznego – RWO (oraz ich trend liniowy) w wodach rzek: Łutownia i Perebel w latach 2011–2014

Figure 4. Changes in concentrations of dissolved organic carbon – RWO (and their linear trend) in the waters of rivers: Łutownia and Perebel in 2011–2014

w wodach powierzchniowych (Sapek 2009), co nie potwierdziło się jednak w przedstawionych czteroletnich badaniach, być może ze względu na zbyt krótki okres badań.

Dla powyższych interpretacji istotny jest fakt, że około 20% powierzchni Puszczy Białowieskiej zajmują gleby hydrogeniczne. Stanowią one odrębną grupę gleb, w których główną masę stanowi substancja organiczna, a powstające w wyniku zmiany warunków hydrologicznych połączenia próchniczo-mineralne wpływają na proces przeobrażenia się tych gleb. W wyniku odwodnienia substancja organiczna podlega szybkiemu biologicznemu utlenieniu i jej ilość stopniowo się zmniejsza, a wzrasta zawartość części mineralnych (Pastuszko 2007).

Pawluczuk i Gotkiewicz (2003) badając gleby torfowo-murszowe obszarów młodoglacjalnych Polski północno-wschodniej dowiedli, że mineralizacja organicznych związków azotu jest zróżnicowana w zależności od warunków siedliskowych, a zwłaszcza uwilgotnienia i sposobu dopływu wody. Wykazali, iż w przesuszonych glebach w strefie równin sandrowych mineralizacja może przybierać znaczne rozmiary, podczas gdy na tym samym obiekcie badawczym w glebach silnie uwilgotnionych proces ten jest zahamowany.



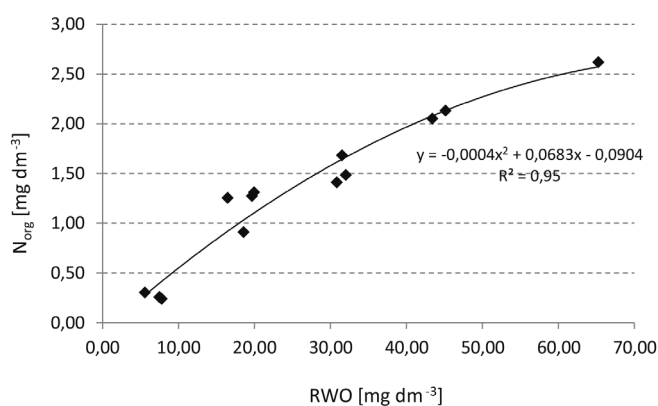
Rycina 5. Zależność między stężeniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) a stężeniem azotu organicznego (N_{org}) w wodach rzeki Łutownia w latach 2011–2014

Figure 5. The relationship between the concentration of dissolved organic carbon (DOC) and the concentration of organic nitrogen (N_{org}) in the waters of the Łutownia river in 2011–2014

Badania w Dolinie Biebrzy wykazały, że mokradła otaczające Biebrzę są głównym źródłem azotu organicznego występującego w rzece w znacznych ilościach, przy czym największe jego stężenia występują w okresie letnim. Azot organiczny dostaje się do rzeki jako główny składnik materii organicznej wypłukanej z pokładów torfu, a zawierającej również organiczny fosfor i węgiel (Bielak 2009).

Podobne zjawiska zachodzą prawdopodobnie w Puszczy Białowieskiej, gdyż w przeprowadzonych badaniach stwierdzono istotną dodatnią korelację stężeń węgla organicznego i azotu organicznego w wodach obu rzek (ryc. 5–6).

W Puszczy Białowieskiej kluczowe znaczenie dla wielkości stężeń (i ich zmian) węgla organicznego i różnych form azotu mogą mieć warunki klimatyczne w ostatnich latach – wzrost temperatur, okresy suszy, jak i nierównomierne występowanie opadów. Na obszarze tym, po ponad 20-letnim okresie niekorzystnym, dopiero w latach 2009–2013 odnotowano optymalne dla środowiska leśnego warunki termiczno-wilgotnościowe (Malzahn et al. 2014). Obserwowany w ostatnich latach wzrost intensywności mineralizacji związków azotu w glebach może wskazywać na wpływ obserwo-



Rycina 6. Zależność między stężeniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) a stężeniem azotu organicznego (N_{org}) w wodach rzeki Perebel w latach 2011–2014

Figure 6. The relationship between the concentration of dissolved organic carbon (DOC) and the concentration of organic nitrogen (N_{org}) in the waters of the Perebel river in 2011–2014

wanych obecnie zmian klimatycznych na ten proces (Sapek 2006). Potwierdzają to badania wykazujące, że nadmierne obniżenie zwierciadła wody gruntowej zwiększa intensywność procesów mineralizacji, a także miąższość warstwy, w której zachodzą te procesy (Turbiak, Miatkowski 2003). Uwalnia się wówczas ilość azotu mineralnego przekraczająca zapotrzebowanie roślin, a jego nadmiar wymywany jest z gleby i ulega rozproszeniu w środowisku.

5. Wnioski

1. Zmienność poszczególnych charakterystyk chemicznych wód powierzchniowych była zróżnicowana. Współczynniki zmienności wahały się od 21% dla stężeń wapnia w wodach z rzeki Perebel do 267% dla stężeń fosforanów w wodach Łutowni.

2. W latach 2011–2014 wody rzeki Łutownia zaliczono do I i III klasy jakości, zaś wody rzeki Perebel do II i III klasy jakości, z powodu wysokich stężeń organicznych form węgla i azotu.

3. Na gorszą jakość wód w rzekach miał wpływ proces wymywania z gleb dużej ilości materii organicznej.

4. Stopniowe obniżanie się stężeń azotu organicznego, przy jednoczesnym wzroście stężenia azotu mineralnego (szczególnie w wodach rzeki Perebel), świadczy o intensyfikacji mineralizacji materii organicznej w glebach tej zlewni.

Konflikt interesów

Autorka deklaruje brak potencjalnych konfliktów.

Podziękowania i źródła finansowania

Badania przeprowadzono w ramach projektu sfinansowanego przez Dyрекję Generalną Lasów Państwowych BLP-361.

Literatura

Bielak S. 2009. Ocena i prognoza stanu ekologicznego ekosystemu rzecznoego na obszarze Biebrzańskiego Parku Narodowego. Politechnika Krakowska. Praca doktorska, 1–337.

- Malzahn E., Pierzgałski E., Tyszka J., Janek M., Fronczak E., Stolarek A. 2014. Zmiany warunków klimatycznych i wodnych w środowisku lasów naturalnych Puszczy Białowieskiej. Maszynopis. Instytut Badawczy Leśnictwa, 1–245.
- Miniuk V. 1998. Chemizm wód powierzchniowych w różnych typach zagospodarowania zlewni na terenie Puszczy Białowieskiej. *Parki Narodowe i Rezerваты Przyrody* 17(1): 93–115.
- Moore T.R., Matos L., Roulet N.T. 2003. Dynamics and chemistry of dissolved organic carbon in Precambrian Shield catchments and an impounded wetland. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 60: 612–623. DOI 10.1139/F03-050.
- Pastuszko A. 2007. Substancja organiczna w glebach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 30: 83–98.
- Pawluczuk J., Gotkiewicz J. 2003. Ocena procesu mineralizacji azotu w glebach wybranych ekosystemów torfowiskowych Polski północno-wschodniej w aspekcie ochrony zasobów glebowych. *Acta Agrophysica* 1(4): 721–728.
- Pierzgałski E., Tyszka J., Boczoń A., Janek M., Wróbel M., Stolarek A., Pachuta K., Oględzki P., Frąk M., Sikorski P., Komecka L., Czachorowski S., Pietrzak L., Ksepko M. 2010. Operat zarządzania wodami i ochrony ekosystemów wodnych (do Planu Ochrony Białowieskiego Parku Narodowego). Maszynopis. Instytut Badawczy Leśnictwa, 1–162.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. Dz.U.2008 nr 162 poz. 1008.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U.2011 nr 257 poz. 1545.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U.2014 poz. 1482.
- Sapek A. 2009. Rozpuszczalny węgiel organiczny w wodzie z gleb torfowych na bagnie Ławki. *Roczniki Gleboznawcze* 60(2): 89–101.
- Sapek B. 2006. Wpływ opadu atmosferycznego i temperatury oraz uwilgotnienia gleby łąkowej na uwalnianie i dynamikę mineralnych form azotu. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 17: 29–38.
- Skorbiłowicz M., Skorbiłowicz E., Wojciuk Z., Winiarek P. 2008. Wpływ źródeł antropogenicznych i naturalnych na jakość wód rzeki Narewka. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 37: 58–63.
- Turbiak J., Miatkowski Z. 2003. Zawartość mineralnych form azotu w długotrwale odwodnionej płytkiej glebie torfowo-murszowej i mineralno-murszowej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 9: 139–151.