

WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

KATEDRA BIOLOGII ŚRODOWISKOWEJ



mgr Magdalena Kaczorkiewicz

**SPECJACJA FOSFORU W OSADACH DENNYCH  
ZBIORNIKÓW O RÓŻNYM STATUSIE TROFICZNYM  
JAKO PODSTAWA WYBORU METODY REKULTYWACJI**

Praca doktorska wykonana  
w Katedrze Biologii Środowiskowej  
pod kierunkiem  
prof. dr hab. inż. Tomasza Heese

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	3
2. Cel i teza pracy.....	6
3. Metody rekultywacji jezior.....	7
3.1. Sztuczne napowietrzanie wód.....	8
3.2. Przepłukiwanie wód jeziornych.....	12
3.3. Odprowadzanie wód hipolimnion.....	12
3.4. Usuwanie osadów dennych .....	12
3.5. Obróbka osadów dennych.....	13
3.6. Metody biologiczne.....	13
3.7. Inaktywacja związków biogennych.....	18
3.8. Dezintegracja ultradźwiękowa.....	24
3.9. Metody z zastosowaniem nanotechnologii.....	25
3.10. Separacja magnetyczna.....	25
3.11. Metody łączone.....	26
4. Metodyka badawcza.....	30
4.1. Pobór prób wody.....	30
4.2. Pobór prób osadu.....	31
4.3. Badania specjacji fosforu osadów dennych.....	33
4.3.1. Metoda bękitu molibdenianowego.....	34
4.3.2. Ekstrakcja sekwencyjna.....	34
4.3.3. Analiza specjacyjna.....	35
4.3.4. Wyznaczanie suchej masy osadu.....	39
4.3.5. Dodatkowe analizy chemiczne osadu i wód interstycjalnych....	39
4.4. Analizy statystyczne.....	39
5. Charakterystyka badanych jezior i zbiorników.....	40
5.1. Jezioro Jamno.....	40
5.2. Jezioro Dąbie.....	43
5.3. Jezioro Trzesiecko.....	46
5.4. Jeziora Chodzieskie.....	50
5.5. Jezioro Chełmżyńskie.....	54
5.6. Zbiornik Turawa.....	57

6. Wyniki.....	60
6.1. Jakość wód badanych akwenów.....	60
6.1.1. Stan wód Jeziora Jamno.....	60
6.1.2. Stan wód Jeziora Dąbie.....	63
6.1.3. Stan wód Jeziora Trzesiecko.....	66
6.1.4. Stan wód Jezior Chodzieskich.....	70
6.1.5. Stan wód Jezioro Chełmżyńskiego.....	76
6.1.6. Stan wód Zbiornika Turawa.....	78
6.2. Specjacja fosforu w rdzeniach badanych osadów.....	81
6.2.1. Jezioro Jamno.....	81
6.2.2. Jezioro Dąbie.....	89
6.2.3. Jezioro Trzesiecko.....	97
6.2.4. Jeziora Strzeleckie.....	107
6.2.5. Jezioro Karczewnik.....	111
6.2.6. Jezioro Chodzieskie.....	117
6.2.7. Jezioro Chełmżyńskie.....	124
6.2.8. Zbiornika Turawa.....	126
6.3. Zawartość wybranych pierwiastków w osadach badanych wód.....	134
6.4. Badania wody interstycjalnej osadu.....	136
6.5. Opracowanie statystyczne wyników.....	137
6.5.1. Regresja wieloraka.....	137
6.5.2. Analiza skupień.....	144
6.5.3. Analiza składowych głównych.....	148
7. Dyskusja.....	150
8. Wnioski.....	173
9. Literatura.....	213
10. Załączniki.....	224

## 1. WSTĘP

Postępujący proces eutrofizacji wiąże się z wieloma niekorzystnymi zjawiskami wpływającymi na gospodarowanie zasobami wodnymi co stanowi poważne ograniczenie rozwoju cywilizacyjnego. Wody powierzchniowe w wyniku degradacji powodowanej działalnością człowieka stają się poważnym ograniczeniem rozwoju regionalnego. Wody takie już nie tylko nie stanowią zasobów wody pitnej ale mogą stać się zagrożeniem sanitarnym. Odprowadzane od dziesiątków lat ścieki komunalne czy przemysłowe, dziś już najczęściej bardzo dobrze oczyszczone ale w przeszłości pozostawiły po sobie na dnie zbiorników wodnych depozyt. Tym depozytem stały się nutriety zwane często biogenami w tym szczególnie fosfor i azot. Ten pierwszy w wodach słodkich naszego klimatu decyduje o produkcji o pierwotnej (Kajak, 1979).

W Europie, eutrofizacja jest poważnym problemem a jej ograniczenie jest ważnym zadaniem dla krajów UE umieszczonym w Ramowej Dyrektywie Wodnej. Dyrektywa zakłada osiągnięcie dobrego stanu ekologicznego, definiowanego jako status nieco odbiegający od niezakłóconych warunków i wyznaczany przy użyciu wskaźników biologicznych. Powinien zostać osiągnięty we wszystkich wodach powierzchniowych (jednolite części wód) do 2015 roku (Dyrektywa Rady, 2000). Biliony euro inwestuje się w udoskonalanie oczyszczalni ścieków czy też innych zadań ograniczających zanieczyszczenia, dzięki nim udało się zredukować koncentrację fosforu o ok. 25% w połowie rzek Europy Zachodniej (Kristensen i Hansen, 1994). Pomimo tej redukcji eutrofizacja pozostaje głównym problemem, ponieważ ładunek zewnętrzny nie jest dostatecznie zredukowany. Przyczyną mogą być mechanizmy zachodzące w jeziorach, geochemiczne lub biologiczne, które przyspieszają lub opóźniają regenerację zbiornika (Søndergaard i in., 2003). Ocieplenie klimatu może również oddziaływać negatywnie na biogeochemię jezior. Istnieją naukowe dowody, że wzrost średniej temperatury oddziałuje na termiczną stratyfikację i cykle biogeochemiczne wrażliwych na potencjał redox pierwiastków (Livingstone, 2003; Malmaeus i Rydin, 2006).

Jeziora o wysokim statusie troficznym i ważne gospodarczo wymagają szeregu zabiegów ochronnych. Wysoki wewnętrzny ładunek fosforu zgromadzony w przeszłości w osadach jeziornych jest często określany jako poważny balast opóźniający efekty rekultywacji

mimo zredukowania ładunku zewnętrznego (Søndergaard i in., 2005). Końcowym efektem szeregu antropogenicznych czynników degradujących zbiorniki wodne są zdaniem Elsera (1999) zakwity sinic. Według Lathropa i in. (1999) o ich rozwoju decyduje dostępność fosforu i sposób mieszania się wody. Wiele sinic wytwarza niebezpieczne toksyny oddziałujące m.in. na układ nerwowy, także powodują szok krwotoczny wątroby i wiele innych objawów chorobowych. W literaturze możemy spotkać doniesienia o śmierci zwierząt pojonych wodą ze stawów, w których były widoczne zakwity sinicowe (Mez i in., 1997; Cronberg i in., 1999; Negri i in., 1995; Nasri i in., 2008). Nie ma dotychczas doniesień o przypadkach śmierci ludzi na skutek spożycia toksycznej wody. Jednak notuje się przypadki podrażnienia skóry i uczuleń u kąpiących się osób (Pizzolon, 1996; Annadotter i in., 1999; Carmichael i in., 2001; Azevado i in., 2002). Poziom zagrożenia sinicami generuje obecnie tworzenie przepisów prawa i instytucji mających za zadanie badanie i ochronę ludzi oraz zwierząt przed toksycznymi właściwościami sinic (Hudnell, 2010).

Główne zasoby biogenów, nie tylko fosforu ale także azotu gromadzą osady denne. Osady denne są swoistym świadectwem procesu eutrofizacji. Koncentracje wytrąconego fosforu do osadów obecnie znacząco wzrosły w wyniku przeobrażeń powierzchni zlewni. Źródła tego pierwiastka są dziś dobrze znane, nie tylko ścieki komunalne ale również gospodarka rolna, zagospodarowanie w glebie ścieków, używanie nawozów mineralnych i organicznych itp. To nie mogło pozostać bez wpływu na poziom metabolizmu biocenoz jezior. Ten przyspieszony wzrost żyzności początkowo cieszył wzrostem produkcji biologicznej, ale dziś w wielu przypadkach doprowadził do degradacji ekosystemów. Ta degradacja objawia się na kilka sposobów. Jednym z nich jest spadek bioróżnorodności, zanik gatunków o wysokich wymaganiach środowiskowych (dziś nazywamy je bioindykatorami). Kolejnym jest spadek generowania usług ekosystemowych, tj. korzystania ze środowiska naturalnego. Realizacji naszych potrzeb co do wypoczynku, realizacji zainteresowań i produkcji zdrowej i bezpiecznej żywności.

Zasoby biogenów, decydujące o poziomie eutrofizacji i szeregu niekorzystnych zjawisk, znajdują się praktycznie w osadach dennych. Niektórzy szacują, że ilość ta dochodzi nawet do 95% (Kajak, 1979). Wzrost żyzności w pierwszej fazie objawia się wysoką produkcją pierwotną wyrażoną biomasa fitoplanktonu. Następnie w wyniku nadmiernej ilości wytworzonej materii organicznej, która podlega biodegradacji i sedymentacji, mamy do czynienia z zanikaniem tlenu w warstwach przydennych wykorzystywanego przez mikroorganizmy prowadzące procesy biotransformacji. Konsekwencją są coroczne

powtarzające się zaniki tlenu w warstwie hipolimnionu w przypadku jezior stratyfikowanych a w wyniku procesów fizyko-chemicznych uwalnianie zgromadzonego fosforu w osadach do wód nadosadowych. Transport tego fosforu do strefy eufotycznej, aktywnej fotosyntetycznie, to już sprawa mieszania, różnic gęstości wody powodowanej temperaturą i podobnymi procesami.

W początkowej fazie prac nad łagodzeniem skutków eutrofizacji i ewidentnych strat gospodarczych koncentrowano się nad zwalczaniem deficytów tlenu przy dnie i napowietrzaniem jezior różnorodnymi metodami. Lata doświadczeń z napowietrzaniem celem obniżenia wydzielania wewnętrznego fosforu z osadów nie przyniosły oczekiwanych skutków. Obecnie trwa niedokończona dyskusja jaka warstwa osadu bierze udział w wymianie nutrietów z wodą. Większość skłania się, że jest to warstwa większa niż 3 cm a może nawet 10 cm. Część badaczy wyraża opinię, że jest to warstwa dochodząca do 20 cm (Wetzel, 1975).

Te powody zadecydowały o nowym kierunku badań nad metodami rekultywacji skupiających się wyłącznie na osadach dennych i immobilizacji biogenów w osadach. Pojawiają się kolejne rynkowe preparaty zwykle oparte na związkach glinu czy żelaza czy całkowicie innowacyjne oparte o naturalne glinokrzemiany z dodatkiem lantanu. Zastosowanie danego preparatu i jego dawki zależy od wielu czynników, a szczególnie od indywidualnych cech każdego zbiornika. Znane metody w technologii ścieków nie mają bezpośredniego przełożenia, bo trzeba pamiętać, że działamy w ekosystemie naturalnym z jego skomplikowanymi zależnościami zwykle o charakterze przyrodniczym. Nasza ingerencja w ekosystemy naturalne musi być szczególnie wyważona i mieć rzetelne podstawy naukowe. Podejmując jakiegokolwiek działania rekultywacyjne powinno się mieć na uwadze, że: jeziora wykazują „resilence”, czyli odporność na zabiegi rekultywacyjne, podejmowanie działań rekultywacyjnych bez znajomości uwarunkowań biologicznych nie przyniesie korzyści a nawet może spowodować przemieszczenie ekosystemu w stan, znacznie trudniejszy do naprawy.

Wybranie tematyki pracy badawczej wynika z bezpośrednich potrzeb nie tylko ochrony ekosystemów wodnych ale przygotowania palety metod na odnowę wody w środowisku naturalnym – na opracowaniu metod ograniczania zasilania wewnętrznego zgromadzonych na dnie zbiornika biogenów. Daną wyjściową są zasoby fosforu w osadach, ale nie tylko ważne jest w jakim występują związku chemicznym ale czy związki te mają charakter stabilny, czy zmienny w sezonie i czy zależą od warunków fizyko-chemicznych

panujących w osadach. Badania na ten temat są rzadko podejmowane (Wiśniewski, 2000), choć dziś wiemy, że mogą być podstawą do wypracowania rzetelnych metod rekultywacji. Pozwalają na odpowiedź czy wystarczy prowadzić działania ochronne w zlewni czy musimy się decydować na kosztowne zabiegi rekultywacji.

## 2. CEL I TEZA PRACY

W oparciu o porównania specjacji fosforu osadów dennych w różnych typach wód planuje się wskazać najlepszą metodę oceny biodostępnego fosforu celem zastosowania techniki inaktywacji. Rezultaty badań mogą stanowić podstawę do wyboru metody rekultywacji danego zbiornika wodnego. Z uwagi na bardzo wysokie koszty takich zabiegów wszelkie decyzje muszą być poprzedzone wnikliwymi analizami szczególnie osadów dennych. Wynika to z podstawowej przesłanki funkcjonowania ekosystemów wodnych, w których w obiegach biogeochemicznych najważniejszą rolę odgrywają osady. Pierwiastki biogenne docierają do osadów w postaci związków mineralnych, jonów adsorbowanych na zawieszinie mineralnej lub organicznej oraz jako związki organiczne. Ich powrót do toni wodnej jest wynikiem wielu wzajemnie powiązanych ze sobą procesów, których nasilenie zależy od różnych czynników środowiskowych. Czynnikiem uruchamiającym pierwiastki zawarte w materii organicznej są najczęściej procesy biologiczne organizmów zasiedlających osady denne, a także reakcje biochemiczne.

### Cel Pracy

Celem pracy jest szczegółowa analiza różnorodnych form fosforu w osadach dennych wybranych zbiorników w tym zawartości form biodostępnych i ich przestrzennego rozmieszczenia. W badaniach składu chemicznego uwzględniono elementy uczestniczące w przemianach diagenetycznych fosforu np. Fe, Ca, Mg i Mn. Do tego celu wykorzystano innowacyjny sprzęt badawczy pozwalający na bardzo precyzyjny podział warstw osadu z dokładnością do 1 cm miąższości. Zakłada się, że badania umożliwią pełniejszą analizę i ocenę stanu troficznego jezior. Wraz z oceną stopnia akumulacji fosforu w osadach dennych wykonano badania związków biogennych występujących w toni wodnej, oceniono warunki temperaturowo-tlenowe oraz inne parametry fizyko-chemiczne.

## Teza pracy

Szczegółowa analiza specyficznego form fosforu osadów dennych jezior pozwoli na dobranie metody rekultywacji opartej na inaktywacji fosforu poprzez wskazanie optymalnego koagulanta lub innej substancji o właściwościach sorpcyjnych i terminu aplikacji.

### 3. METODY REKULTYWACJI

Próbując usprawniać funkcjonowanie ekosystemów wodnych w drodze rekultywacji różnymi metodami musimy mieć świadomość, że jest to silna ingerencja w biocenozę skomplikowaną biologicznie i ekologicznie. Przed przystąpieniem do jakichkolwiek zabiegów rekultywacyjnych musimy wszechstronnie i bardzo głęboko poznać badany ekosystem. Pozwoli to nam na przewidywanie skutków ingerencji w badanym hiperorganizmie (Wiśniewski, 1995).

Jeziora o przynajmniej dobrym stanie ekologicznym i o uporządkowanej gospodarce wodno-ściekowej w zlewni są odzwierciedleniem naszej właściwej działalności w ich otoczeniu. Troska o jakość wód przekłada się na generowanie potencjału turystycznego a to łączy się z lokalnym rozwojem głównie w turystyce (Nitkiewicz-Jankowska i Jankowski, 2009). Brak dbałości o stan czystości jezior i zbiorników, szczególnie tych zagrożonych degradacją, prowadzi do przyspieszenia procesu eutrofizacji objawiającego się zakwitami sinicowymi, przebudową rybostanu czy nawet śnięciami ryb. Dzięki badaniom nad metodami rekultywacji wód rozwijane są nowe kierunki w ekologii, poznawane są mechanizmy transportu biogenów i ich skomplikowane drogi przemian. Poznanie ich na poziomie molekularnym doprowadzi do lepszego zrozumienia procesów zachodzących w ekosystemach wodnych. Tak więc badania nad metodami rekultywacji stymulują badania biologów, chemików środowiska, biogeochemików czy mikrobiologów. Ten wspólny wysiłek prac inżynierów i ekologów ostatecznie pozwoli na rozwiązanie problemów pojawiających się np. w trakcie zabiegu rekultywacji. Najlepsze rozwiązania leżą w szerokiej sferze ludzkiej natury i organizacji społeczeństwa.

W ujęciu humanistycznym rekultywacja jezior w jej najbardziej trywialnej formie, może być traktowana jako prosta działalność ogrodnicza (Moss, 2007). Rekultywacja jezior w jej najdalej idącej formie rozwija zrozumienie świadomej działalności lokalnych społeczności



i zarazem służy rozwiązaniom znacznie szerszych globalnych problemów. Tylko ta forma stanie się najbardziej twórcza (Moss, 2007).

Poniżej zaprezentowano krótką charakterystykę wybranych metod rekultywacji od technik używanych powszechnie po najnowsze innowacyjne.

### 3.1. SZTUCZNE NAPOWIETRZANIE WÓD

Zadaniem sztucznego napowietrzania jest polepszenie natlenienia wód naddennych, podwyższenie potencjału oksydo-redukcyjnego w powierzchniowych warstwach osadów, a przez to ograniczenie resuspensji fosforu z osadów dennych.

Umożliwia to zahamowanie wewnętrznego wzbogacania wód w biogeny. Pomimo wieloletniego stosowania tej metody na wielu jeziorach (z 29 jezior rekultywowanych w Polsce od 1956 do 2000 roku, aż 24 były napowietrzane), ciągle nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czy sztuczne napowietrzanie można traktować jako metodę skuteczną i ekonomicznie uzasadnioną (Lossow, 1996).

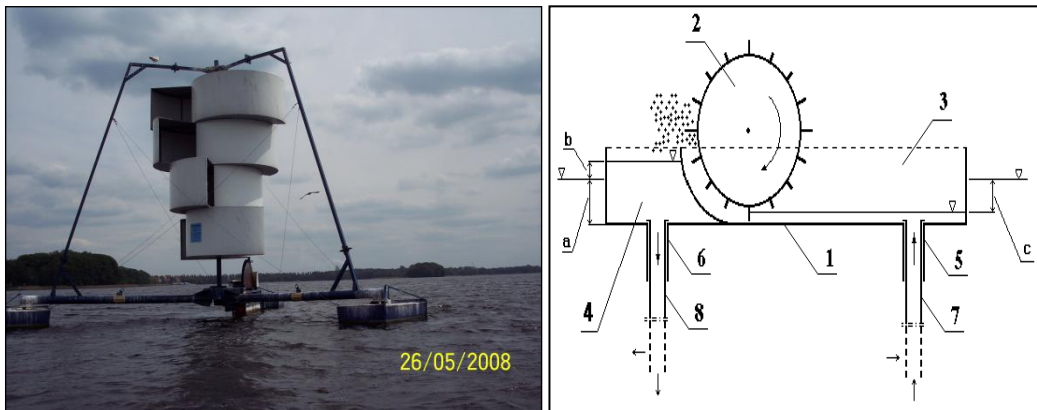
Natlenianie w stratyfikowanych eutroficznym jeziorach powinno być zastosowane tylko jako strategia czasowej redukcji ładunku wewnętrznego nutrientów i zapewnienia warunków tlenowych dla organizmów hipolimnionu podczas stagnacji wód. Metody te traktowane jako napowietrzanie bez likwidacji stratyfikacji doczekały się szeregu modyfikacji (Rzewuska i Jankowski, 1988). Kolejne doświadczenia potwierdziły, że zapewnienie trwałej poprawy jakości wody można osiągnąć jedynie poprzez odpowiednią redukcję biogenów (Liboriussen i in., 2009). Poniższy przegląd prezentuje wybrane metody napowietrzania zastosowane lub obecnie używane przy zabiegu rekultywacji.

#### a). Minifloksy

W Polsce używane są tzw. minifloksy, ustawiane w środkowej, zwykle najgłębszej, części jeziora. Metodę taką zastosowano m.in. na Jeziorze Długim w Olsztynie. Po kilkuletnim napowietrzaniu obniżyło się stężenie amoniaku i azotu ogólnego (Gawrońska i Lossow, 2003).

#### b) Aerator pulweryzacyjny

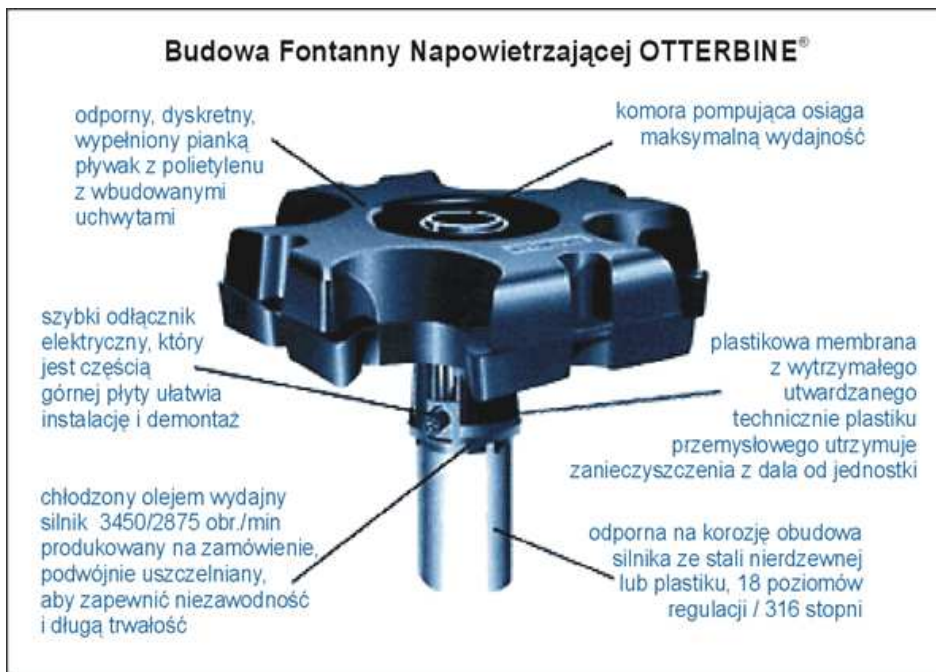
Aerator, autonomiczny energetycznie, z napędem rotorowym ze sposobem napowietrzania wykorzystującym zjawisko pulweryzacji (Rys. 1). Obecnie jest zastosowany na kilku jeziorach północno-zachodniej Polski między innymi na Jeziorze Trzesiecko (Matkowski i Podsiadłowski 2004).



Rys. 1 Aerator pulweryzacyjny pracujący na Jeziorze Trzesiecko

c). Aerator firmy OTTERBINE®

Stosowanie aeratorów firmy OTTERBINE® BAREBO INC. rekomendowane jest do napowietrzania otwartych zbiorników wodnych, które zapewniają nie tylko odpowiednie natlenienie wody, ale również estetyczny wygląd, łącząc w jednym urządzeniu funkcję aeratora i fontanny (Rys. 2).



Rys. 2. Budowa aeratora napowietrzającego (www.bonita.com.pl)

Dzięki pracy aeratora w przepływającej wodzie następuje zmniejszenie ilości rozpuszczonych gazów, w tym dwutlenku węgla, lotnych syntetycznych związków organicznych i węglowodorów. Producent gwarantuje pozbycie się nieprzyjemnej woni poprzez zmniejszenie ilości substancji zapachowych. Urządzenie to, według producenta, pozwala zredukować zakwity wody, jak również zapobiec zamarzaniu tafli w zimie (<http://www.bonita.com.pl>).

d). Aerator firmy PolimatEko z Torunia

Firma PolimatEko proponuje stacjonarny system aeracji pulweryzacyjnej opracowany na sprawdzonych technologiach rekultywacji jezior. Aerator firmy PolimatEko pobiera wodę naddenną poprzez bardzo sprawną pompę, następnie po procesie pulweryzacji napowietrzona woda grawitacyjnie rurociągiem (może być ich kilka) spływa do wyznaczonego miejsca na dnie jeziora (Konieczny 2009).

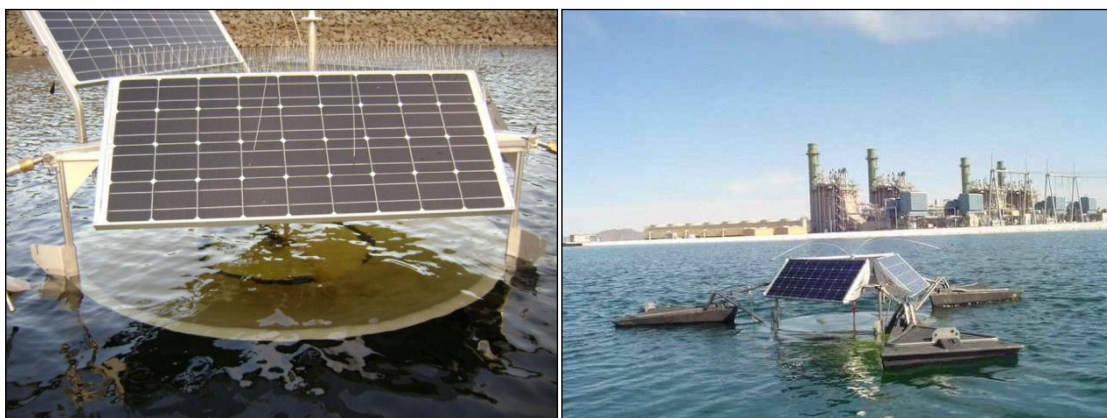


Rys. 3. Urządzenie firmy PolimatEko zainstalowane nad Jeziorem Starodworskim w Olsztynie (Fot. J. Sztramski)

Dzięki tej nowoczesnej technologii firma zakłada usunięcie gazowych pozostałości z beztlenowego rozkładu materii organicznej deponowanej na dnie, w tym toksycznego siarkowodoru, zahamowanie przenikania z osadów dennych do wody związków fosforu, ograniczenie zakwitów sinicowych a tym samym biomasy glonów, wzrost przejrzystości wody, poprawę bilansu tlenowego zbiornika, rozwój fauny dennej, ryb i roślinności.

#### e). Urządzenie Solar Bee

W urządzeniach Solar Bee wykorzystano pływające mieszadło zasilane energią słoneczną. Wydobyta ze wskazanej głębokości woda rozlewa się po powierzchni zbiornika przy czym powstaje w warstwie powierzchniowej przepływ quasi-laminarny. W tej technologii można równocześnie dozować np. enzymy czy koagulanty lub dodatkowo napowietrzać (Hudnell, 2009).



Rys.4. Pracujące urządzenia Solar Bee z panelami słonecznymi (www.solarbee.com)

Urządzenie Solar Bee składa się z pływającego pontonu, panelu słonecznego i silnika. Solar Bee unosi się na powierzchni wody, węzłem pobierana jest woda z danej głębokości i rozprzestrzeniana na powierzchnię zbiornika. Technologia pozwala na precyzyjny pobór wody z danej powierzchni bez zakłócania osadów. Urządzenie może wymieszać ok. 38.000 l/minutę. Przepływ jest możliwy dzięki użytemu silnikowi zasilanemu energią słoneczną. Urządzenie jest w stanie pobrać wodę z głębokości od 3 - 100 m (www.solarbee.com).

### 3.2. PRZEPLUKIWANIE WÓD JEZIORNÝCH

Metoda polega na przepłukiwaniu wód silnie zeutrofizowanych jezior wodą lepszej jakości. Metoda ta tylko w niewielu przypadkach rokuje powodzenie. Przepłukiwanie zbiorników może być z sukcesem prowadzone tylko dla jezior płytkich, polimiktycznych, nieuwarstwionych termicznie i chemicznie (Cooke i in., 2005). W Polsce nie ma danych na temat stosowania tej metody (Lossow 1996).

### 3.3. ODPROWADZANIE WÓD HYPOLIMNIONU

Zasadą metody jest odprowadzanie do odpływu odtlenionych i wzbogaconych w pierwiastki biogenne wód hipolimnionu. Specjalny rurociąg, zakończony syfonem, jest ułożony na dnie zbiornika pobierając wodę z głęboczków. Metoda ta zastosowana na Jeziorze Kortowskim i zbiorniku Pławniowice jest pozytywnie oceniana co do skuteczności choć w dłuższej perspektywie czasowej. Metoda ta została zastosowana na kilku jeziorach Polski (Olszewski, 1959; Lossow 1996; Mientki, 2000; Kostecki, 2007).

### 3.4. USUWANIE OSADÓW DENNYCH

Osady denne stanowią źródło zasilania wody w związki biogenne. Stosuje się pogłębianie jezior przy użyciu bagrownicy ssawnej przy równoczesnym usuwaniu nadmiaru roślinności litoralowej wraz z osadami. Powoduje to powiększenie pojemności zbiorników i zmniejszenie stosunku osadów do masy wody i z reguły poprawę stanu troficznego jeziora (Keizer i Sinke, 1992; Piecuch i Plesiewicz 1996; Cooke i in., 2005). Usuwanie osadów dennych jest niewątpliwie jedną z najskuteczniejszych metod odmładzania jezior. Jest to jednak metoda najtrudniejsza technicznie i najdroższa. Główną barierę stanowi brak terenów do składowania i obróbki osadów. W myśl obowiązujących przepisów prawnych osad jeziorny jest odpadem.

W Polsce metody tej użyto na 6 jeziorach (Lossow 1996). Kleeberg i Kohl (1999) prowadzili doświadczenia laboratoryjne dotyczące usuwania warstwy osadów dennych. Po usunięciu warstwy 10 cm osadów zaobserwowano zmianę stężenia fosforanów w poszczególnych frakcjach w warstwie odsłoniętej. Następnie po kilku dniach stężenie wydzielanego fosforu z osadów wzrosło prawie pięciokrotnie! Stwierdzili, że dynamika

przemian form fosforu w tej kilkucentymetrowej warstwie osadów jest w niewielkim stopniu zależna od mechanizmów deponowania fosforu w osadach. Cykl fosforu i jego przemiany są w dużej mierze regulowane przez transport fosforu cząsteczkowego do osadów z toni wodnej. Zaobserwowali, że redukcja fosforanów powinna dotyczyć redukcji ładunku zewnętrznego, co daje lepsze efekty niż bagrowanie (Kleeberg i Kohl 1999). Należy wspomnieć o rozwijaniu metod rekultywacji zatok morskich i stref przybrzeżnych, gdzie główną techniką są prace refulacyjne i stosowanie koagulantów (Schauser i in., 2003; Wiśniewski, 2009).

### 3.5. OBRÓBKA OSADÓW DENNYCH

Zasadą tej metody jest utlenianie związków zredukowanych w górnych warstwach osadów dennych, przy równoczesnym wiązaniu fosforu. Przy użyciu specjalnego urządzenia wprowadza się do osadów sprężone powietrze oraz chemikalia np. chlorek żelaza III. Metody polegające na bezpośrednim oddziaływaniu na osady denne mają, jak się wydaje dużą przyszłość (Lossow, 1996; Mieszczanki i Wiśniewski 2006). Taką metodą rozpoczęto w roku 2009 rekultywację Jeziora Jelonek i Winiary koło Gniezna (inf. osobista - prof. R. Wiśniewski).

Jedną z interesujących metod było użycie wydobytej ze strefy litoralu niemieckiego jeziora Arendsee skały osadowej węglanowo ilastej (margiel jeziorny). Bogata w wapń margiel została pobrana ze strefy litoralu a następnie rozsiana na powierzchni jeziora w celu związania fosforanów i zapobiegnięciu rozwojowi cyjanobakterii. Do prac użyto pogłębiarki zasysająco - przepłukującej zaopatrzonej w geochemiczny monitoring. Autorzy uważają tą metodę za szybką, taną z długim efektem działania (Stüben i in. 1998).

### 3.6. METODY BIOLOGICZNE

#### a). Sterowanie zespołem ichtiofauny

Do częstych metod w rekultywacji jezior stosuje się kaskadowe oddziaływania troficzne z popieraniem populacji ryb drapieżnych (oddziaływanie top-down). W ten sposób wpływamy na ograniczenie liczebności fitoplanktonu przez zooplankton oczekując poprawy jakości wody (Prejs i in., 1994; Gołdyn, 1996; Lampert i Sommer, 2001). Kolejną metodą biomanipulacji z ichtiofauną jest usunięcie ryb planktonożernych i bentosożernych. Taką metodę zastosowano w Danii na płytkich eutroficznych jeziorach usuwając od 41 - 1360 kg



ryb z ha. Zaobserwowano, że usunięcie już 200 kg ryb z hektara dawało pozytywny efekt a połączenie biomanipulacji ze środkami chemicznymi zwiększało efektywność zabiegu. Następowo obniżenie stężenia fosforu całkowitego, azotu całkowitego, materii zawieszanej i koncentracji chlorofilu od 50 - 70% w stosunku do wartości sprzed zabiegu. Jeziora, na których zastosowano taki zabieg powracały do stanu sprzed rekultywacji po upływie 6-10 lat (Søndergaard i in. 2008).

Stosuje się również całkowitą eliminację ryb co przyczynia się do intensywnego rozwoju skorupiaków planktonowych należących do *Cladocera* i *Copepoda* oraz larwy owadów makrozoobentosowych. Najczęstszym niepowodzeniem zabiegów biomanipulacyjnych był rozwój dużych form fitoplanktonu, zwłaszcza kolonijnych sinic. Można także oczekiwać drapieżnictwa na dużych wioślarkach przez drapieżny zooplankton i larwy wodzenia *Chaoborus*. Metoda ta jest stosowana na kilku jeziorach w Polsce, najczęściej z innymi rodzajami zabiegów (Gołdyn, 1996; Heese 2005a).

Na zbiorniku stratyfikowanym w Niemczech. Przeprowadzono zabieg usunięcia, poprzez wyłowienie, ryb karpowatych oraz wprowadzenie drapieżników. Oczekiwane zmiany w strukturze gatunkowej oraz w jakości wody pojawiły się po kilku latach. Należy zaznaczyć, że jednocześnie zastosowano strącanie kalcytem co prawdopodobnie przyspieszyło poprawę jakości wody. Sama biomanipulacja w stratyfikowanych jeziorach nie zdaje rezultatów (Kasprzak i in., 2003).

#### b). Kształtowanie zespołu makrofitów

W rzekach i jeziorach makrofity mogą powodować retencję nutrientów przez wydłużenie czasu zatrzymania zwykle do całego sezonu wegetacyjnego. Makrofity działają również jako filtry dla opadającej cząsteczkowej materii organicznej. Makrofity zwiększają sedymentację i retencję biogenów poprzez depozycję. Makrofity mogą gromadzić w sobie ok 12% dostarczanych nutrientów przez rzeki (Schulz i in., 2003).

W literaturze znajdziemy także propozycje nasadzeń makrofitów w zależności od możliwości adaptacyjnych i środowiskowych (Górniak i in., 2006).

#### c). Źródło biocydów - słoma jęczmienna

Zakwity sinicowe z powodzeniem zredukowano stosując słomę jęczmienną. Ze słomy umieszczonej w wodzie (Rys. 5) wydzielane są związki fenolowe, które niszczą komórki sinic. Co więcej, badania prowadzone przez Ferrieriego i in. (2005) sugerują, że słoma

jęczmienna może oddziaływać na wybraną grupę glonów i może zmieniać skład gatunkowy w poszczególnych grupach. Waybright i Terlizzi (2009) wskazują, że składniki wydzielane przez słomę jęczmienną w wyniku reakcji fotochemicznych czy aktywności mikroorganizmów odpowiedzialne są za zmniejszenie aktywności sinic co więcej wykazują wysoką trwałość. Badania laboratoryjne, na innej grupie toksycznych glonów, przeprowadzone przez Grovera i in. (2007) wskazują, że substancje ekstrahowane ze słomy jęczmiennej nie zmniejszają liczebności i nie niszczą komórek glonów z klasy złotowiciowców *Prymnesium parvum*. Glon ten powoduje śnięcia ryb, występuje w stawach hodowlanych oraz na terenach nadmorskich.

Słomę jęczmienną proponuje się do użycia w małych, płytkich jeziorach, stawach i oczkach wodnych. Wspólnie z liśćmi młodego dębu dają dobre choć krótkotrwałe efekty. Poprawiają widoczność w wodzie, redukują nieprzyjemny zapach i rozrost sinicy *Microcystis* i glonu *Chlorella* (Ridge i in., 1999).



Rys.5. Baloty słomy jęczmiennej na jeziorze Konin koło Trzciela (dzięki uprzejmości prof. R. Wiśniewskiego)



#### d). Biofiltracja - *Dreissena polymorpha*

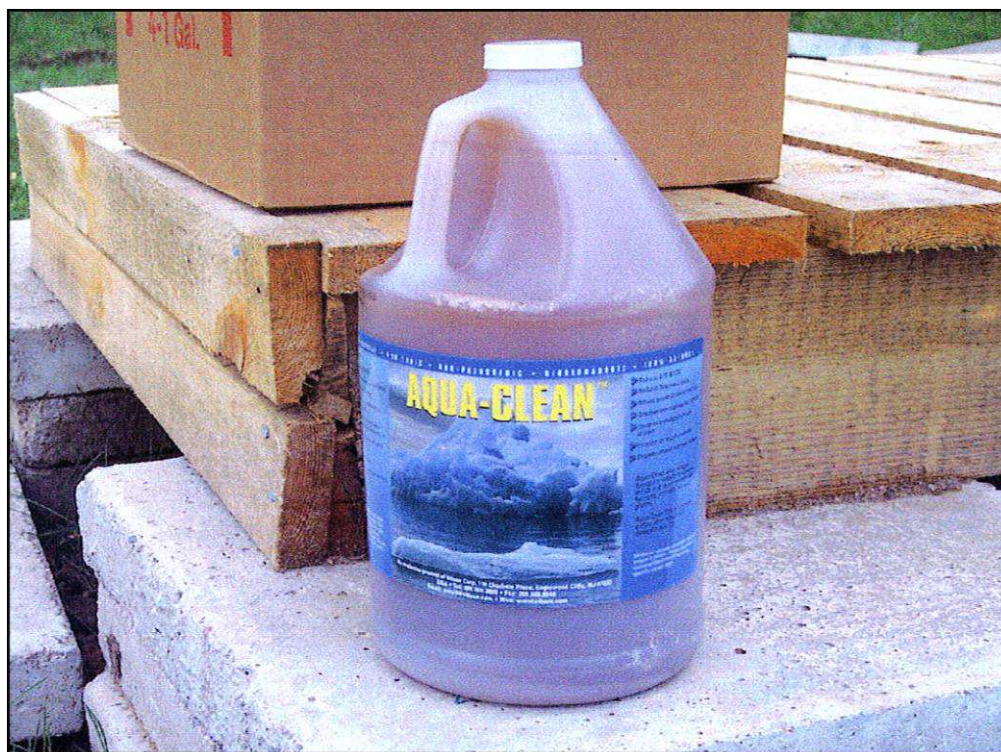
Małż racicznica zmienna (*Dreissena polymorpha*) używana jest również do rekultywacji jezior. Caraco i in., (1996) badali możliwość filtracji fitoplanktonu przez racicznicę i wskazali na istotną rolę tych organizmów w ekosystemach. Szczególnie ważna jest jej zdolność do filtrowania znacznych objętości wody. W procesie tym następuje wychwycenie jadalnych cząstek sestonu, a odrzucenie cząstek niejadalnych. Przyczynia się to do oczyszczania wody z zawiesiny i ograniczania symptomów eutrofizacji. Małże te mają także duże znaczenie w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych dzięki kumulacji różnych związków wychwytywanych z przefiltrowanej wody i wbudowywanych w ich ciała i muszle. Są to zarówno biogeny (N i P), jak i metale ciężkie, które w ten sposób usuwane są na pewien czas z obiegu wody (Gelda i Effler, 2000; Stańczykowska i Lewandowski, 1993; Królak, 1997).

Racicznice stanowią też ważną bazę pokarmową dla wielu gatunków zwierząt. Osiadłe małże zjadane są głównie przez raki, ryby (płoc *Rutilus rutilus*, węgorza *Anguilla anguilla*, leszcza *Abramis brama* i in.), ptaki (łyskę *Fulica atra*, czernicę *Aythya fuligula*, głowienkę *Aythya ferina* i wiele innych) oraz ssaki (np. piżmak *Ondatra zibethica*) związane ze środowiskiem wodnym (Stempniewicz, 1974; Prejs i in., 1990, Molloy i in., 1997). Racicznica tworzy również mikrośrodowiska dla innych małych bezkręgowców oraz przyczynia się do resuspensji osadów dennych. Muszle małży po ich śmierci tworzą usypisko w obrębie sublitoralu stanowiące ponad 90% osadów tej strefy (Lewandowski, 2001). Po wprowadzeniu małży do środowiska wodnego zaobserwowano zmiany zespołów planktonu roślinnego i fauny dennej. Ilość glonów w toni wodnej zmniejszyła się prawie o 60%, stężenie fosforu o 42%, a tym samym znacznie wzrosła przezroczystość wody. Zmienił się system funkcjonowania całego ekosystemu. Rolę fitoplanktonu jako głównego producenta materii organicznej przejęły glony denne, uległy też przekształceniom kolejne ogniwa łańcucha pokarmowego (Nalepa i Fahnenstiel 1995). Krajowe doświadczenia wskazują, że usuwanie sestonu przez racicznicę może być wykorzystywane jako metoda wspomagająca inne zabiegi rekultywacyjne (Wiśniewski i Domański 1993).

#### e). Preparaty mikrobiologiczne (Inżynieria Biomasy)

Preparatem rekomendowanym przez firmę Blue Planet LLC do rekultywacji zbiorników wodnych jest roztwór wodny o nazwie handlowej Aqua-Clean (Rys. 6). Według informacji firmy jest to preparat utworzony na bazie wyselekcjonowanych szczepów bakterii. Według producenta po zastosowaniu tego specyfiku można osiągnąć następujące korzyści:

- przywrócenia w jeziorze naturalnej jakości wody,
- przywrócenia zdolności rekreacyjnej,
- przywrócenia dobrych warunków dla pływania i żeglugi,
- pobudzenia gospodarki rybackiej.



Rys. 6. Testowany preparat Aqua-Clean firmy Blue Planet

Podstawowym zastosowaniem rekomendowanego preparatu jest wspomaganie procesów oczyszczania ścieków bytowych, przemysłowych ze szczególnym wskazaniem na ścieki pochodzące z rolnictwa i przemysłu spożywczego. Według producenta specyfik redukuje trujący siarkowodór, gaz niebezpieczny dla zdrowia ludzi i zwierząt, redukuje amoniak, obniża zawartości biologicznego (BZT<sub>5</sub>) i chemicznego (ChZT) zapotrzebowania na tlen. Producent wskazywał na znaczenie preparatu w walce z komarami i ich larwami żyjącymi w wodzie oraz na poprawę jakości środowiska wodnego. Wykazuje właściwości do utylizacji osadów dennych metodą biodegradacji (Van Hove, 2004). W latach 2004 - 2006 przeprowadzono przez Katedrę Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej badania skuteczności preparatu w skali półtechnicznej w specjalnych lagunach. Wykonano testy w celu określenia skuteczności i dawki preparatu bakteriologicznego. W lagunach umieszczono 7,6 m<sup>3</sup> osadu z jeziora Jamno oraz dopełniono wodą jeziorną. Do jednej z lagun został dodany

oceniany preparat, druga stanowiła punkt odniesienia. Badano podstawowe parametry fizykochemiczne wód i osadów, jak również wykonano serię biotestów na toksyczność wody oraz osadów. Zastosowanie preparatu miało wpływ na dynamikę zachodzących procesów w wodzie i osadach. W zbiorniku z preparatem cały czas obserwowano podwyższoną zawartość przewodnictwa elektrolitycznego właściwego i przyspieszony obieg biogeochemiczny podstawowych nutrientów. Zjawiskiem niepokojącym była niekorzystna relacja zasobów fosforu i azotu, mogąca w warunkach naturalnych sprzyjać masowemu pojawieniu się sinic (Heese 2005b; Heese i Skowronek 2006).

Eksperymenty z zastosowaniem wyhodowanych szczepów bakterii podawanych bezpośrednio do osadów przeprowadził Walczak (2010). Metodę tą jako bioaugmentację uznał za skuteczną celem znacznego zmniejszenia stężeń w osadzie azotu i węgla organicznego.

### 3.7. INAKTYWACJA ZWIĄZKÓW BIOGENNYCH

Metoda polega na bezpośrednim strącaniu fosforu z toni wodnej jeziora i inaktywacji jego związków w osadach dennych. Jako koagulanta używano między innymi soli żelazowych, siarczanu glinowego, glinki bentonitowej wzbogaconej lantanem. Z danych wynika, że tą metodą jest rekultywowanych kilkadziesiąt jezior w Europie i USA.

Inaktywacja fosforu, pierwiastka będącego głównym czynnikiem eutrofizacji w wodach słodkich, jako metoda rekultywacji jezior była stosowana już w latach 70 (Gawrońska i in., 2005). Zalecano ją do różnych typów jezior, w których pomimo odciążenia ładunku zewnętrznego następuje proces uwalniania z osadów dennych. W tej metodzie wykorzystuje się związki żelaza i glinu. Często używanymi koagulantami były związki glinu stosowane głównie jako uwodnione siarczany (Gawrońska i Lossow, 2003).

#### a) PAX - koagulanty oparte o $Al^{3+}$

Często stosowanym koagulantem jest chlorek glinu posiadający aktywne formy polimeryczne – m.in. chlorek poliglinu (PAX). Jego zaletą jest możliwość zastosowania mniejszych dawek, szybkie tworzenie kłaczków, wytwarza mniejszą ilość osadów, można go łatwo rozprowadzać po jeziorze. Rozcieńczony koagulant rozprowadza się równomiernie po całej powierzchni jeziora, wprowadzając go tuż pod powierzchnię wody (Gawrońska i Lossow, 2003; Gawrońska i in., 2005).

Glin jest szeroko stosowanym związkim w rekultywacji jezior. Wysoka produkcja pierwotna powoduje wzrost pH w kolumnie wody, co może być przyczyną uwalniania fosforanów związanych z glinem. Lewandowski i in. (2003) używali soli glinu jako koagulanta na jeziorze Süsser w Niemczech. Badania wskazują, że glin aplikowany do jeziora wiązał się z fosforanami co zauważono w trakcie badań specjacji fosforu w osadach dennych. Zwiększyła się frakcja osadu, w której fosforany związane są z glinem (Lewandowski i in., 2003). Frakcje fosforu w osadach po aplikacji siarczanu glinu badała również Gawrońska i Brzozowska (2002). W tym eksperymencie uzyskano również wzrost fosforu we frakcji NaOH (fosfor związany z glinem). Przy zachowaniu dobrych warunków tlenowych przy dnie fosforany związane z glinem mogą nie ulegać resuspensji (Gawrońska i Brzozowska, 2002; Auvray i in., 2006). Wykonane przez Egemose i innych (2009) doświadczenia, na osadach pochodzących z jeziora Möllen w Niemczech, dotyczące resuspensji fosforanów z osadów wskazują, że zaraz po aplikacji stabilność osadu zostaje naruszona. Rozpuszczony glin wyraźnie wzrasta w wodzie nadosadowej po aplikacji a w okresie zimowym dodatkowo rośnie pH. Mimo tego koncentracja rozpuszczonego fosforu stale zmniejszała się z powodu dużej zdolności wiązania przez kłaczki glinu.

Aplikacja glinu do płytkich jezior wiąże się z możliwością jego uwalniania z osadów dennych. Również uwalnianie glinu i wysokie pH może przyczyniać się do zwiększenia koncentracji rozpuszczonego glinu w kolumnie wody (Egemose i in., 2009).

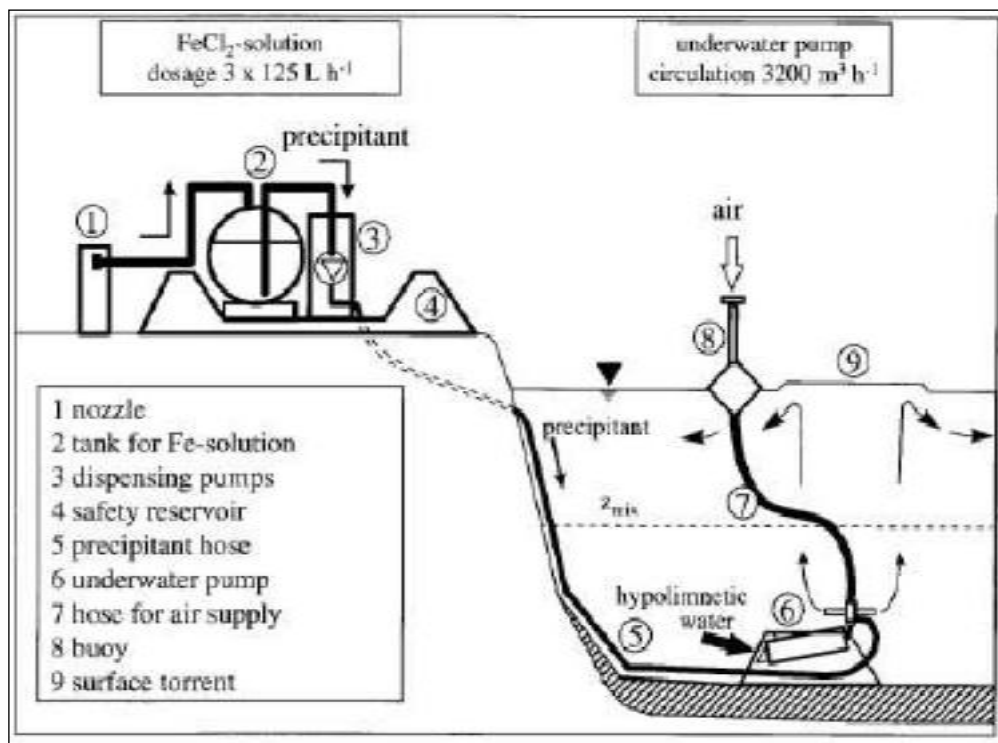
b) PIX - koagulanty oparte na  $Fe^{3+}$

Kolejnym stosowanym koagulantem jest siarczan żelaza (PIX). Jest on środkiem strącającym i koagulującym służącym do oczyszczania wody i ścieków. Dzięki reakcjom strącania i hydrolizy przy zastosowaniu preparatu PIX będą tworzyć się mieszaniny różnych trudno rozpuszczalnych związków ze zdecydowaną przewagą fosforanu żelaza. Związki te tworzą mineralne osady podobne do powszechnie występujących w glebie i osadach dennych.

Dawkowanie preparatu PIX budzi obawy i wątpliwości z powodu nieuniknionego procesu obniżania odczynu pH (Cierpiszewski, 2002). Użycie preparatu PIX umożliwia obniżenie stężenia fosforanów w wodzie praktycznie do niewykrywalnych wartości (Gawrońska i in., 2001; Liu i in., 2009). W praktyce, przy zastosowanych dawkach przy rekultywacji Jeziora Trzesiecko, nie obserwowano obniżenia pH wody (Heese, 2006; 2007).

c). Metoda Riplox-Ripl

Kolejną metodą inaktywacji fosforanów z równoczesną mineralizacją materii organicznej w osadach jest metoda Riplox-Ripl. Jest to metoda dwustopniowa. Do osadów podawany jest  $\text{FeCl}_2$  lub  $\text{FeCl}_3$  wraz z  $\text{CaCO}_3$  jako buforem. Następnie do wody podaje się  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . W ten sposób uzyskuje się redukcję fosforanów i dobrze natlenioną powierzchniową warstwę osadów zapobiegającą uwalnianiu się fosforanów (Wiśniewski, 2000; Cooke i in., 2005). W literaturze można spotkać szereg modyfikacji tej metody (Cook i in., 2005).



Rys. 7. Schemat urządzenia służącego do metody Riplox-Ripl (dzięki uprzejmości prof. R. Wiśniewskiego, referat wygłoszony na Poleko 2008)

d). Depox®

Inną metodą jest stosowanie związku zwanego Depox®. Jest to związek składający się z trójwymiarowych makromolekuł hydroksotlenku żelaza  $(\text{FeOOH})_n$ . Ta struktura jest zdolna do włączania  $\text{NO}_3^-$  w stosunku molarnym 0,3 (Fe:N). Związek wykazuje właściwości

sorpcyjne nawet gdy pH jest niskie. Istnieją dwa typy związku Depox®: Depox®Fe i Depox®Al/Fe.

Depox®Fe oddziałuje z kwasem azotowym obejmując uwodnione związki żelaza. Dodatek wodorotlenku wapnia inicjuje strącanie, utrzymując pH na poziomie 8,5 i kształtując prawie neutralną pod względem pH zawiesinę. Analogicznie dla Depox®Al/Fe używana jest mieszanina żelaza i azotanu glinu rozpuszczonych w wodzie związków ze stosunkiem masy 1:2 (Fe:Al). Kiedy zawiesina Depox® jest podawana do wody jeziornej kształtuje duże płatki, które sedimentują do osadów (Wauer i in., 2005a).

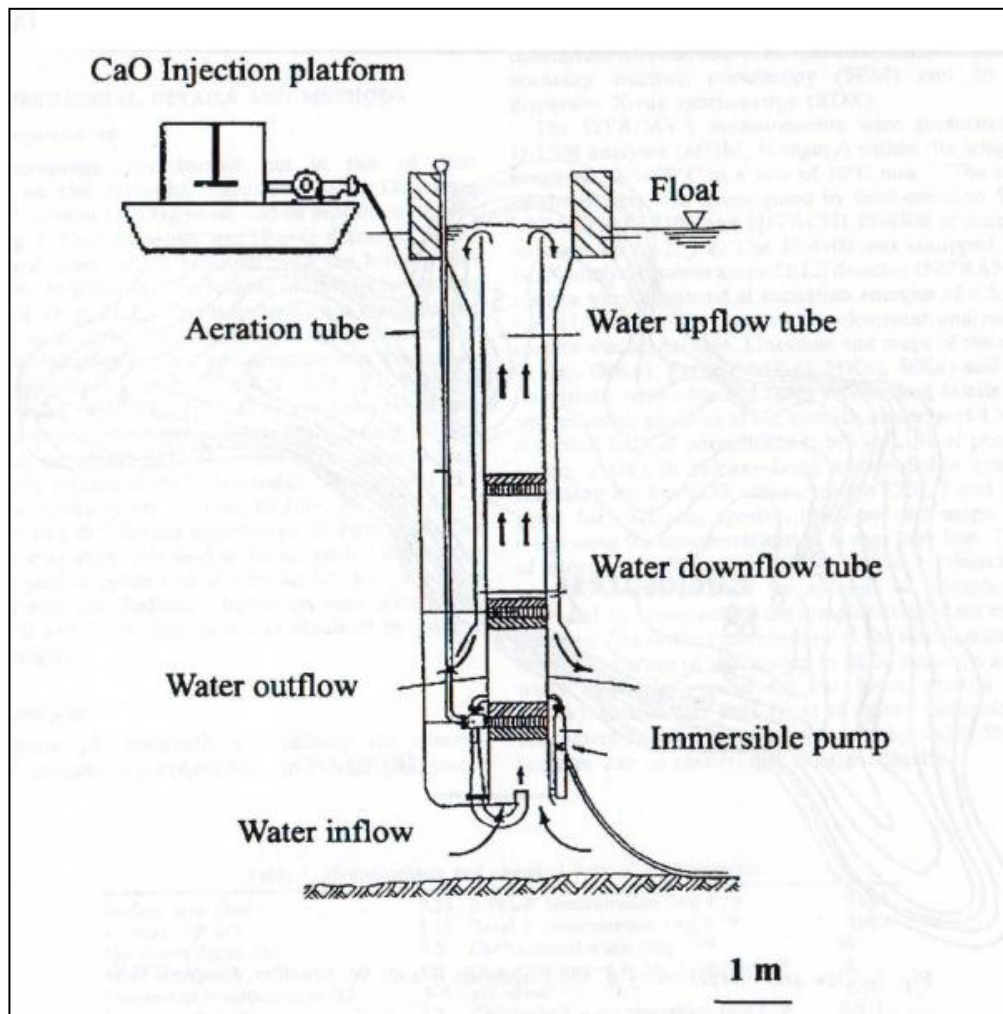
e). Wodorotlenek wapnia wraz z nienasyconym węglanem wapnia

Do redukcji fosforanów używa się również wodorotlenek wapnia. Na powierzchnię wody dodaje się wapno (CaO) oraz wodorotlenek wapnia. Dittrich i in. (1997) podczas badań na jednym z niemieckich jezior wykazali, że dodatek tych związków jest bardzo skuteczny w redukcji biomasy fitoplanktonu oraz fosforu. Badania przeprowadzono podczas letniej stratyfikacji kiedy to drobiny tlenku wapnia osiadały na dnie częściowo rozpuszczając się w hipolimnionie, w którym wystąpił nienasycony  $\text{CaCO}_3$ . To nienasycenie może być eliminowane przez wstrzyknięcie CaO. Fosfor współwytrąca się z wapniem i jest mniej dostępny dla sinic. Tlenek wapnia (CaO) wstrzykuje się na daną głębokość oraz napowietrza (Rys. 8) przy pomocy specjalnie zaprojektowanego urządzenia TIBEAN 150S (Dittrich i in. 1997).

f). Inaktywacja przy zastosowaniu glinki Phoslock®

Preparat ten jest zmodyfikowaną glinką, będącą mieszaniną bentonitu i lantanu, zdolną do wiązania fosforu biodostępnego w wodzie oraz w osadach dennych zapobiegając jego wtórnemu uwalnianiu. Lantan może być wiązany w strukturze minerału ilastego w szerokim zakresie warunków fizykochemicznych (Ross i in., 2008 za Douglas i in., 2000). Fosforan lantanu jest wysoko stabilnym minerałem o nazwie rabdofan-La ( $\text{LaPO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ). Preparat ten ma najwyższą efektywność usuwania fosforanów z wody przy wartościach pH pomiędzy 5 a 7, nie zmienia przewodności wody, jak również nie odłącza fosforanów w warunkach beztlenowych (Ross i in., 2008). Phoslock działa na dwa sposoby. Po pierwsze opadając na dno wiąże fosfor biodostępny zawarty w zbiorniku wodnym (Kaczorkiewicz i Heese, 2008). Po przejściu przez toń wody Phoslock tworzy cienką warstwę na powierzchni osadów

dennych, która skutecznie zatrzymuje fosfor uwalniany podczas zmiany warunków fizykochemicznych, szczególnie przy niskim potencjale redox.



Rys. 8. Schemat urządzenia Tibean 150S według Dittricha i in. (1997)

Biodostępny fosfor w strukturze Phoslock'u może być wiązany w warunkach beztlenowych i szerokim zakresie pH (4,5 – 8,5), zasolenia oraz temperatury wody (Robb i in., 2003; Skinner i Hobson, 2008). Badania prowadzone przez Instytut Biologii w Danii wskazują, że Phoslock stabilizuje osady dennie w odróżnieniu od glinu (Al), który nie ma takich właściwości. Po podaniu glinki bentonitowej do osadu następuje jego duża konsolidacja, co może być istotne przy kolonizacji makrofitów (Egemose i in., 2010). Wspomniani autorzy sugerują, że jaśniejszy osad w wyniku dodania glinki polepsza warunki świetlne w zbiorniku (Egemose i in., 2010).





Rys. 9. Aplikacja preparatu Phoslock ([www.phoslock.pl](http://www.phoslock.pl))

g). Lantan uszlachetniany mezoporowatym  $\text{SiO}_2$

Według Ugurlu i Salmana (1998), adsorpcja jest jedną z technik usuwania fosforanów i jest bardziej efektywna niż środki chemiczne oraz metody biologiczne. Lantan posiada większe możliwości adsorpcyjne w stosunku do fosforanów niż inne metale. Obecnie używa się mezoporowatych materiałów do usuwania toksycznych związków chemicznych z wody ponieważ ich zaletą jest duża powierzchnia przestrzenna i regularne pory rozmiarów nano. Przykładem może być mezoporowata glina (fosforan glinu), używana do eliminacji herbicydów lub chlorowanych fenoli z roztworów wodnych. Lantan przedstawiany jest jako pierwiastek, który aktywniej przyłącza fosforany niż tradycyjne metale, jak również związki lantanu są nietoksyczne i przyjazne dla środowiska (Wasay i in., 1999).

Przy kwaśnym pH adsorpcja fosforanów na La-mezo- $\text{SiO}_2$  jest bardzo wydajna, natomiast dla przykładu przy pH=9 usunięcie fosforanów wynosiło 85% po 10 godzinach. Warunkowane jest to tym, że powierzchnia La-mezo- $\text{SiO}_2$  przenosi więcej ujemnych ładunków. Niska adsorpcja fosforanów przy wysokich wartościach pH wynika ze wzrostu oddziaływania pomiędzy ujemnymi ładunkami  $\text{PO}_4^{3-}$  a ładunkami rozmieszczonymi na powierzchni adsorbentu. W warunkach optymalnych La-mezo- $\text{SiO}_2$  wykazuje szybką



kinetykę adsorpcji i w badaniach uzyskano 100% usunięcie fosforanów (Ou i in., 2007). Stosunek usunięcia fosforanów wzrastał wraz ze wzrostem stosunku molowego La:Si. Kolejne eksperymenty potwierdziły, że La-mezo-SiO<sub>2</sub> jest efektywny w usuwaniu fosforanów (Ou i in., 2007).

#### h). Gips

Wzbudzanie osadów gazami, głównie metanem uważane jest jako kluczowy proces w zasilaniu wewnętrznym zbiornika. Varjo i in. (2003) badali wpływ dwuwodnego siarczanu (VI) wapnia (CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O - gips) na wydzielanie metanu i uwalnianie nutrientów do toni wodnej. Badacze sugerują, że po dodaniu gipsu, głównie związanego z żelazem, do osadów dennych wzrósł potencjał redoks i nastąpiło zmniejszenie produkcji metanu. Jak również zmniejszeniu uległa resuspensja fosforanów do toni wodnej. Gips ewidentnie oddziaływał jako źródło siarczanów w osadach, również wzmacniał aktywność bakterii rozkładających siarczany i przyspieszał czas mineralizacji materii organicznej. Uwalnianie siarkowodoru (H<sub>2</sub>S) i fosforanów, które są niepożądanym skutkiem wzrostu redukcji siarczanów zostało zatrzymane przez aplikację gipsu zawierającego związki żelaza.

### 3.8. DEZINTEGRACJA ULTRADŹWIEKOWA

Jedną z metod likwidacji masowego rozwoju toksycznych sinic jest użycie ultradźwięków niszczących komórki cyjanobakterii. Badania wskazują, że ultradźwięki mogą być stosowane łącznie z koagulantem, co daje lepszy efekt, lub samodzielnie. Podstawowym mechanizmem działania jest efekt kawitacji akustycznej (ultradźwiękowej) w wakuolach gazowych. Tang i in. (2004) prowadzili badania nad efektywnością działania ultradźwięków o częstotliwości 1,7 MHz na komórki *Microcystis aeruginosa*. Wykazali, że po codziennej ekspozycji w polu działania ultradźwięków przy natężeniu 0,6 W/cm<sup>2</sup> wzrost biomasy obniżył się o ok 65%. Wyniki wskazują, że komórki *Microcystis* były podatne na stres wywołany zastosowanymi ultradźwiękami. Tang i in. (2004) uznali tą metodę za efektywną w zapobieganiu zakwitów sinicowych powodującą zmiany w funkcjonowaniu komórek i ich struktur wewnętrznych. Wspomniani autorzy traktowali inny gatunek sinic *Spirulina platensis* taką samą metodą i zauważyli, że biomasa sinic obniżyła się o 30,1% po zastosowaniu ultradźwięków przez 4 minuty w ciągu trzech dni, o 60% po napromieniowaniu przez 12 minut w ciągu 11 dni. Uznali, że dezintegracja ultradźwiękowa jest praktyczną metodą zapobiegania zakwitom

groźnych dla organizmów sinic. Tang i in. (2003) i Heng i in.(2009) stwierdzili po badaniach laboratoryjnych, że optymalny czas naświetlania to 15 sekund przy mocy 60W, używanie wyższych mocy nie jest efektywne. Hao i in. (2004) uważają, że zastosowanie ultradźwięków skutecznie zapobiega namnażaniu się cyjanobakterii i najlepsze efekty osiągnęli przy częstotliwości 200kHz. Sinice poddawane takim zabiegom w warunkach beztlenowych i ciemnych nie były w stanie odbudować wakuoli gazowych (Lee i in., 2000).

### 3.9. METODY Z ZASTOSOWANIEM NANOTECHNOLOGII

Luo i in. (2010) badali wpływ ditlenku tytanu wraz z użyciem promieniowania UV na przemiany fosforu zachodzące w osadach dennych. Z badań wynika, że zawartość fosforu we wszystkich frakcjach zmniejsza się wraz ze wzrostem koncentracji ditlenku tytanu przy zastosowaniu promieniowania UV. Bez użycia promieniowania zaobserwowano zjawisko odwrotne. Zakłada się, że zastosowany  $\text{TiO}_2$  wraz z UV powoduje unieruchomienie luźno związanego fosforu i redukuje uwalnianie rozpuszczonego fosforu z osadów. Badania Luo i in. (2010) sugerują, że fotokataliza nano- $\text{TiO}_2$  może być używana do kontroli przemian i transportu fosforu w osadach dennych, w środowisku wodnym

Można oczekiwać szybkiego rozwoju tych metod służących do ograniczania rozwoju sinic. Kolejną propozycją jest zastosowanie nanokompozytów do niszczenia komórek sinic. Rodríguez-González i in. (2010) zastosowali do tego celu nanokompozyt srebro- $\text{TiO}_2$  wraz z UV uzyskując bardzo dobre wyniki.

### 3.10. SEPARACJA MAGNETYCZNA

W metodzie tej proponuje się użycie magnetycznych nano i mikrocząstek jako związków sorbujących fosforany. Fosforany z tych związków są później usuwane przy zastosowaniu wysokiego gradientu magnetycznej separacji. Vicente i inni (2010a) badali żelazo i magnetyt kontrolując ich kształt i wielkość. Według autorów magnetyczne cząsteczki sorbują więcej fosforanów (27,15 mg P/g Fe) niż cząsteczki żelaza (18,83 mg P/g Fe). Odnowa cząstek magnetycznych następuje przez przemywanie ich wodorotlenkiem sodu (NaOH) co optymalizuje koszty technologii. Powierzchnia cząstek magnetycznych może być także uzdatniana przez grupy amino silanowe (krzemotanowe - APTS) zapobiega to oddziaływaniom magnetycznym i siłom van der Walsa na korzyść stabilności kinetycznej.

Cząsteczki żelaza wzbogacone grupami APTS zwiększają pojemność adsorpcyjną w stosunku do fosforanów. Może to być tłumaczone przez znaczny wzrost mobilności elektroforetycznej. Autorzy rekomendują metodę do rekultywacji jezior jako nie drogą i łatwą do wykonania (Vicente i in., 2010a).

### 3.11. METODY ŁĄCZONE

Przykłady udanych zabiegów rekultywacji i stabilizacji procesów ekologicznych na zamierzonym poziomie dotyczą zastosowania kilku metod jednocześnie. Jednym z przykładów jest zastosowanie różnorodnych zabiegów na starorzeczu Dunaju (Alte Donau) we Wiedniu. Ograniczono dopływ ładunku ze zlewni, z wód podziemnych, ze spływu powierzchniowego, zastosowano chemiczną flokulację ( $\text{FeCl}_3$ ) i podano azotany bezpośrednio do osadów. Dodatkowo zastosowano metody biologiczne t.j. kolonizację dna makrofitami i wprowadzenie ryb drapieżnych oraz zredukowanie ryb planktonożernych. Po niedługim czasie czterech lat uzyskano znaczną redukcję nutrientów, zmniejszenie koncentracji chlorofilu „a”, widzialność krążka Secchiego wzrosła jak również kolonizacja makrofitów przyniosła zamierzone skutki (Donabaum i in. 1999).

Kolejny przykład to zabieg rekultywacji Jeziora Trzesiecko k. Szczecinka. Zabieg ten jest prowadzony od pięciu lat. Program odnowy jeziora nadzorowany jest przez Katedrę Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej. Realizowany jest tam zabieg napowietrzania warstw przydennych w głębozłkach metodą pulweryzacji, strącanie fosforanów z toni wodnej przy pomocy siarczanu żelaza III i biomanipulację składem ichtiofauny. Prowadzone zabiegi przynoszą oczekiwane efekty. Obecnie wody Jeziora Trzesiecko charakteryzują się względnie dobrym stanem ekologicznym i zadawalającą przezroczystością wody, dochodzącą pod koniec sezonu wegetacyjnego do 3 metrów widoczności krążka Secchiego (Heese i in., 2008).

Jezioro Kraenepoel jest 22 ha zbiornikiem o maksymalnej głębokości 1,5 m położonym w Belgii. Prowadzone w nim było gospodarstwo rybackie. W celu rekultywacji jeziora Kraenepoel spuszczone wodę, wysuszono osady denne a część z nich usunięto, zastosowano biomanipulację wprowadzając drapieżniki (szczupaki), oraz pozwolono na rozrost zbiorowiska *Littorelletea*, drobnych bylin wodnych lub ziemnowodnych. Wyniki wskazują, że w części zbiornika w której nie usunięto osadów pH znacznie się obniżyło, osiągając wartości poniżej 4 co prawdopodobnie było skutkiem utlenienia siarczków w

wyniku osuszenia strefy przybrzeżnej. Zabieg ten doprowadził do ograniczenia dostępności biogenów co sprawiło, że zbiorowisko *Littorelletea* nie miało warunków do kolonizacji dna i brzegów. Odmienna sytuacja miała miejsce w drugiej części zbiornika, gdzie usunięto warstwę osadów dennych i tam pH nie obniżyło się tak drastycznie oraz wykształciło się zbiorowisko *Littorelletea*. Autorzy sugerują, że obniżenie poziomu wód w czasie zabiegu rekultywacji powinno być prowadzone łącznie z usunięciem warstwy osadów dennych (Wichelen i in., 2007).

Negatywny wpływ osuszania warstwy osadów zauważono podczas badań jezior oligotroficznycych w górach, gdzie stwierdzono, że osuszanie obniża zdolność sorpcji fosforanów. Ciągłe zmiany poziomów wody wpływają na osuszanie osadów co ma też związek z ocieplaniem klimatu. Zjawiska te mogą przyczyniać się do wzrostu dostępności fosforu w kolumnie wody (Vicente i in., 2010b).

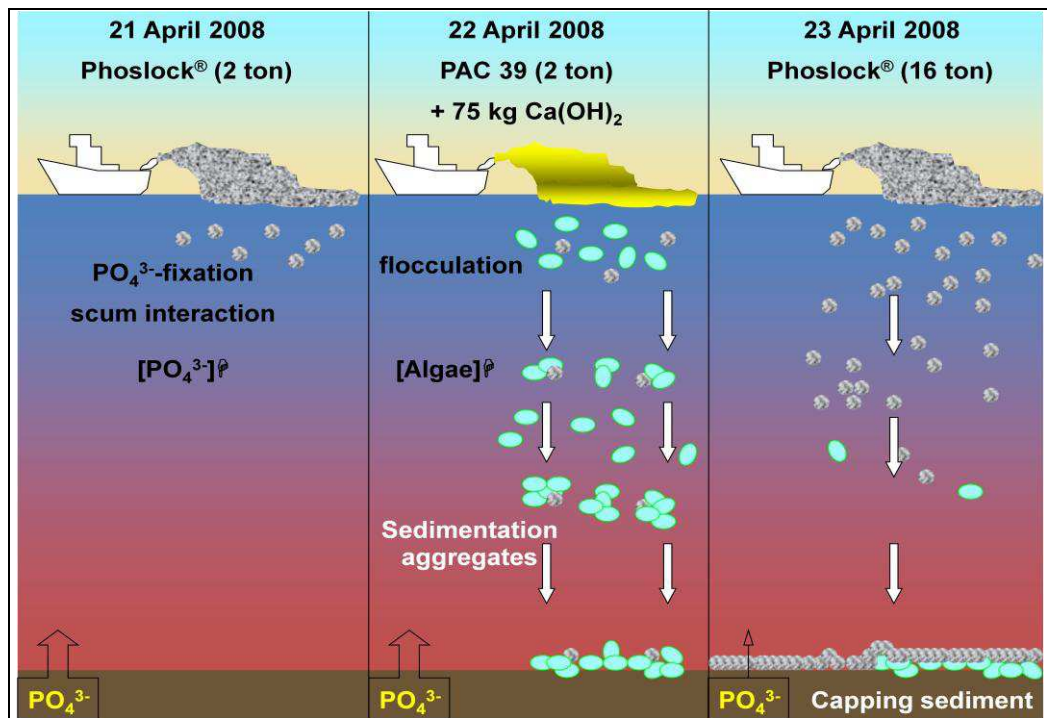
Jezioro Tiefwareensee w Niemczech było rekultywowane przy pomocy glinianu sodu i wodorotlenku wapnia oraz odpowiedniej gospodarki rybackiej przez okres pięciu lat. W tym czasie koncentracja fosforu obniżyła się ponad 80% i wzrosła przezroczystość. Biomasa zooplanktonu i ichtiofauny spadała gwałtownie i prawie liniowo w stosunku do redukcji koncentracji fosforu. Uzyskano w wyniku rekultywacji również obniżenie biomasy fitoplanktonu i koncentracji chlorofilu. Obniżający się trend został zakłócony przez niewiarygodnie wysoką biomasę fitoplanktonu w jednym roku badań. Powolna odpowiedź jeziora na redukcję zewnętrznego ładunku i szybka przy zastosowaniu chemicznych substancji sugeruje, że zakłócenie wewnętrznego cyklu fosforu i jego uwalniania z osadów było decydujące w rekultywacji jeziora. Redukcja zewnętrznego ładunku była potrzebna lecz nie wystarczająca a gospodarka rybacka miała niewielkie znaczenie. Autorzy twierdzą, że inaktywacja fosforu jest najbardziej efektywną metodą w rekultywacji stratyfikowanych jezior w krótkim czasie. Stabilizacja tego stanu jest możliwa tylko przez kontrolę wprowadzanego fosforu jako ładunku zewnętrznego (Mehner i in., 2008).

Nowo testowaną metodą jest metoda "Flock & Lock" (strącić i zablokować). Zastosowano ją m. in. na zbiorniku śródmiejskim, silnie zeutrofizowanym służącym celom rekreacyjnym w De Rauwbraken w Holandii. Na zbiorniku co roku pojawiały się silne zakwity sinic a widzialność krążka Secchiego nie przekraczała 1 m. Te symptomy przyczyniły się do zamknięcia zbiornika dla celów rekreacyjnych. Próbowano różnych metod rekultywacyjnych między innymi nasadzenia makrofitami co nie przyniosło żadnych efektów. Przyczyną było wewnętrzne zasilanie w fosforany pochodzące z osadów dennych.

Zdecydowano się na zastosowanie innowacyjnej metody "Flock & Lock" polegającej na łączeniu metod przy użyciu flokulanta (polichlorku glinu PAX) oraz Phoslocku (Lurling i van Oosterhout, 2009). Flokulant miał za zadanie strącić całą pulę fosforanów z toni wodnej, zarówno fosforany bezpośrednio dostępne jak i fosfor występujący w cząsteczkach oraz uwalniający się z osadów.

Phoslock usuwa rozpuszczone fosforany z kolumny wody oraz tworzy cienką warstwę okrywającą osady i wychytującą fosforany, które stają się dostępne po rozkładzie materii organicznej. Działanie soli glinu jest dobrze znane, używane są one do strącania i inaktywacji fosforanów (Cooke i in., 2005). Dodanie soli glinu wpływa na tworzenie bezpostaciowych polimerów wodorotlenku glinu  $[Al(OH)_3]$ . Wodorotlenki glinu tworzą kłaczkę, które wraz z sedymentującą materią organiczną tworzą aktywną barierę zapobiegającą uwalnianiu fosforanów z osadów dennych (Rydin i Welch, 1998, 1999; Lewandowski i in., 2003). Na zbiorniku De Rauwbraken użyto 2 tony PAX 39 oraz dla utrzymania odpowiedniego pH dodano wodorotlenek wapnia  $[Ca(OH)_2]$ . Efekt zablokowania ładunku wewnętrznego fosforu został wywołany przez Phoslock - glinę, modyfikowaną lantanem. Jony lantanu tworzą z fosforanami nierozpuszczalny związek - rabdofan:  $La^{3+} + PO_4^{3-} = LaPO_4 \cdot nH_2O$ . Jest to związek o bardzo niskim współczynniku rozpuszczalności (Johanneson i Lyons, 1994; Liu i Byrne, 1997).

W opisywanej metodzie aplikacja związków została wykonana w kwietniu 2008 roku w ciągu trzech dni. Schemat aplikacji przedstawiono na rysunku numer 10. Po zabiegu stężenie fosforu całkowitego w wodzie wynosiło poniżej 0,1 mg P/l, mętność poniżej 1 NTU, koncentracja tlenu wynosiła od 5 mgO<sub>2</sub>/l przy dnie do wartości powyżej 10 mgO<sub>2</sub>/l. Wartości pH utrzymywały się w granicach 7 w całym słupie wody. Widzialność krążka Secchiego wzrosła do 6 metrów przy 10 metrowej głębokości zbiornika. Po aplikacji wzrosła różnorodność biologiczna organizmów, nastąpił wzrost różnorodności larw owadów, skorupiaków, ślimaków i płazów (Lurling i van Oosterhout, 2009).



Rys. 10. Schemat aplikacja na zbiorniku Rauwbraken w Holandii (Lurling i van Oosterhout, 2009)

Po aplikacji zauważono efektywne usunięcie komórek sinicowych. Obniżyło się stężenie fosforanów i glonów, przez co nastąpiło zwiększenie przezroczystości wody i natlenienie. Nastąpił rozwój makrofitów nawet na głębokości 9 metrów. Stężenie glinu i lantanu w wodzie nie przekraczało obowiązujących norm (Lurling i Oosterhout, 2009).

Kolejny przykład to zastosowana metoda dla Jeziora Okaro w Nowej Zelandii. Jezioro to jest zbiornikiem monomiktycznym w stanie eutrofii. Zabieg rekultywacji obejmował utworzenie 2,3 ha mokradła, które miało redukować dopływ ładunku ze zlewni. Następnie zaaplikowano siarczan glinu oraz zastosowano przykrycie osadów przy pomocy modyfikowanych zeolitów celem redukcji ładunku wewnętrznego z osadów. Zeolit rozprowadzany był przez firmę Blue Pacific Minerals z Nowej Zelandii. Jest to materiał glinowo - krzemowy o rozmiarach ziaren od 1-3 mm, mający dużą powierzchnię pozwalającą na adsorpcję nutrientów. Według autorów Özkundackiego i innych (2010) średnia koncentracja fosforu obniżyła się o 41% przed okresu rekultywacji. Jak również obniżył się ładunek fosforu wydzielanego z osadów. Autorzy twierdzą, że zastosowana przez nich technika raptownie obniża koncentrację fosforu całkowitego. Jednak status troficzny Jeziora Okario wykazał wysoką odporność na zmianę swego stanu. Autorzy uważają, że stosowanie

łącznie różnych metod rekultywacyjnych raptownie obniża koncentrację fosforu całkowitego, która może być utrzymana dzięki ciągłej redukcji ładunku zewnętrznego (Özkundakci i in., 2010).

Żadna z metod rekultywacji nie daje natychmiastowego obniżenia poziomu trofii jeziora mimo szybkiej poprawy stanu czystości wody. Istnieje ekologiczna odporność „jezior”, którą można zdefiniować jako tendencję do umacniania stanu eutrofii (Carpenter, 2003). Zabiegi rekultywacyjne są rodzajem wprowadzanych zakłóceń, na które system „jezioro” może okazać się odporny lub niwelować jego skutki. Zabieg rekultywacji winien być rozłożony w czasie a o jego skuteczności w dużym stopniu decyduje konsekwencja w działaniu. Brak szybkich efektów zwykle zniechęca władze lokalne do działań i poszukiwania stałego mechanizmu finansowania kosztownego zabiegu. Obecna wiedza i praktyka wskazuje na czas potrzebny do rekultywacji od 10 do 15 lat (Lossow 1996).

#### 4. METODYKA BADAWCZA

##### 4.1 POBÓR PRÓB WODY

Próby wody pobierano przy pomocy czerpacza typu „Toń” na każdym badanym jeziorze na dwóch lub trzech stanowiskach wyznaczonych w miejscu występowania głębozczków. W jeziorach płytkich przybrzeżnych próby wody pobierano jednokrotnie. W trakcie poboru prób wyznaczono profile temperaturowo-tlenowe oraz wykonano pomiar widzialności krążka Secchiego. Stężenie tlenu rozpuszczonego określono tlenomierzem firmy HACH Lange wyposażonego w stabilny czujnik tlenu wykorzystujący technologię luminescencyjną LDO (Luminescent Dissolved Oxygen). Tlenomierz posiada wbudowany czujnik temperatury z możliwością automatycznej kompensacji.

Wodę do analiz fizyko-chemicznych pobierano do pojemników polietylenowych o objętości 1 l i transportowano do laboratorium Katedry Biologii Środowiskowej. Analizy przeprowadzono zaraz po przywiezieniu materiału do laboratorium. W pobranej wodzie oznaczano fosforany, fosfor ogólny, formy mineralne azotu ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ), azot ogólny, BZT<sub>5</sub> wyznaczano również potencjał redox, przewodność elektrolityczną właściwą oraz pH według obowiązujących norm (Hermanowicz i in., 1999). Do oznaczenia stężenia badanych związków wykorzystano metodę kolorymetryczną. Ekstynkcję oznaczono w kuwetach

kwarcowych firmy Hellma o długościach 10 mm, 50 mm i 100 mm. Wielkość kuwety dobierano uwzględniając stężenie badanego związku. Do analiz użyto dwuwiązkowy spektrofotometr UV-1800 240V firmy Shimadzu.

#### 4.2. POBÓR PRÓB OSADU

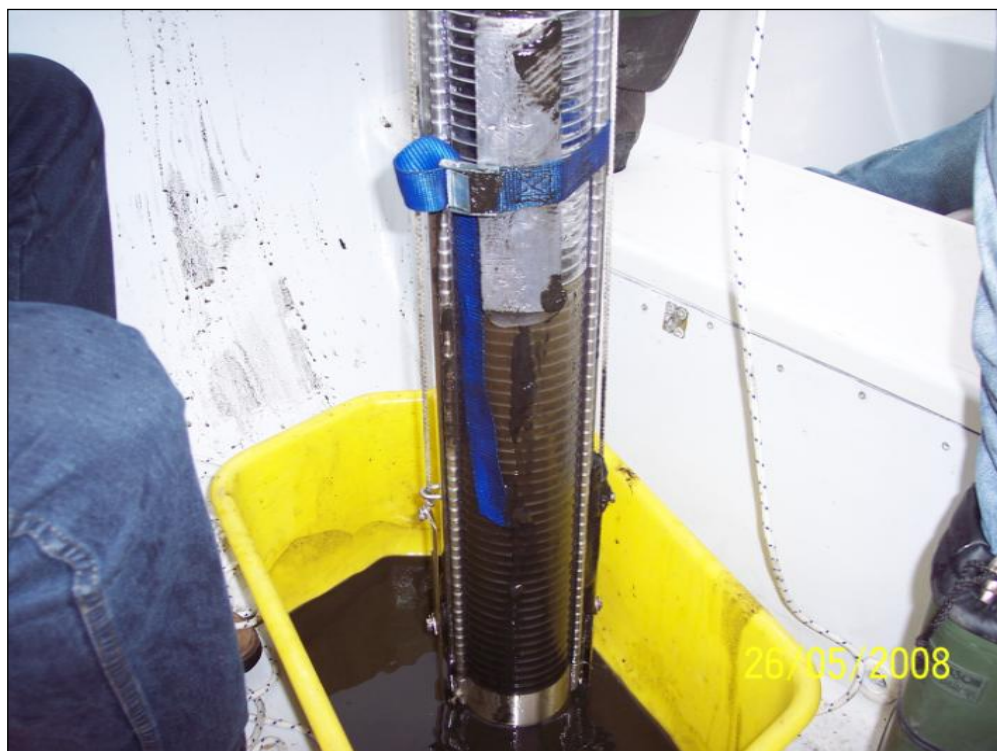
Osady pobierano na wytypowanych stanowiskach (tych samych co pobór prób wody) określając pozycje z wykorzystaniem GPS firmy Garmin. Na każdym badanym zbiorniku osady pobierano dwukrotnie w ciągu różnych sezonów z dwóch bądź trzech stanowisk. Z każdego profilu pobrano po 5 warstw co ostatecznie dało 180 prób, dla których wykonano sekwencyjne oznaczanie ośmiu różnych form fosforu. Próby pobierano w roku 2008 i 2009.

Profil osadów dzielono na 5 warstw o następujących zakresach:

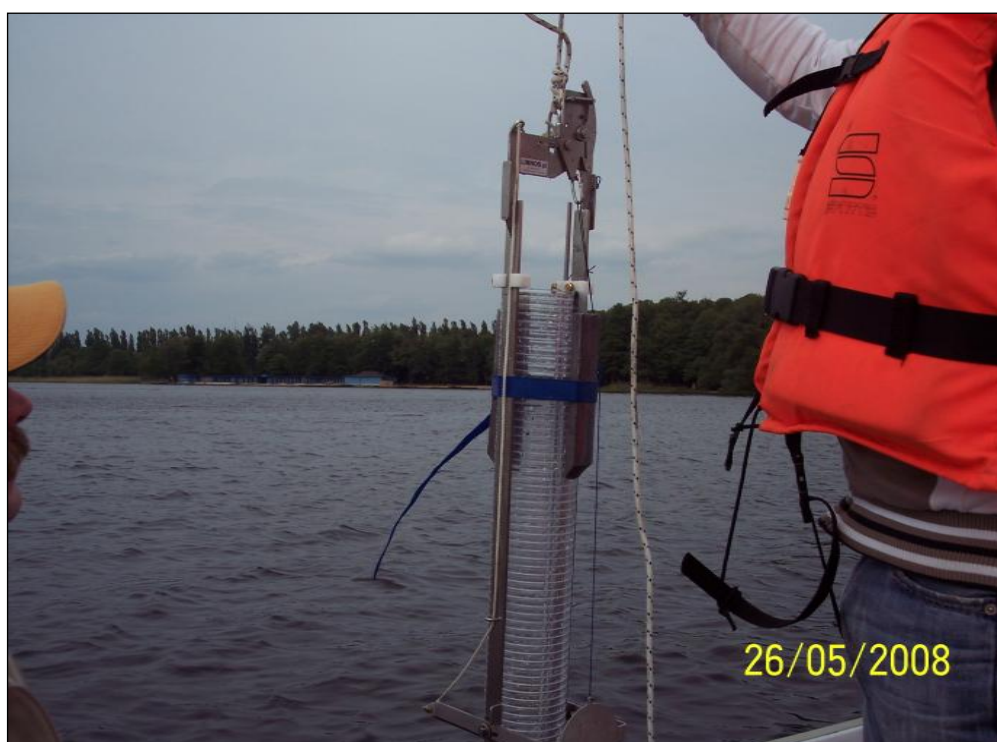
- 0 – 2,0 cm,
- 2,1 – 5,0 cm,
- 5,1 – 10,0 cm,
- 10,1 – 15,0 cm
- 15,1 – 20,0 cm.

Profil osadu pobierano czerpaczem do osadów LIMNOS z unikatowym systemem cięcia. Czerpacz składa się z serii pierścieni, każdy o wysokości 1 cm ułożonych jeden nad drugim. Cięcie osadu wykonywane jest przez obracający się pierścień, umożliwiając w ten sposób wycięcie z osadu warstw o równej grubości (miąższości). Metoda ta umożliwia dokładne cięcie osadu bez zakłócania naturalnego podziału na warstwy z dokładnością do 1 cm miąższości (Ryc. 11 i 12). Próbkę po pobraniu została hermetycznie zapakowana i do momentu wykonania analizy przechowywana w chłodziarkach. Analiza została przeprowadzona możliwie jak najszybciej po pobraniu próbki.





Rys. 11. Czerpacz LIMNOS z unikatowym systemem cięcia osadu



Rys. 12. Czerpacz LIMNOS z unikatowym systemem cięcia osadu uzbrojony do ponownego poboru próbki

### 4.3. BADANIA SPECJACJI FOSFORU OSADÓW DENNYCH

Zastosowana w pracy symbolika wraz z krótką charakterystyką form chemicznych fosforu (Psenner, 1988; Lewandowski, 2002; Peng i Yong 2010).

Skróty:

**SRP** – fosfor rozpuszczony reaktywny (soluble reactive P),

**NRP** – fosfor nie reaktywny (non reactive P).

Oznaczenia:

**1a. NH<sub>4</sub>Cl – SRP**: fosfor luźno związany, zaadsorbowany na powierzchni (np. Fe i CaCO<sub>3</sub>), bezpośrednio dostępny;

**1b. NH<sub>4</sub>Cl – NRP**: - pozostały fosfor ekstrahowany po autoklawie;

**2a. BD – SRP** (bicarbonate/dithionite): fosfor związany z FeOOH i Mn, połączenia wrażliwe na zmiany redox, fosfor wydzielany z osadów w warunkach beztlenowych, potencjalnie mobilny, dostępny dla fitoplanktonu;

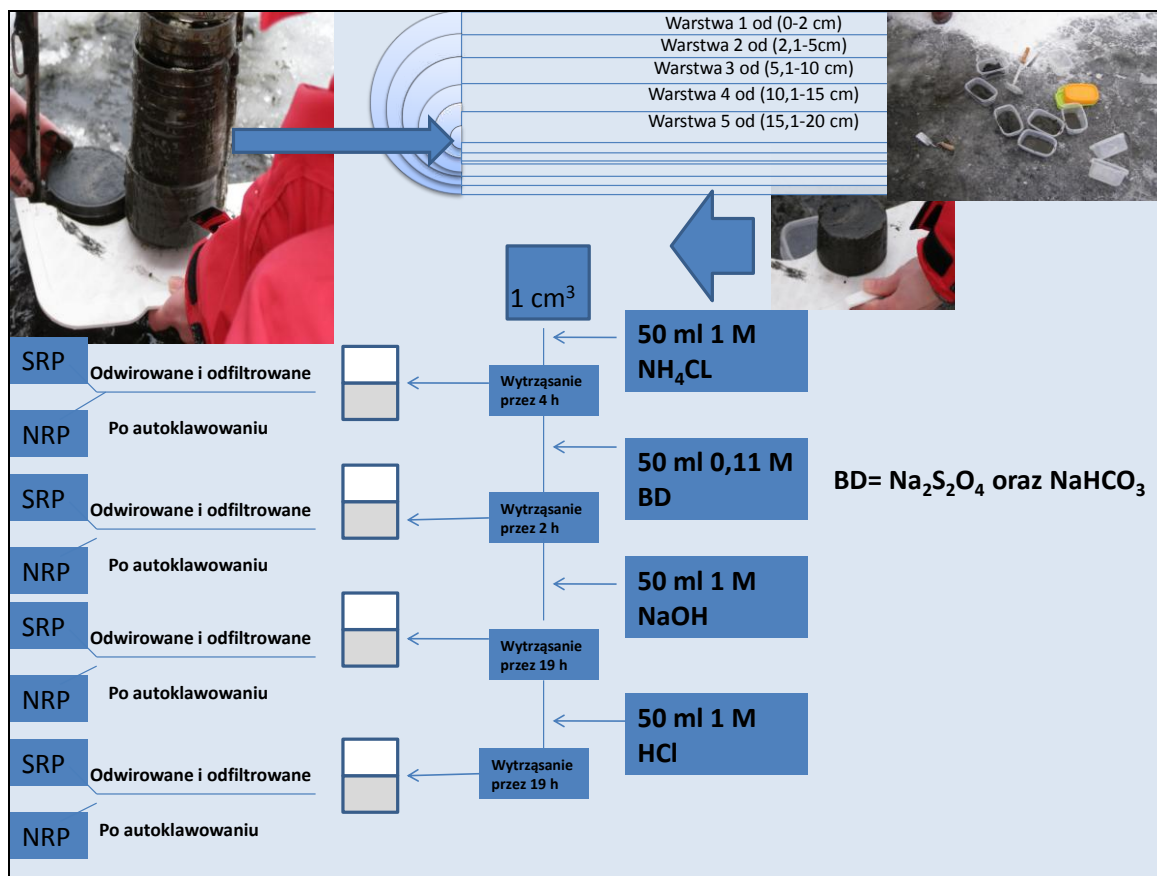
**2b. BD – NRP** – fosfor organiczny związany ze związkami żelaza i manganu (głównie składniki humusowe);

**3a. NaOH – SRP**: fosfor związany z tlenkami metali, głównie Al i Fe, wymienny z OH<sup>-</sup>, rozpuszczalny w zasadach, częściowo organiczny;

**3b. NaOH – NRP**: fosfor znajdujący się w mikroorganizmach i związkach humusowych, według ostatnich badań jest to forma łatwo dostępna dla glonów, prawdopodobnie ma swój udział w stymulowaniu zakwitów sinicowych (Peng i Yong 2010);

**4a. HCl – SRP**: fosfor związany z węglanami i Ca, fosfor apatytowy, śladowo zhydrolizowany fosfor organiczny;

**4b. HCl – NRP**: fosfor organiczny, wrażliwy na niskie pH.



Rys. 13. Schemat procedury sekwencyjnej ekstrakcji fosforu osadów dennych

#### 4.3.1. METODA BŁĘKITU MOLIBDENOWEGO

Stężenia fosforanów w badanych osadach oznaczano metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru firmy SHIMADZU 1800 UV. Zawartość fosforu z roztworów ekstrakcyjnych została określona z zastosowaniem molibdenianu amonu. Metoda ta polega na tworzeniu niebieskiego kompleksu poprzez selektywną redukcję kwasu molibdenowo-fosforowego (Rys. 14).

#### 4.3.2. EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA

W celu oznaczenia różnych form fosforu występujących w poszczególnych połączeniach w osadach jeziornych posłużono się metodą ekstrakcji sekwencyjnej według Psennera (1998) z modyfikacjami (Lewandowski, 2002; Peng i Yong 2010) (Rys. 13). Metoda pozwala na

zbadanie całej puli fosforu w osadach z rozbiem jej na formy biologicznie dostępne np. dla fitoplanktonu. Pozwala także, na oszacowanie zawartości fosforu trwale zdeponowanego w osadach. Jeśli badania prowadzimy w cyklu rocznym to możemy śledzić zmienność przechodzenia jednych form w drugie co może być efektem cyklicznych zmian sezonowych.



Rys. 14. Cylindry miarowe z próbkami wody, w której oznaczano stężenie ortofosforanów metodą błękitu molibdenowego

#### 4.3.3. ANALIZA SPECJACYJNA

Do poszczególnych analiz używano po 1g świeżej, homogenicznej, wilgotnej próbki odważonej do 50ml specjalnego naczynka przystosowanego do wirówki typ MPV-350. Po każdym kroku ekstrakcyjnym (Rys. 13) próbki zostały odwirowane przy szybkości 4200 obr./min w czasie 3 minut, następnie przefiltrowano je przy użyciu filtra nitrocelulozowego o wielkości por 0,45  $\mu\text{m}$  z zastosowaniem pompy próżniowej (Rys. 15).

Specjację rozpoczyna się od ekstrakcji formy fosforu oznaczonej jako  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Próbkę osadu przenoszono do specjalnego naczynka następnie mocowano w wytrząsarce i dodawano 25 ml



1mol roztworu chlorku amonu i wytrząsano w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po tym czasie odwirowano próbki i dekantowano płyn nadosadowy. Do pozostałej części badanej próbki dodano ponownie 25ml roztworu 1mol chlorku amonu i wytrząsano kolejne 2 godziny. Po ponownym wytrząsaniu dekantowano płyn i filtrowano, otrzymując 50ml ekstraktu. Oznaczenie fosforu, przy zastosowaniu metody błękitu molibdenowego, należącego do form reaktywnych (SRP) następowało w przygotowanych ekstraktach. Celem oznaczenia zawartość NRP pobierano 15ml ekstraktu i dodawano 5ml roztworu dwusiarczanu sodu. Tak przygotowaną próbkę wstawia się w specjalistycznych naczynkach do autoklawu utrzymując w nim temperaturę 121°C w czasie około 20 minut. Po tym czasie i wystudzeniu próbkę neutralizowano z zastosowaniem wodorotlenku sodu i określano w niej zawartość fosforanów.



Rys. 15. Zestaw do filtracji badanych próbek z zastosowaniem pompy próżniowej

Kolejny krok ekstrakcji sekwencyjnej dotyczy ekstrakcji form fosforu zwanych jako BD. Do pozostałego osadu z poprzedniej ekstrakcji dodaje się 25ml roztworu BD tj.

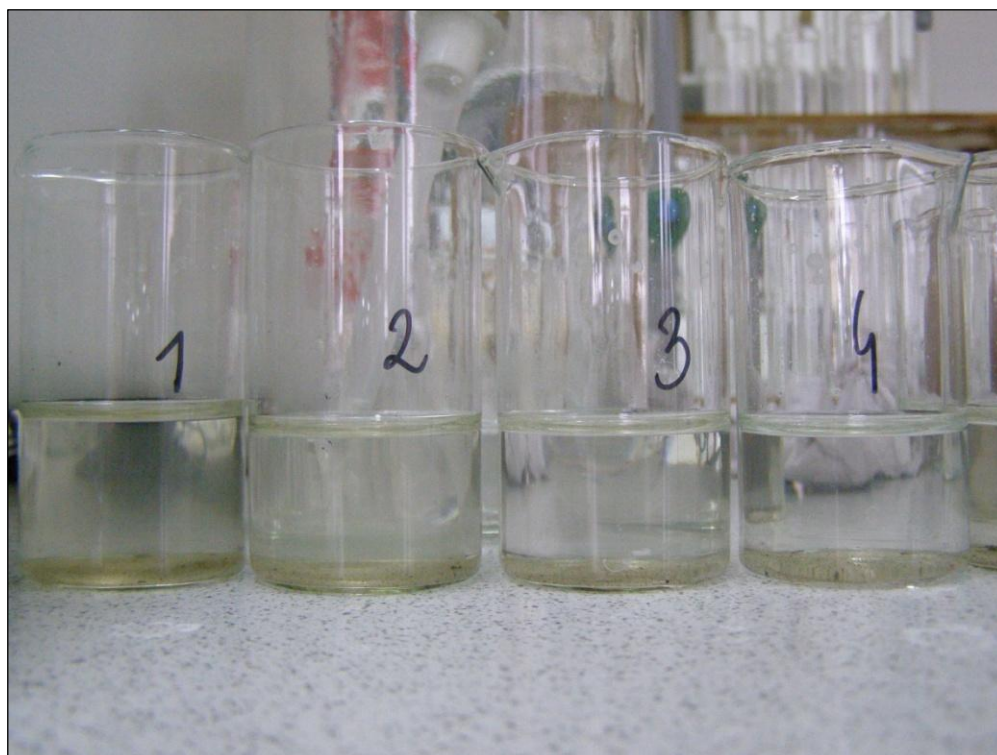
wodorowęglanu sodu i podsiarczynu sodu. To podlega ekstrahowaniu przez 1 godzinę w wytrząsarce w temperaturze pokojowej. Próbkę następnie odwirowano i dekantowano. Do zebranego płynu dodaje się ponownie 25ml roztworu BD i ekstrahuje przez kolejną jedną godzinę w wytrząsarce. Płyn zbiera się i filtruje zlewając do poprzednio ekstrahowanej próbki. Z tego pobierano 5ml ekstraktu i dodano 1ml roztworu EDTAL (kwas wersenowy), następnie dopełniono do ok. 20ml i napowietrzano przez dwie godziny w celu oksydacji podsiarczynu. Po tym czasie roztwór dopełnia się do zdefiniowanej objętości tj. 100ml a wykrycie fosforu formy SRP następuje już w tym rozcieńczeniu. Z formą NRP postępujemy podobnie jak poprzednio z zastosowaniem autoklawowania.

Dalej prowadzimy ekstrakcję formy fosforu zwanej NaOH. Do pozostałego osadu z poprzedniej ekstrakcji dodajemy 25ml 1mol wodorotlenku sodowego i ekstrahujemy przez 18 godzin ciągle wytrząsając. Na koniec próbka jest odwirowywana i dekantowana (Rys. 16). Do pozostałego osadu dodawano ponownie 25ml wodorotlenku sodowego i ekstrahowano przez następne 60 min i znów odwirowano. Płyn jest dekantowany, z których 5ml neutralizuje się 5 molowym kwasem siarkowym w kolbach pomiarowych i dopełnia się wodą demineralizowaną do 100ml. W tym roztworze oznaczano zawartość fosforanów czyli otrzymujemy frakcję fosforu zwaną NaOH SRP. Procedury dla fosforu z frakcji NaOH NRP są identyczne jak wcześniej z tym, że neutralizacja odbywa się z zastosowaniem 5 molowego kwasu siarkowego.

Ostatnią frakcją fosforu jest frakcja HCl. Oznaczamy ją poprzez dodanie 25ml 1 molowego kwasu solnego do osadu z poprzedniej ekstrakcji i ekstrahujemy przez 18 godzin ciągle wytrząsając. Na koniec odwirowuje się próbkę a odciek dekantuje. Proces powtarza się dalej przez godzinę przy użyciu następnych 25ml kwasu solnego. Zebrany płyn w ilości 5ml neutralizuje się 5 molowym wodorotlenkiem sodu w kolbach pomiarowych i dopełnia się wodą demineralizowaną do 100 ml. W tym roztworze oznaczamy zawartość fosforanów czyli mamy frakcję fosforu HCl SRP (Rys. 17).



Rys. 16. Ciecz nadosadowa po 18 godzinach wytrząsania z 1 mol NaOH



Ryc. 17. Ciecz pobrana z nad osadu po 18 godzinach wytrząsania z 1m HCl

#### 4.3.4. WYZNACZANIE SUCHEJ MASY OSADU

W celu wyznaczenia suchej masy osadu, strat po prażeniu (zawartość materii organicznej) i pozostałości po prażeniu (substancje mineralne) pobierano wilgotny osad do tygli porcelanowych. Zastosowano metodę podobnie jak w przypadku tych oznaczeń dla osadów ściekowych (Hermanowicz, 1999). Suchą masę osadu obliczano z różnicy wag pomiędzy wagą osadu pobranego a wagą osadu po suszeniu w temperaturze 105°C.

#### 4.3.5. DODATKOWE ANALIZY SKŁADU CHEMICZNEGO OSADU I WÓD INTERSTYCJALNYCH

Celem pełniejszej interpretacji zjawisk zachodzących w osadach koniecznym jest wykonanie oznaczeń wybranych metali i oznaczenie zawartości fosforanów w wodzie interstycjalnej. Dodatkowe oznaczenie metali wykonano dla Ca, Mg, Fe i Mn metodą adsorpcji atomowej i GFAAS. Oznaczenia wykonano w zhomogenizowanej próbce osadu z każdego stanowiska. Badania te zlecono do Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Koszalinie posiadającej akredytację Polskiego Centrum Akredytacji nr AB 587.

Oznaczenie fosforanów w wodzie interstycjalnej próbek osadu, wykonano metodą molibdenianową w wodzie pobranej po odwirowaniu osadu przy 4200 obr./min w czasie 3 minut. Analizy te przeprowadzono dla wszystkich badanych warstw osadów w poszczególnych jeziorach.

#### 4.4. ANALIZA STATYSTYCZNA

Analizy statystyczne wykonano stosując pakiet StatSoft STATISTICA 9.0. Wstępna analiza i brak istotnych rozkładów normalnych dla analizowanych cech był bezpośrednią przyczyną ograniczeń w tworzeniu modeli. Model dla fosforanów strefy naddanej wyznaczono dla poszczególnych jezior metodą regresji krokowej. Wybrano, celem uzyskania „najlepszego” modelu regresję krokową wsteczną. Przy tak znacznej ilości zmiennych metoda ta okazała się satysfakcjonująca. Budując model usuwano w każdym kolejnym kroku zmienne o najmniej istotnym wpływie na zmienną zależną (Stanisz, 2007).



Doskonałym narzędziem uzupełniającym wnioskowanie okazały się metody analiz wielowymiarowych. Zbiory wyników poddano analizie skupień, analizie składowych głównych (McGarigal i in., 2000; Stanisław, 2007). Analizy statystyczne przeprowadzono dla zmiennych znormalizowanych.

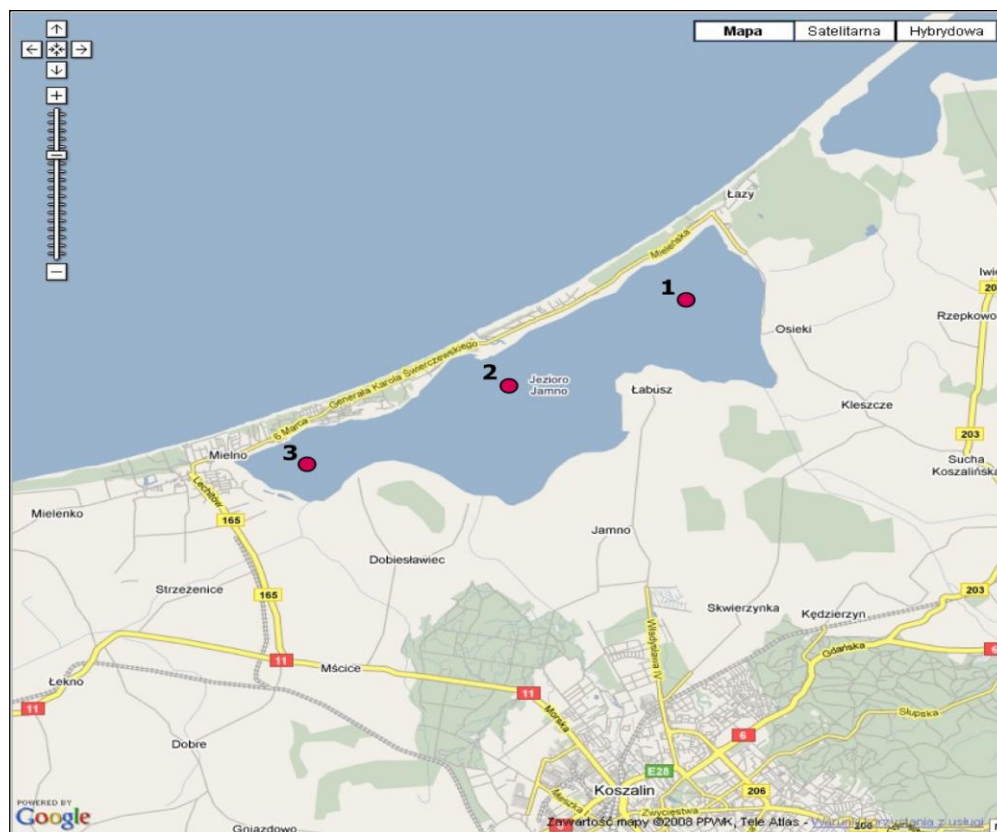
## 5. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH JEZIOR I ZBIORNIKÓW

### 5.1. JEZIORO JAMNO

Jeziro Jamno jest położone na Pobrzeżu Słowińskim, jest jeziorem przymorskim należącym do zbiorników kryptodepresyjnych, jego dno leży poniżej poziomu Bałtyku o 3,9m. Jamno jest jeziorem typu poligenetycznego, powstało najprawdopodobniej w wyniku zatarasowania mierzeją ujść rynien rzeki Dzierżęcinki i Uniesty. Zlewnia Dzierżęcinki wynosi 126,8 km<sup>2</sup>, Uniesty 228,4 km<sup>2</sup>, Strzeżenicy 58,2 km<sup>2</sup> co stanowi 82,2% zlewni całkowitej (Choiński, 1991; Szwichenberg 1989; Heese, 1997). Powierzchnia jeziora Jamno wynosi 2.239,6 ha. Średnia głębokość osiąga 1,4 m, zaś głębokość maksymalna 3,9 m (Choiński 1991). Długość linii brzegowej (L) wynosi 28.300 m, a jego objętość 31.528 tys.m<sup>3</sup>. Jezioro posiada okresowe połączenie z Morzem Bałtyckim przez Kanał Jamneński. Długość tego kanału wynosi około 500m, jest on czasowo zasypywany niesionym rumowiskiem przez przybrzeżne prądy morskie. Połączenie to, według Szwichenberga (1989) zamknięte jest średnio 80 dni w roku. Okresowo w wyniku różnic poziomu między morzem a jeziorem wody morskie dostają się do Jamna. Największy ich napływ obserwuje się w miesiącach jesienno – zimowych.

Na rys. 18 zamieszczono mapę jeziora Jamno wraz z najbliższym otoczeniem z naniesionymi pozycjami stanowisk badawczych : st. 1 – N 54° 17.396' E 016 11.538', st. 2 – N 54° 16.146' E 016 07.935', st. 3 – N 54° 15.518' E 016 04.863'.

Jeziro Jamno podzielone jest na trzy płosa, które rozdzielają półwyspy Podamirowski i Łabuski. Do płosa zachodniego tzw. Małego Jamna uchodzą wody Strzeżenicy. Głównym basenem jest płoso środkowe do którego uchodzą wody Dzierżęcinki. Płoso wschodnie jest zasilane wodami rzeki Unieść. Według bilansów przeprowadzonych przez Korzeniewskiego (1978) rzeka Unieść wprowadza 47% wód, Dzierżęcinka 28%, Strzeżenica 11% a dopływy z kanałów i rowów melioracyjnych to 14%.



Rys. 18. Mapa jeziora Jamno z zaznaczonymi pozycjami stanowisk badawczych (źródło: maps.google.pl)

Napływ wód morskich nie ma stałego charakteru i podlega silnym wahaniom (Mudryk 1994 za Szmidtem 1972) i wynosi około 16,1% w stosunku do całego bilansu przychodu. Zależy od różnicy poziomu wód Bałtyku i Jamna. Generalnie ocenia się, że wlewy wód słonych jesienią i zimą są gwałtowniejsze ale występują rzadko (Rys. 19). Wiosną i latem są łagodniejsze lecz pojawiają się częściej (Mudryk 1994 za Szmidtem 1972). Choiński i Lange (1996) przyjmuje, że tempo wymiany wód w jeziorze można przyjąć na dwa miesiące. Przy tak szybkim tempie wymiany wód jest możliwy efekt odnowy wody w jeziorze po znacznym ograniczeniu dopływu zewnętrznego (Choiński i Lange, 1996).

Powierzchnia zlewni całkowitej wynosi 502,8 km<sup>2</sup>. W jej granicach położonych jest wiele miejscowości, w tym dwa miasta: Koszalin (108 tys. mieszkańców) i Sianów (6,7 tys.). W zlewni bezpośredniej zastaniemy intensywną zabudowę turystyczną związaną z miejscowościami położonymi na mierzei. Są to: Mielno (2,2 tys. stałych mieszkańców), Unieść (1,0 tys.) oraz Łazy (0,8 tys.). W miejscowościach tych zlokalizowane są liczne

ośrodki wczasowo-rekreacyjne (łącznie 33,5 tys. miejsc noclegowych) a także pola namiotowe.

Kształt misy jeziornej Jamna jest nieregularny, zawężony od zachodu i stopniowo rozszerzający się ku wschodowi. Dno zbiornika jest silnie zamulone z niewielkimi obszarami dna piaszczystego w południowej części. Osady jeziora mają charakter organogeniczny i wynoszą w niektórych miejscach do kilku metrów miąższości (Kaczorkiewicz i in., 2009). Według Chońskiego (2001) roczny wskaźnik zaniku jeziora wynosi 0,09%.



Rys. 19. Widok na kanał Jamneński, łączący jezioro Jamno z morzem, od strony mostu na drodze Unieście –Łazy

Jezioro jest bezpośrednim oraz pośrednim odbiornikiem ścieków. Bezpośrednio do jeziora odprowadzane są oczyszczone ścieki z oczyszczalni w Unieściu, która przyjmuje ścieki z Mielna, Unieścia oraz Łaz. Również bezpośrednio do jeziora odprowadzane są wody deszczowe z wymienionych powyżej miejscowości nadmorskich, a także wody pochodnicze z gorzelni w miejscowości Osieki. Jamno jest pośrednim odbiornikiem oczyszczonych ścieków z oczyszczalni komunalnej i wód opadowych z Koszalina oraz Bonina, które odprowadzane są bezpośrednio do Dzierżęcinki. Natomiast oczyszczone ścieki z miasta

Sianów odprowadzane są poprzez rzekę Unieść. Zagrożeniem dla jeziora są również spływy obszarowe z gruntów ornych (Złoczkowska i in., 2008).

Jezioro Jamno leży w obszarze chronionego krajobrazu i wiele terenów wokół zbiornika należy do cennych siedlisk dla ptaków. Obszary chronionego Krajobrazu obejmują swym zasięgiem zróżnicowane ekosystemy, które pełnią funkcję korytarzy ekologicznych. Obszar Chronionego Krajobrazu „Koszaliński Pas Nadmorski” pełni w systemie ochrony przyrody Polski ważną funkcję, a jego istnienie ma już ponad trzydziestoletnią tradycję (od 1975 roku). Ochroną prawną objęto tu wyróżniający się krajobraz o zróżnicowanych ekosystemach głównie z uwagi na brzeg morza, jeziora przymorskie i mierzeje. Obszary „naturowe”, które sąsiadują z jeziorem Jamno to obszar o nazwie „Jezioro Bukowo – PLH320041” oraz Zatoka Pomorska PLB 990003 Obszar Specjalnej Ochrony Ptaków.

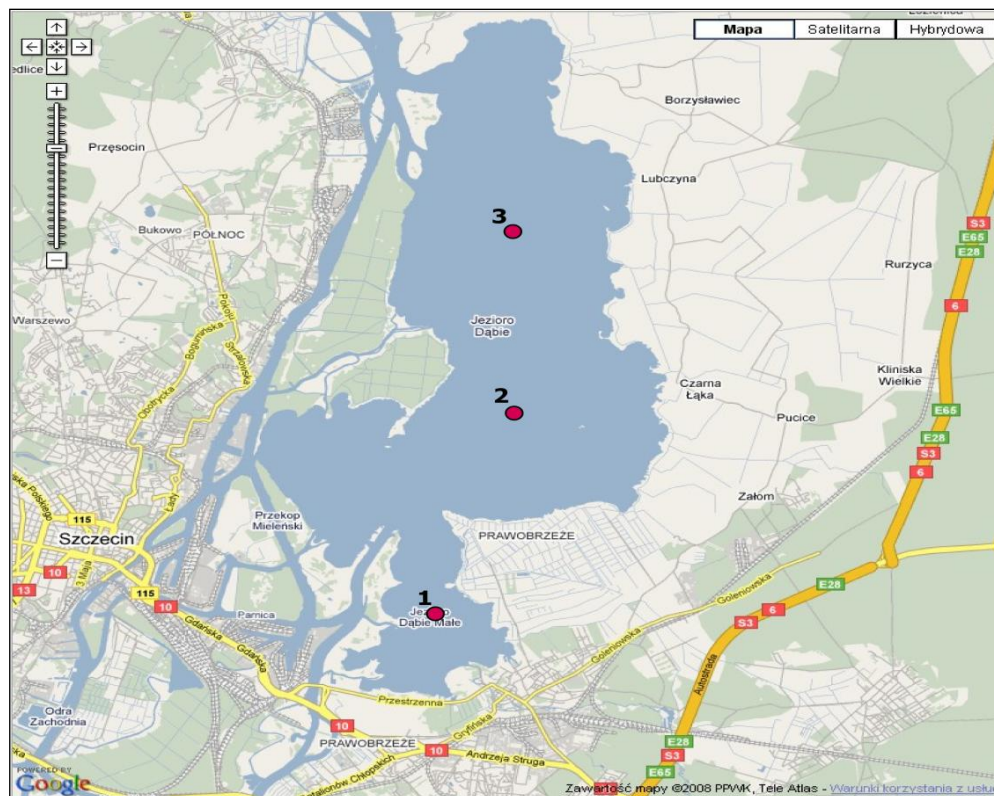
## 5.2. JEZIORO DĄBIE

Jezioro Dąbie (początkowo po roku 1945 Jezioro Dąbskie) jest jeziorem deltowym pochodzenia polodowcowego, płytkie i polimiktyczne. Pierwsze wzmianki historyczne pochodzą z 1226 r. jako Stagnum Damb czyli jezioro Dąb. Powierzchnia zbiornika wynosi 56 km<sup>2</sup>, jest czwartym co do wielkości jeziorem w Polsce i jednocześnie największym w województwie zachodniopomorskim (Kondracki, 2002; Filipiak i Raczyński, 2000). Dąbie można wyraźnie podzielić na dwie części – północne jezioro Dąbie Wielkie i południowe jezioro Dąbie Małe, objętość jeziora wynosi 168.000 tys. m<sup>3</sup>. Jezioro ma dobrze rozwiniętą linię brzegową (L) liczącą 55 km.

Wyznaczono stanowiska badawcze (Rys. 20) uwzględniając naturalne ukształtowanie misy jeziornej. Stanowiska mają następujące pozycje geograficzne: st. 1 – N 53° 24.653' E 014 38.954', st. 2 – N 53° 27.332' E 014 40.041', st. 3 – N 53° 29.579' E 014 40.065'.

Nad brzegami znajduje się wiele przystani żeglarskich i marin (Rys. 21). Zaliczane jest do jezior typu sandaczowego. Od południowej części zasilane jest wodami Regalicy (Odry Wschodniej), Duńczycy Zachodniej i Wschodniej oraz Płoni, od zachodniej kanałem Świętej a w północnej części jezior połączone jest z Odrą przesmykami Iński Nurt i Babina. Do często spotykanych głębokości należy 3,0-3,5 m, a na jeziorze wyznaczony jest tor wodny. Maksymalna długość jeziora wynosi 15 km, a maksymalna szerokość – 7,5 km.

Dzięki kanałom łączącym główny nurt Odry z jeziorem powstało kilkanaście wysp o łącznej powierzchni 1389 ha, główne z nich to: Dębina (516 ha), Czarnołęka (270 ha) oraz Mewia Wyspa, Radolin, Ostrów Grabowski.



Rys. 20. Mapa Jeziora Dąbie z naniesionymi punktami poboru prób (źródło: maps.google.pl)

Poniżej ujścia Regalicy do jeziora znajdują się punkty zrzutu z dwóch oczyszczalni komunalnych: „Podjuchy” oraz „Zdroje”. Regalica wnosząc wody nadmiernie skażone bakteriologicznie, silnie zeutrofizowane i zawierające duży ładunek zanieczyszczeń organicznych wywiera negatywny wpływ na jakość wód odbiornika. Ujściowy odcinek rzeki Płoni wpływa do jeziora Dąbie będącego odbiornikiem zanieczyszczeń z części prawobrzeżnego Szczecina. Ten odcinek rzeki w 2007 roku zaliczono do wód pozaklasowych jako wody zeutrofizowane i nadmiernie skażone bakteriologicznie charakteryzujące się wysokim stężeniem chlorofilu „a” (Kaczmarek i in., 2008).

Na podstawie danych hydrologicznych za okres 1948 - 1990 Wolski i Wiśniewski, (2005) określili następujący udział w zasilaniu jeziora Dąbie: Regalica 73,5%, Orli Przesmyk 23,9%, dopływ ze zlewni bezpośredniej 2,3% oraz opad atmosferyczny 0,3%. Rozchód wód kształtował się w następujący sposób - Iński Nurt to 84%, Babina - 15,67% oraz parowanie



0,33%. Według badających współczynnik wymiany poziomej wód wskazuje na 65-krotną wymianę w ciągu roku.



Rys. 21. Brzegi jeziora Dąbie są intensywnie zagospodarowane szczególnie w rejonie Małego Dąbia - przystań żeglarska AZS Szczecin

Wiśniewski i Wolski (2005) w oparciu o modele batymetryczne z lat 1962 - 1996 obliczyli, że w tym okresie nastąpiło zmniejszenie średniej głębokości jeziora o 23 cm. Podczas gdy spadek objętości wód wyniósł 9,8% a tempo akumulacji osadów dennych oszacowano na 0,6 cm w ciągu roku. Szczegółowa analiza przeprowadzona przez badających potwierdziła duże tempo zamulania najgłębszych części jeziora.

Jezioro Dąbie jest fragmentem zlewni Odry, w której gromadzą się osady pochodzenia auto- i allochtonicznego. Ta depozycja wynika z transportu materiału rzeczno- i lądowego jak również produkcji biomasy sedymentującej do osadów. Głównym źródłem materii pochodzącej z lądu były osady wnoszone Odrą a przy sztormach i wysokim poziomie wody w Zatoce Pomorskiej, nawet z Rostki Odrzańskiej (Borówka i in. 2005).

Osady jeziora badane przez Piotrowskiego (1999) miały charakter średnio - uwodnionego czarnego sapropelu, który po wysuszeniu przyjmował zabarwienie khaki. W kilku miejscach zbiornika osady przybierały formę gytii. Głównymi składnikami osadów jeziornych są: materia organiczna i węglany oraz gliny i gliny piaszczyste, związki żelaza, gipsu i kwarcu.

W latach 1997-2000 wody Jeziora Dąbie i Odry Zachodniej oraz Wschodniej charakteryzowały się wysokim poziomem produkcji pierwotnej, wysoką koncentracją tlenu i ładunku materii organicznej (Nędzarek i in., 2007). Wszystkie parametry wskazywały na eutroficzny charakter badanych wód. Wody przepływające przez jezioro Dąbie wskazują na wyższą produkcję pierwotną w stosunku do wód w dwóch odnogach Odry. Nędzarek i inni (2007) zaobserwowali proces powolnego samooczyszczania się wód w jeziorze Dąbie, który jest charakterystyczny dla rzek gdzie sedimentująca materia podlega biochemicznym reakcjom tlenowym. Cytowani autorzy stwierdzają, że w badanym jeziorze istnieją doskonałe warunki do przeprowadzania takich reakcji ponieważ jest dobrze natlenione, brakuje stratyfikacji termicznej, wody podlegają mieszaniu przez wiatr oraz o reżimie hydrologicznym decydują dopływy w tym szczególnie Odra Wschodnia.

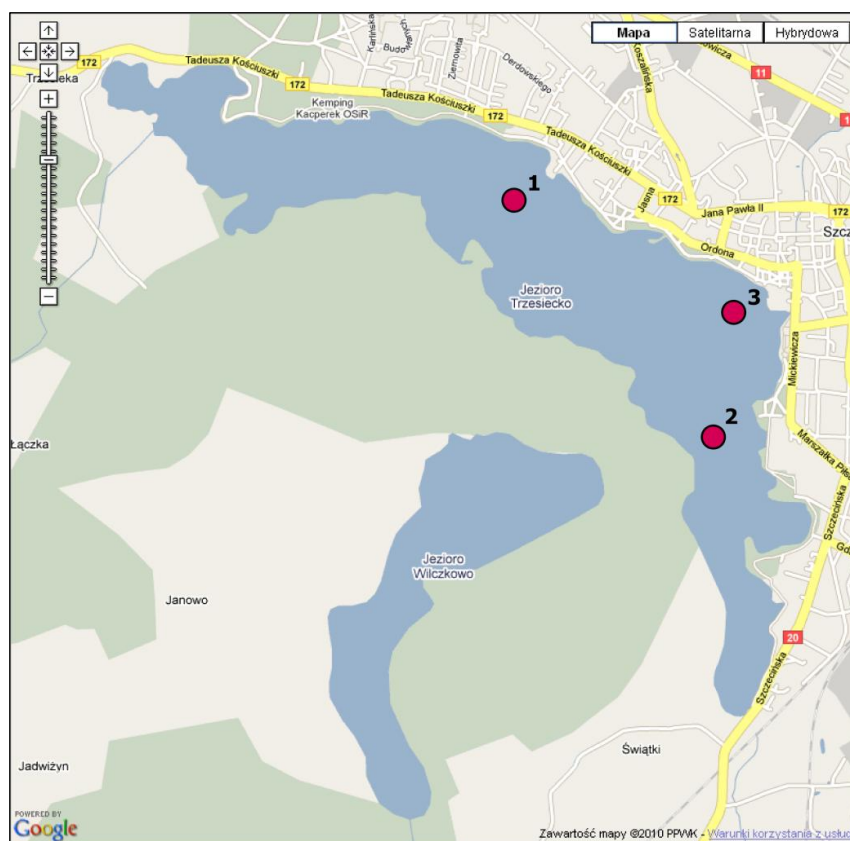
W malakofaunie jeziora Dąbie zidentyfikowano 41 gatunków mięczaków w tym 20 gatunków prawnie chronionych i stwierdzono zanik notowanego wcześniej rzadkiego małża *Unio crossus* (Piotrowski, 2003). Obszar jeziora jest włączony do Specjalnego Obszaru Ochrony Siedlisk o nazwie „Ujście Odry i Zalew Szczeciński” (PLH 320018) i do Obszarów Specjalnej Ochrony Ptaków o nazwie „Zalew Szczeciński” (PLB 320009).

### 5.3. JEZIORO TRZESIECKO

Jezioro Trzesiecko (Rys.22) położone jest w województwie zachodniopomorskim w gminie Szczecinek. Leży w dorzeczu: Nizica (Niedzobna) – Gwda – Noteć – Warta – Odra – Bałtyk na wysokości 134,4 m.n.p.m. Zgodnie z regionalizacją Kondrackiego (2002) Jezioro Trzesiecko położone jest w makroregionie północnym Pojezierze Południowopomorskie i mezoregionie północnym Pojezierze Szczecineckie. Jest jeziorem rynnowym pochodzenia polodowcowego. Tylko północny brzeg jeziora Trzesiecko jest porośnięty lasem mieszanym. Na pozostałym obszarze znajduje się zabudowa miasta Szczecinka i miejscowości Trzesieka i Świątki. W obrębie jeziora znajduje się 6 dużych wysp: Ptasia, Biwakowa, Szczupaka, Łabędzia, Sitowia i Ślusarska o łącznej powierzchni 1,3 ha. Trzesiecko zasilane jest przez

wody Kanału Radackiego, Mulistego Strumienia, Świętego oraz Lipowego Potoku. Tu także początek bierze rzeka Niezdobna.

Na jeziorze wyznaczono 3 stanowiska pomiarowe do poboru prób (Rys. 22). Ich pozycje są następujące: st. 1 – N 53° 24.653' E 014 38.954', st. 2 – N 53° 27.332' E 014 40.041', st. 3 – N 53° 29.579' E 014 40.065'



Rys. 22. Mapa Jeziora Trzesiecko z naniesionymi punktami poboru prób (źródło: maps.google.pl)

Jezioro Trzesiecko ma powierzchnię 295,1 ha i objętość 16,1 mln m<sup>3</sup>. Maksymalna głębokość dochodzi do 11,8 m, przy głębokości średniej 5,4 m. Jego dno jest nierówne z dużą ilością pływacz i przegłębień. Wydłużona misa jeziorna posiada 3 wyraźne głęboczki. Obwód misy jeziora wynosi 14,5 km, a długość linii brzegowej (L) wynosi 15,9 km, a jego długość 5,5 km i szerokość 0,8 km. Jezioro jest akwenem polimiktycznym z okresowo zakładanym uwarstwieniem termicznym. Dno na stokach jest piaszczyste, w okolicach wysp i brzegów zdecydowanie twardsze. W centralnych częściach na dnie zalegają osady o znacznej miąższości.





Rys. 23. Jezioro Trzesiecko - ogólny widok na centrum Szczecinka i przystań od strony Wyspy Sitowia.

W 2000 roku Inspektorat Ochrony Środowiska z Koszalina wykonał badania wód Trzesieckiego zgodnie z monitoringiem jezior (Błaszczak i in., 2001) klasyfikując stan czystości wód na III klasę. Stan sanitarny w tym czasie nie budził wątpliwości. Wody pod względem wskaźnika mikrobiologicznego można było zaliczyć do I klasy czystości.

Jezioro Trzesiecko jest zbiornikiem o bardzo niekorzystnych warunkach naturalnych, zagrożonym od strony zlewni. Zaliczane było do III kategorii podatności na degradację, jednak silne zakwity sinic pojawiające się masowo od 2002 roku dyskwalifikowały jakość wód do pozaklasowych. Powierzchnia zlewni całkowitej Jeziora Trzesiecko wynosi 15.844,7 ha (w tym jeziora 295,1 ha), a powierzchnia zlewni bezpośredniej bez powierzchni jeziora 504,49 ha. W zlewni bezpośredniej dominują lasy 47% i zabudowa miejska 34%.

W roku 2004 według badań przeprowadzonych przez Katedrę Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej (Heese i in., 2004) stwierdzono, że jezioro jest bardzo silnie zeutrofizowane z oznakami hipertrofii. Zasilane jest znacznymi ładunkami biogenów ze zlewni w tym szczególnie fosforem. W środowisku wodnym wytworzyła się dogodna sytuacja do masowego rozwoju sinic w wyniku niskiego stosunku azotu do fosforu w

granicach 4:1. Praktycznie przez cały okres badań w planktonie dominowały sinice *Microcystis aeruginosus*, *Microcystis viridis*, *Microcystis wesenbergii* oraz *Anabaena flos aquae*. Oznaczenia toksyn sinicowych w 2003 r. wykonano na Uniwersytecie Gdańskim. Stężenie mikrocytyn (łącznie izomorfy: RR, YR, LR) mieściło się w granicach 4,5÷9,25 µg/l. Według przygotowanych norm przez WHO woda kąpielisk nie powinna przekraczać stężenia 2 µg/l mikrocytyn.

Warunki termiczno-tlenowe wskazują jednoznacznie, że jezioro ma charakter polimiktyczny z pojawieniem się bardzo silnego uwarstwienia o charakterze chemicznym z powstaniem tzw. oksykliny. W roku 2004 ponad 2/3 powierzchni dna jeziora była zagrożona całkowitym zużyciem tlenu na potrzeby rozkładu opadającego sestonu. Efektem było uwalnianie z osadów fosforanów do wody nadosadowej a w wyniku procesu rozkładu materii organicznej pojawiania się siarkowodoru i amoniaku. Badania na przekrojach potwierdziły rosnący udział w kierunku dna formy azotu amonowego i fosforanów (Heese i in., 2004).

W związku ze złym stanem wód i pojawiającymi się co roku groźnymi zakwitami sinic Urząd Miasta w Szczecinku zdecydował się na podjęcie działań zmierzających do rekultywacji jeziora. Rekultywację jeziora Trzesiecko rozpoczęto w 2005 roku, po ustaleniu zasad monitoringu funkcjonalnego, szczegółowo zinwentaryzowanej fauny i flory oraz warunków zlewniowych (gleby, charakter upraw itp.). Spośród wielu metod rekultywacji wybrano metodę łączoną napowietrzania wód naddennych przy użyciu aeratora pulweryzacyjnego (patrz rys. 1 ) wspólnie ze strącaniem ładunku fosforu w postaci fosforanów przy zastosowaniu koagulantu siarczanu żelaza III  $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ . Wprowadzono także jedną z metod biologicznych tj. biomanipulację ichtiofauną polegającą na nowych zasadach gospodarowania gatunkami ryb drapieżnych i eksploatacją rybacko-wędkarską. Jezioro Trzesiecko w zakresie standardów fizykochemicznych kwalifikuje się do III klasy, czyli do umiarkowanego stanu ekologicznego.

Jezioro Trzesiecko znajduje się na Obszarze Chronionego Krajobrazu Pojezierza Drawskiego. Sąsiaduje z obszarami włączonymi do europejskiego systemu NATURA 2000 tj. Dorzecze Parsęty (PLH320007) z jej obszarami źródłkowymi i dalej na północ znajduje się obszar „Jeziora Szczecineckie” (PLH 320009).

#### 5.4. JEZIORA CHODZIESKIE

Jeziora Chodzieskie położone są według Kondrackiego (2002) na Pojezierzu Chodzieskim, należącym do Pojezierza Wielkopolsko-Kujawskiego. Pojezierze Chodzieskie znajduje się pomiędzy doliną środkowej Noteci a doliną Wełny prawego dopływu Warty. W obrębie granicy administracyjnej miasta znajdują się trzy jeziora: Strzeleckie, Karczewnik i Chodzieskie (zwane też Miejskim). Wszystkie jeziora są połączone rzeką Bolemką, choć jezioro położone najwyżej w zlewni Jezioro Strzeleckie, po obniżeniu poziomu wody, utraciło stałe połączenie z niżej położonym Jeziorem Karczewnik. To ostatnie jezioro połączone jest z Jeziorem Chodzieskim zmeliorowanym odcinkiem rzeki z utrzymującym się przepływem przez cały rok (Rys. 24).



Rys. 24. Mapa jezior chodzieskich z naniesionymi punktami poboru prób (źródło: maps.google.pl)

Jeziro Strzeleckie ma powierzchnię 16,0 ha, objętości - 536,1 tys. m<sup>3</sup> oraz głębokość maksymalną - 5,3 m, przy głębokości średniej - 3,4 m (Rys. 25). Zlokalizowane jest na przedmieściach Chodzieży. Całe otoczone jest lasami (Rys. 25). Zaliczone zostało przez WIOŚ z Piły w 2000 do III klasy czystości (Raport ... 2000, 2007). Jezioro obecnie nie posiada naturalnych dopływów. Jedynie okresowo przerzucane są do niego wody ze stawów w Oleśnicy, które według obecnych badań (2009) są znacznie obciążone związkami azotu. Do jeziora wprowadzane są wody deszczowe z kanalizacji burzowej. Stanowiska badawcze na Jeziorze Strzeleckim mają następujące pozycje: st. 1 – N 52° 59.004' E 016 53.567', st. 2 – N 52° 59.236' E 016 53.696'.



Rys.25. W otoczeniu Jeziora Strzeleckiego przeważają lasy liściaste

Powierzchnia Jeziora Karczewnik wynosi 33,2 ha, objętość 1.271,8 tys. m<sup>3</sup>, głębokość maksymalna 6,5 m przy głębokości średniej 3,8 m. Misa posiada kształt owalny z jednym, centralnie usytuowanym przegłębieniem. Dno jest regularne. Brzegi od strony wschodniej i południowo-zachodniej porośnięte są lasem mieszanym. Natomiast od strony północnej do jeziora przylegają łąki. Najczęściej występującą roślinnością wokół jeziora jest roślinność szuwarowa (Grzybkowski i Endler, 2003). Zbiornik dawniej był połączony z Jeziorem



Strzeleckim a obecnie ma tylko odpływ do Jeziora Chodzieskiego. Pod względem rybackim zaliczane jest do typu leszczowego, występuje w nim leszcz, płoć, węgorz, lin, okoń, karp, oraz szczupak i sporadycznie sandacz. Jezioro jest pod silną presją wędkarską o czym świadczą liczne pomosty i kładki. Wędkarze zanęcają jezioro bardzo dużą ilością zanęty sypkiej, kukurydzy i pszenicy. Jezioro jest również odbiornikiem podczyszczonych ścieków miejskich i przemysłowych. Zaliczane jest do jezior pozaklasowych (Raport ... 2000, 2007). Wyznaczono na jeziorze dwa stanowiska badawcze o następujących pozycjach: st. 1 – N 52° 54.473' E 016 54.466', st. 2 – N 52° 54.496' E 016 54.111'.



Rys.26. Otoczenie jeziora Karczewnik zdominowane jest zabudową jednorodzinną o charakterze podmiejskim

Jezioro Chodzieskie jest jeziorem przepływowym, zasilanym wodami rzeki Boleмки z Jeziora Karczewnik. Jego powierzchnia wynosi 115,6 ha, objętość 3.533,2 tys. m<sup>3</sup>, natomiast głębokość maksymalną oznaczono na 6,7 m przy średniej głębokości 3,1 m. Misa jeziorna i zlewnia charakteryzuje się wysoką podatnością na degradację (III kategoria), natomiast jakość wody sklasyfikowano na pozaklasowe (Raport ... 2000, 2007). Pod względem rybackim

jezioro zaliczane jest do typu leszczowego. Podstawową funkcją Jeziora Chodzieskiego jest rekreacja i sporty wodne. Zlokalizowane są nad nim przystanie wodne, pomosty i kąpieliska. Zlewnia zbiornika od strony północno-wschodniej porośnięta jest drzewami, zbocza są strome. W zlewni bezpośredniej 70% powierzchni stanowi zabudowa miejska i podmiejska. W jeziorze występują płocie, leszcze, liny, karasie, karpie, tołpygi, a z drapieżników węgorz, okoń, szczupak i sandacz. W trakcie ostatnich kilku lat zostały zlikwidowane lokalne oczyszczalnie funkcjonujące na terenie miasta oraz rozbudowano sieć kanalizacji sanitarnej wokół jeziora, a ścieki z oczyszczalni gminnej skierowano poza zlewnię zbiornika. Na jeziorze w październiku 2003 roku rozpoczęto proces rekultywacji. Został zamontowany aerator pulweryzacyjny, który obecnie jest zdemontowany. Pozycje stanowisk badawczych: st. 1 – N 52° 59.694' E 016 56.154', st. 2 – N 52° 59.394' E 016 55.737'



Rys. 27. Widok na przystań na Jeziorze Chodzieskim, miejsce najintensywniejszej zabudowy brzegu

## 5.5. JEZIORO CHEŁMŻYŃSKIE

Jeziro Chełmżyńskie położone jest w gminie Chełmża i częściowo przylega do zabudowy miejskiej Chełmży. Akwen ten znajduje się w makroregionie Pojezierze Chełmińsko–Dobrzyńskie i mezoregionie Pojezierze Chełmińskie (Kondradzki 2002). Odpływem jeziora jest rzeka Fryba, prawobrzeżny dopływ Wisły. Obecnie dopływy mają charakter okresowy. Jezioro Chełmżyńskie jest typowym jeziorem rynnowym, którego powierzchnia wynosi 271,1 ha, objętość 16.452,0 tys. m<sup>3</sup> a głębokość maksymalna 27,1 m. Powierzchnia zlewni całkowitej wynosi 35,5 km<sup>2</sup>. Jezioro Chełmżyńskie w przeszłości z pobliskim Jeziorem Grażyna stanowiły jeden zbiornik wodny znajdujący się w długiej rynnie chełmżyńskiej. Obecnie jeziora łączą się jedynie wąskim przesmykiem.

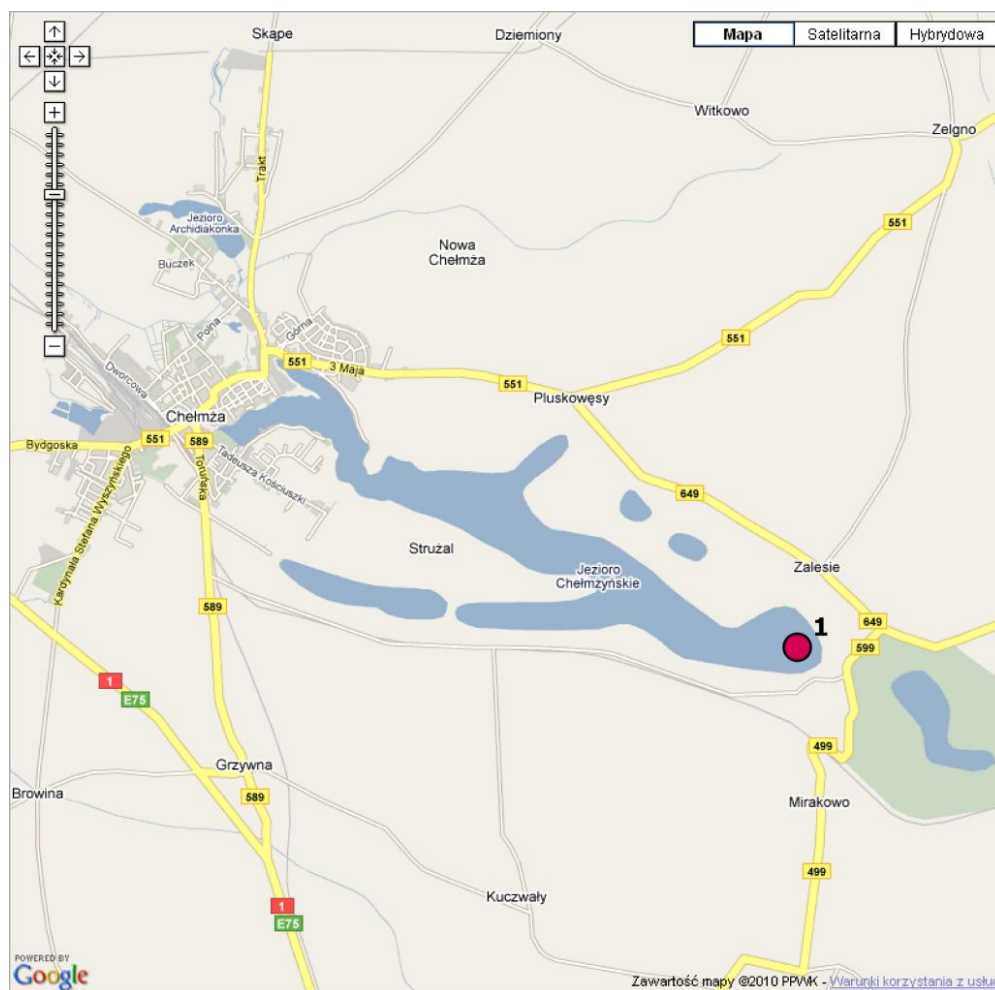
Badane jezioro charakteryzuje się rozczłonowanym kształtem, krętą linią brzegową i silnie ukształtowanym dnem. Zlewnię jeziora obejmują w większości obszary wysoczyzny morenowej oraz niewielki fragment sandru chełmżyńskiego. W strukturze użytkowania ziemi przeważają grunty wykorzystywane rolniczo. Lasy porastają piaszczyste tereny sandrowe. Zachodnie fragmenty zlewni to zabudowa miejska Chełmży.

Analiza warunków środowiskowych przeprowadzona przez WIOŚ w Toruniu w 2000 wykazała, że Jezioro Chełmżyńskie pod względem podatności na degradację zaliczone zostało do III kategorii (Ślaciak i Trzęsowska, 2001). Jezioro to przez bardzo długi okres zostało poddawane silnej antropopresji, głównie związanej z działalnością powstałej w 1882 roku dużej cukrowni zlokalizowanej w Chełmży. Szczególnie niekorzystne dla ekosystemu było pobieranie nadmiernej ilości wody w okresie kampanii cukrowniczej. Spowodowało to zanik odpływu Fryby przez Kanał Miałkusz a niedobory wody uzupełniano przepompowując w latach 1955–1991 wodę ze Strugi Toruńskiej. Obniżenie poziomu zwierciadła wody miało istotny wpływ na dynamikę mas wody, wielkość produkcji pierwotnej, jak i dostarczanie tlenu do głębszych warstw jeziora. Nastąpiło zubożenie gatunków roślin i zwierząt występujących w strefie litoralu, jak również nie pozostało to bez wpływu na tarliska ryb.

Obecnie w wyniku prac modernizacyjnych w cukrowni, pobór wody jest niewielki i nie przekracza 0,1 mln m<sup>3</sup>. Pozytywnym skutkiem ograniczenia poboru wody było między innymi uzupełnienie zasobów wodnych jeziora, stabilizacja zwierciadła wody oraz ponowny odpływ wód. Wymienione zmiany oraz zmniejszenie dopływu substancji biogenych ze zlewni, między innymi poprzez redukcję zużycia nawozów fosforowych, przyczyniły się do poprawy jakości wód jezior określonej w oparciu o wskaźniki fizykochemiczne,



hydrobiologiczne i bakteriologiczne. Badania przeprowadzone w 2000 roku (Ślaciak i Trzęsowska, 2001) wykazały obniżenie koncentracji związków fosforu w jeziorze oraz zmniejszenie produkcji pierwotnej w pelagialu. Na Jeziorze Chełmżyńskim wyznaczono jedno stanowisko o pozycji: st. 1 – N 53° 09.865' E 018° 41.539' (Rys. 28). Badania prowadzono w okresie zalodzenia (Rys. 29).



Rys. 28. Mapa Jeziora Chełmżyńskiego z naniesionymi punktami poboru prób (źródło: maps.google.pl)

Pierwsze badania stanu czystości wód przeprowadzone przez WIOŚ w roku 1977/1978 wskazywały na III klasę czystości. W następnych latach wskazywano na postępującą degradację zbiornika, poziom zanieczyszczeń dla niektórych wskaźników wzrósł do granicy wód poza klasowych. Obserwowano coraz dłuższe intensywniejsze zakwity sinicowe, spowodowało to zmniejszenie zróżnicowania gatunkowego planktonu oraz

zubożała fauna denna. W 1993 r. wody wykazywały już zdecydowany charakter poza klasowy. Latem tlen rozpuszczony występował tylko do głębokości 9 m. Notowano wysokie stężenia pierwiastków biogennych przyczyniających się do intensywnych zakwitów fitoplanktonu. Ilość chlorofilu wynosiła wiosną i latem ok.  $95 \text{ mg/m}^3$ , przezroczystość wody wahała się od 1,1 m do 0,6m. Kolejne badania przeprowadzone w roku 2000 wskazują już na poprawę jakości wód uzyskując III klasę czystości, jednak wystąpiło nieznaczne przekroczenie dopuszczalnych wartości pestycydów chloroorganicznych co spowodowało zaliczenie jeziora do wód poza klasowych.

W następnych latach badań (2006) stwierdzono spadek stężeń biogenów w warstwie powierzchniowej oraz suchej masy sestonu. Nie uległy zmianie wysokie wartości fosforu i azotu w warstwie naddennej. Latem tlen rozpuszczony występował do głębokości 12 metrów, jednak w głębozku (27,1 m) od 14 m głębokości wyczuwalny był zapach siarkowodoru. Dalej pojawiały się zakwity sinic latem i dominacja okrzemek wiosną. O połowę zmniejszyła się zawartość chlorofilu, przez co poprawiła się widoczność wody o ponad metr. Stan sanitarny odpowiadał I klasie czystości. Badania te potwierdziły pozytywną tendencję w zmianie stanu czystości. Jakość wód odpowiadała III klasie czystości. W raporcie WIOŚ z 2006 podkreśla się, iż symptomy poprawy jakości wód są wyraźniej widoczne (Ślaciak i Goszczyński, 2007). Wartości podstawowych wskaźników troficznych w tym jeziorze są obecnie charakterystyczne dla zbiorników umiarkowanie eutroficznych. Ponadto w porównaniu z rokiem 2000 nastąpił w okresie stagnacji letniej znaczny spadek liczebności sinic. Zmiany hydrologiczne (stabilizacja poziomu wody) jak i troficzne przyczyniły się do rozwoju infrastruktury rekreacyjnej i turystycznej, szczególnie wokół wschodniego płoża Jeziora Chełmżyńskiego.

Jezioro było badane pod względem bakteriologicznym i z analiz bakterioplanktonu przeprowadzonych w latach od 2002 do 2005 wynika, że spośród fizjologicznych grup bakterii najliczniej występowały bakterie rozkładające tłuszcze – 42%, białka – 35% i kwasy dezoksyrybonukleinowe – 32%. Latem najliczniej występowały bakterie redukujące  $\text{NO}_3^-$  do  $\text{NO}_2^-$ . Najmniej liczne były bakterie nityfikacyjne a jakość bakterioplanktonu w wodach jeziornych była wynikiem trofii zbiornika oraz jego zlewni (Donderski i Kalwasińska, 2003, 2004; Kalwasińska i Donderski, 2005; Wilk i Donderski, 2004). W badaniach tych wykazano wyższą liczbę bakterii planktonowych w części jeziora znajdującego się w granicach miasta. Licznie występujące bakterie rozwijające się w temperaturze powyżej  $10^\circ\text{C}$  świadczą o łatwo dostępnych nutrientach i materii organicznej powstającej m.in. z zakwitów sinicowych. Niska

liczba bakterii gram dodatnich może świadczyć o aktywnej substancji biologicznej wydzielanej przez glony i sinice, zwłaszcza podczas zakwitów.

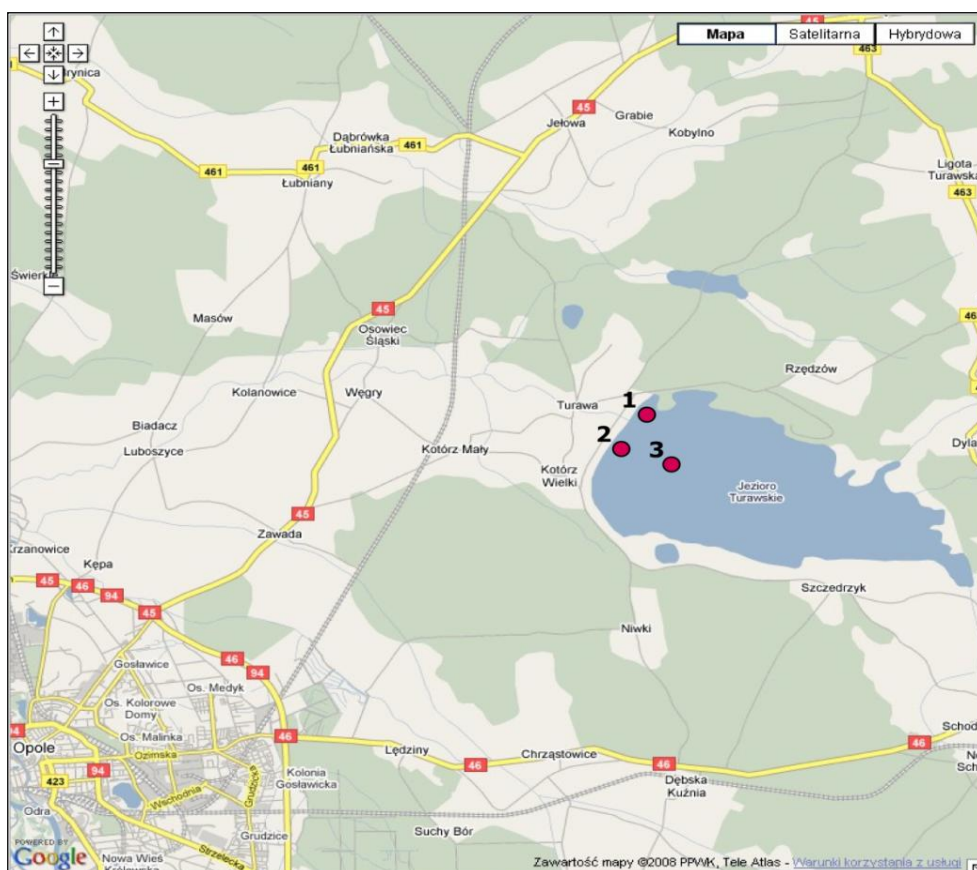


Rys. 29. Pobór prób z powierzchni lodu na Jeziorze Chełmżyńskim

## 5.6. ZBIORNIK TURAWA

Zbiornik retencyjny Turawa znajduje się we wschodniej części województwa opolskiego w powiecie opolskim, na terenie gmin Turawa i Ozimek. Zbiornik zlokalizowany jest w Dolinie Małej Panwi będącej częścią Równiny Opolskiej, która wchodzi w skład Niziny Śląskiej. Dolina Małej Panwi leży pomiędzy dwoma progami morfologicznymi: środkowo i górnotriasowymi. Przylega od wschodu do Równiny Opolskiej Wyżyny Śląskiej (Kondracki, 2002). Zbiornik zaporowy został wybudowany w 1938 roku, a uruchomiony po odbudowaniu w 1948. Zlokalizowany jest w 18,9 km Małej Panwi, która jest jego głównym źródłem zasilania w wodę. Powierzchnia maksymalna zbiornika wynosi 2.080 ha, minimalna (w praktyce nie realizowana) 416 ha. Przy przeciętnym piętrzeniu zbiornik ma powierzchnię około 1.966 ha. Całkowita pojemność to 106 mln m<sup>3</sup>. Długość zbiornika wynosi 7,5 km a

głębokość maksymalna przy rzędnej piętrzenia normalnego 13 m (średnia 5,4). Wskaźnik długości linii brzegowej wynosi 1,81 (linia brzegowa przeciętnie rozwinięta), a okres wymiany wody wynosi około 1,3 miesiąca (9 razy w roku). Stanowiska badawcze mają następujące pozycje: st. 1 – N 50° 44.273' E 018 05.816', st. 2 – N 50° 43.747' E 018 05.353', st. 3 – N 50° 43.636' E 018 06.302' (Rys. 30).



Rys. 30. Mapa Zbiornika Turawskiego z naniesionymi punktami poboru prób (źródło: maps.google.pl)

Zbiornik wykorzystywany jest do regulacji przepływów i ochrony przed powodzią oraz jako teren rekreacyjny dla mieszkańców (Rys. 31). Wykorzystywany jest również do celów energetycznych i rybactwa (Gurwin, 2008).

Mała Panew jest głównym dopływem Zbiornika Turawa. Wypływa z Wyżyny Śląskiej i źródła ma na wysokości 340 m n.p.m. Jej długość wynosi 111 km a średni spadek jednostkowy 1,73‰. Powierzchnia zlewni Małej Panwi do Zbiornika Turawa wynosi 1.423

km<sup>2</sup>. Połowę zlewni (50,71%) pokrywają lasy, znaczny jest udział użytków rolnych o intensywnej uprawie.



Rys. 31. Zbiornik Turawa - widok na zapórę czołową

Według badań WIOŚ z Opola w latach 1996 - 1999 tylko na kilku punktach poboru prób na zbiorniku stwierdzono dobrą jakość wód powierzchniowych. W tych latach wody rzeki Małej Panwi zasilające zbiornik były poza klasowe. Zbiornik w tamtym okresie był zagrożony zrzutami ścieków pochodzących z obszarów nieskanalizowanych, pól uprawnych i ściekami przemysłowymi.

Badania WIOŚ z Opola uzyskane w roku 2003-2004 wskazują, że 75% analizowanych wód powierzchniowych Zbiornika Turawskiego i jego dopływów uznano za wody III klasy czystości (Gurwin, 2008).

Zbadane osady Zbiornika Turawskiego w strefie przyzaporowej charakteryzowały się bardzo wysokimi zawartościami węgla ogólnego ok. 100 mg C/g s.m.o., azotu ogólnego ok. 16 mg N/g s.m.o. i fosforu ogólnego ok. 9 mg P/g s.m.o. Tak duże zasoby biogenów zgromadzone w osadach prawdopodobnie są bezpośrednią przyczyną wzbogacania wód w



związki biogenne co skutkuje bardzo intensywnymi zakwitami sinic trwającymi praktycznie cały rok (Rys. 32).



Rys. 32. Powierzchnia wody z unoszącym się kożuchem sinic w porcie jachtowym nad Zbiornikiem Turawa (12 maj 2009)

## 6. WYNIKI

### 6.1. JAKOŚĆ WÓD BADANYCH AKWENÓW

#### 6.1.1. STAN WÓD JEZIORA JAMNO

Próby wody pobierane były na trzech stanowiskach z warstwy powierzchniowej ze względu na polimiktyczny charakter jeziora i brak uwarstwienia termicznego. Materiał do badań pobierany był w dwóch terminach: 26 sierpnia 2008 roku i 22 kwietnia 2009 roku (Załącznik nr 1, Tabela 1). Wybór stanowisk wynikał z morfologii jeziora tworzącego wyraźne trzy płosa (patrz rys. 18). W trakcie poboru prób wyznaczono profile termiczne i

tlenowe jak również mierzono widzialność krążka Secchiego. Profile tlenowo temperaturowe zamieszczono na rysunkach 33 i 34 jako przykładowe. Prezentowane profile wskazują na mieszanie się wód w całej kolumnie zarówno latem i wiosną. Natlenienie wód na każdym z badanych stanowisk było wysokie do samego dna i tlen rozpuszczalny wynosił powyżej 10 mg O<sub>2</sub>/l.

Przewodność elektrolityczna właściwa była różna w czasie dwóch terminów badań. W sierpniu wartości były od 798 μS/cm na stanowisku drugim do 919 μS/cm na stanowisku pierwszym. Tak wysokie wartości mogły być spowodowane wlewem wód morskich do jeziora. W kwietniu natomiast wartość przewodnictwa właściwego wynosiła od 531 μS/cm na stanowisku pierwszym do 560 μS/cm na stanowisku 2. Były to wartości maksymalnie o około 40% niższe od zbadanych wcześniej.

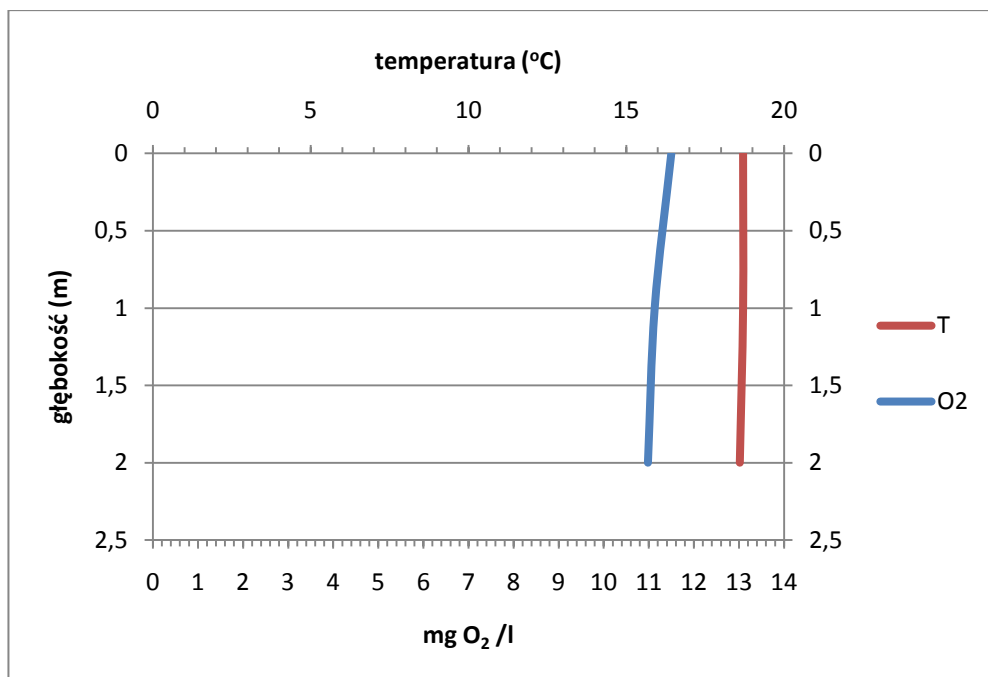
Odczyn wód jeziornych mieścił się w przedziale od 7,81 do 9,22. Różnice te wynikały prawdopodobnie z pory roku, intensywnych procesów fotosyntezy lub silnego wlewu wód morskich. Obserwowane wysokie pH powyżej 8,8 sprawia, że według Rozporządzenia Ministra dotyczącego jakości wód przybrzeżnych wody takie należy uznać jako nieodpowiadające jakości dla stanu dobrego (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008). Problematyczna jest ocena stanu ekologicznego jezior przybrzeżnych, która wymaga wprowadzenia dodatkowej klasyfikacji co potwierdza powyższy przykład.

Przezroczystość wód określono na 0,3 m na stanowisku 1 i 2 w sierpniu 2008 roku do 0,5 m na tych samych stanowiskach tylko wiosną roku następnego. Ta niewielka różnica nie pokrywa się ze stężeniami chlorofilu, który wiosną jest wyraźnie wyższy co by wskazywało, że o przezroczystości decydują inne związki np. humusowe.

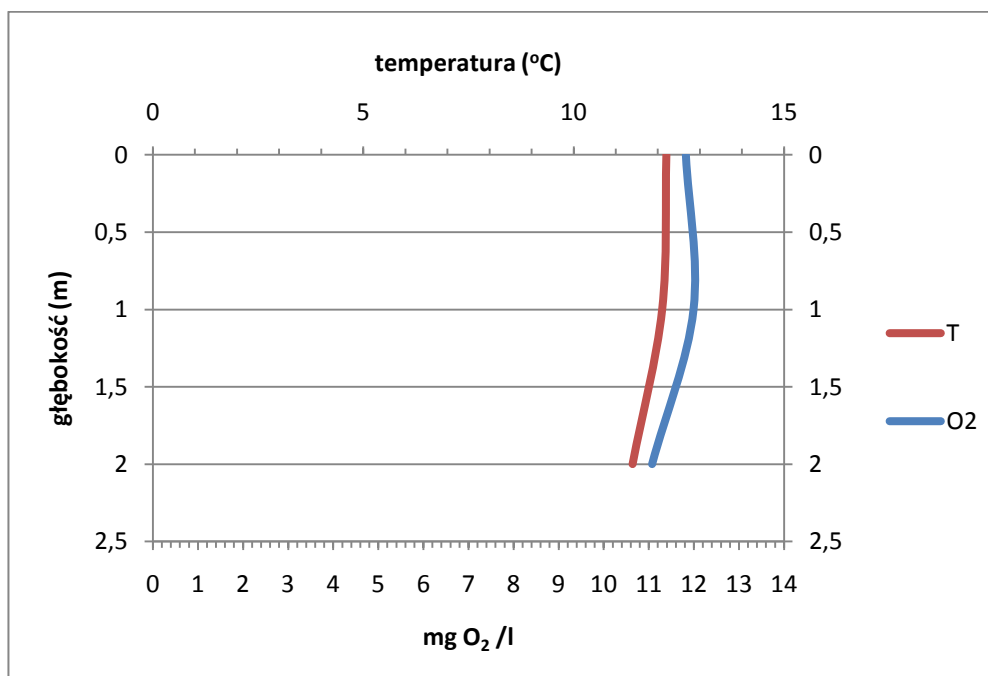
Wartość potencjału redox na każdym z badanych stanowisk w sierpniu była stosunkowo niska i nie przekraczała 173 mV co świadczy o przewadze procesów redukcyjnych w toni wodnej lub może wynikać z dużej ilości materii organicznej (reduktorów). Potencjał ten rośnie na wiosnę i wtedy wynosił już powyżej 240 mV na wszystkich stanowiskach. Niski potencjał redox nie wynika bezpośrednio z braku tlenu bo na wszystkich stanowiskach jest jego wystarczająca ilość zarówno wiosną i latem (Rys. 33 i 34).

Związki mineralne azotu były zdominowane przez jony azotu amonowego podczas całego cyklu badań. Najwyższe wartości notowano na stanowisku pierwszym w kwietniu, gdzie oznaczono wartość 0,260 mg N-NH<sub>4</sub>/l (Załącznik nr 1, Tabela 1). Na pozostałych stanowiskach wartości te były podobne.





Rys. 33. Profil temperaturowo - tlenowy wód jeziora Jamno na stanowisku 2 w sierpniu 2008 roku



Rys. 34. Profil temperaturowo - tlenowy wód jeziora Jamno na stanowisku 2 w kwietniu 2009 roku.

Analizując stężenia azotu azotynowego wskazują na wysoką dynamikę procesów nityfikacyjnych związanych z utlenieniem w toni wodnej amoniaku. Stężenia azotu azotanowego utrzymywały się w granicach 0,02 mg/l na każdym z badanych stanowisk w dwóch terminach badań. Jedynie na stanowisku pierwszym w sierpniu wartość ta wynosiła 0,042 mg N-NO<sub>3</sub>/l. Według obowiązującego Rozporządzenia z 2008 roku na podstawie otrzymanych wyników uwzględniając mineralne formy azotu jakość wód można uznać za bardzo dobrą. Odmienne wysokie wartości pojawiły się dla azotu ogólnego co potwierdza duże obciążenie materią organiczną występującą w wodach Jeziora Jamno. Najniższe stężenie zidentyfikowano na stanowisku trzecim w sierpniu, wynosiło ono 2,6 mg N/l. Najwyższą wartość otrzymano 9,6 mg N/l na stanowisku drugim w kwietniu.

Oznaczone stężenia fosforanów wskazują na pewien specyficzny cykl ich występowania w wodach jezior przybrzeżnych. Wysokie koncentracje latem w sezonie wegetacyjnym świadczą o silnym uwalnianiu fosforanów z dna a niskie stężenie chlorofilu może być powodowane stresem wywieranym na fitoplankton przez wzrost zasolenia jak to obserwowano w sierpniu 2008. Stężenia fosforu ogólnego świadczą o wysokiej zasobności w substancje organiczne a jego wartości znacznie przekraczają wartość graniczną dla stanu dobrego jakości wód tj. 0,1 mg P/l (Rozporządzenie ... 2008). Maksymalnie oznaczone stężenie fosforu wynosiło 0,709 mg P/l (Załącznik nr 1, Tabela 1).

Najwyższe stężenie chlorofilu w wodach Jamna obserwowano wiosną i wyniosło 17 µg/l. Latem było zdecydowanie niższe. Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT<sub>5</sub>) kształtowało się na podobnym poziomie w obu terminach tj. wiosną i latem było w granicach 8 mg O<sub>2</sub>/l. Jest to prawdopodobnie wynik ciągłego transportu materii organicznej ze zlewni i zasilania z osadów dennych niezależnie od cykli biologicznych związanych z porami roku. W ogólnej ocenie należy stwierdzić, że stan ekologiczny jeziora Jamno jest zły.

#### 6.1.2. STAN WÓD JEZIORA DĄBIE

Próby wody pobierane były na trzech stanowiskach z warstwy powierzchniowej ze względu na polimiktyczny charakter jeziora i brak uwarstwienia termicznego. Materiał do badań pozyskany był w dwóch terminach: 6 października 2008 roku i 28 kwietnia 2009 roku. Wybór stanowisk uwzględniał zróżnicowanie morfologiczne kształtu jeziora (patrz rys. 20). W trakcie poboru prób wyznaczono profile termiczno-tlenowe i dokonywano pomiaru

widoczności krążka Secchiego. Profile temperaturowo- tlenowe zamieszczono na rysunkach 35 i 36. Rozkład temperatury i stężenia tlenu wyraźnie wskazują na polimiktyczny charakter mieszania wód. Natlenienie wód na każdym z badanych stanowisk jest wysokie, dochodzące wiosną nawet powyżej 13 mg O<sub>2</sub>/l. Jesienią obserwowano nieco niższe stężenia dochodzące do 9 mg O<sub>2</sub>/l (Rys. 35).

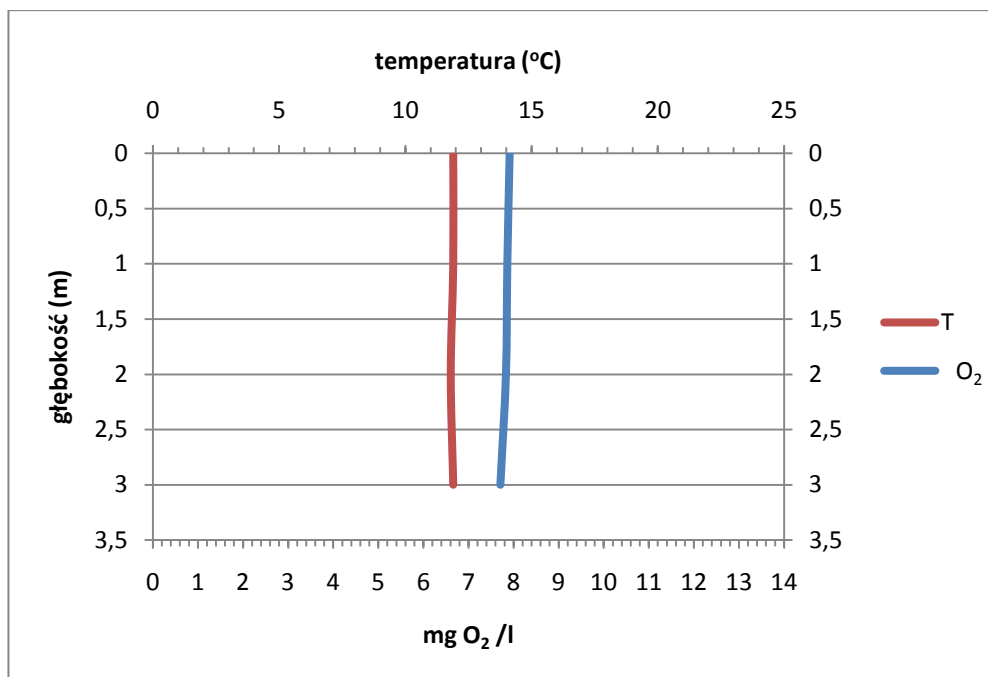
Przewodność elektrolityczna właściwa w październiku 2008 była wyraźnie wyższa niż wiosną następnego roku (Załącznik nr 1, Tabela 2). Być może jest to efekt cofki z Zalewu Szczecińskiego wód będących pod wpływem Zatoki Pomorskiej lub jest to związane ze wzrostem zanieczyszczeń mineralnych wnoszonych Odrą Wschodnią. Dla przykładu w październiku wartości były od 783 μS/cm, na stanowisku drugim do 830 μS/cm na stanowisku pierwszym. W kwietniu natomiast wartość przewodnictwa właściwego wynosiła od 376 μS/cm na stanowisku trzecim do 401 μS/cm na stanowisku pierwszym. Były to wartości o kilkaset jednostek niższe od zbadanych wcześniej.

Odczyn wód jeziora mieścił się w przedziale od 7,52 w kwietniu 2009 roku na stanowisku pierwszym do 8,23 na stanowisku trzecim w październiku 2008 roku. Ogólnie wyższe wartości stwierdzono w październiku 2008 roku.

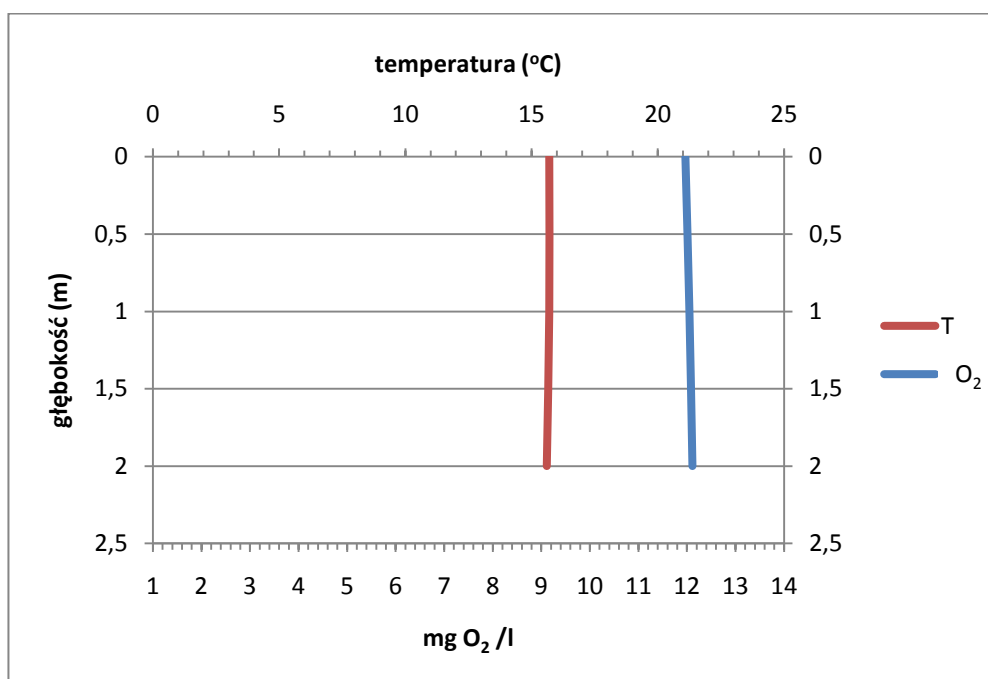
Przezroczystość wód była różna na każdym stanowisku i podczas dwóch terminów badań. Najwyższą widoczność odnotowano w październiku na stanowisku trzecim, wynosiła wówczas 1,8 m. Natomiast w kwietniu na tym samym stanowisku przezroczystość była najmniejsza, wynosiła 0,8 metra. Przy czym stężenie chlorofilu było w tym miejscu najwyższe i wynosiło 45 μg/dm<sup>3</sup>.

Wartość potencjału redox na każdym z badanych stanowisk w październiku była bardzo niska, niewiele powyżej 100 mV, natomiast wzrosła wiosną, gdzie wynosiła ok 300 mV na wszystkich stanowiskach. Jest to tendencja zbliżona do obserwowanej na jeziorze Jamno. Niepokoi jednak bardzo niski potencjał jesienią powodowany prawdopodobnie dużą ilością nierozłożonej materii organicznej.

Związki mineralne azotu w październiku 2008 roku były zdominowane przez jony azotu azotanowego. Na stanowisku drugim dochodziły nawet do 1 mg N-NO<sub>3</sub>/l, również na pozostałych stanowiskach były wysokie (Załącznik nr 1, Tabela 2). Wiosną 2009 roku wartości te uległy obniżeniu od 0.1 mg N-NO<sub>3</sub>/l na Małym Dąbiu do 0,03 mg N-NO<sub>3</sub>/l na stanowisku trzecim otwartego plosa jeziora. Analizując stężenia azotu azotynowego były one najwyższe w kwietniu, gdzie oznaczono 0,01 mg N-NO<sub>2</sub>/l na każdym stanowisku. W październiku stężenia azotynów były o jeden rząd wielkości mniejsze.



Rys. 35. Profil temperaturowo - tlenowy wód jeziora Dąbie na stanowisku 2 w październiku 2008 roku



Rys. 36. Profil temperaturowo - tlenowy wód jeziora Dąbie na stanowisku 2 w kwietniu 2009 roku.

Stężenia azotu amonowego utrzymywały się w granicach powyżej 0,12 mg/l na każdym z badanych stanowisk w dwóch terminach badań. Najwyższe stężenie oznaczono na stanowisku trzecim w październiku i wyniosło 0,2 mg N-NH<sub>4</sub>/l. Wartości dla azotu ogólnego wód jeziora Dąbie są najwyższe na stanowisku 1 tzw. Małe Dąbie dochące do 10,1 mg. Są to wartości bardzo wysokie świadczące o silnym wpływie zlewni na jezioro.

Stężenia fosforanów jesienią są wyższe niż wiosną i wynoszą ok 0,04 mg P-PO<sub>4</sub>/l. Wiosną stężenia te praktycznie są niewykrywalne. Może to świadczyć o konsumpcji ortofosforanów przez fitoplankton co koresponduje z wysokimi stężeniami chlorofilu „a” dochodzącymi do 45 µg/l. Stężenie fosforu ogólnego na każdym z badanych stanowisk jest bardzo wysokie i są to wartości o rząd wielkości większe od norm przyjętych w Rozporządzeniu Ministra z 20 sierpnia 2008 dla stanu ekologicznego dobrego.

Analizując zawartość chlorofilu „a” w jeziorze Dąbie (Tabela 2) przybierały one najwyższe wartości w kwietniu 2009 roku. Stężenie chlorofilu wyniosło nawet 45 µg/l na stanowisku trzecim. Jesienią najwyższą wartość wskazano na stanowisku pierwszym, wyniosła 26 µg/l. Tak wysokie stężenia zdecydowanie przekraczały normy dla stanu dobrego.

Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT<sub>5</sub>) podczas badań na stanowisku trzecim w kwietniu wyniosło 10 mg O<sub>2</sub>/l, co jednocześnie było największą otrzymaną wartością. W październiku wartości były nawet trzykrotnie niższe. Wysokie wartości biologicznego zapotrzebowania na tlen świadczą o bardzo dużej ilości materii organicznej zgromadzonej w toni wodnej. Wysokie wartości stężeń biogenów wskazują na zły stan ekologiczny. Trudności w prawidłowej ocenie wynikają z specyfiki jeziora Dąbie i bardzo intensywnej wymiany wód oraz jakości uzależnionej od czystości wód odrzańskich.

### 6.1.3. STAN WÓD JEZIORA TRZESIECKO

Próby wody pobierane były, podobnie jak poprzednio, na trzech stanowiskach lecz tym razem z trzech różnych głębokości. Na jeziorze okresowo pojawia się uwarstwienie termiczne. Materiał do badań pobierany był w trzech terminach: 26 maja 2008 roku, 5 września 2008 roku i 7 maja 2009 roku (Załącznik nr 1, Tabela 3, 4 i 5). Wybór stanowisk związany był z ukształtowaniem dna misy jeziornej oraz różnym oddziaływaniem zlewni na poszczególne części zbiornika (patrz rys. 22). W trakcie poboru prób wyznaczono profile termiczne i tlenowe jak również mierzono widzialność krążka Secchi’ego. Przykładowe profile temperaturowo-tlenowe zamieszczono na rycinach od 37 do 39 ukazują charakter

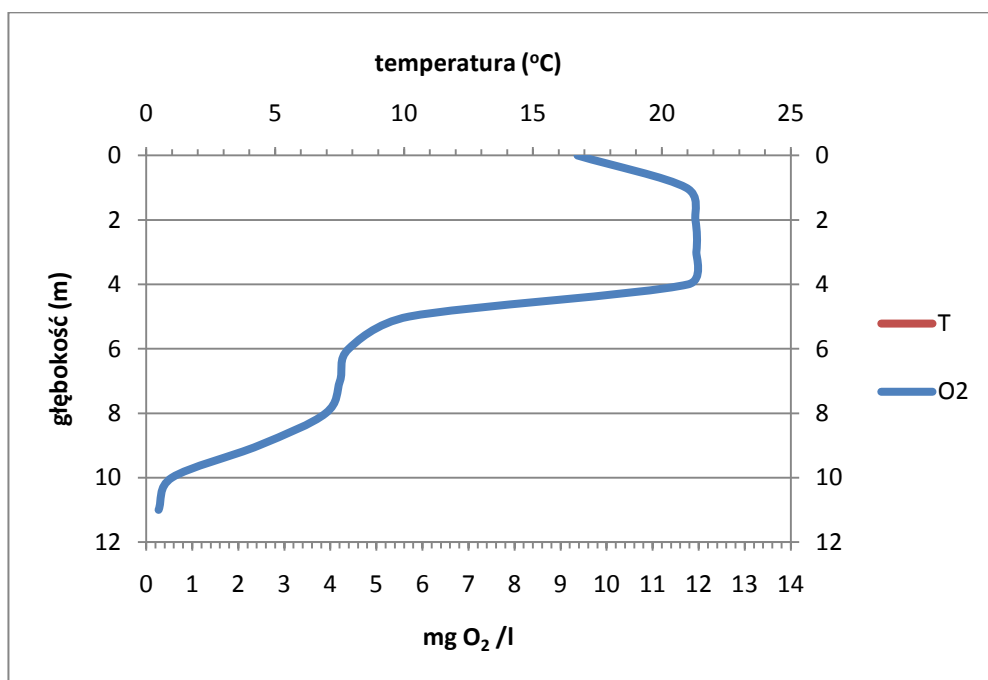
mieszania wód. Natlenienie wód na każdym z badanych stanowisk i w trzech terminach badawczych jest różne w zależności od czasu, w którym wykonywany był pomiaru. W maju 2008 roku wykonano tylko profil tlenowy i wyraźnie w tym czasie zaznaczyła się oksylina. Na każdym z badanych stanowisk obserwowano niski poziom tlenu już przy głębokości poniżej 5 metrów. Natomiast na głębokości od 2 do 4 metrów zauważalne jest przesylenie tlenem świadczące o wysokiej aktywności fitoplanktonu. We wrześniu 2008 roku obserwowano spadki tlenu do 2 mg O<sub>2</sub>/l w warstwach przydennych a na stanowisku trzecim dochodziło do całkowitego odtlenienia warstwy naddennej (Rys. 38). Co warto zaznaczyć w tym czasie nie było uwarstwienia termicznego, temperatura była podobna w całej kolumnie wody na każdym badanym stanowisku. W maju 2009 roku przy kolejnych pomiarach po wiosennym mieszaniu wód obserwuje się pełne natlenienie w całej kolumnie wody do 9 mg O<sub>2</sub>/l przy stałej temperaturze 7-8°C.

Przewodność elektrolityczna właściwa przekraczała normy dotyczące trzeciej klasy czystości we wrześniu 2008 roku i w maju 2009 roku, natomiast w maju 2008 roku wartości te przekroczone były tylko na stanowisku trzecim. Jednak według Rozporządzenia dotyczącego stanu wód odczytane wartości wskazywały na dobrą jakość wód. Przewodność elektrolityczna właściwa nie przekraczała 500 µS/cm podczas całego okresu badań (Tabela 4,5,6).

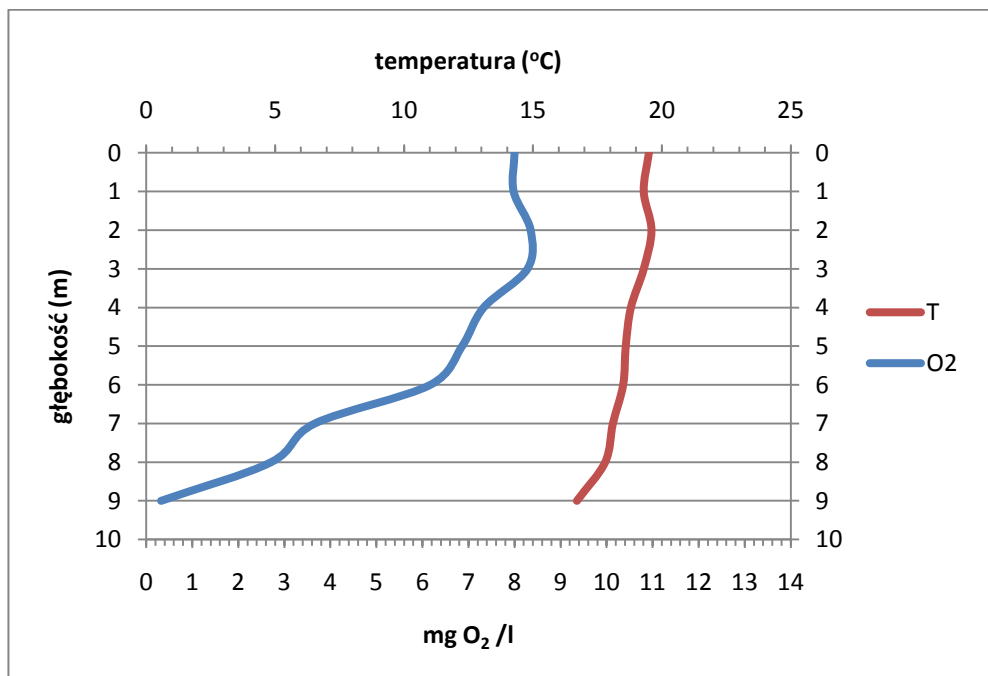
Odczyn wód jeziornych mieścił się w przedziale od 7,8 w maju 2009 roku na stanowisku pierwszym w warstwie powierzchniowej do wartości 8,68 pH obserwowanej rok wcześniej na tym samym stanowisku. Różnice są prawdopodobnie związane z różnym terminem pojawienia się zakwitów fitoplanktonu. Najwyższe wartości pH notowano w maju 2008 roku. Wartość potencjału redox na każdym z badanych stanowisk była powyżej 200 mV w maju 2008 i 2009 roku, może to świadczyć o zachodzących procesach utleniania. We wrześniu natomiast wartości te są bardzo niskie, nawet poniżej 100 mV (stanowisku 2 i 3) co by sugerowało przewagę procesów redukcyjnych.

Na podstawie oceny widzialności krążka Secchiego (SD) możemy mówić o dobrych warunkach świetlnych w jeziorze tak znacznie zeutrofizowanym. Widoczność SD dochodziła nawet do 3,2 metra we wrześniu 2008 roku. Trzeba nadmienić, że jezioro to podlega zabiegowi rekultywacji o czym wcześniej pisano (Rozdz. 3.11. str. 26). W okresie trwania rekultywacji od roku 2005 do 2009 parametr ten uległ bardzo znaczącej poprawie w stosunku do lat wcześniejszych, gdzie widzialność SD wynosiła ok 0,6 m.

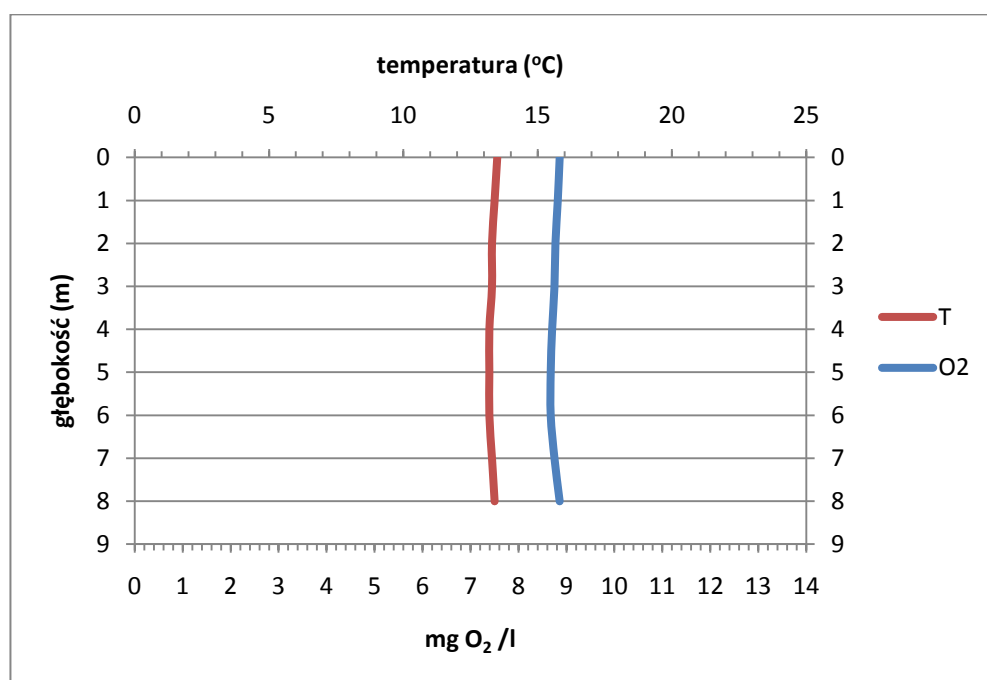




Rys. 37. Profil temperaturowo-tlenowy wód Jeziora Trzesiecko na stanowisku 3 w maju 2008 roku



Rys. 38. Profil temperaturowo-tlenowy wód Jeziora Trzesiecko na stanowisku 3 we wrześniu 2008 roku



Rys. 39. Profil temperaturowo-tlenowy wód jeziora Trzeciecko na stanowisku 3 w maju 2009 roku

Związki mineralne azotu w wodach Jeziora Trzeciecko były zdominowane przez jony azotu azotanowego w maju 2008 i 2009 roku. Najwyższe wartości notowano na stanowisku pierwszym w całym słupie wody, gdzie oznaczono stężenie 0,657 mg N-NO<sub>3</sub>/l (Załącznik nr 1, Tabela 3 i 5). W maju 2008 roku na każdym badanym stanowisku określone stężenia azotanów przekraczają 0,600 mg N-NO<sub>3</sub>/l. Najprawdopodobniej nie doszło jeszcze do konsumpcji biogenów przez fitoplankton. We wrześniu stężenia azotanów są wyraźnie niższe co sugeruje ich konsumpcję przez fitoplankton. Obserwowano w tym czasie wysokie wartości dla azotynów i amoniaku co jest efektem procesów redukcyjnych i rozkładu materii organicznej. Na każdym stanowisku utrzymywała się tendencja wzrostu stężeń szczególnie azotynów wraz z głębokością, co jest wynikiem niedostatecznego natlenienia hipolimnionu. Potwierdza to też niski potencjał redox, który dla Trzeciecka był najniższy z wszystkich analizowanych jezior.

Analizując wartości stężeń dla azotu całkowitego wody Jeziora Trzeciecko stwierdzono, że na każdym stanowisku latem i wiosną wartości nieco przekraczały normę dla stanu ekologicznego dobrego. Odczytane stężenia nieznacznie przekraczają wartości graniczne powyżej 2,5 mg N/l (Załącznik nr 1, Tabela nr.3. 4. 5),

Stężenia fosforanów wiosną 2009 roku były poniżej oznaczalności i wynik ten był jednocześnie najniższym spośród całego okresu badań. Sytuacja taka powstała w zbiorniku wiosną 2009 roku co może świadczyć o konsumpcji całej puli dostępnego biologicznie fosforu przez rozwijający się fitoplankton. Potwierdza to wysokie natlenienie i duże stężenie chlorofilu „a”. W roku wcześniejszym oznaczone stężenia fosforanów generalnie nie przekraczają wartości powyżej 0,04 mg P -PO<sub>4</sub>/l. Stężenia fosforu ogólnego były najwyższe w maju 2008 roku dochodząc do 0,66 mg P-PO<sub>4</sub>/l na stanowisku 2 w wodach powierzchniowych. Tak wysokie stężenie fosforu ogólnego pozwala na zaliczenie tych wód do wysokiej klasy tj. złego stanu ekologicznego.

Zawartość chlorofilu „a” w jeziorze Trzesiecko przybrała najwyższe wartości w maju 2009 roku przy jednocześnie niskiej zawartości fosforanów. Jednoznacznie wskazuje to na intensywny zakwit fitoplanktonu. W pozostałych terminach badań stężenia chlorofilu „a” były bardzo niskie. Zawartość chlorofilu wynosiła 4 µg/l w warstwach przypowierzchniowych na każdym stanowisku przy jego braku w niższych partiach słupa wody. Ten parametr akurat, odwrotnie jak azot i fosfor ogólny, wskazuje na bardzo dobry stan ekologiczny. W maju 2009 roku sytuacja była odmienna i chlorofil „a” osiągał wartości podwyższone jednak nie przekraczające normy dla stanu powyżej dobrego.

Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT<sub>5</sub>) podczas badań nie przekraczało 5 mg O<sub>2</sub>/l, przy najniższych wartościach odczytanych w maju 2009 roku. Może to świadczyć o niewielkiej ilości materii organicznej zgromadzonej w toni wodnej. Może też być to efekt używanego na jeziorze koagulantu do strącania fosforanów. Zabieg ten może także wpływać na flokulację drobnych zawiesin a nawet komórek fitoplanktonu.

Jeziro na początku rekultywacji w roku 2005 charakteryzowało się wodami pozaklasowymi (ówczesne normy) a obecnie należy zaliczyć jego wody do stanu pomiędzy dobrym a umiarkowanym tj. do II lub III klasy jakości wód. Brak jednoznacznej oceny wynika z obserwowanych okresowo wysokich stężeń biogenów.

#### 6.1.4. STAN WÓD JEZIOR CHODZIESKICH

Próby wody pobierane były na każdym badanym jeziorze na dwóch stanowiskach wyznaczonych z uwzględnieniem batymetrii i miejsc akumulacji osadów. Z uwagi na niewielkie głębokości i okresowo pojawiającą się stratyfikację termiczną próby pobierano z dwóch głębokości, wody podpowierzchniowe i naddenne. Materiał do badań pozyskano w

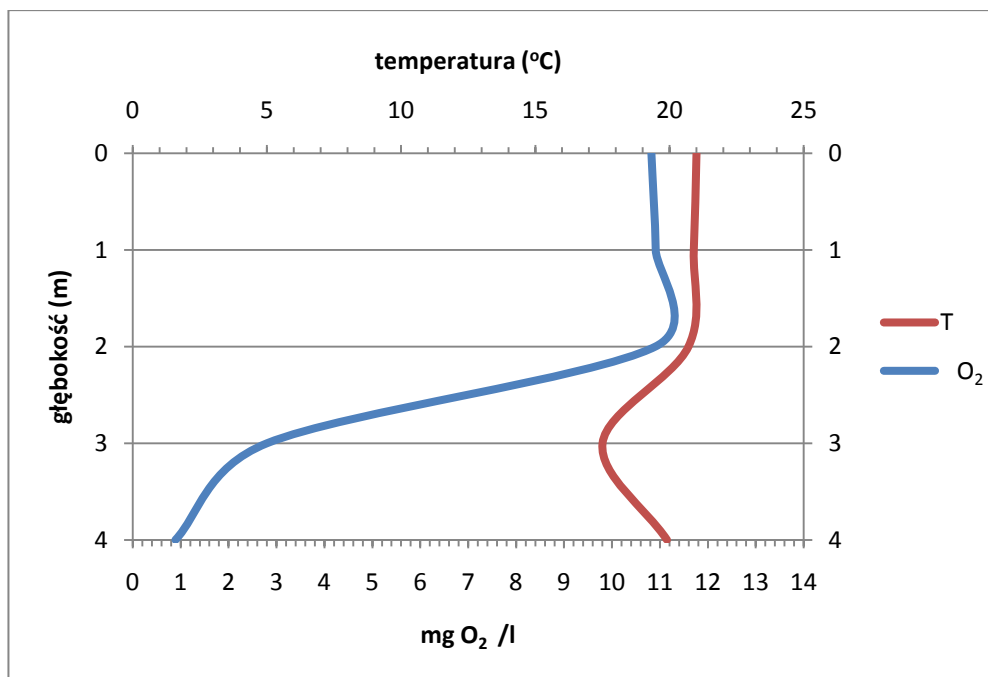
dwóch terminach: 26 maja i 26 sierpnia 2009 roku. Jeziora te leżą blisko siebie i zachowały łączność hydrologiczną, choć obecnie Jezioro Strzeleckie położone najwyżej zatraciło połączenie rzeką Bolemka z niższym Jeziorem Karczewnik. W trakcie poboru prób wyznaczono profile termiczne i tlenowe jak również mierzono widzialność krążka Secchi'ego.

Profile temperaturowo-tlenowe zamieszczono jako przykładowe na rycinach od 40 do 45. W jeziorach tych zakładała się na krótki okres czasu, w zależności od warunków meteorologicznych, termoklina co skutkowało pojawieniem się metalimnionu. Właśnie w tym metalimnionie zaznaczał się ubytek tlenu w kierunku dna nawet do całkowitego jego zaniku. Jeziora te należą do typu polimiktycznego, choć z uwagi na położenie w otoczeniu wysokich brzegów i niekiedy porośniętych lasem mają ograniczony dostęp wiatru do powierzchni wody. Przewodność elektrolityczna właściwa wody badanych jezior była wysoka, wiosną dochodziła prawie do 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  wzrastając latem do ok. 600  $\mu\text{S}/\text{cm}$  w wodach jezior Chodzieskiego i Karczewnik utrzymując wyższe wartości nad dnem (Załącznik nr 1, Tabela 6, 7 i 8). Tylko w Jeziorze Strzeleckim wartości te były wyraźnie niższe. Prawdopodobnie jest to związane ze zlewnią, która dla tego jeziora jest najmniejsza i ma charakter leśny.

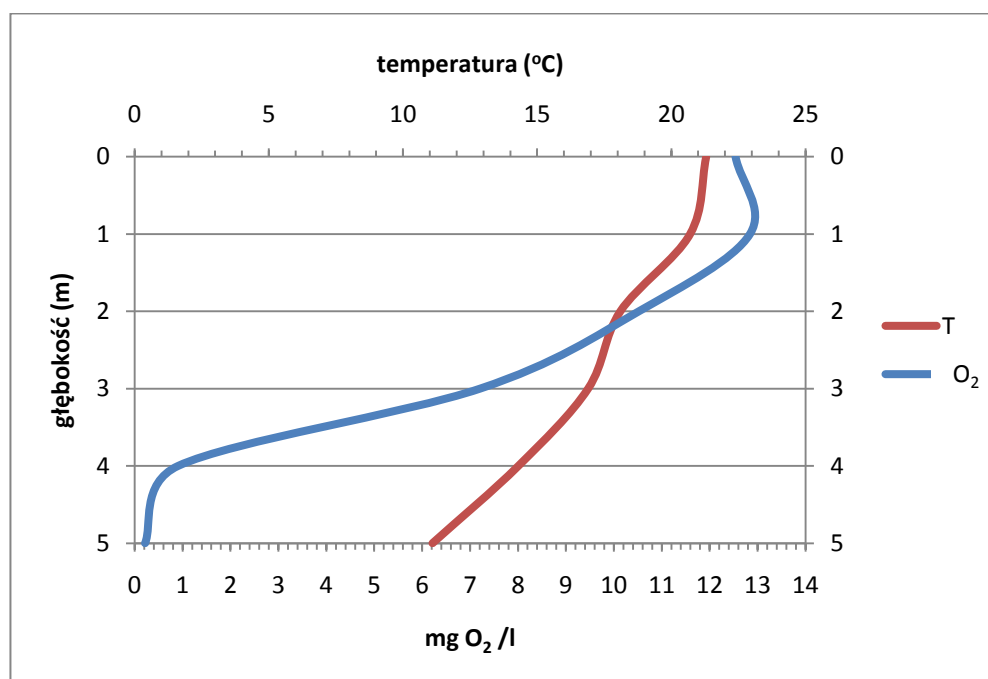
Odczyn wód jezior mieścił się w przedziale od 7,08 w maju do 8,67 w sierpniu (Załącznik nr 1, Tabela 6, 7 i 8) z wyraźnym wzrostem pod koniec lata co również było związane z silniejszym zakwitaniem fitoplanktonu.

Określając widzialność krążka Secchiego (SD) możemy mówić o bardzo małym zasięgu strefy fotycznej mieszczącej się do 1 metra na każdym z badanych stanowisk. Jest to zapewne efekt bardzo wysokiej trofii ocenianych zbiorników.

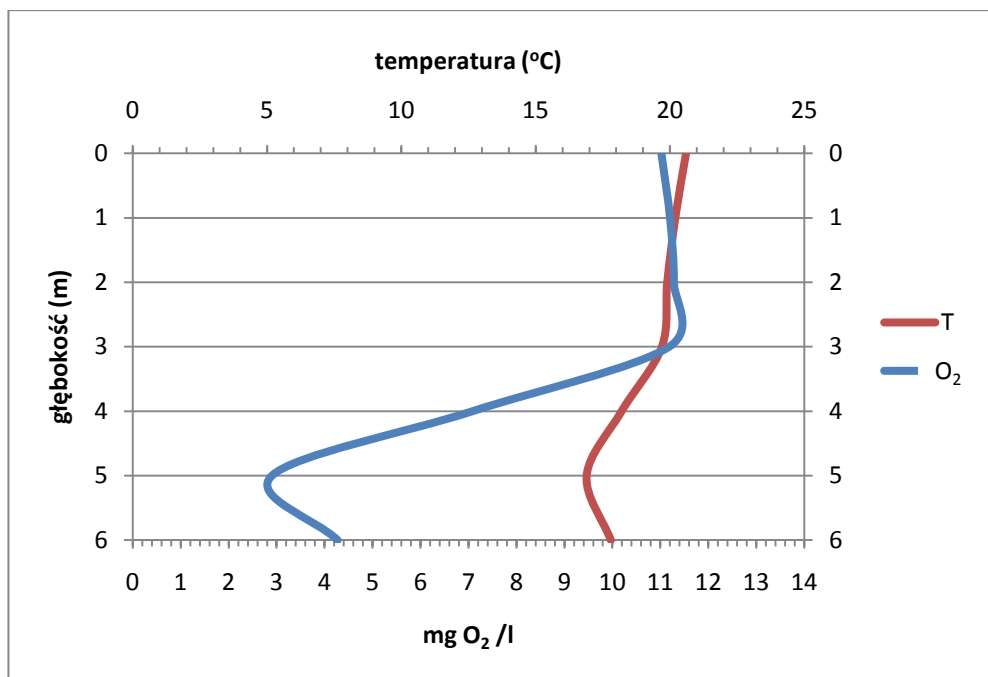
Związki mineralne azotu trzech chodzieskich jezior były zdominowane przez jony azotu amonowego. W każdym z badanych jezior przybierały różne wartości ale z rosnącym stężeniem w kierunku dna. Najniższe wartości obserwowano w Jeziorze Strzeleckim, gdzie stężenia wynosiły ok. 0,130 mg N-NH<sub>4</sub> /l wiosną do powyżej 0,230 mg N-NH<sub>4</sub> /l latem. Najwyższą wartość azotu amonowego odnotowano wiosną przy dnie w jeziorach Chodzieskim i Karczewnik dochodzącą do 3,441 mg N-NH<sub>4</sub> /l.



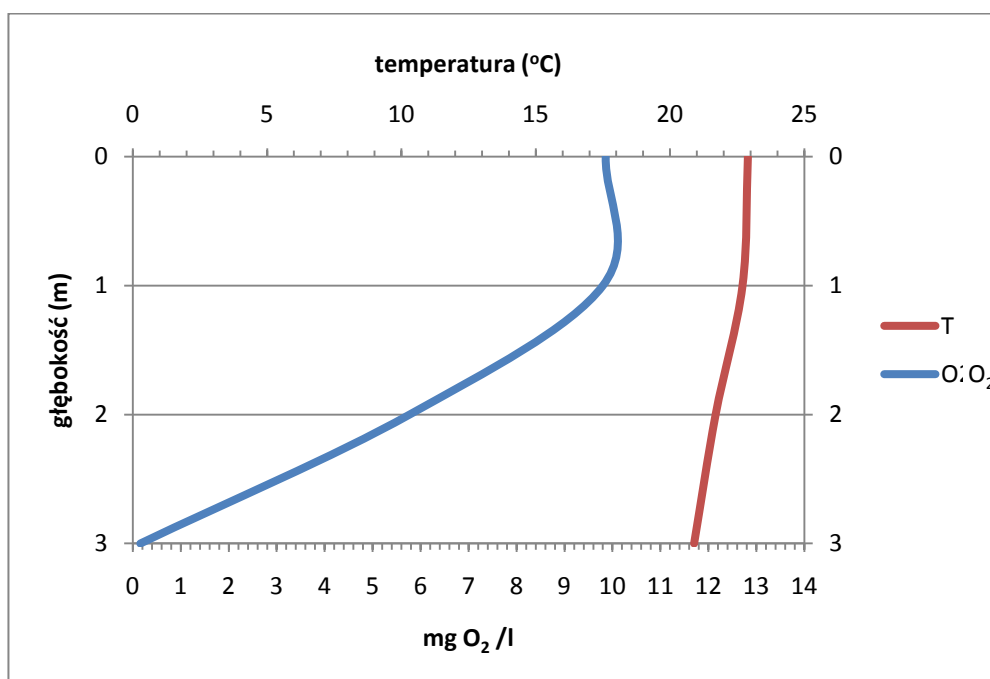
Rys. 40. Profil temperaturowo - tlenowy na jeziorze Strzeleckim, stanowisku 2 w maju 2009 roku



Rys. 41. Profil temperaturowo - tlenowy na jeziorze Karczewnik, stanowisku 1 w maju 2009 roku

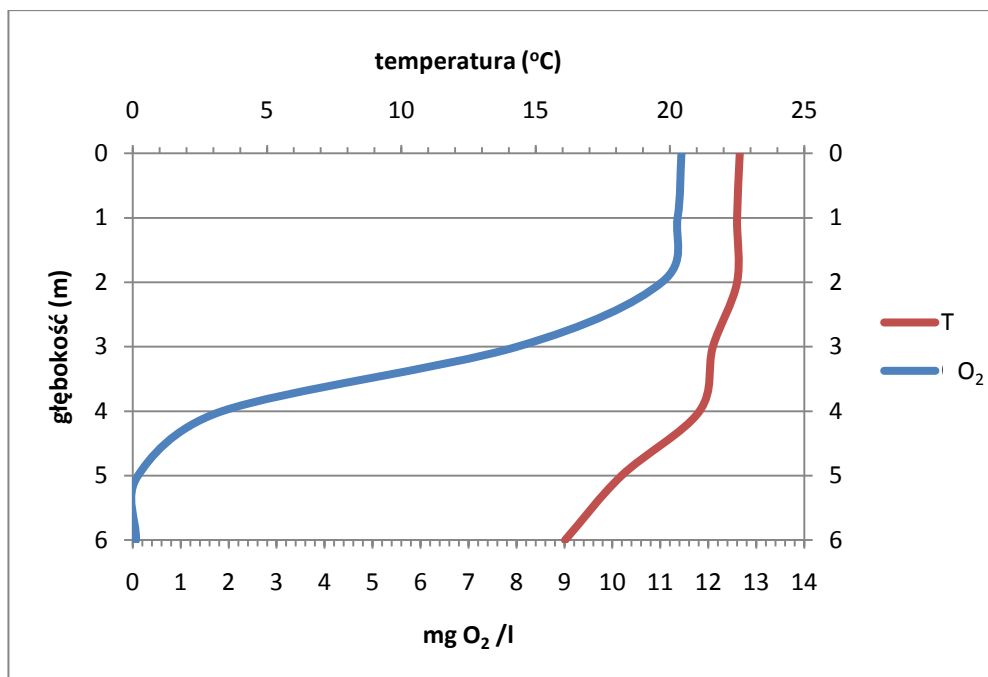


Rys. 42. Profil temperaturowo - tlenowy na jeziorze Chodzieskim, stanowisku 1 w maju 2009 roku

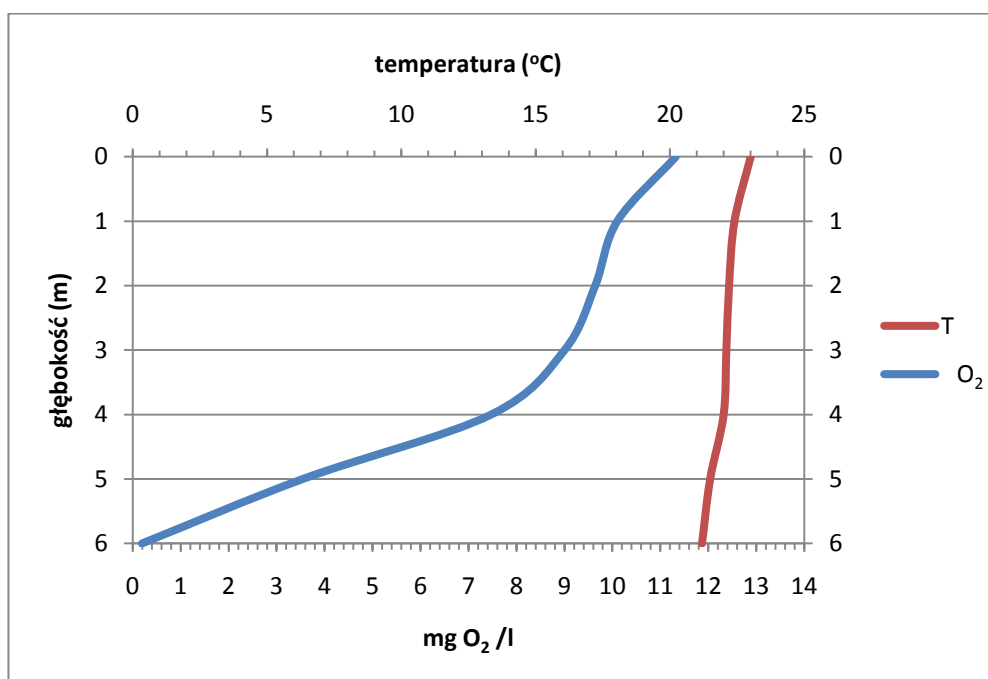


Rys. 43. Profil temperaturowo-tlenowy na jeziorze Strzeleckim, stanowisku 2 w sierpniu 2009 roku





Rys. 44. Profil temperaturowo-tlenowy na jeziorze Karczewnik, stanowisku 1 w sierpniu 2009 roku



Rys. 45. Profil temperaturowo - tlenowy na jeziorze Chodzieskim, stanowisku 1 w sierpniu 2009 roku

Analizując stężenia azotu azotanowego w jeziorach chodzieskich możemy zaobserwować bardzo zróżnicowane wartości. Ilość badanego związku nie kształtuje się już tak jednoznacznie jak miało to miejsce w przypadku amoniaku. Różne są wartości na każdym z badanych stanowisk w danym jeziorze oraz w danym sezonie badawczym. Najwyższe wartości możemy odczytać w jeziorze Karczewnik wynoszące 0,406 mg N-NO<sub>3</sub>/l do najniższych w jeziorze Strzeleckim 0,02 mg N-NO<sub>3</sub>/l (Załącznik nr 1, Tabela 6 i 7). Stężenia azotu azotanowego w Jeziorze Chodzieskim utrzymywały się na podobnym poziomie podczas wszystkich okresów badawczych i wynosiły średnio ok. 0,03 mg N-NO<sub>3</sub>/l (Załącznik nr 1, Tabela 8). Stężenia azotu azotynowego w badanych jeziorach przyjmowały podobne wartości wynoszące 0,001÷0,005 mg N-NO<sub>2</sub>/l. W Jeziorze Karczewnik stwierdzono podwyższone wartości azotynów o jeden rząd wielkości co może być wynikiem niskich zasobów tlenu w okresie badań i ograniczonych warunków do nitryfikacji.

Azot całkowity występujący w badanych jeziorach osiąga dość wysokie wartości i generalnie w warstwach przydennych notujemy większe stężenia (0,7 – 2,0 mg N/l), chociaż w Jeziorze Chodzieskim w sierpniu w warstwie powierzchniowej oznaczono aż 3,5 mg N/l. Była to jednocześnie największa otrzymana wartość.

Stężenia związków fosforu w wodach ocenianych jezior były w większości praktycznie niewykrywalne (Załącznik nr 1, Tabela 6, 7, i 8), jedynie wody Jeziora Chodzieskiego w warstwach przydennych przybierały wyższe wartości szczególnie wiosną i latem. Wiosną na stanowisku 1 na Jeziorze Karczewnik przy dnie stwierdzono zdecydowanie wyższe stężenia 0,122 mg P-PO<sub>4</sub> /l . Całkowite stężenia związków fosforu ogólnego wiosną w badanych jeziorach przybierają wyższe wartości w warstwach przydennych wynosząc od 0,017 mg P-PO<sub>4</sub> /l w Jeziorze Strzeleckim do 0,307 mg P-PO<sub>4</sub> /l w Jeziorze Karczewnik. Latem nastąpiła odwrotna sytuacja przy powierzchni oznaczano znacznie większe stężenia Pog niż w warstwach naddennych, i tak na przykład w Jeziorze Strzeleckim w warstwach powierzchniowych oznaczono 0,249 mg P-PO<sub>4</sub> /l a zaś przy dnie jedynie 0,057 mg P-PO<sub>4</sub> /l. Wśród badanych jezior wody Karczewnika zawierały największe stężenia związków biogennych. Mimo tego widoczność krążka SD była najwyższa dochodząca do 1m.

Zawartość chlorofilu „a” w Jeziorze Chodzieskim przybierała bardzo wysokie wartości, w warstwach powierzchniowych były one znacznie większe niż przy dnie. Szczególnie wysokie stężenie było w sierpniu osiągając przy powierzchni wartość 47 µg/l, zaś przy dnie stwierdzono jedynie 1 µg/l. W Jeziorze Strzeleckim sytuacja była odmienna, przy dnie notowano zwykle większe wartości a jedynie na stanowisku drugim latem wyraźnie

więcej chlorofilu było przy powierzchni. Najmniej chlorofilu „a”, maksymalnie do 12 µg/l stwierdzono w jeziorze Karczewnik.

Wszystkie jeziora odznaczają się wysokimi wartościami BZT<sub>5</sub> przy czym najwyższe wartości stwierdzono na Jeziorze Chodzieskim najniżej położonym z badanych. Jezioro to przejmuje wody Jeziora Karczewnik i wody deszczowe z Chodzieży. Według dostępnych danych i badań własnych Jezioro Chodzieskie jest w złym stanie ekologicznym i podobnie taki stan można przypisać pozostałym.

#### 6. 1.5. STAN WÓD JEZIORA CHEŁMŻYŃSKIEGO

Badania jakości wód przeprowadzono 14 stycznia 2009 z pokrywy lodowej. Wytypowano jedno stanowisko we wschodniej części jeziora intensywnie zagospodarowane turystycznie. Do analizy chemicznej i pomiarów fizycznych wodę pobrano z trzech różnych głębokości: powierzchni, głębokości 6 metrów oraz z warstwy naddennej 12 m. Profil temperaturowo-tlenowy (Rys. 46.) wykonano na badanym stanowisku o głębokości 13 m. Przy dnie na głębokości 10 m stwierdzono gwałtowny spadek zawartości tlenu aż do całkowitego jego zaniku.

Przewodnictwo elektrolityczne właściwe osiągało wartość przy dnie 600 µS/cm, co jest graniczne dla dobrego stanu ekologicznego (Rozporządzenie ... 2008). Wysokie wartości przewodnictwa elektrolitycznego właściwego świadczą o dużej ilości substancji mineralnych rozpuszczonych w wodzie (Załącznik nr 1, Tabela 9).

Odczyn wód przybierał wartości lekko alkaliczne, w całej kolumnie wody był praktycznie na stałym poziomie w granicach 8. Potencjał redox przy dnie spadł poniżej 200 mV co prawdopodobnie można łączyć z zanikiem tlenu.

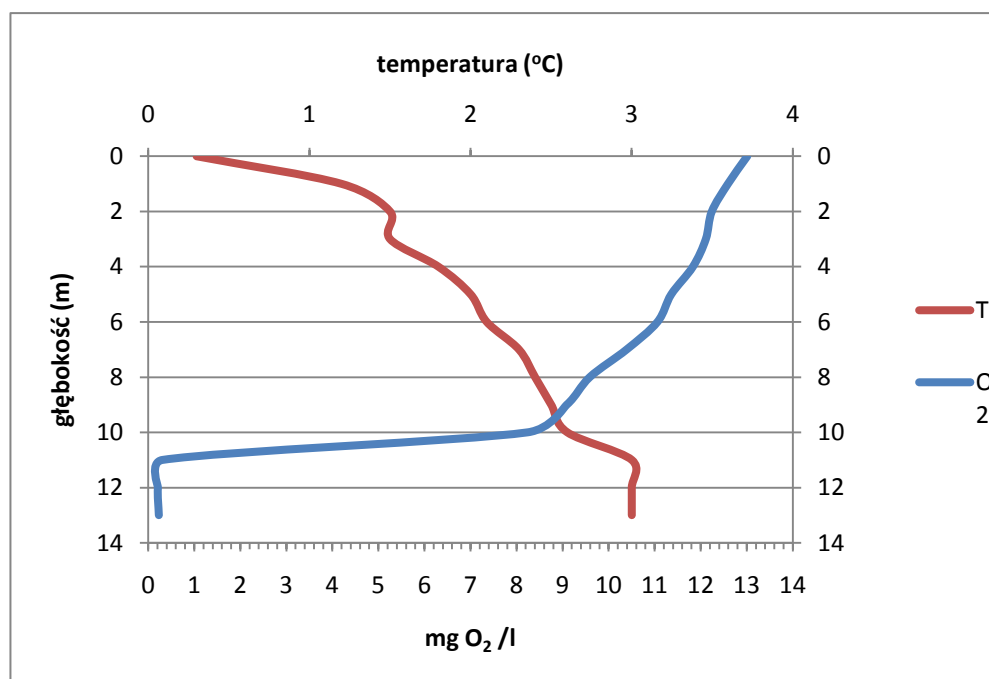
Widzialność krążka Secchie'go była dość duża wynosząc 4,2 m co przy tak niskim stężeniu chlorofilu jest zjawiskiem normalnym.

Stężenia fosforu ogólnego i fosforanów (Załącznik nr 1, Tabela 9) są na niskim poziomie szczególnie zawartość fosforanów zbliża się do krytycznej dla stanu eutrofii tj. 0,05 mg P-PO<sub>4</sub>/l. Stężenia drugiego z nutrientów – azotu ogólnego są jednak bardzo niepokojące i świadczące o wysokim poziomie zanieczyszczeń, prawdopodobnie obszarowych pochodzących z otaczających jezioro pól uprawnych.

Wysokie stężenia azotu ogólnego przekłada się na równie wysokie stężenia mineralnych form azotu. Stężenia azotu azotanowego przyjmują wartości od 0,72 do 0,83 mg

N-NO<sub>3</sub>/l. Podobnie wysokie wartości zanotowano dla jonu amonowego, który przy dnie przyjmuje wartości 0,312mg N-NH<sub>4</sub>/l.

Poziom produkcji w okresie zimowym jest zwykle bardzo niski co się potwierdza w przypadku Jeziora Chełmżyńskiego. Tutaj wartość chlorofilu wyniosła maksymalnie jedynie 4 µg/l. Niski poziom produkcji jest także wyrażony niewielkimi wartościami BZT<sub>5</sub> wynoszącymi do 1,2 mg O<sub>2</sub>/l. Stan ekologiczny jeziora jest prawdopodobnie umiarkowany, poniżej dobrego, głównie z uwagi na duże stężenia związków azotu.



Rys. 46. Profil temperaturowo-tlenowy na jeziorze Chełmżyńskim, na stanowisku 1 w styczniu 2009 roku.

Od roku 1992 stan Jeziora Chełmżyńskiego uległ znacznej poprawie. Według danych WIOŚ z Torunia, parametry fizyko-chemiczne klasyfikują je jako wody pozaklasowe, a stan ekologiczny określany jest na poniżej dobrego. W oparciu o badania prowadzone obecnie, pomimo że wykonano je w okresie zimy, otrzymano podobny wynik. Nie jest wykluczone, że za masowe pojawianie się sinic latem i ograniczenia z korzystania z kąpielisk jest odpowiedzialny azot nadmiernie zanieczyszczający wody jeziora.

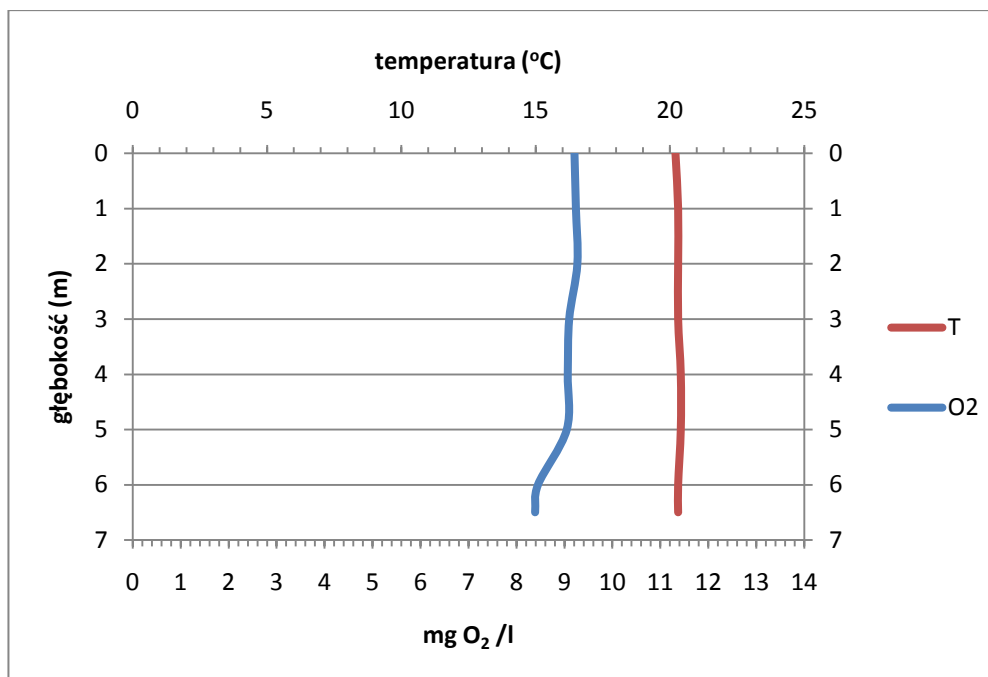
#### 6.1.6. STAN WÓD ZBIORNIKA TURAWA

Próby wody na zbiorniku pobierane były na trzech stanowiskach z dwóch głębokości i w dwóch terminach: 23 lipca 2008 roku i 12 maja 2009 roku. O wyborze stanowisk zdecydowało ukształtowanie dna zbiornika zaporowego i głębokości, które przy zaporze są największe (patrz rys. 30). Dlatego też wybrano dwa stanowiska w miejscu kumulacji osadów dennych i stanowisko nr 3 z dnem w strefie płytszej i odmiennie uformowanymi osadami dennymi. W trakcie poboru prób wyznaczono identyczną metodą jak wcześniej profile temperaturowo-tlenowe jak również mierzono widzialność krążka Secchiego.

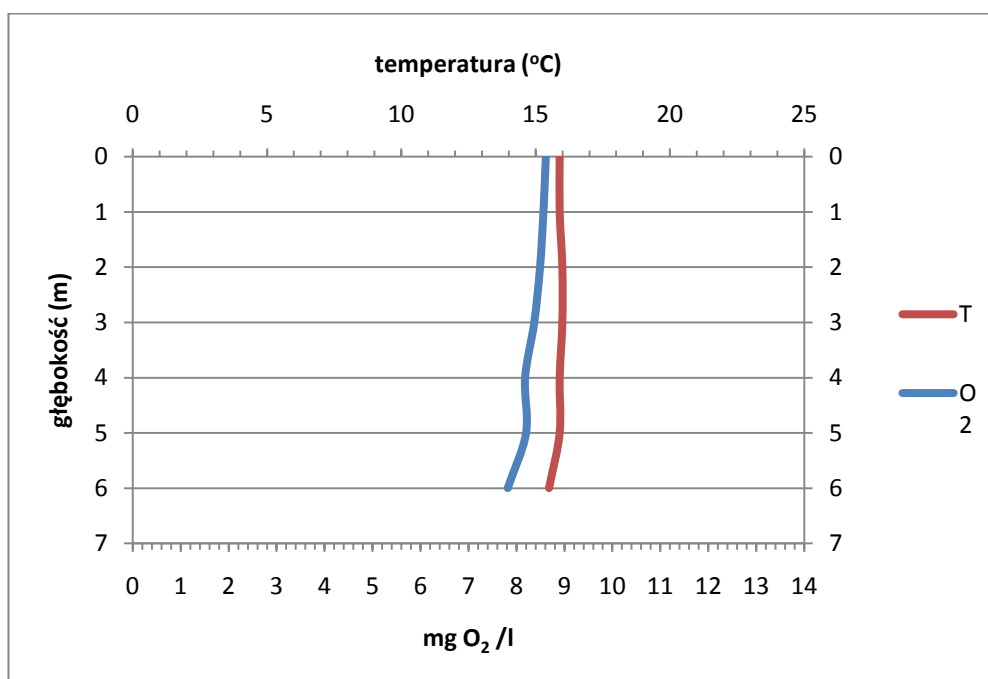
Profile temperaturowo-tlenowe zamieszczono na rysunkach 47 i 48. Prostoliniowy charakter zmian temperatury i tlenu wskazuje na polimiksję w strefie zbiornika o charakterze jeziornym. Natlenienie wód na każdym z badanych stanowisk i dwóch terminach badawczych jest bardzo dobre. Na badanych stanowiskach przy dnie występuje ok. 8 mg O<sub>2</sub>/l co zapewnia dobre warunki mineralizacji osadu.

Przewodność elektrolityczna właściwa badanych wód jest stosunkowo niska, mimo że obszar zlewni Małej Panwi należy do silnie uprzemysłowionego. Odczyn wód zbiornika mieścił się w przedziale od 7,07 w maju do 9,11 w lipcu (Załącznik nr 1, Tabela 10 i 11). Wartość pH w lipcu była wysoka na wszystkich badanych stanowiskach, zarówno w warstwie powierzchniowej jak i w warstwie naddennej. Tak wysokie pH obserwuje się wraz z obfitymi zakwitami glonów w tym szczególnie sinic. Organizmy te potrafią przy wysokim poziomie fotosyntezy rozkładać kwaśne węglany będące dla nich źródłem węgla. Kwaśne węglany wapnia są ważnym czynnikiem buforującym pH wody.

Widzialność krążka Secchiego (SD) jest bardzo niska wynosi od 0,5 w lipcu 2008 do 1,6 m w maju 2009. Zasięg strefy fotycznej, szczególnie w lipcu, jest bardzo ograniczony. W maju widzialność krążka jest zdecydowanie wyższa i można to powiązać z niewielkim w tym okresie zakwitem fitoplanktonu (Załączniki nr 1, Tabela 10 i 11). W lipcu mamy już do czynienia z bardzo silnym zakwitem objawiającym się rekordowymi wartościami chlorofilu dochodzącymi do 95 µg/l. Ten wyjątkowy zakwit ilustruje rys. 32 kiedy to wiatry spychają kożuchy sinic do zatok.



Rys. 47. Profil temperaturowo - tlenowy na Zbiorniku Turawa na stanowisku 1 w lipcu 2008 roku.



Rys. 48. Profil temperaturowo - tlenowy na Zbiorniku Turawa na stanowisku 1 w maju 2009 roku.

Związki mineralne azotu były zdominowane przez jony azotu azotanowego. Najwyższe wartości 0,243 mg N-NO<sub>3</sub>/l notowano w lipcu 2008 na stanowisku trzecim w warstwie przydennej (Załącznik nr 1, Tabela 10). W tym okresie na każdym badanym stanowisku stężenia azotanów były równie wysokie, również w maju następnego roku 2009 stężenia te były podobnie wysokie. Stwierdzone wartości azotu azotynowego są bardzo niskie do prawie niewykrywalnych co świadczy o niezakłóconej nitryfikacji.

Stężenia azotu amonowego były najwyższe w lipcu na stanowisku trzecim przy dnie - 0,218 mg N-NH<sub>4</sub>/l. Na pozostałych stanowiskach w lipcu stężenia były niższe. W maju natomiast na wszystkich badanych stanowiskach stężenia badanej formy azotu nie przekraczały wartości powyżej 0,2 mg N-NH<sub>4</sub>/l (Załącznik nr 1, Tabela 10 i 11). Azot ogólny występujący w wodach zbiornika Turawa zarówno w lipcu jak i w maju następnego roku przyjmuje bardzo duże wartości dochodząc do 17,6 mg N/l.

Fosforany wiosną i latem mają niskie wartości nie przekraczające 0,02 mg P -PO<sub>4</sub>/l. Niskie stężenia były efektem konsumpcji fosforanów przez rozwijający się intensywnie fitoplankton. Stężenia fosforu ogólnego oznaczonego w maju 2009 roku były niższe niż w lipcu. Na stanowisku pierwszym przy powierzchni w lipcu odnotowano najwyższe wartości fosforu ogólnego wynoszące 0,327 mg P-PO<sub>4</sub>/l. Najniższe stężenie obserwowano na stanowisku 2 przy powierzchni w lipcu 2008 roku i była to wartość 0,04 mg P-PO<sub>4</sub>/l.

Stężenia chlorofilu „a” w Zbiorniku Turawa przybierały bardzo wysokie wartości, były one duże zarówno w warstwie przypowierzchniowej jak i naddennej. Szczególnie zauważalne jest to w lipcu 2008 roku gdzie przy powierzchni odczytano 75 µg/l a 72 µg/l przy dnie. To nie były najwyższe wartości oznaczone w wodach zbiornika, na stanowisku 3 w warstwie przydennej oznaczono chlorofil dochodzący do 95 µg/l. Tak wysokie stężenia wskazują na złą jakość wody. W maju 2009 roku zawartość chlorofilu była znacznie mniejsza, nie rozwinął się w pełni jeszcze sezon wegetacyjny, ale również występujące tam wartości pozwalają potwierdzić zły stan wód.

Biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT<sub>5</sub>) w lipcu było również bardzo wysokie, na stanowisku pierwszym przy powierzchni odczytano wartości powyżej 8 mg O<sub>2</sub>/l, co potwierdza dużą zawartość materii organicznej w wodach zbiornika. Wody zbiornika obecnie należą do silnie zeutrofizowanych a jego stan ekologiczny można określić jako zły.



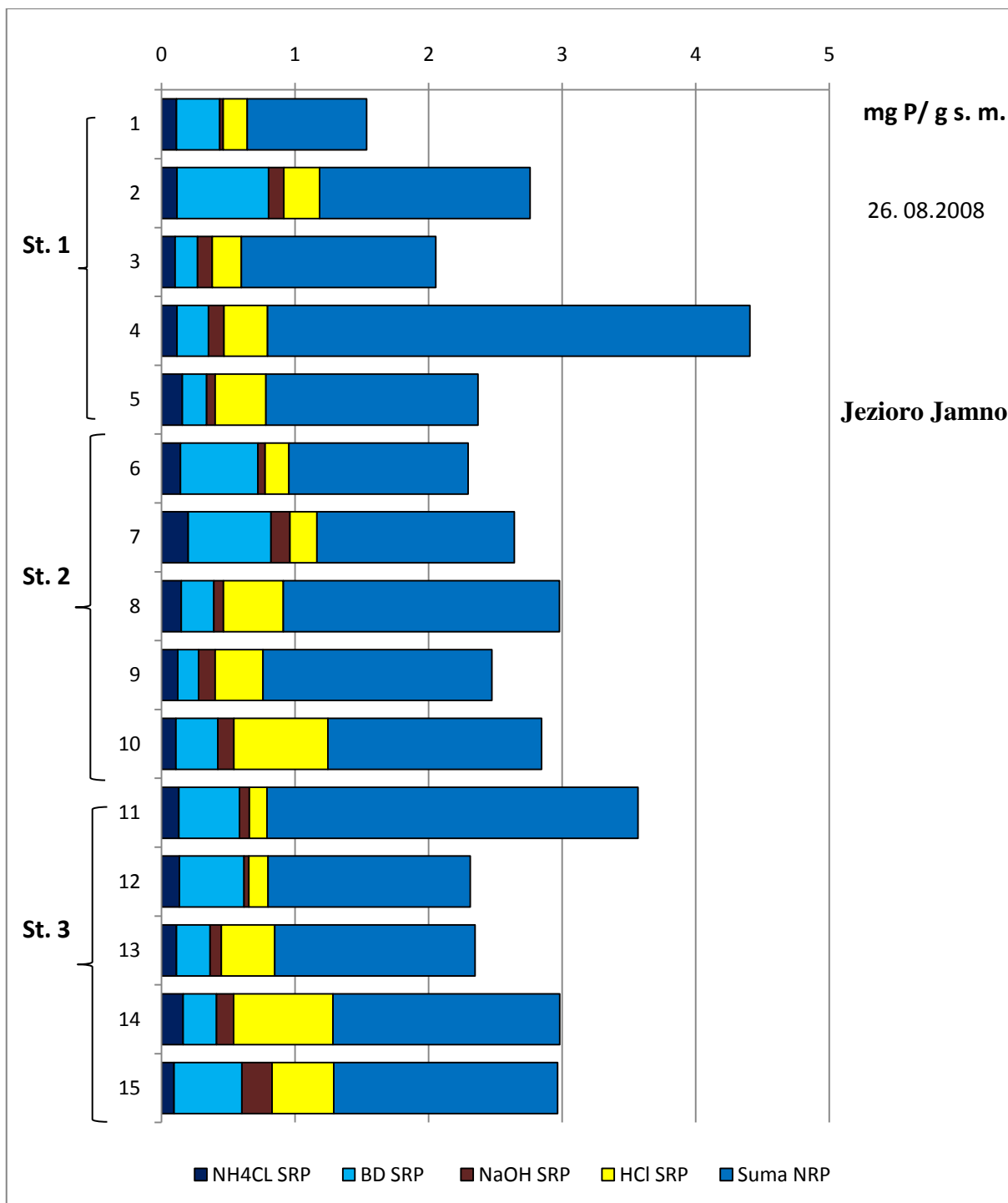
## 6.2 SPECJACJA FOSFORU W RDZENIACH BADANYCH OSADÓW

### 6.2.1. JEZIORO JAMNO

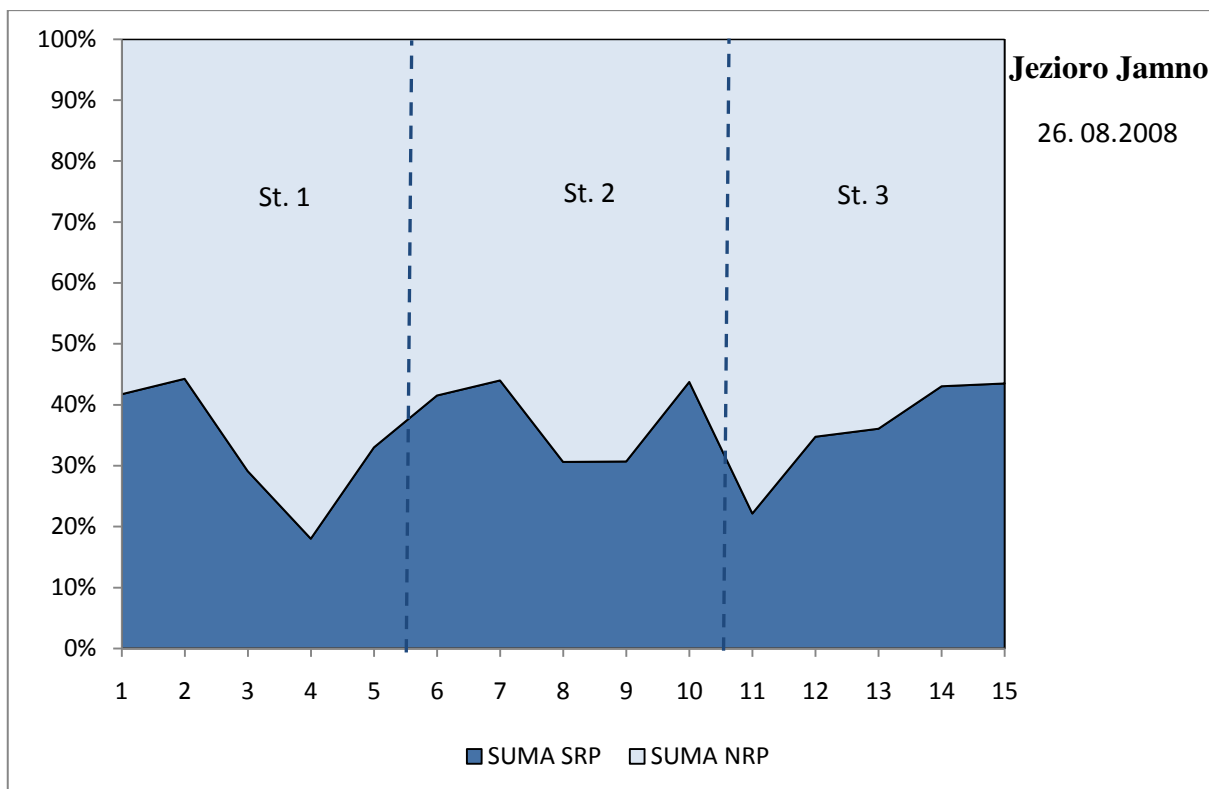
Analizę wyników specjacji fosforu dla badanych jezior i zbiorników przeprowadzono dla kilku wariantów. W pierwszym przypadku tak jak na rys. 49 porównano dla terminu badań z dnia 26.08.2008 stężenia różnych form fosforu uwzględniając głębokość rdzenia (warstwy) i stanowisko. W tym wariantcie formy NRP zsumowano by wyraźnie przedstawić ich udział jako, form niedostępnych biologicznie, w zawartości fosforu całkowitego. Kolejno na rys. 50 przedstawiono graficznie zmiany udziału form SRP do NRP wyrażone w procentach co pozwala na dokładne prześledzenie zmian zachodzących w poszczególnych warstwach. Ostatni trzeci wariant analizy obejmuje prezentacje wyników wszystkich oznaczanych frakcji, co pokazano na rys. 51, 52 i 53.

Na rysunkach, w poszczególnych analizach oznaczono badane warstwy z kolejnych głębokości rdzenia numerami od 1 do 15 (lewa strona wykresu). Przykładowo jak na rys. 49 dla stanowiska nr 1 warstwy od 1 do 5 oznaczają odpowiednio warstwy od powierzchni osadu włąb rdzenia do 20 cm głębokości (patrz rozdz. „Metodyka...”, str. 31). Dalej na stanowisku 2 te same warstwy są oznaczone numerami od 6 do 10 i podobnie na stanowisku 3 od numeru 11 do 15.

Analiza rozkładu stężeń form fosforu badanych osadów z jeziora Jamno w sierpniu 2008 roku (Rys. 49) ukazuje zróżnicowane tendencje w zależności od stanowiska i głębokości badanego rdzenia. Na stanowisku 1 największe stężenia fosforu całkowitego spotykamy w warstwie 10,1-15,0 cm i wynosi ono 4,4 mg P/g s.m., a najniższe przy powierzchni tj. 0-2,0 cm miąższości osadu. Na kolejnym stanowisku 2 stężenia fosforu całkowitego są podobne w całym badanym rdzeniu a już na stanowisku 3 zastano największe stężenia w warstwie od 2,1 do 5,0cm. Z form biodostępnych (SRP) największy udział mają formy związane z hydroksotlenkiem żelaza i manganu (kolor jasnoniebieski) oraz formy związane z węglanami i Ca (kolor żółty). Taka zależność jest cechą wszystkich badanych stanowisk. Dominującymi formami fosforu są formy NRP pokazane na rys. 49 jako suma (kolor ciemnoniebieski). Aby lepiej tę zależność ukazać zaprezentowano na rys. 50 procentowy udział form SRP do NRP, gdzie wyraźnie widać przewagę form niereaktywnego fosforu w każdej warstwie badanych stanowisk a obserwowane różnice nie mają zmian kierunkowych.

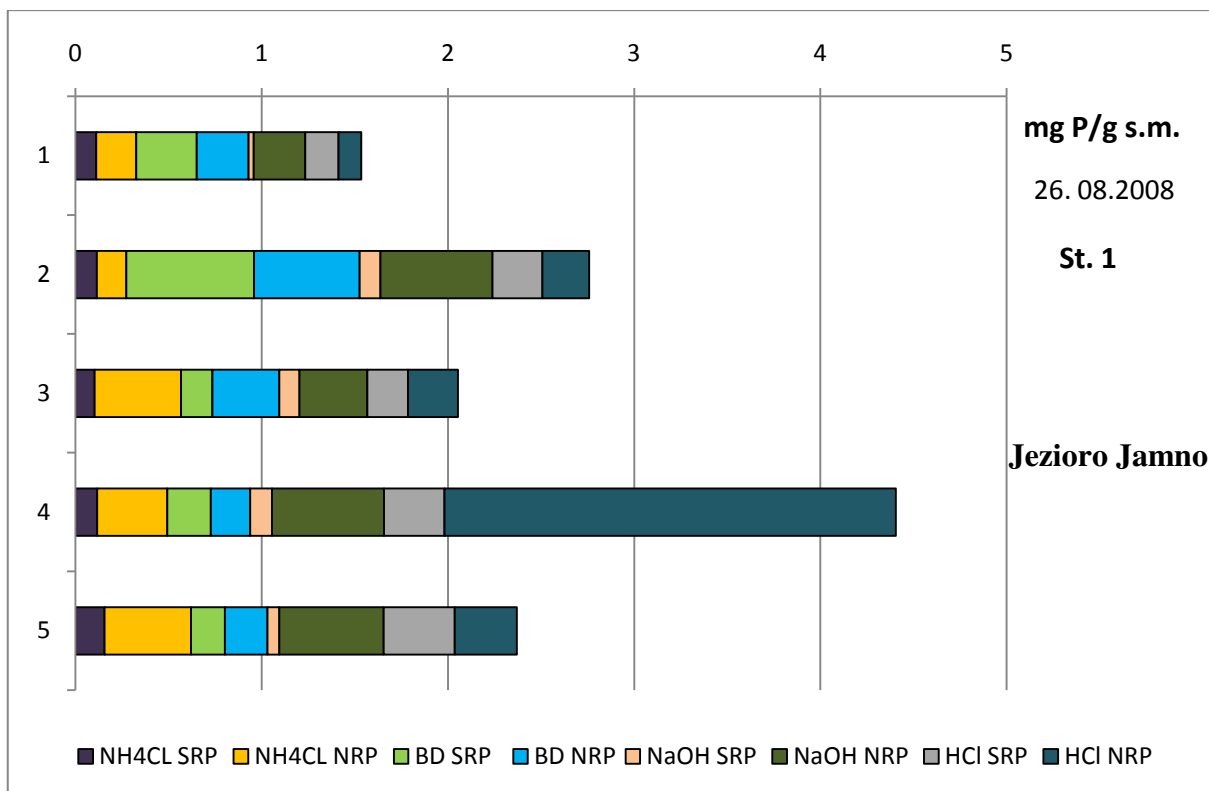


Rys. 49. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych jeziora Jamno w roku 2008.

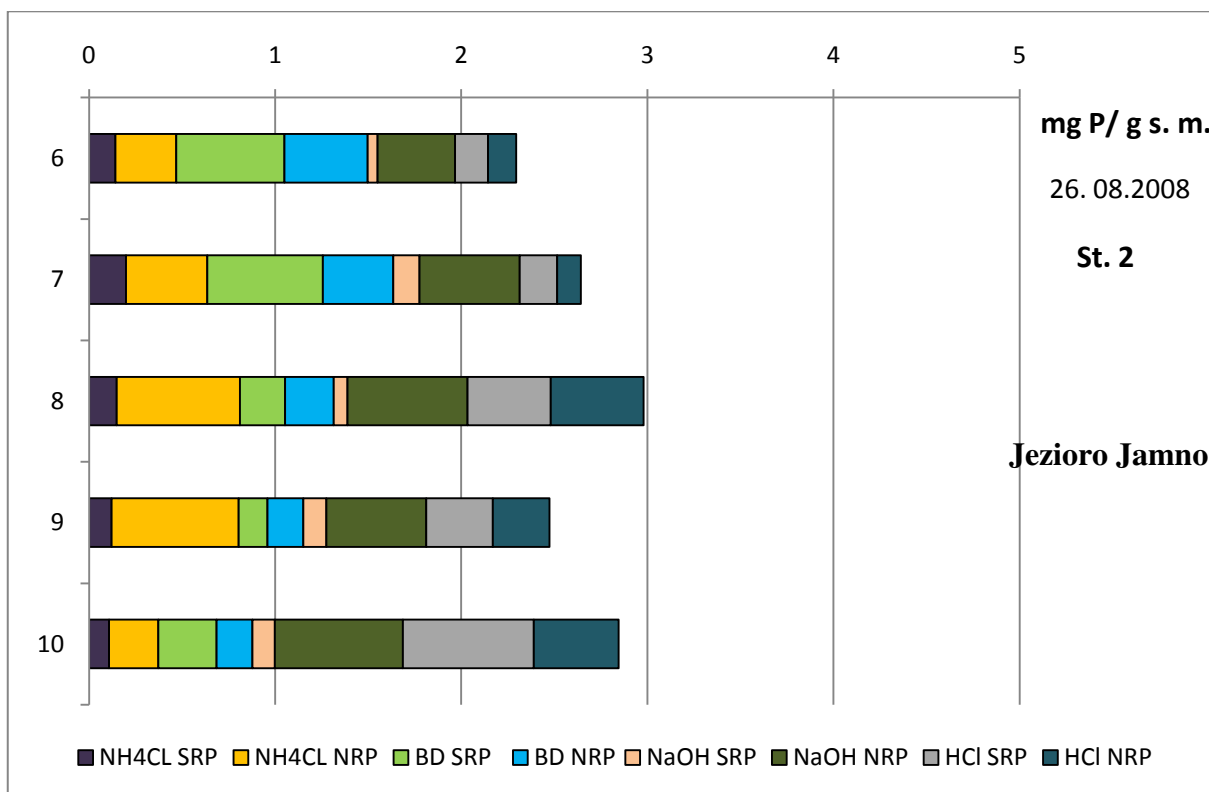


Rys. 50. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych jeziora Jamno w roku 2008.

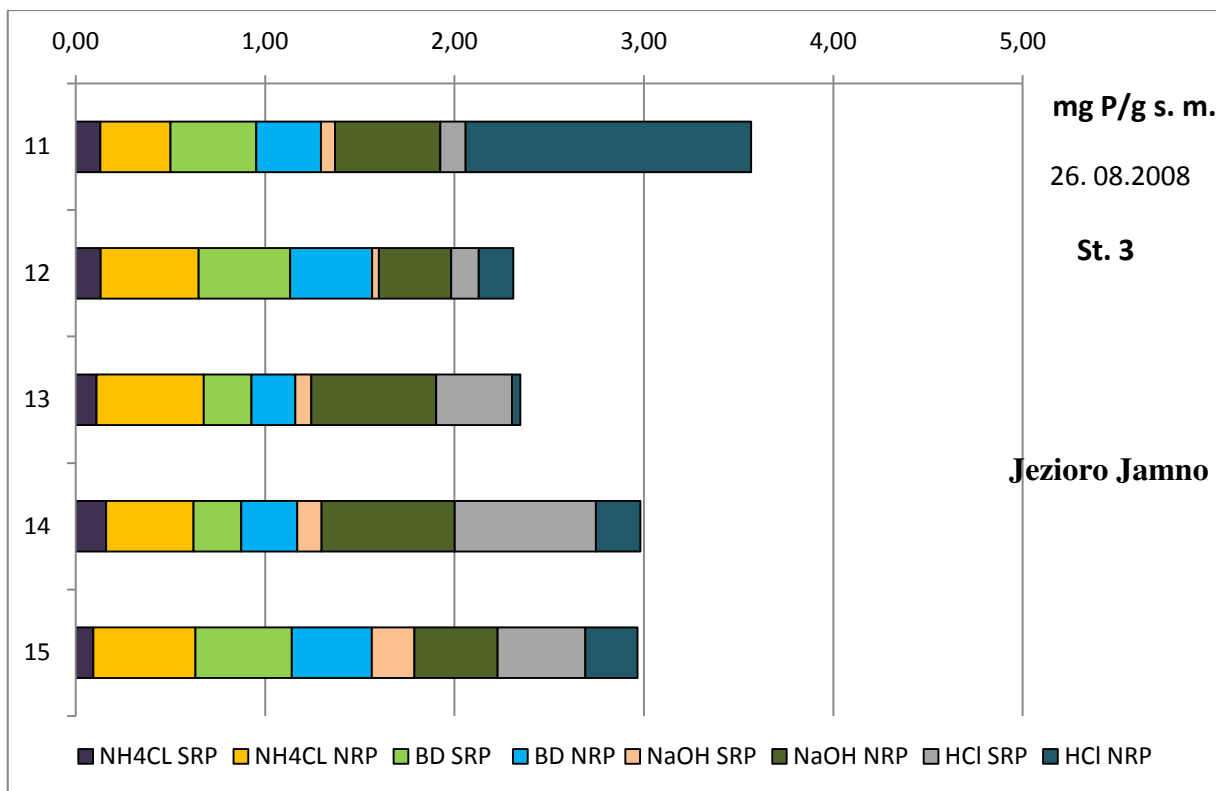
Dalszą szczegółową analizę specjacji fosforu w osadach przedstawiono na rysunkach od 51 do 53. Tutaj porównano formy reaktywne SRP i niereaktywne NRP dla każdej frakcji osobno. Dla przykładu cechą wspólną dla wszystkich stanowisk był specyficzny udział SRP i NRP dla pierwszej frakcji fosforu zwanej  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i trzeciej zwanej  $\text{NaOH}$ . Każdorazowo w tych frakcjach dominowały formy niereaktywne. Druga frakcja pod względem dostępności zwana BD ma udział form reaktywnych i niereaktywnych porównywalny, zaś frakcja najmniej dostępna  $\text{HCl}$  charakteryzuje się dużą zmiennością udziału badanych form niezależnie od stanowiska i głębokości badanego rdzenia. Pewną tendencję, dla tej frakcji, zwiększania się stężeń formy SRP wraz z głębokością osadu obserwujemy dla stanowiska 2 i 3 (kolor popielaty i granatowy).



Rys. 51. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym jeziora Jamno w 2008 roku

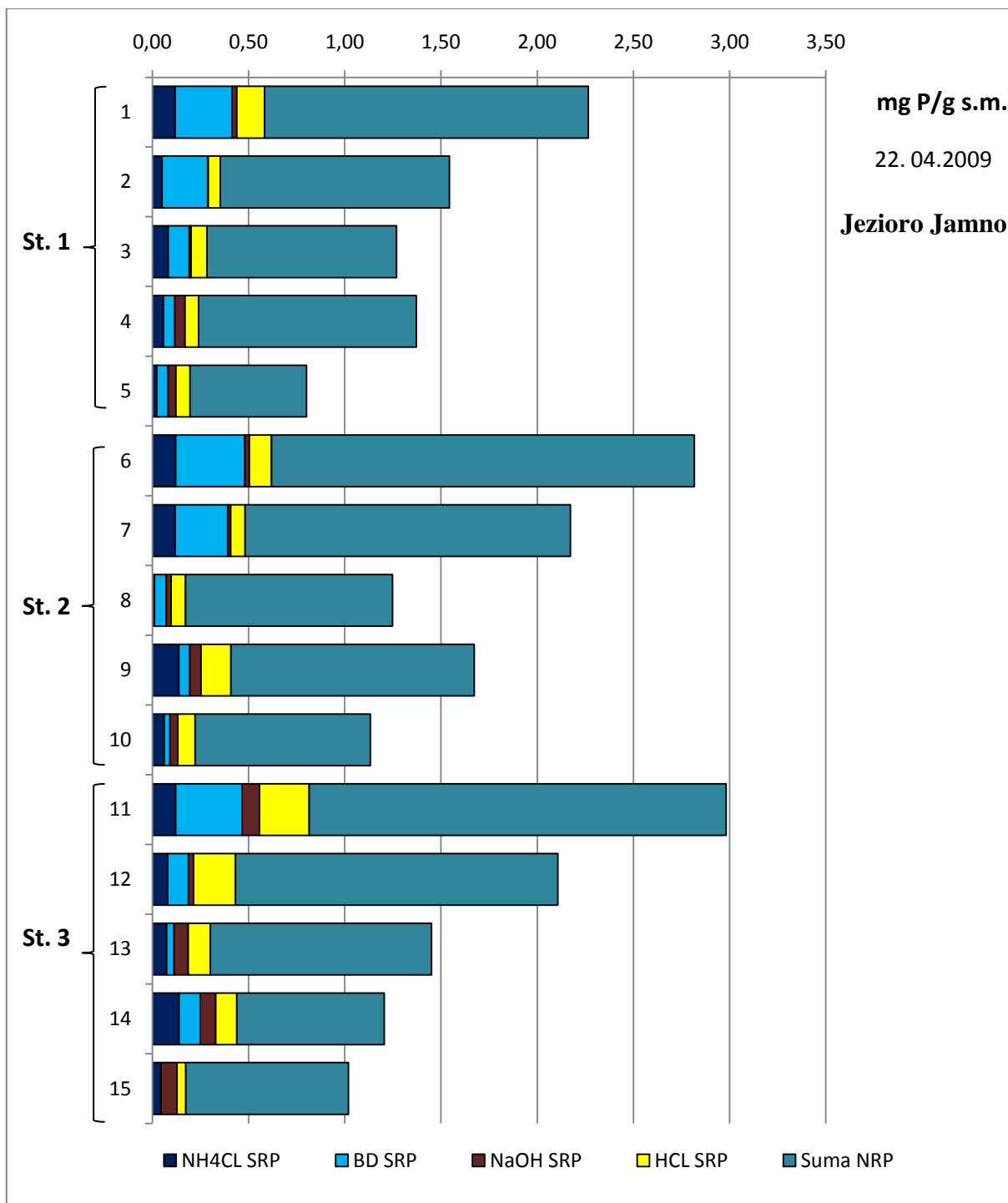


Rys. 52. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim jeziora Jamno w 2008 roku

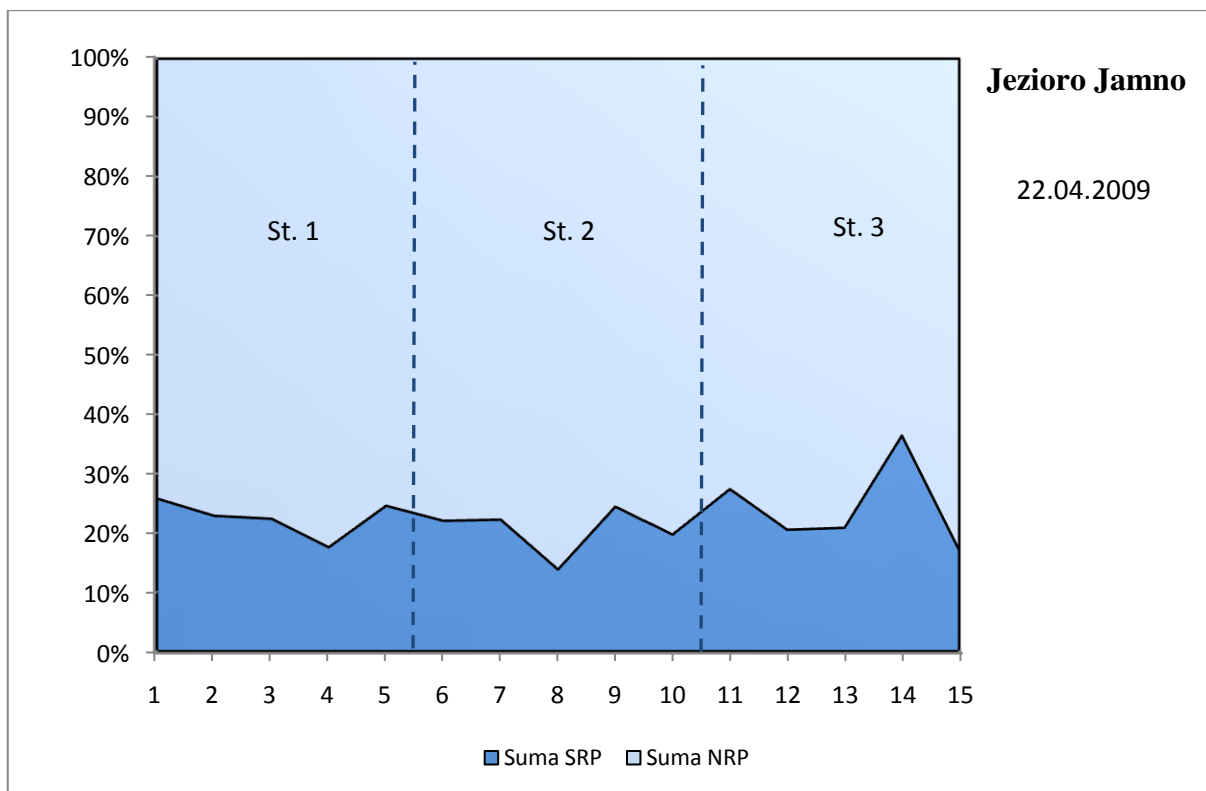


Rys. 53. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim jeziora Jamno w 2008 roku

Zupełnie odmienny wynik rozkładu różnych form fosforu otrzymano na wiosnę następnego roku (Rys. 54). Największe stężenia zanotowano w warstwie powierzchniowej, na stanowisku trzecim gdzie wartość fosforu całkowitego wynosiła 2,983 mg P/g s.m. Stężenie fosforu całkowitego maleje bardzo wyraźnie wraz z głębokością na każdym z badanych stanowisk. W osadach jeziora Jamno z frakcji dostępnych biologicznie (SRP) najwięcej jest fosforu związanego z hydroksotlenkiem żelaza i manganu, czyli frakcji BD a jej stężenia najwyższe są w warstwie powierzchniowej i maleją wraz z głębokością. Frakcja najbardziej dostępna ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ma również znaczny udział w całkowitej puli fosforu, jej stężenia nie mają kierunkowych zmian. W porównaniu z latem 2008 roku w rdzeniach pobranych wiosną następnego roku 2009 roku dominują jeszcze wyraźniej formy fosforu niedostępne biologicznie. Całkowity udział tych form znacznie się zwiększył w stosunku do prób pobranych w roku wcześniejszym i wynosił ponad 70% całkowitej puli fosforu (Rys. 55).



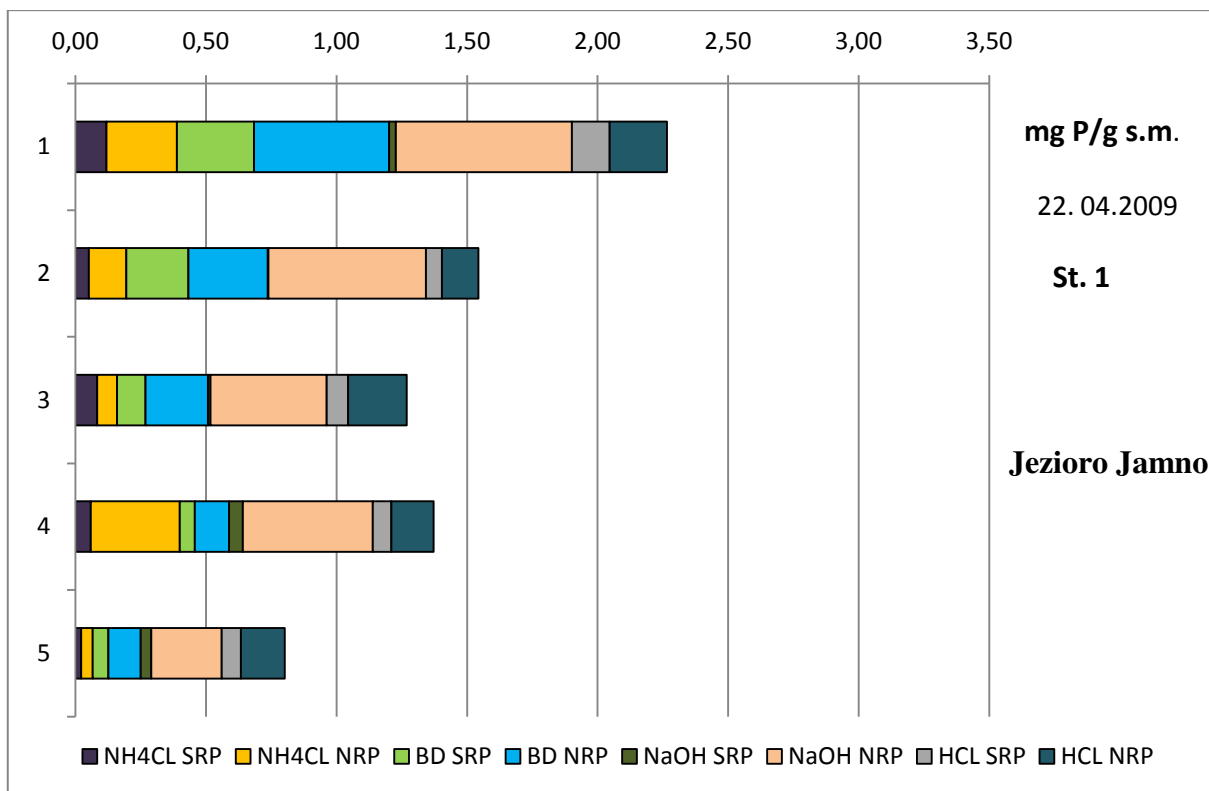
Rys. 54. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych jeziora Jamno w roku 2009.



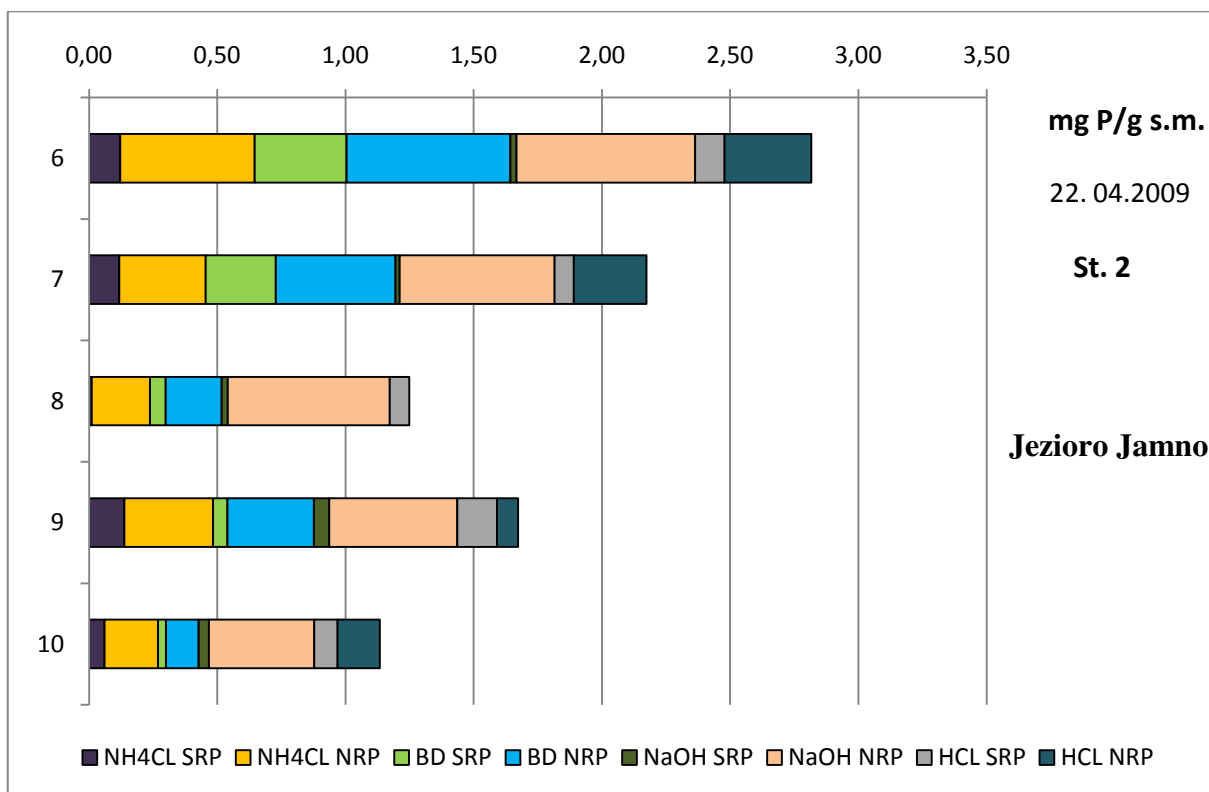
Rys. 55. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych jeziora Jamno w roku 2009.

Szczegółową analizę w rozbiciu na formy reaktywne i niereaktywne poszczególnych frakcji fosforu przedstawiono na rysunkach 56, 57 i 58. Dominującymi formami, jak wykazano to już wcześniej, są w tej próbie formy niereaktywne. Największy udział z puli NRP ma frakcja fosforu NaOH a jej udział szczególnie na stanowisku 3 ma trend malejący wraz z głębokością. Na stanowisku 1 i 2 tak wyraźnie tego nieobserwowano choć pewna podobna tendencja występuje. Dość znaczne stężenia ma także frakcja BD z kierunkiem malejącym wraz z głębokością osadu. Kolejną frakcją z puli NRP jest fosfor związany luźno w osadach zwany frakcją  $\text{NH}_4\text{Cl}$  NRP z tym, że jej stężenia nie mają kierunkowych zmian, są różne na różnych głębokościach. Na wszystkich stanowiskach frakcje niereaktywne wyraźnie dominują nad frakcjami reaktywnymi biologicznie.

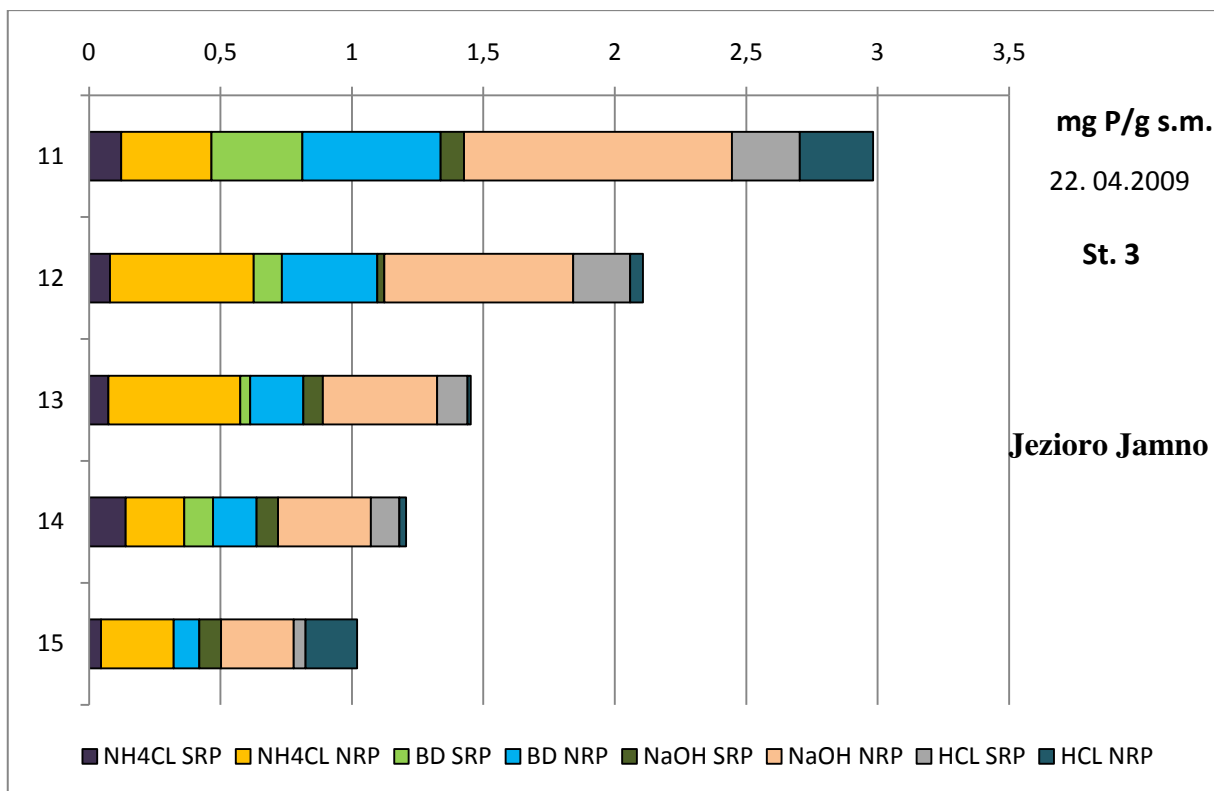




Rys. 56. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym jeziora Jamno w 2009 roku



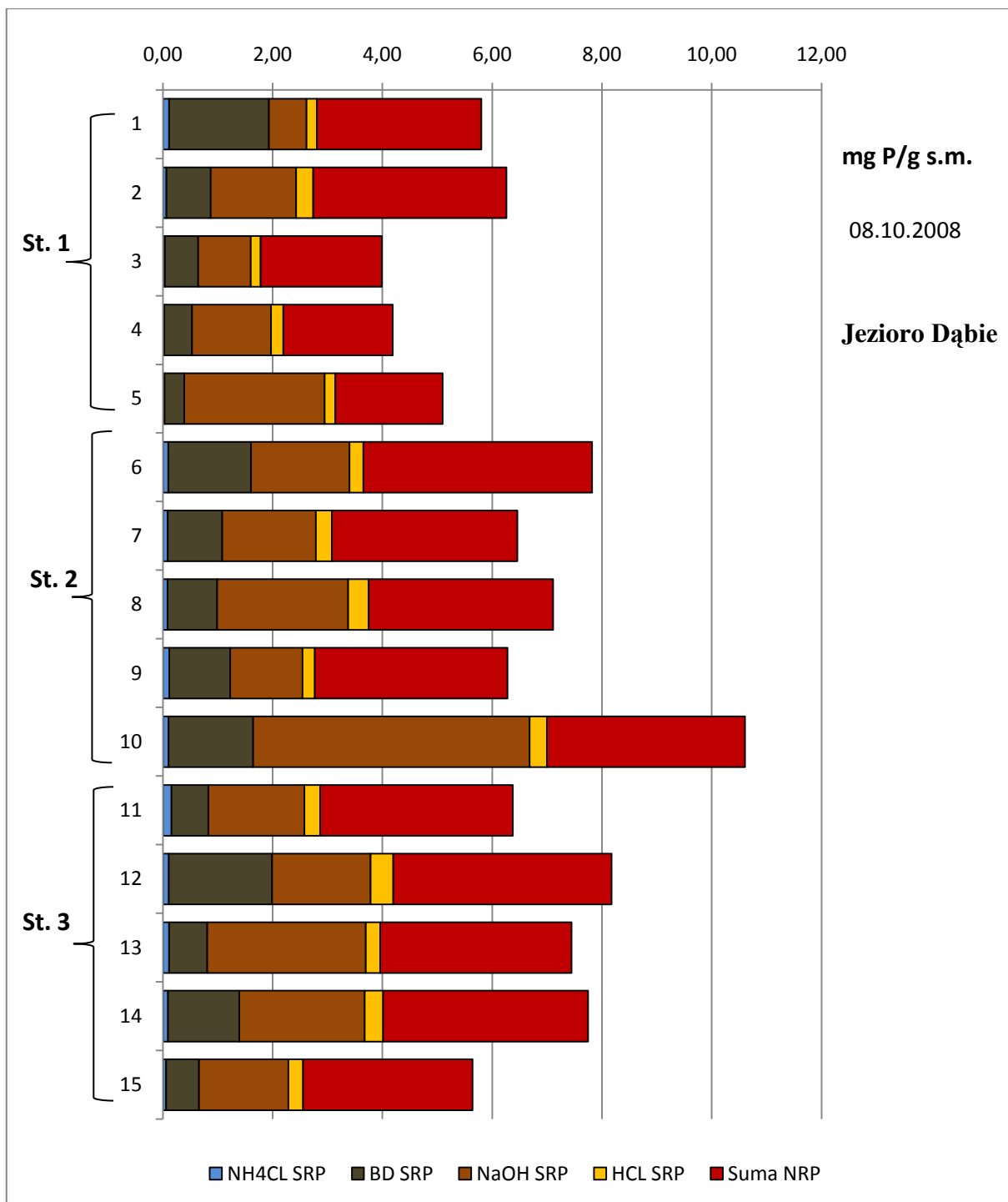
Rys. 57. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim jeziora Jamno w 2009 roku



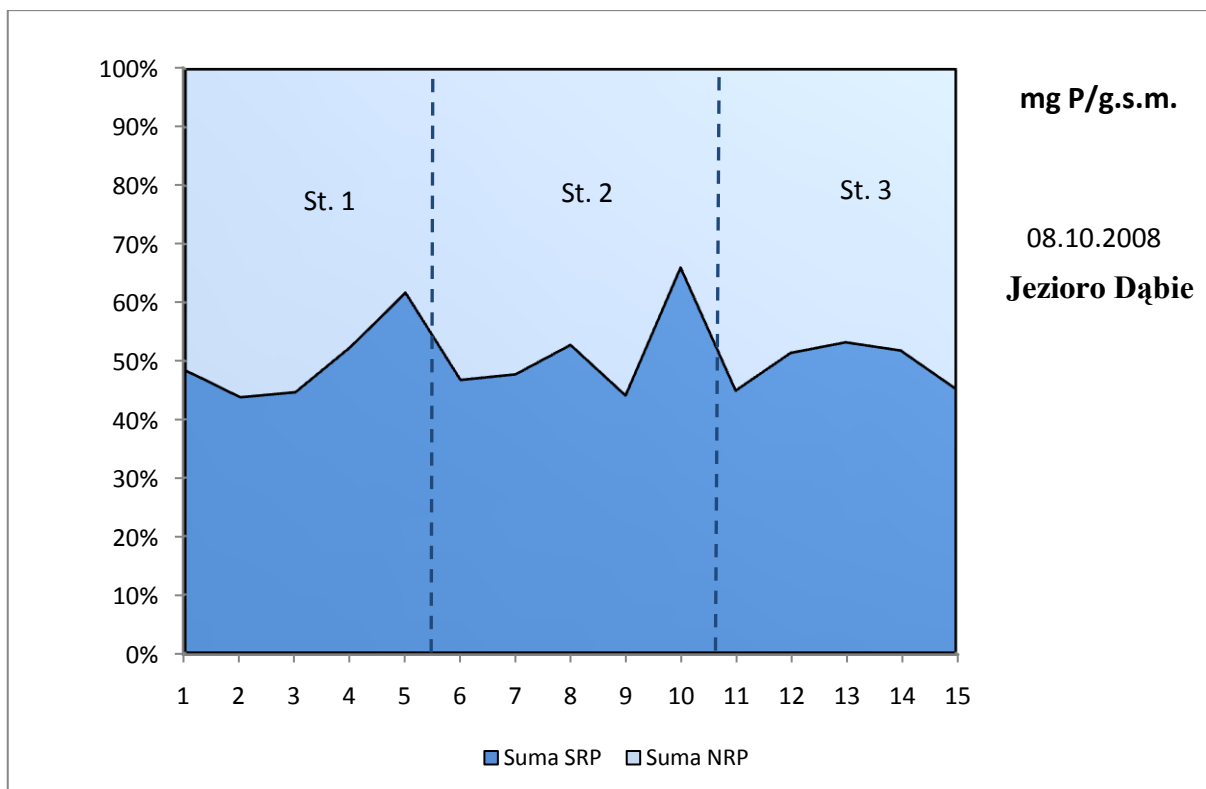
Rys. 58. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim jeziora Jamno w 2009 roku

### 6.2.2. JEZIORO DĄBIE

Badania dla jeziora Dąbie podobnie jak dla Jamna wykonano w dwóch terminach. Całkowita zawartość fosforu jesienią 2008 roku wynosi średnio ok 7 mg P/g s.m. Największa wartość to 10,6 mg P/g s.m. oznaczona na stanowisku 2 w warstwie na głębokości od 15,1-20,0cm. Stężenia fosforu nie mają zmian kierunkowych w głąb osadu, ich wartości są różne w kolejnych warstwach badanego rdzenia. Przeważają formy dostępne biologicznie. Największe stężenie z form reaktywnych ma frakcja NaOH. Frakcja ta jest związana z tlenkami metali m. in. glinu i żelaza. Następnie duże wartości ma frakcja BD, jest to frakcja druga pod względem dostępności i jej stężenie maleje wraz z głębokością jedynie na stanowisku nr 1. Na pozostałych nie ma widocznego trendu spadkowego. Zaobserwowano bardzo niskie wartości frakcji najbardziej dostępnej biologicznie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Analizując procentową zawartość frakcji SRP i NRP widać wyraźną przewagę tej pierwszej, dostępnej biologicznie i jest jej ponad 50%. (Rys. 60).

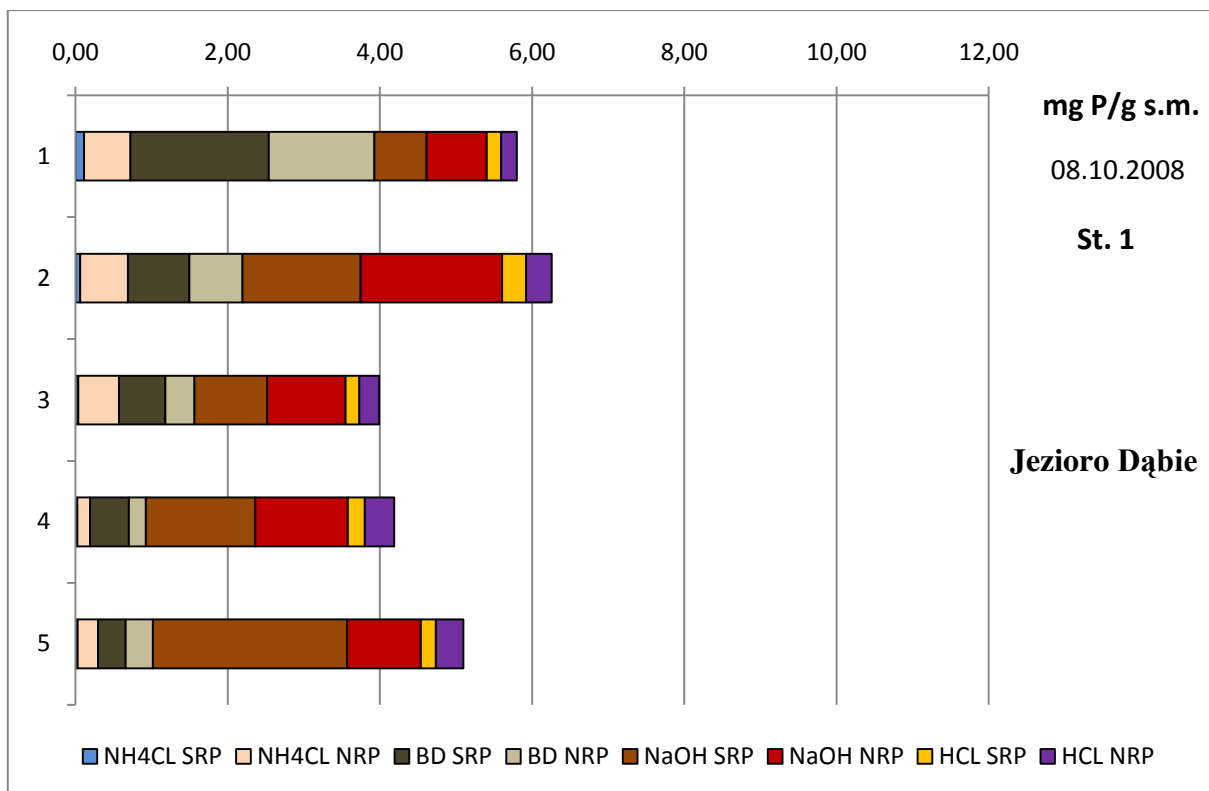


Rys. 59. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Dąbie w roku 2008.

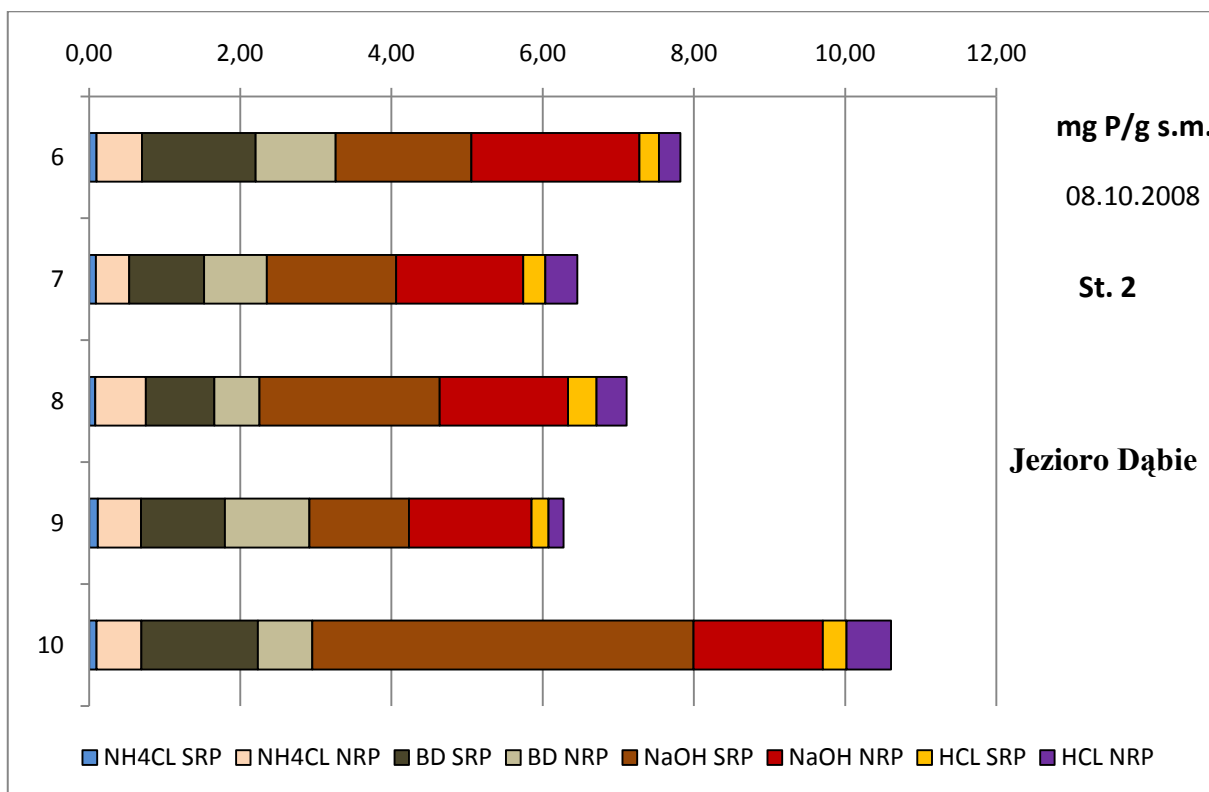


Rys. 60. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Dąbie w roku 2008.

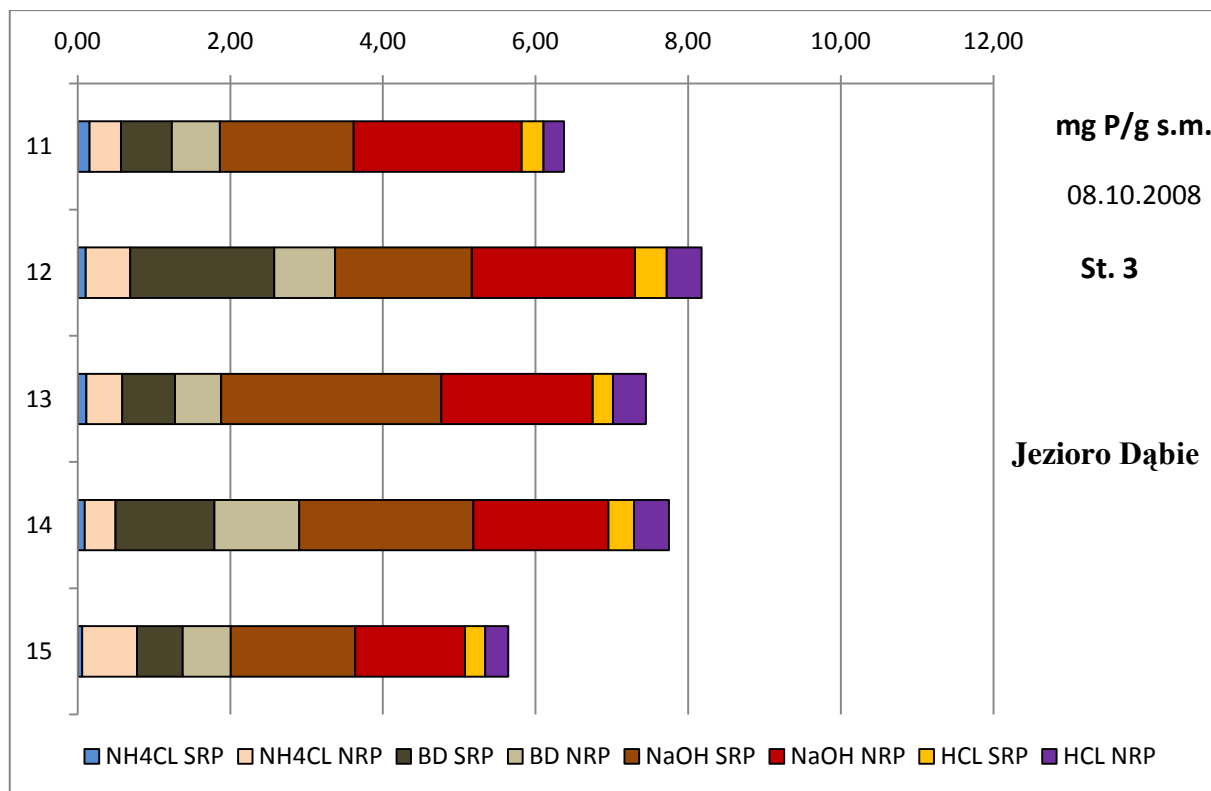
Podobnie jak dla wcześniejszych prób przeprowadzono szczegółową analizę form niedostępnych biologicznie łącznie z biologicznie dostępnymi (Rys. 61, 62 i 63). We frakcjach BD i NaOH przeważają formy dostępne biologicznie. Forma NaOH SRP zwykle przeważała nad formą NRP choć w poszczególnych warstwach osadu była o zbliżonych proporcjach. Nieco inaczej przedstawia się relacja BD SRP do BD NRP. Tutaj na stanowisku 1 w tzw. małym Dąbiu forma biologicznie dostępna dominowała a ogólna zawartość obu tych form malała w głąb osadu. Nie obserwowano tej zależności w obszarach dużego Dąbia (St. 2 i 3) choć zawsze przeważała forma SRP. Z frakcji najbardziej biologicznie dostępnej  $\text{NH}_4\text{Cl}$  każdorazowo forma NRP zdecydowanie dominowała niezależnie od warstwy osadu. Natomiast w ostatniej frakcji uznawanej za najmniej biologicznie dostępną obserwowano podobnie niewielkie ilości form SRP w stosunku do NRP. Tak więc dla form z grupy najbardziej i najmniej dostępnych przeważały frakcje niedostępne biologicznie (NRP). Z form niedostępnych biologicznie przeważają frakcje NaOH a następnie BD. Poza stanowiskiem 1 żadna z tych frakcji nie ma wyraźnych kierunkowych zmian.



Rys. 61 Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Dąbie w 2008 roku

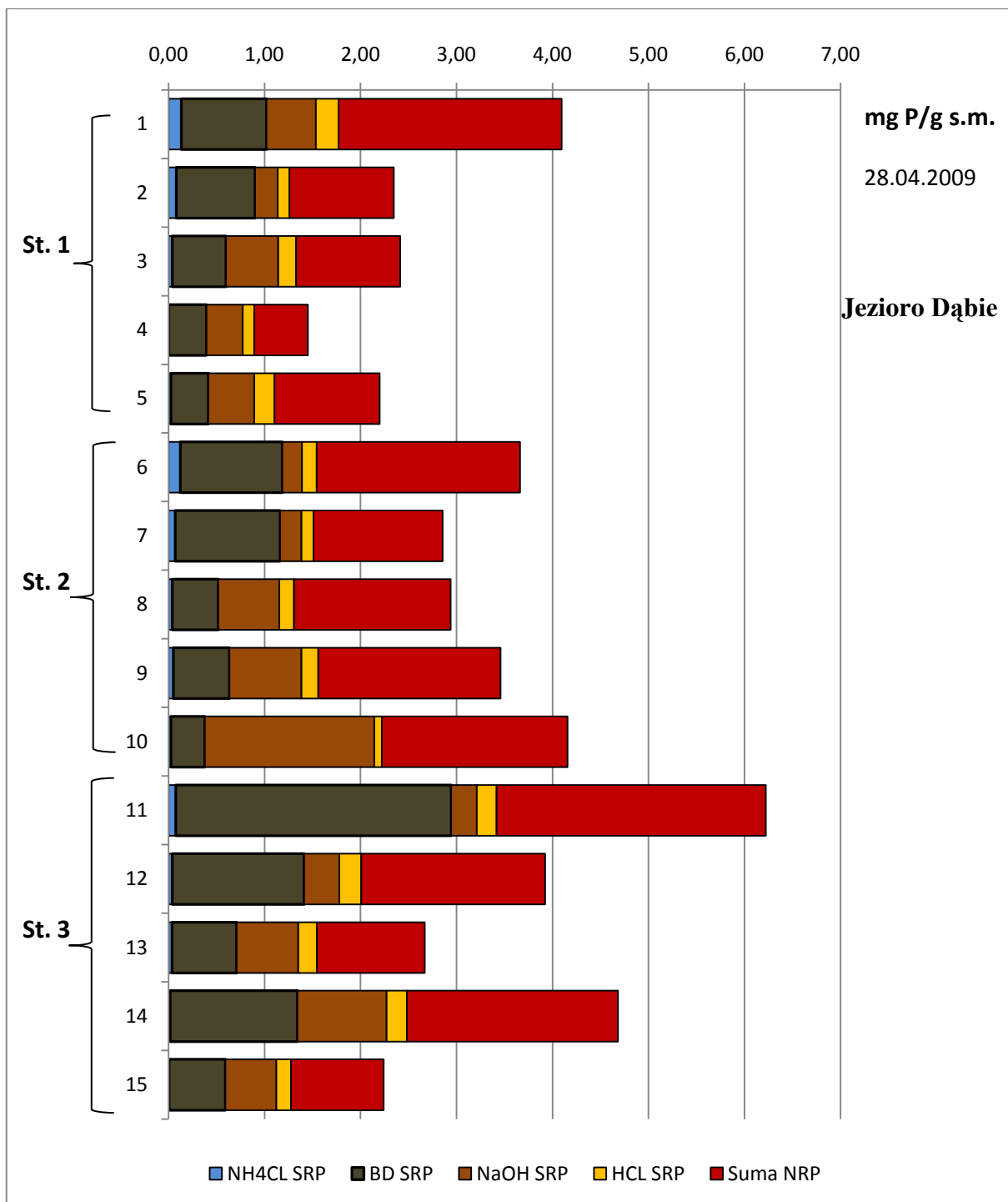


Rys. 62. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Dąbie w 2008 roku



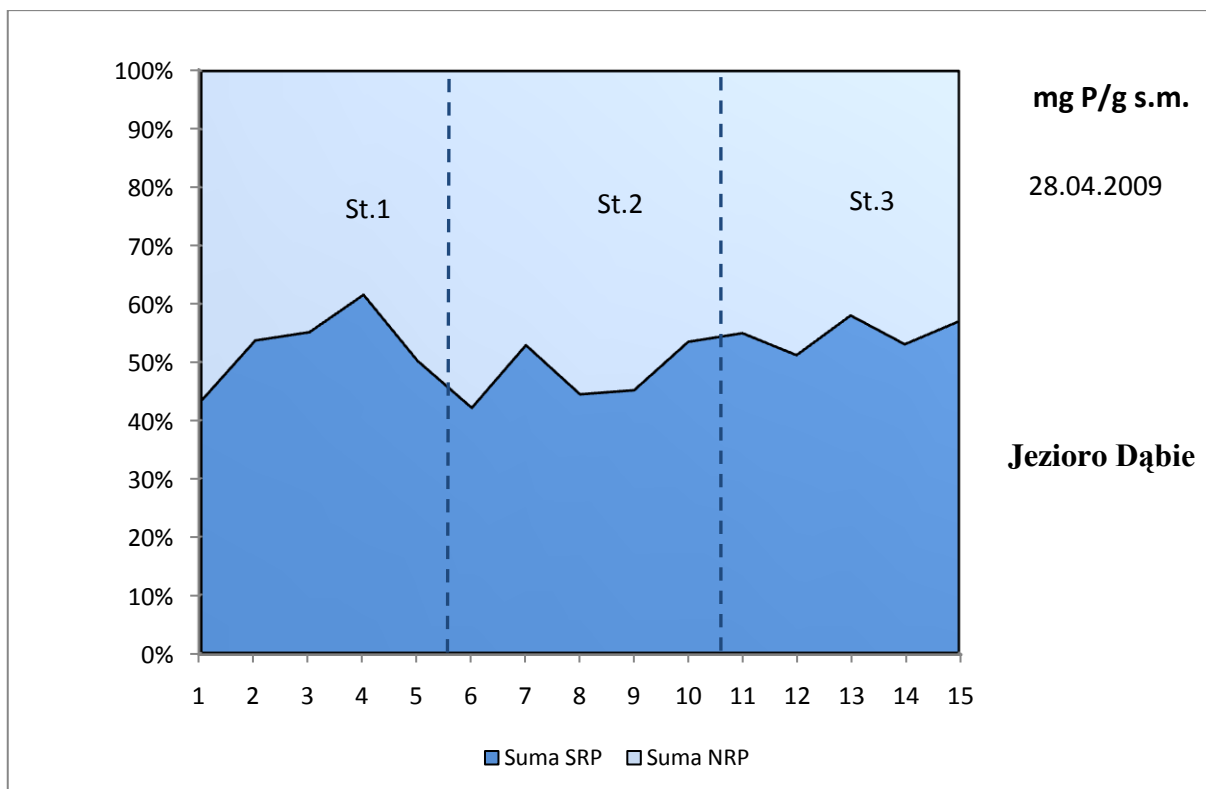
Rys. 63. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Jeziora Dąbie w 2008 roku

Wiosną 2009 roku w osadach Jeziora Dąbie (Rys. 64) nastąpiło zmniejszenie ogólnej zawartości fosforu na każdym badanym stanowisku w stosunku do października 2008 roku. Na stanowisku pierwszym i na stanowisku trzecim można mówić o pewnej tendencji spadkowej wraz z głębokością, czego nie obserwowano na stanowisku 2. Podobnie jak jesienią poprzedniego roku przeważają formy reaktywne nad niereaktywnymi. Największymi stężeniami fosforu charakteryzuje się frakcja BD SRP i jej zawartość maleje w głąb osadu. Kolejną co do wartości stężeń fosforu jest frakcja NaOH, która wykazuje tendencję wzrostową wraz z głębokością osadu co najwyraźniej występuje na stanowisku 2. Największe obserwowane stężenie fosforu to 6,22 mgP/g s.m. w warstwie powierzchniowej na stanowisku nr 3. Procentowy udział form dostępnych biologicznie (Rys. 65) wynosi ponad 50% i jest podobny jak jesienią 2008 roku.



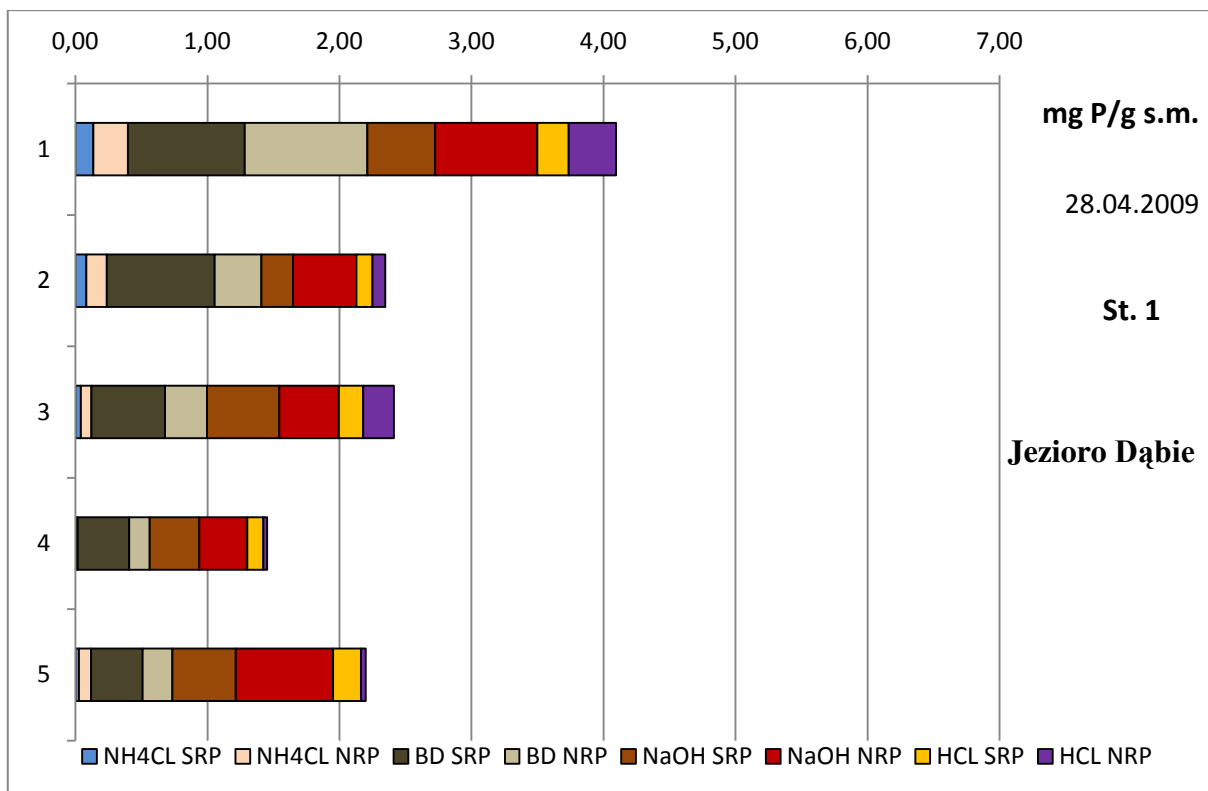
Rys. 64. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Dąbie w roku 2009.



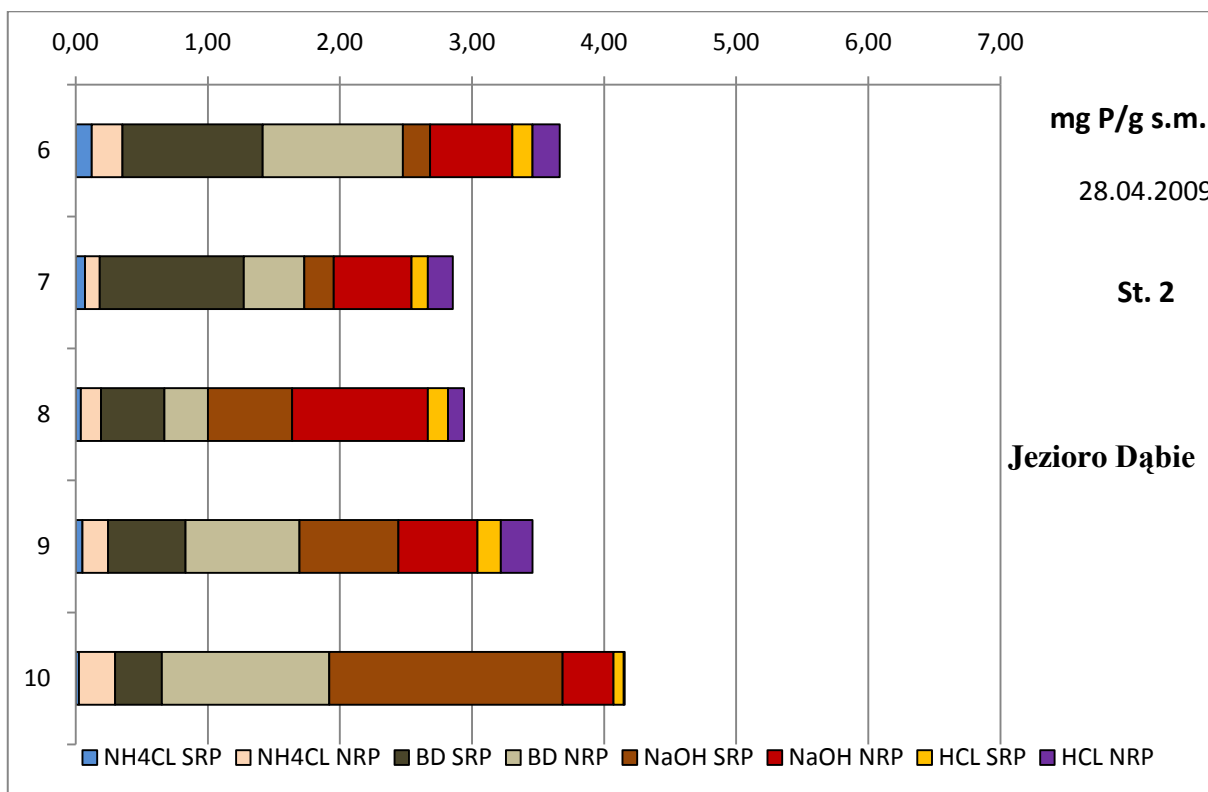


Rys. 65. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Dąbie w roku 2009.

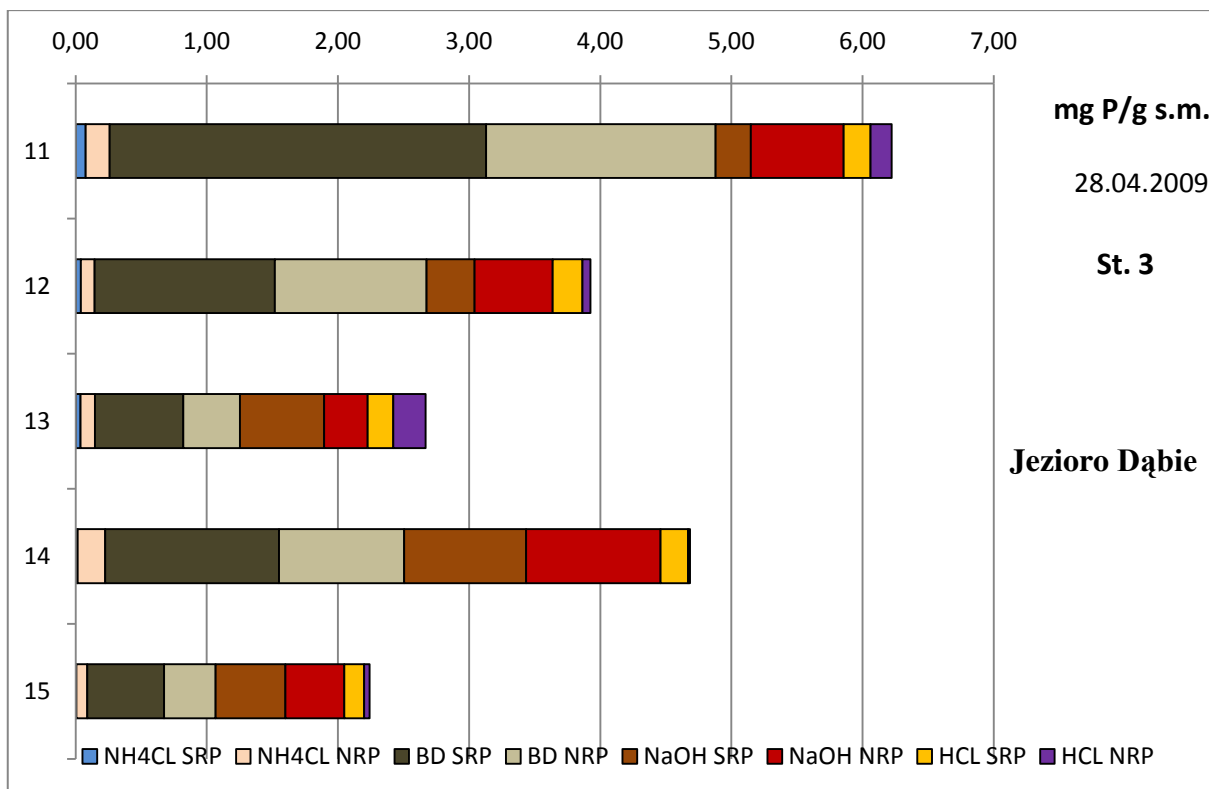
Analiza szczegółowa frakcji z rozbiciem na SRP i NRP ukazuje nieco odmienną sytuację w kolejnym sezonie wiosną 2009. Szczegółowo prezentują to rys. 66, 67 i 68. Największy udział ma frakcja BD i NaOH z tym, że dla pierwszej dominuje forma biologicznie dostępna a w przypadku kolejnej, NaOH jest odwrotnie. Mimo tych różnic obserwuje się podobieństwo dla stężeń i różnych form frakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{HCl}$ . Podobnie, jak wcześniej, jest ich najmniej i z dominacją formy NRP dla  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lecz odmiennie dla  $\text{HCl}$  z dominacją formy SRP. Na stanowisku drugim i trzecim z frakcji BD dominuje forma reaktywna biologicznie w wierzchnich warstwach i jej stężenie maleje wraz z głębokością, gdzie przeważa już forma NRP. Z frakcji NaOH na powierzchni przeważała forma niedostępna biologicznie a w warstwach głębszych sytuacja okazała się zwykle odwrotna.



Rys. 66. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Dąbie w 2009 roku



Rys. 67. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Dąbie w 2009 roku



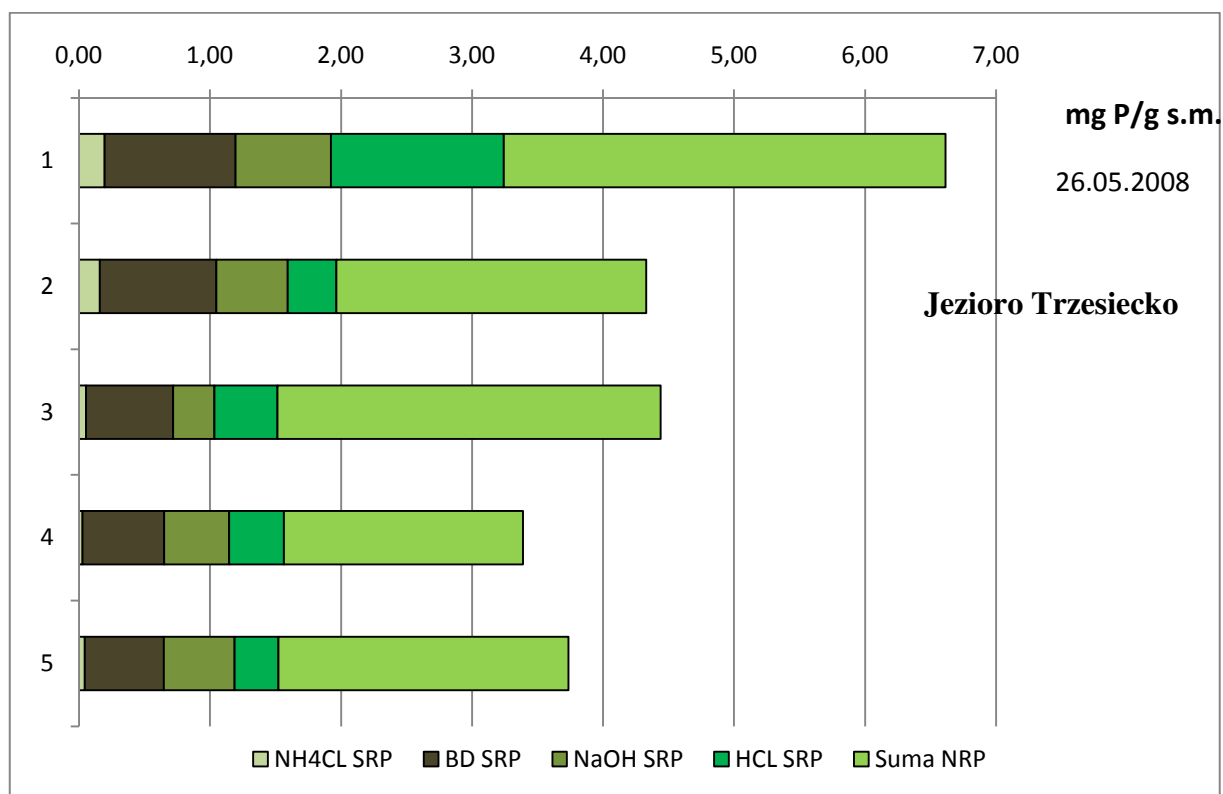
Rys. 68. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Jeziora Dąbie w 2009 roku

### 6.2.3. JEZIORO TRZESIECKO

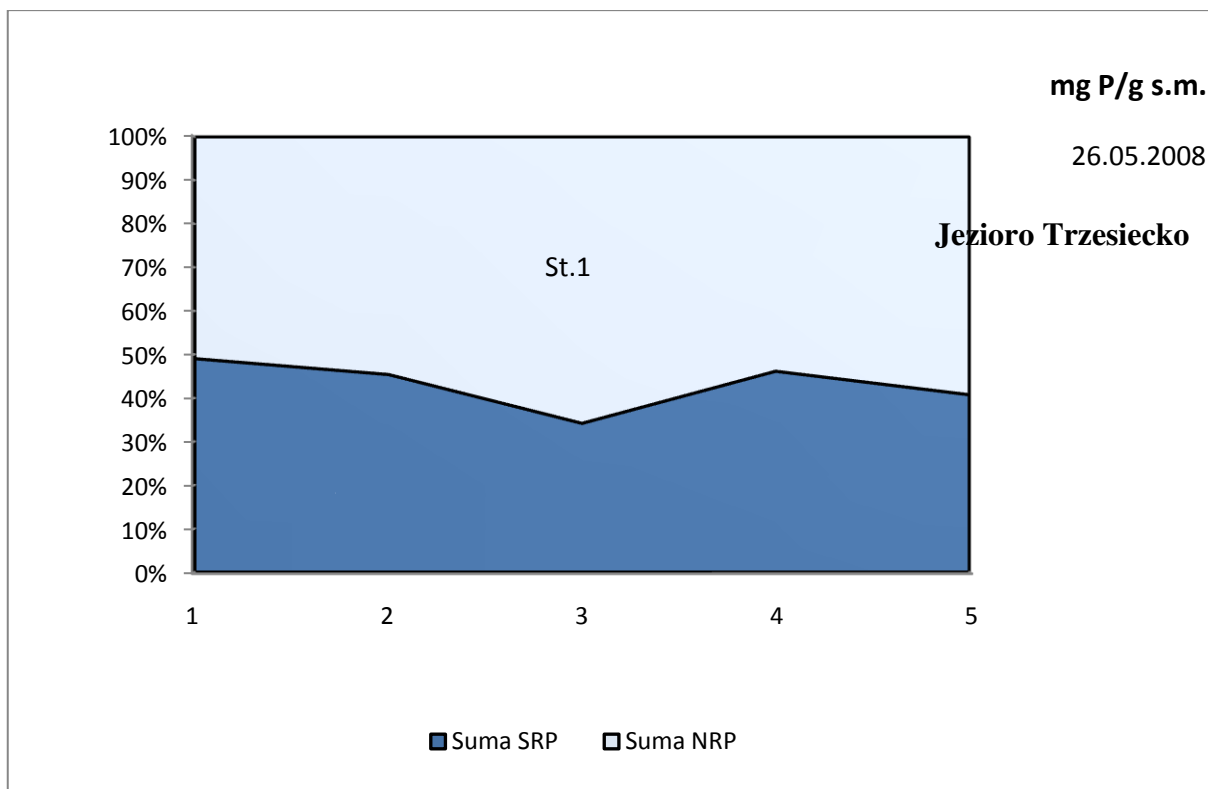
Badania specjacji fosforu osadów Jeziora Trzesiecko prowadzono w latach 2008 i 2009. Pierwsze badania pilotażowe wykonano dla stanowiska nr 1 w maju 2008 roku. Kolejne przeprowadzono dla 3 stanowisk we wrześniu 2008 i maju 2009.

W maju 2008 roku największe stężenie fosforu całkowitego stwierdzono w warstwie powierzchniowej na st. 1 i wyniosło 6,61 mg P/g s.m. (Rys. 69). Na tym stanowisku stwierdzono pewną prawidłowość, kiedy to całkowita zawartość fosforu w osadach maleje wraz z głębokością prawie o 50%. Dominują formy nieaktywne biologicznie przedstawione na rys. 69 jako suma. Z form dostępnych biologicznie przeważa frakcja BD, następnie frakcja HCl. Procentowy udział form NRP do SRP (Rys. 70) wskazuje na dominującą pozycję form NRP niedostępnych biologicznie. Największy jej udział jest w warstwie 3 tj. od 5,1-10,0 cm głębokości rdzenia.

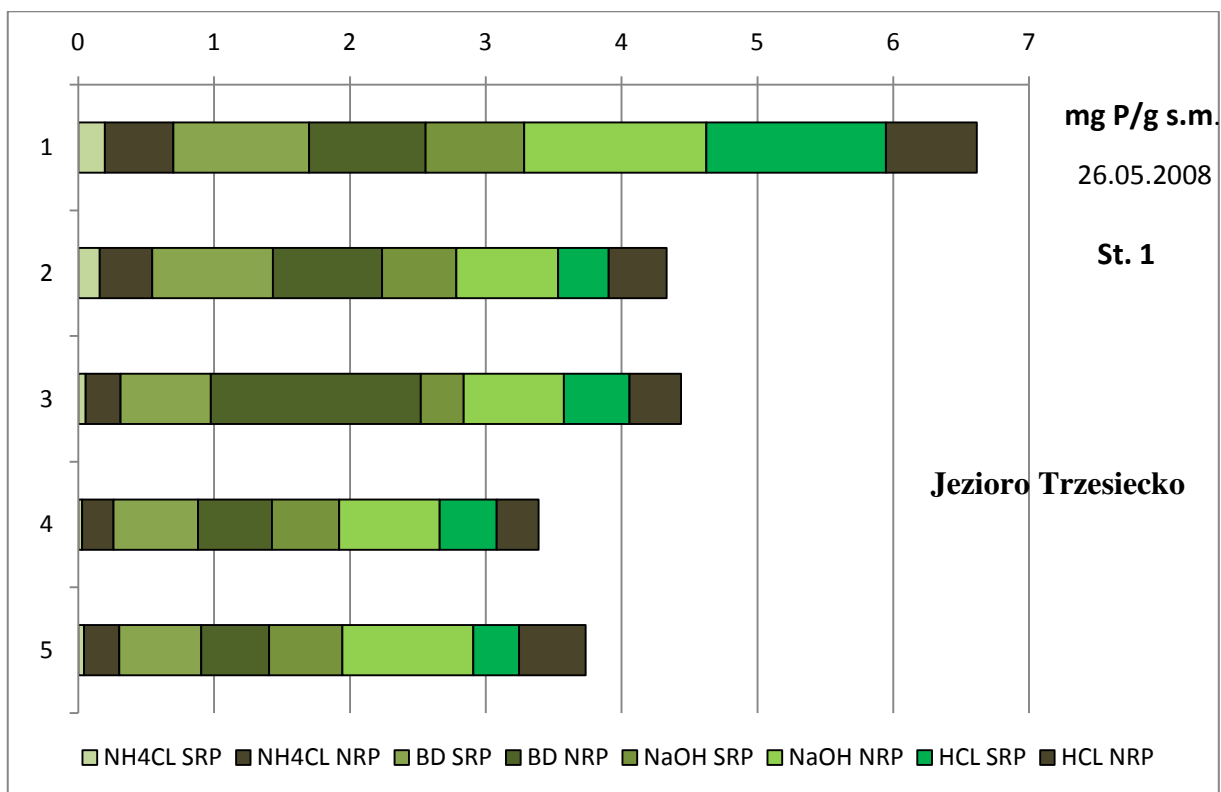
Szczegółową analizę form niedostępnych biologicznie NRP dla wszystkich badanych frakcji w stosunku do SRP przedstawiono na rys. 71. W warstwie powierzchniowej stwierdzono wysokie stężenia form biologicznie dostępnych praktycznie wszystkich frakcji od  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , BD, NaOH po HCl choć dominują formy BD i HCl. Odpowiednio wraz z wysokimi stężeniami tych form jako dostępnych biologicznie oznaczono wysokie stężenia form NRP niedostępnych biologicznie. W głąb osadu następuje spadek zawartości różnych form fosforu jednak największy udział mają formy BD dostępne biologicznie. Zdecydowanie obniżają się zawartości frakcji takich jak  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i HCl, szczególnie ich form biologicznie dostępnych.



Rys. 69. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na stanowisku badawczym Jeziora Trzesiecko w roku 2008.

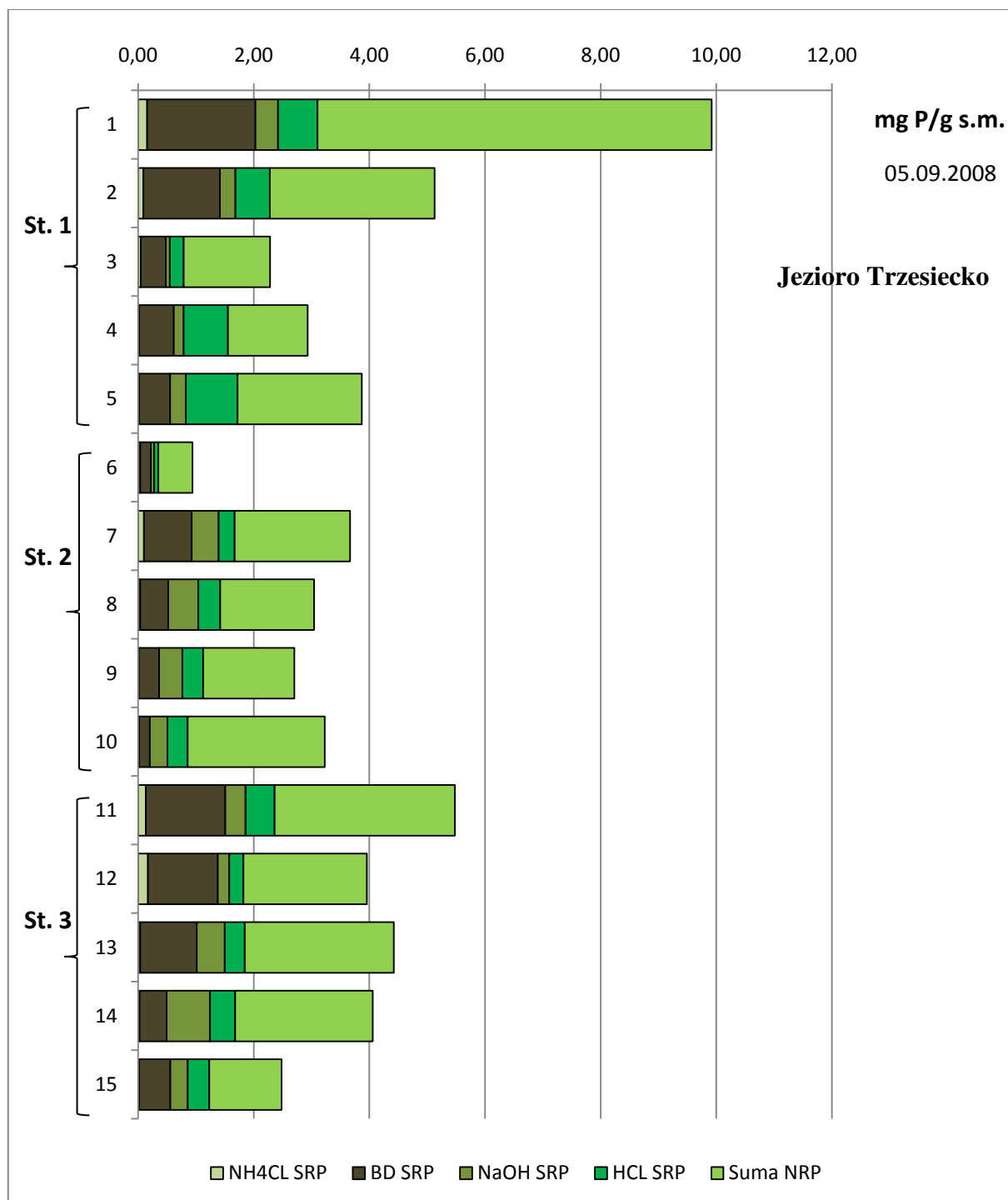


Rys. 70. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na stanowisku badawczym Jeziora Trzesiecko w roku 2008.



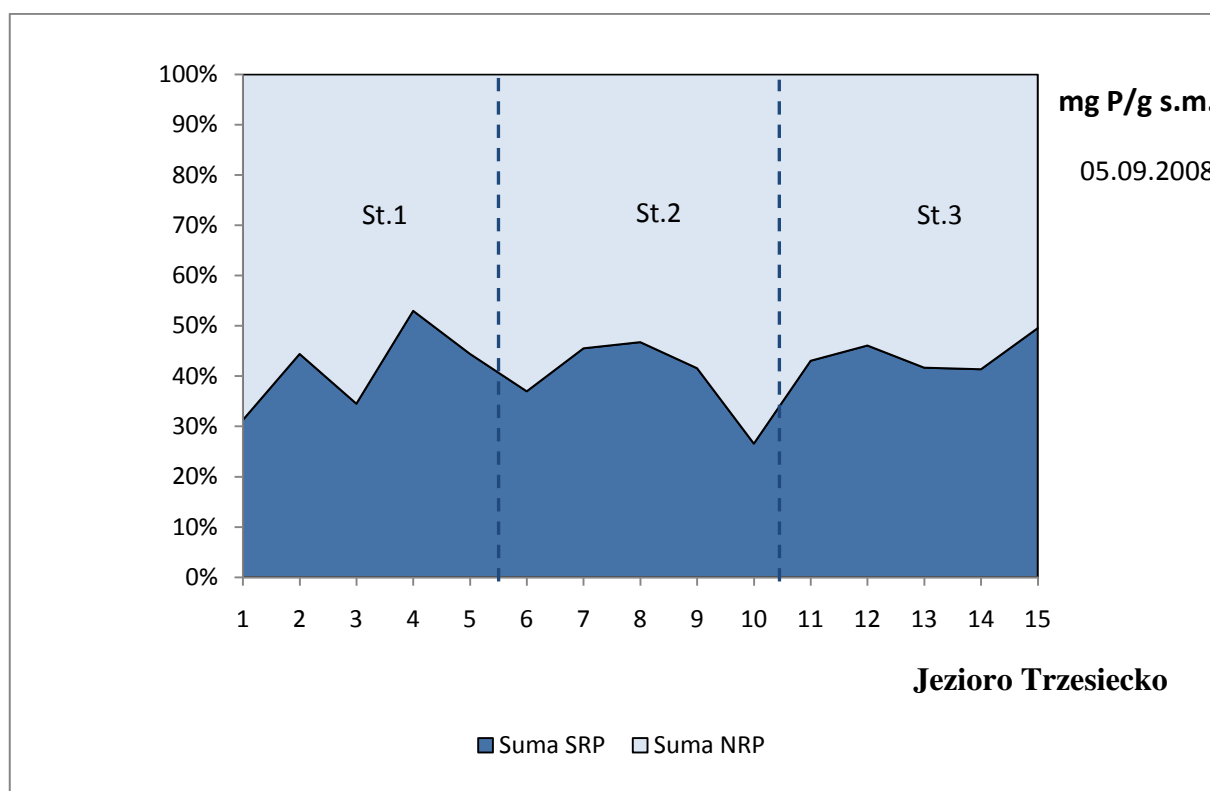
Rys. 71. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Trzesiecko w 2008 roku

We wrześniu 2008 roku całkowite stężenia fosforu na poszczególnych stanowiskach są wyraźnie różne i nie obserwowano wyraźnej tendencji spadkowej w głąb osadu (Rys. 72). Największe stężenie odnotowano na stanowisku pierwszym i wynosiło 9,9 mg P/g s.m.



Rys. 72. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Trzesiecko w roku 2008.

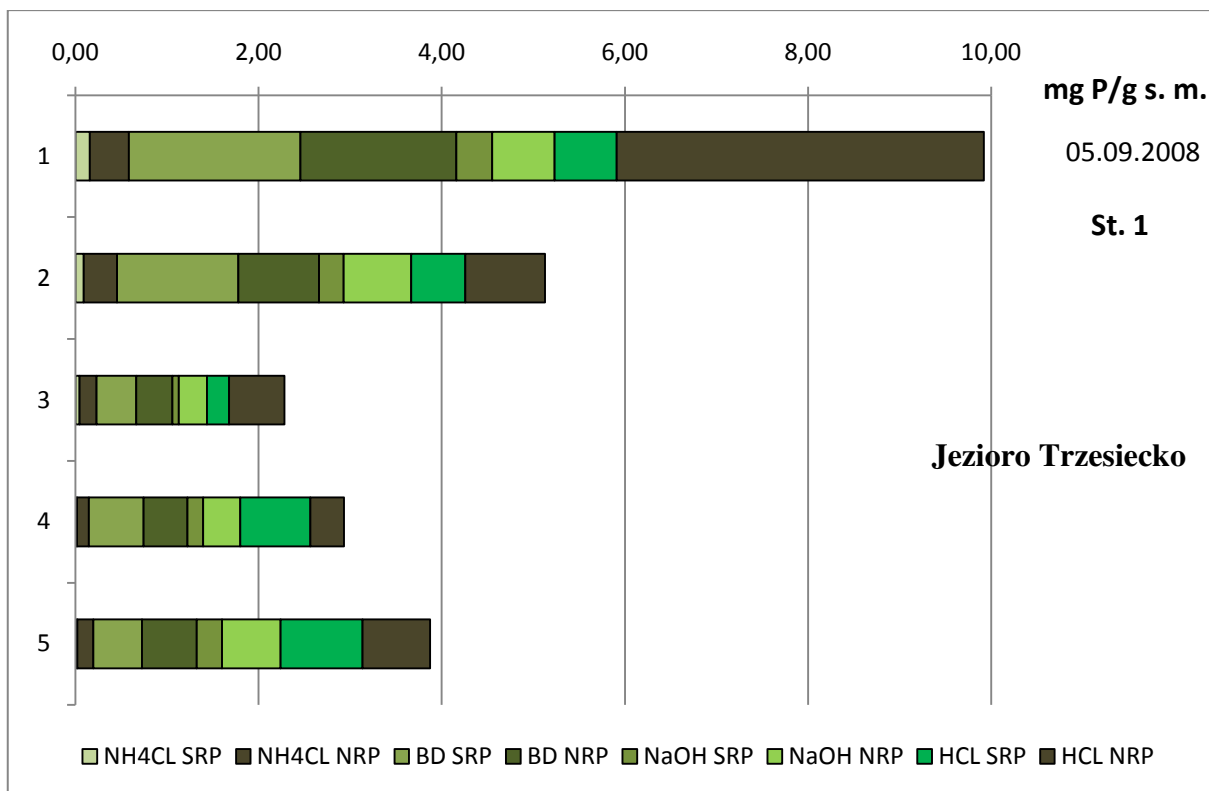
Z frakcji dostępnych biologicznie dominowały frakcje BD (ciemnozielony kolor) a ich stężenie, poza warstwą powierzchniową osadu na st. 2, malało wraz z głębokością. Stężenie frakcji HCl dla form fosforu dostępnych biologicznie było, poza st. 1, podobne na każdym z badanych stanowisk i praktycznie w każdej warstwie (Rys. 72). Porównując procentowy udział sum form SRP i NRP to, co przedstawia rys. 73 dominowała jednak frakcja niedostępna biologicznie gdzie formy NRP stanowią ok 60% całkowitej zawartości fosforu.



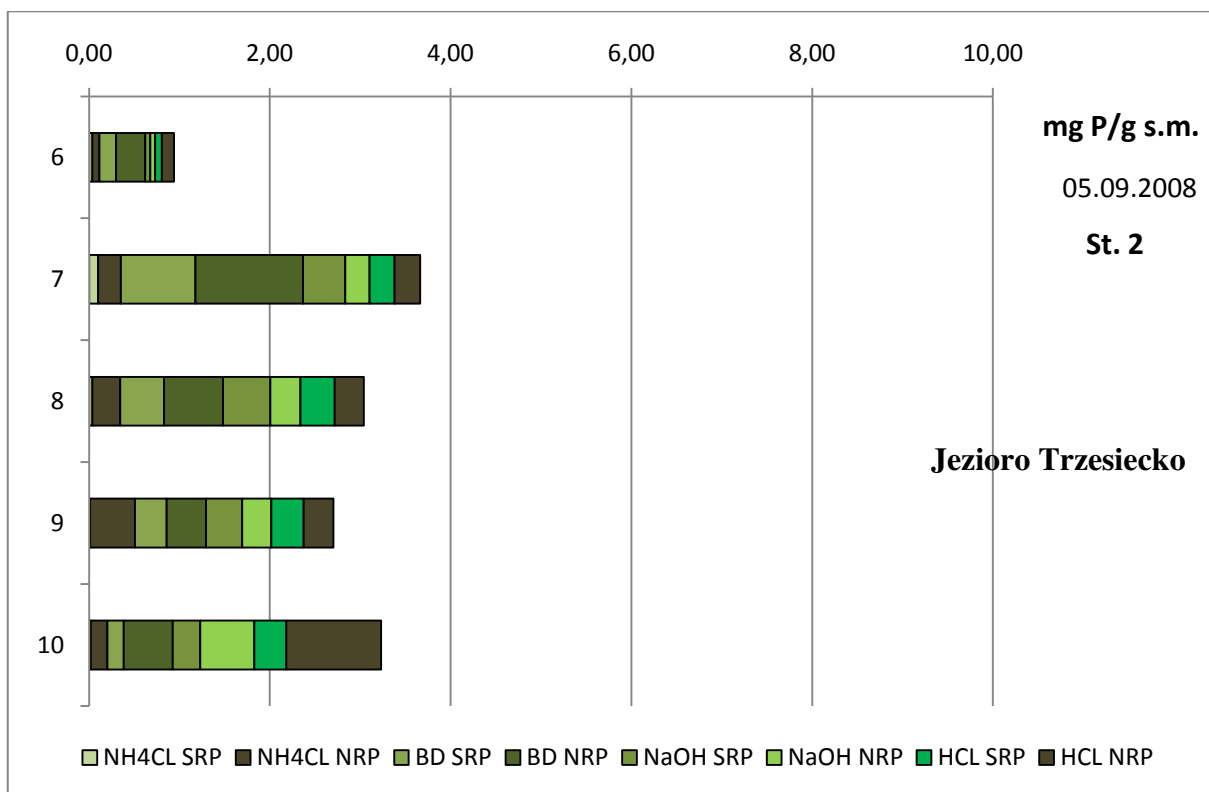
Rys. 73. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Trzeciecko we wrześniu w roku 2008.

Szczegółowa analiza form niedostępnych biologicznie NRP została zaprezentowana na rysunkach 74, 75 i 76. Na każdym z badanych stanowisk w danych grupach dominują formy niedostępne biologicznie. Największy udział ma frakcja BD oraz frakcja HCl, największe stężenie HCl było na stanowisku pierwszym w wierzchniej warstwie, gdzie wynosiła ok 3 mg P/g s.m. Wysokie stężenia form niereaktywnych stwierdzono również dla frakcji BD NRP. Podobnie jak w maju i w tym czasie, tj. we wrześniu, stanowisko 1 odznaczało się bardzo wysokimi stężeniami różnych form fosforu w warstwie powierzchniowej.

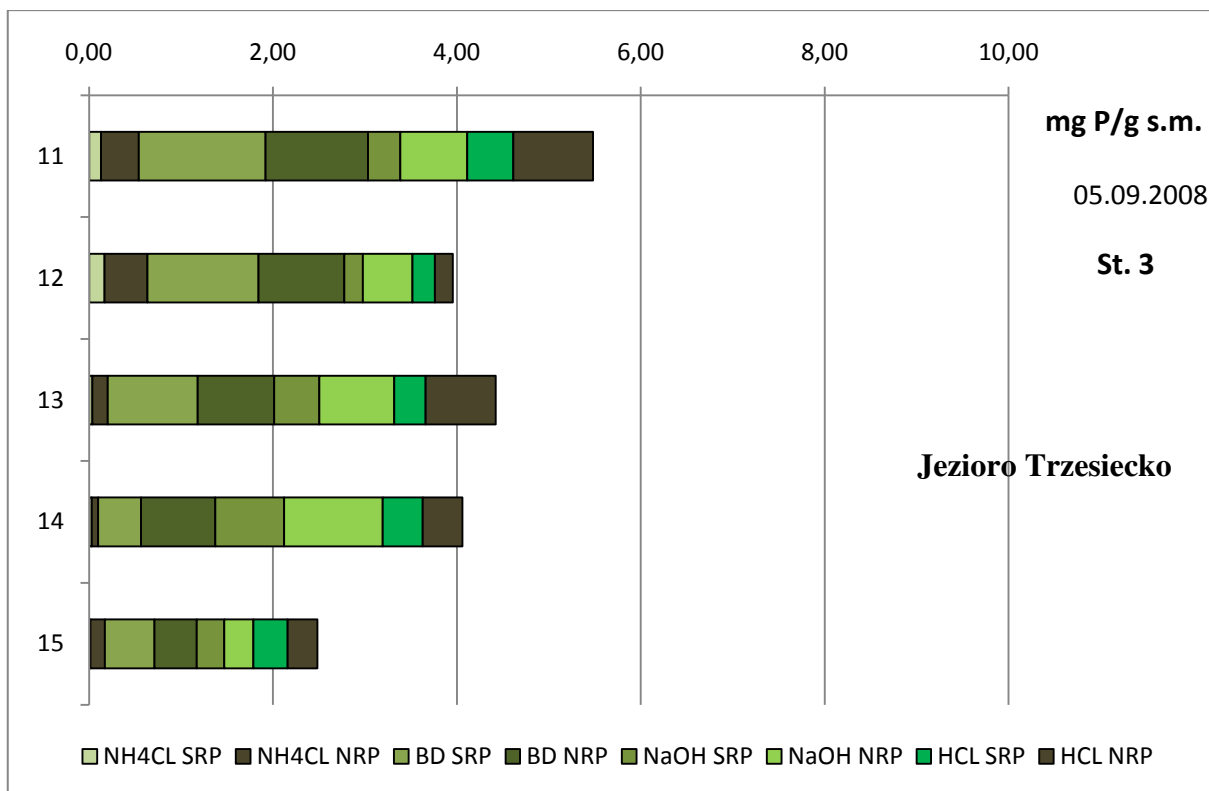




Rys. 74. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Trzesiecko we wrześniu w 2008 roku

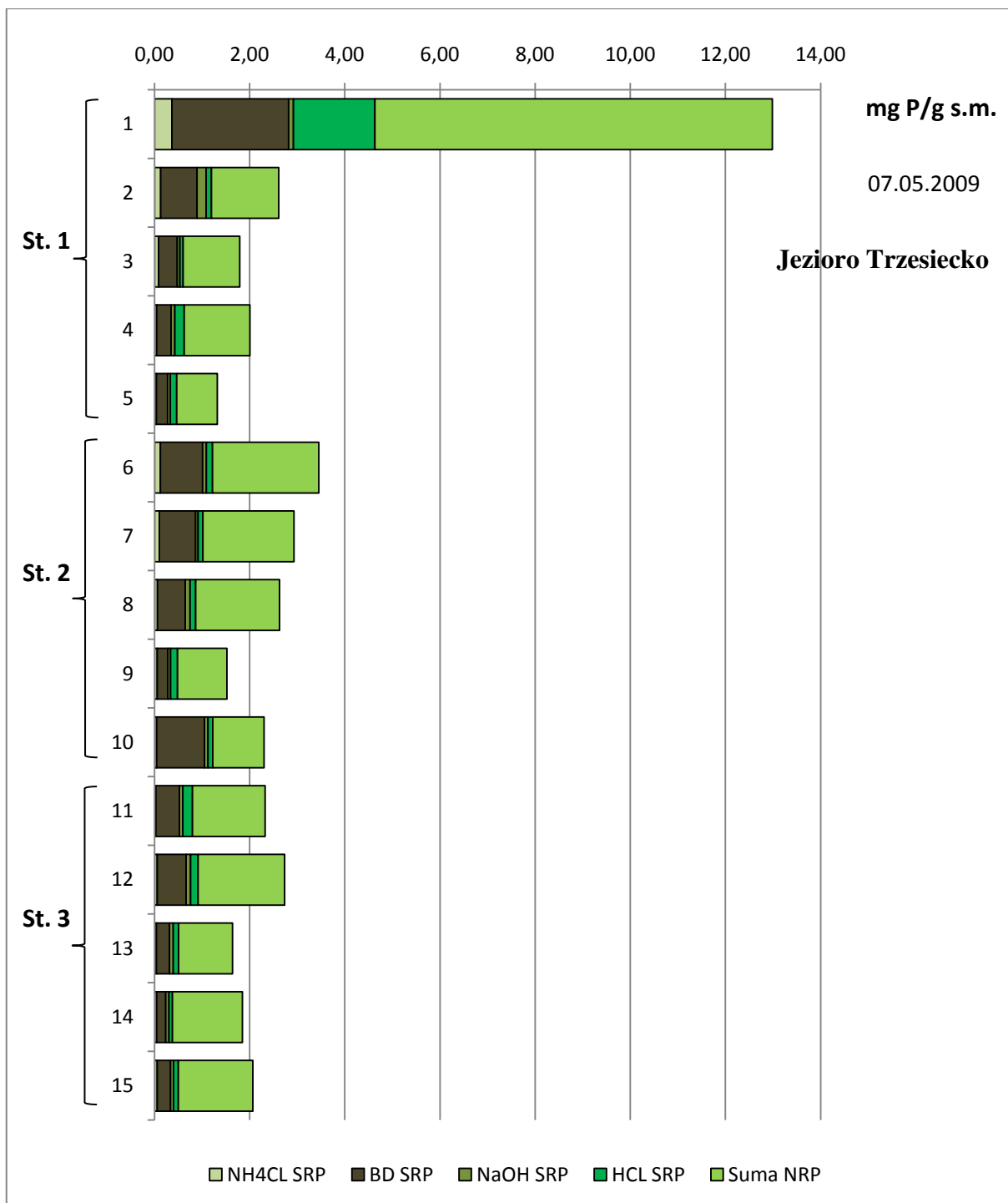


Rys. 75. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Trzesiecko we wrześniu w 2008 roku

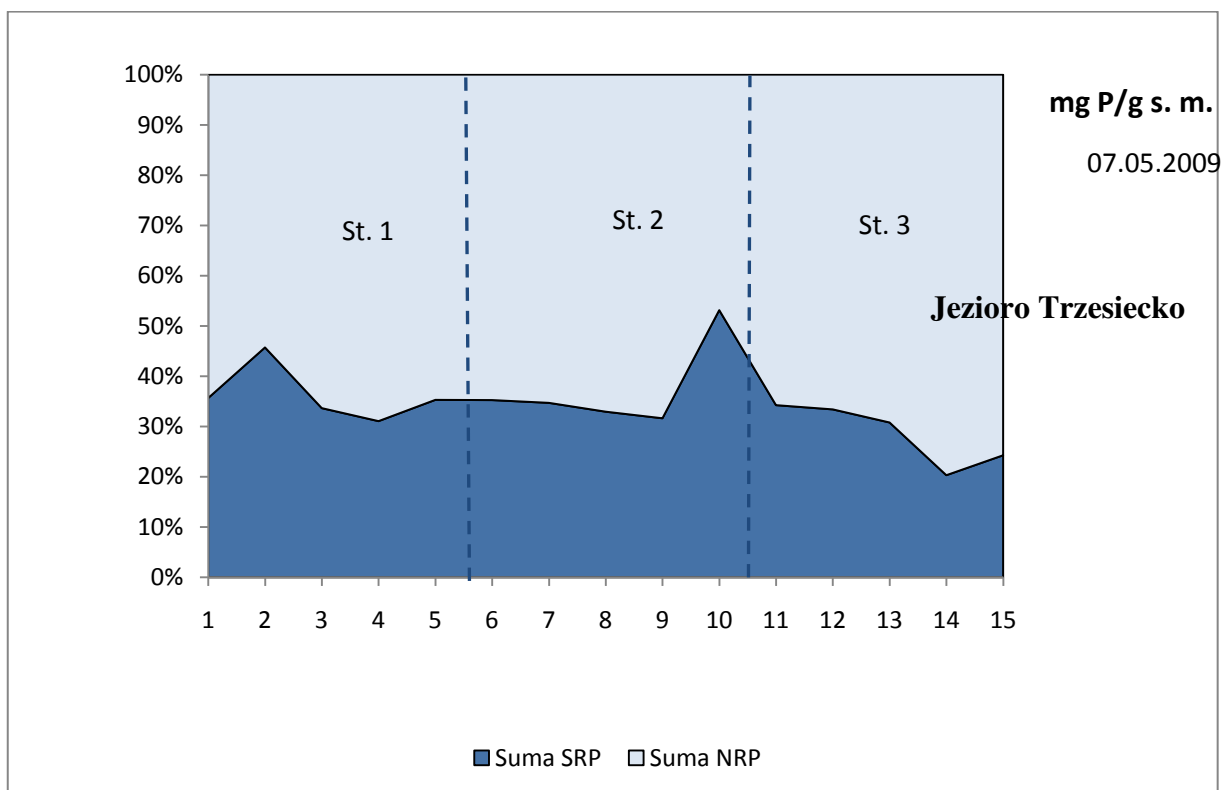


Rys. 76. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Jeziora Trzesiecko we wrześniu w 2008 roku

Całkowita zawartość fosforu w maju 2009 roku była większa niż jesienią roku poprzedniego. Podobnie jak wcześniej na stanowisku pierwszym w wierzchniej warstwie oznaczono najwyższe stężenia fosforu, wynosiły 12,98 mg P/g s.m. Na stanowisku pierwszym wystąpiła tendencja spadkowa wraz z głębokością, na pozostałych dwóch stanowiskach w warstwach powierzchniowych i najgłębszych były największe wartości. Na pozostałych dwóch stanowiskach ogólne stężenia fosforu były prawie czterokrotnie niższe w stosunku do stężeń na stanowisku pierwszym. Z form dostępnych biologicznie dominowały frakcje BD, ich stężenia malały wraz z głębokością, wyjątkiem było stanowisko 2 gdzie w warstwie najgłębszej wzrosła zawartość fosforu związanego z hydroksotlenkiem żelaza i manganu. Drugą pod względem stężenia była frakcja HCl, jej zawartości były podobne na każdym stanowisku i w każdej warstwie z wyjątkiem powierzchniowej na stanowisku pierwszym (Rys. 77). Na wszystkich analizowanych stanowiskach dominowały formy niedostępne biologicznie. Potwierdza to procentowy udział frakcji niedostępnej biologicznie do dostępnej przedstawiony na rys 78, gdzie frakcja NRP stanowiła ponad 60% całkowitej puli fosforu.

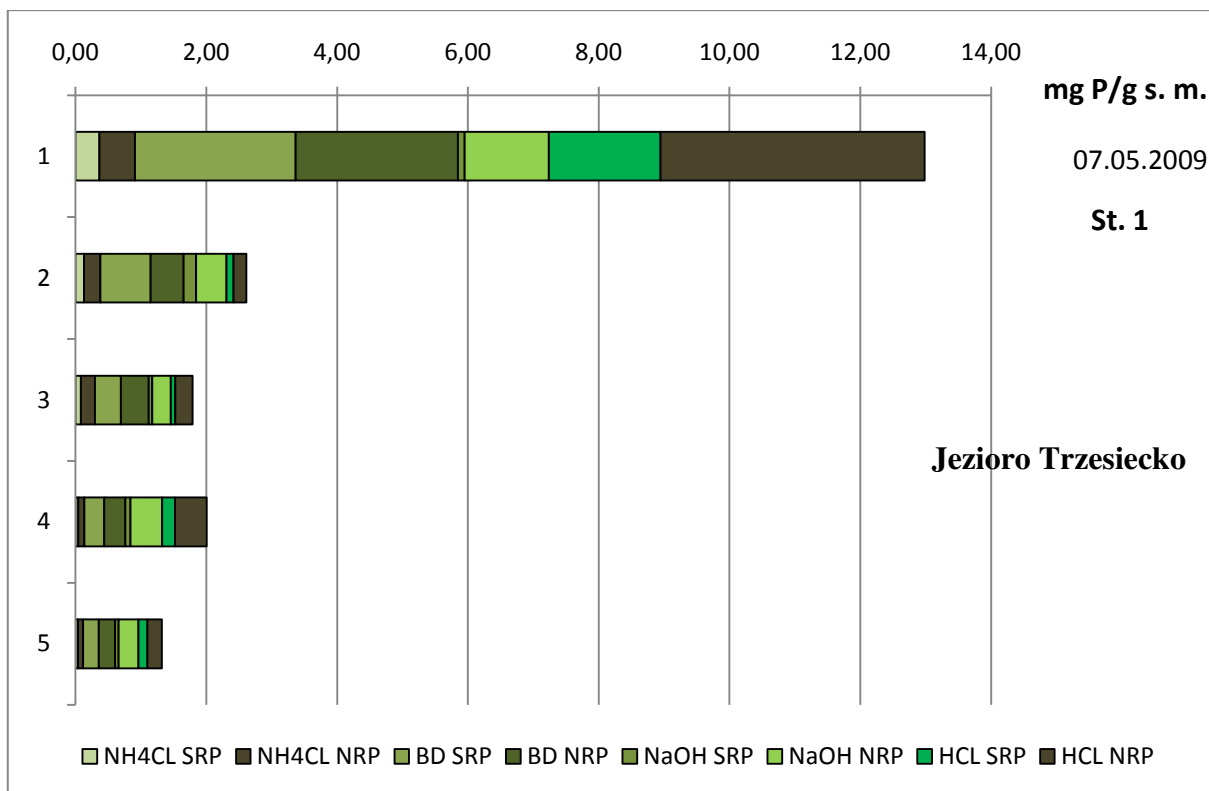


Rys. 77. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Trzesiecko w roku 2009.

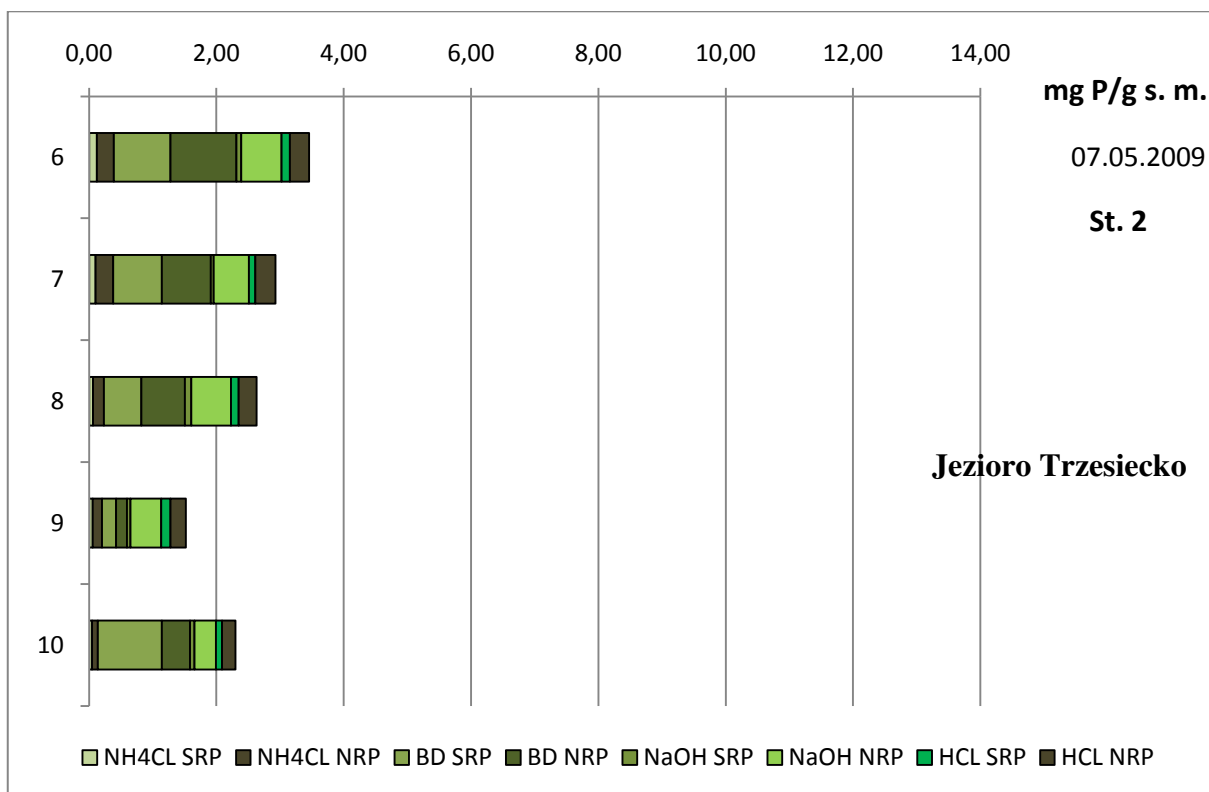


Rys. 78. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Jeziora Trzesiecko w maju w roku 2009.

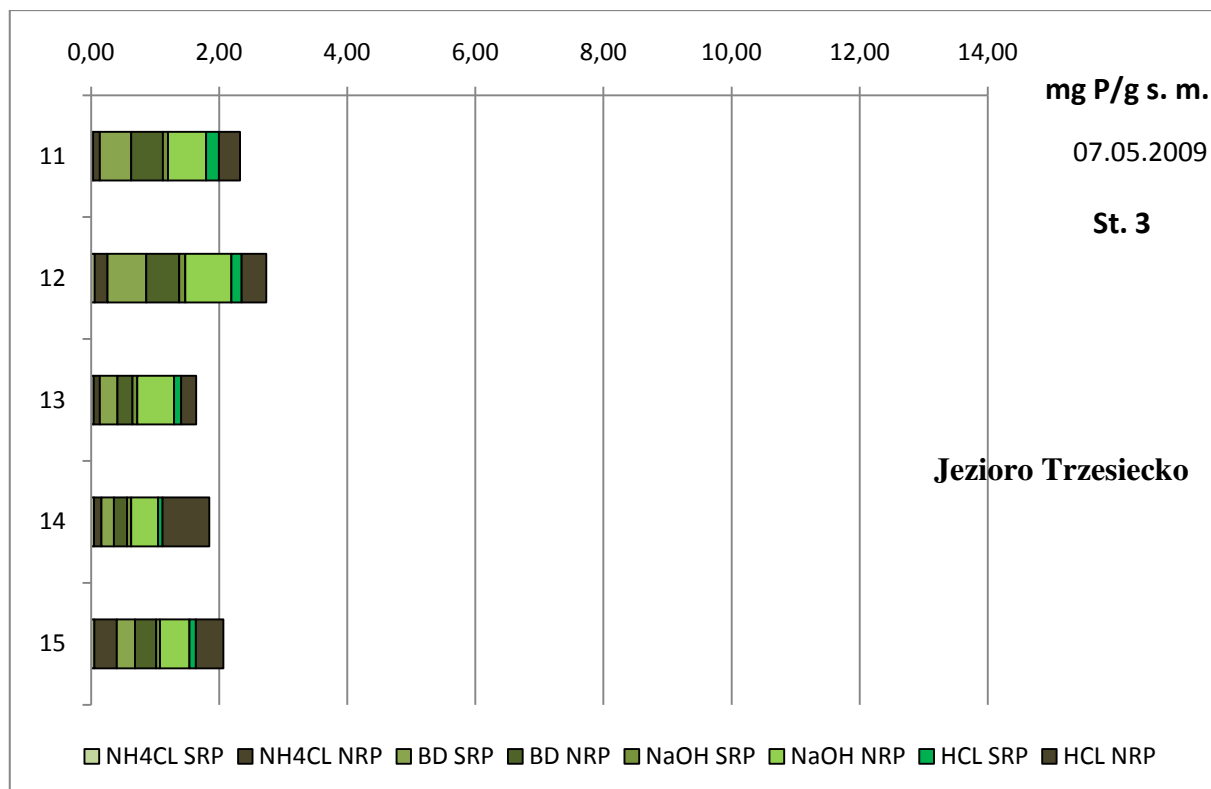
Przeprowadzając szczegółową analizę form SRP i NRP uzyskano dość interesujący wynik (Rys. 79, 80 i 81). Praktycznie wszystkie formy oprócz BD mają znikomy udział form SRP czyli dostępnych biologicznie. Widać to w zasadzie na wszystkich warstwach badanego osadu. Trzeba dodać, że Jezioro Trzesiecko jest poddane zabiegowi rekultywacji od roku 2005 o czym będzie szerzej w dyskusji wyników. Dominują w osadach, na poszczególnych głębokościach, formy BD zarówno niereaktywne jak i biologicznie dostępne. Z pozostałych form największe stężenia stwierdzono dla frakcji NaOH form NPR czyli niereaktywnej.



Rys. 79. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Trzesiecko w maju w 2009 roku



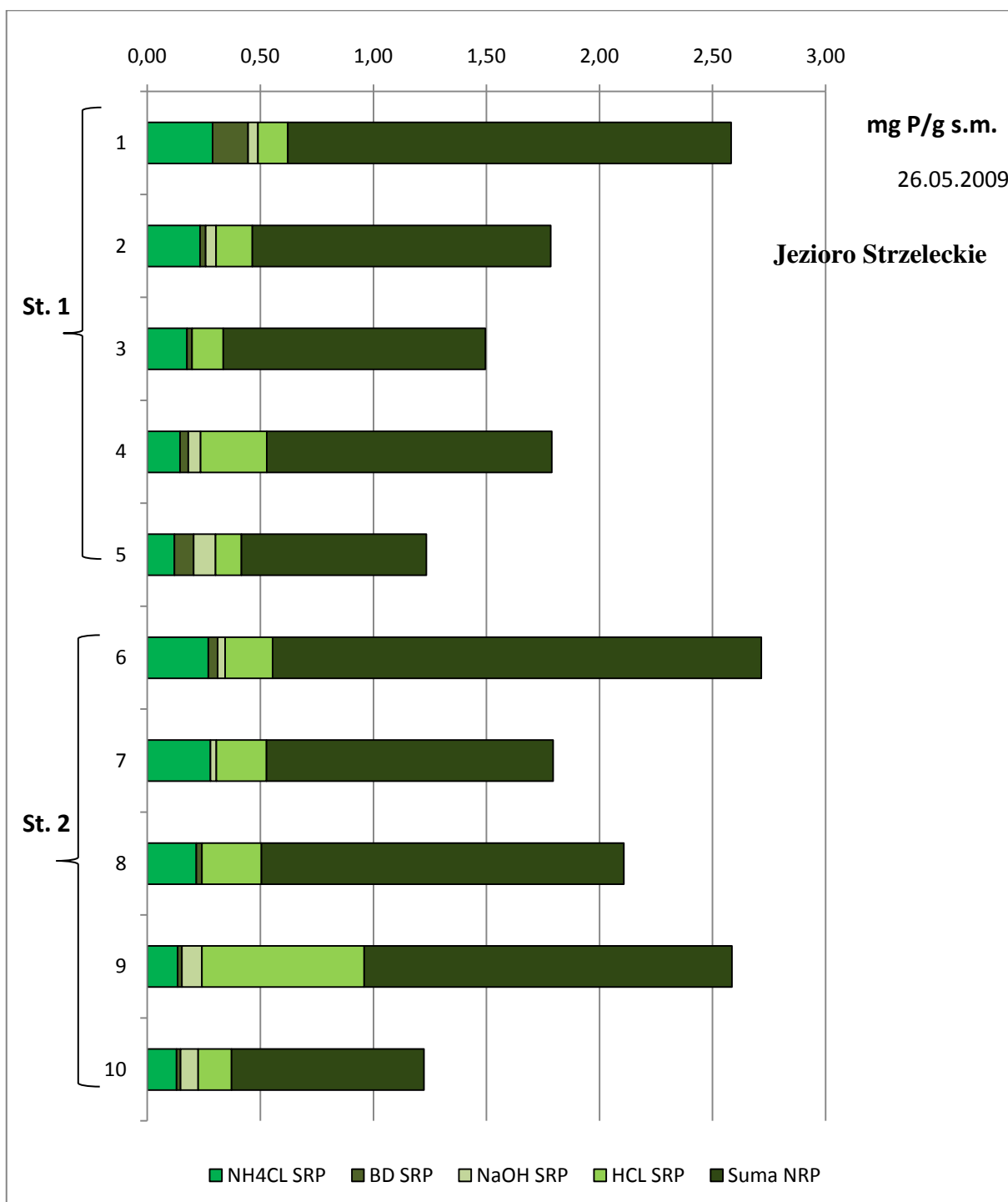
Rys. 80. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Trzesiecko w maju w 2009 roku



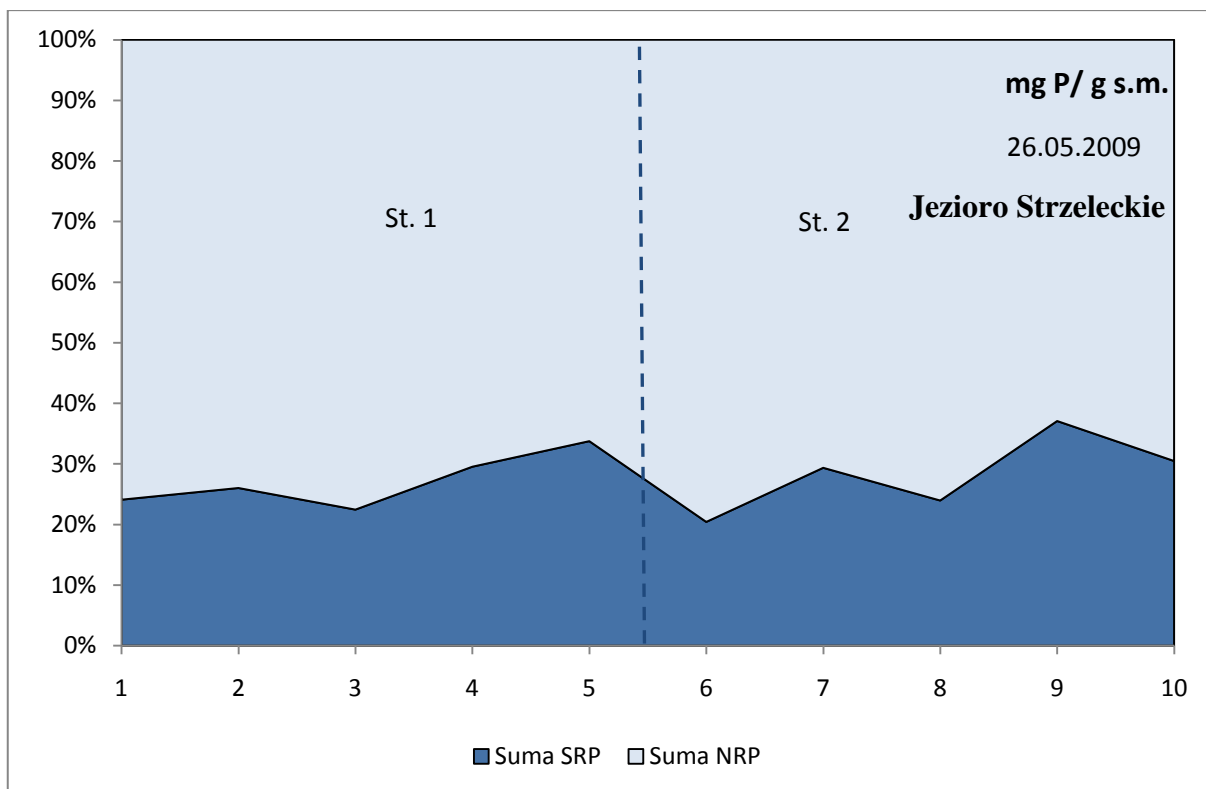
Rys. 81. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Jeziora Trzesiecko w maju w 2009 roku

#### 6.2.4. JEZIORO STRZELECKIE

Całkowita zawartość fosforu w maju 2009 na Jeziorze Strzeleckim nie była wysoka w porównaniu z innymi zeutrofizowanymi jeziorami. Najwyższe stężenie zbadano na stanowisku drugim w warstwie powierzchniowej i wyniosło 2,71 mg P/g s.m. Na stanowisku pierwszym stwierdzono wyraźną tendencję spadku stężenia fosforu w głąb osadu, na drugim natomiast podwyższone wartości oznaczono także w warstwie osadu na głębokości od 10,1 - 15,0 cm. Z form reaktywnych dominowały frakcje luźno związane z fosforem ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), najbardziej reaktywne a ich stężenie maleje w głąb osadu. Dość duże stężenia notowano również we frakcji związanej z węglanami i z wapniem (HCl) ich zawartości nie miały zmian kierunkowych. Bardzo niewielkie wartości oznaczono dla frakcji BD i NaOH (Rys. 82). Generalnie w całkowitej zawartości fosforu dominuje frakcja niedostępna biologicznie (NRP). Na obu stanowiskach jej udział procentowy wynosi od 70% do 80% (Rys. 83).



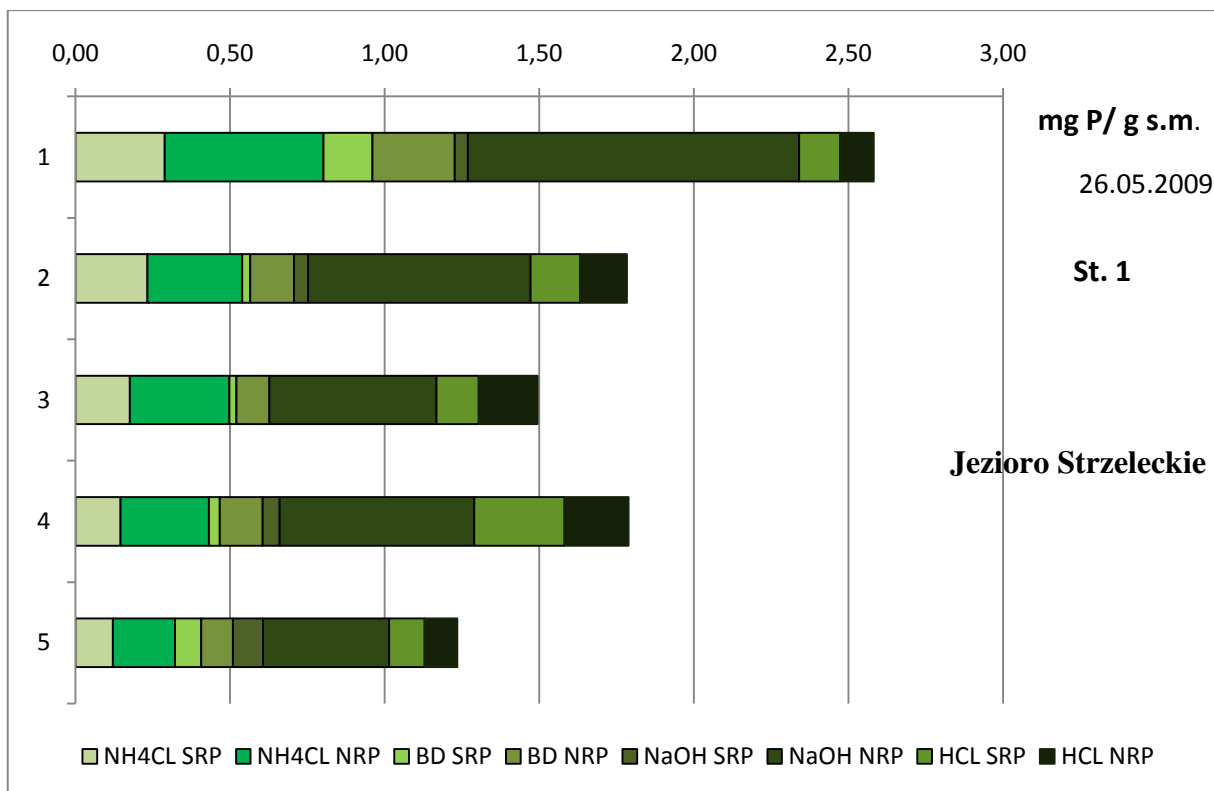
Rys. 82. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Strzeleckiego w maju w roku 2009.



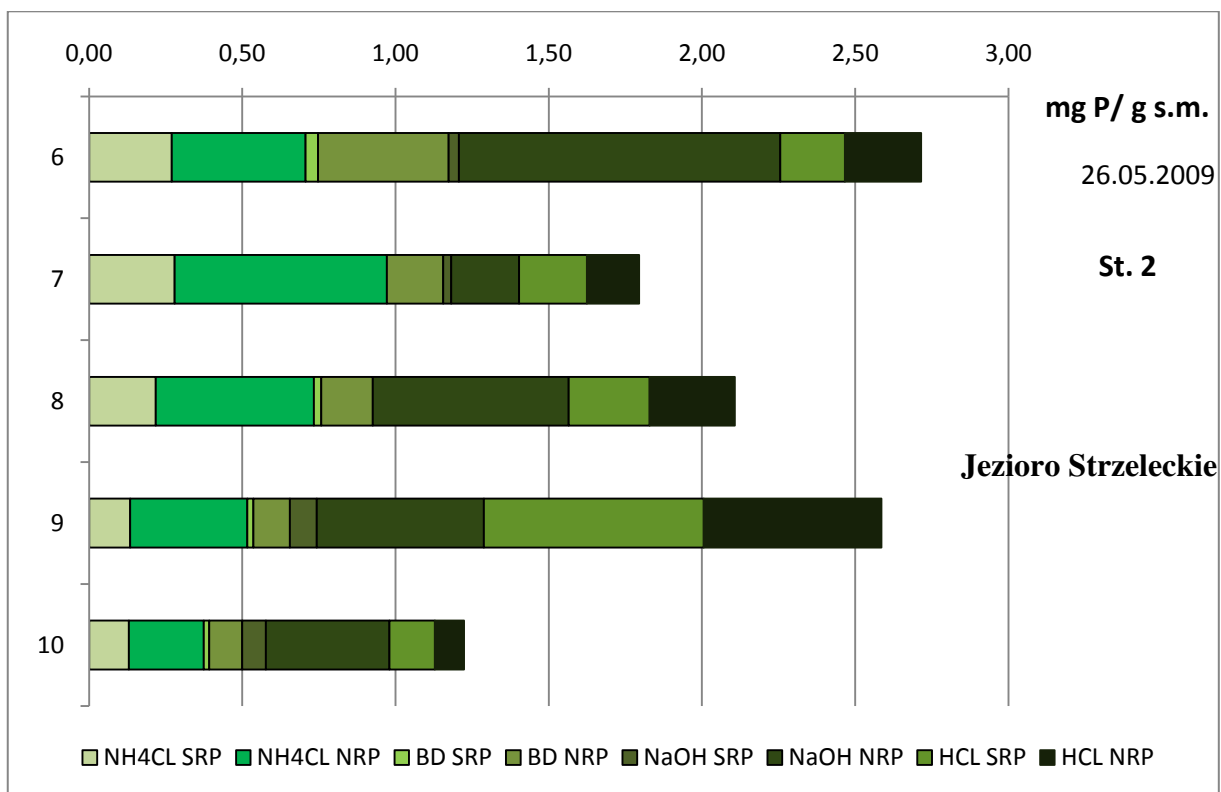
Rys. 83. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Strzeleckiego w maju w roku 2009.

Szczegółowa analiza form niereaktywnych ukazuje nam odmienną sytuację jaką obserwowano do tej pory na badanych jeziorach. Z form niereaktywnych dominują formy NaOH NRP i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  NRP. Ich udział w profilu rdzenia w głąb osadu ma tendencję spadkową, nie zawsze wyraźnie zaznaczoną. Dość duży jest również udział frakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  biologicznie dostępnej, w której występuje fosfor luźno związany. Stosunkowo wysokie wartości fosforu biologicznie dostępnego związanego z Ca (HCl) znacznie przewyższają wartości fosforu frakcji niereaktywnego HCl NRP. W przypadku form BD zaobserwowano wysoki udział form niereaktywnych biologicznie.





Rys. 84. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Strzeleckiego w maju w 2009 roku



Rys. 85. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Strzeleckiego w maju w 2009 roku

W sierpniu tego samego roku w osadach Jeziora Strzeleckiego całkowita zawartość fosforu na badanych stanowiskach jest podobna jak w maju, z utrzymującą się tendencją spadkową w głąb osadu (Rys. 86). Na stanowisku 2, w powierzchniowej warstwie osadu, stwierdzono nieco wyższe stężenie fosforu całkowitego, które wyniosło 3,0 mg P/g s.m.

Z form dostępnych biologicznie przeważa frakcja najbardziej dostępna biologicznie ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) i jej stężenie malało wraz z głębokością rdzenia osadu. Następnie również dość duży udział ma frakcja  $\text{HCl}$  będąca jednocześnie najmniej dostępna biologicznie.

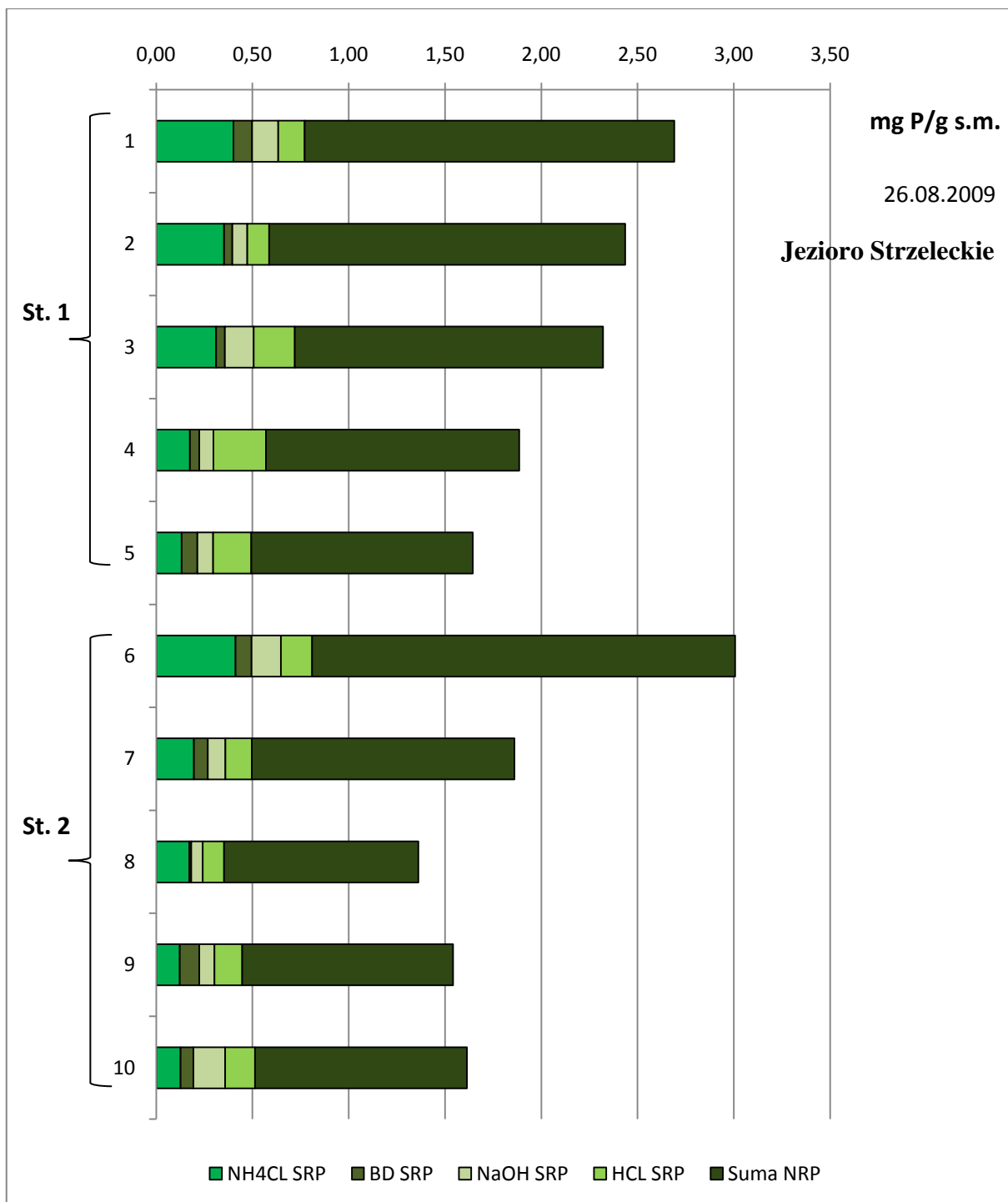
W całym profilu dominuje fosfor związany w formy niereaktywne, stanowi on 70% całkowitej zawartości fosforu. Tendencja taka utrzymuje się na dwóch badanych stanowiskach i w całym profilu osadu (Rys. 87).

Szczegółowa analiza form niereaktywnych wskazuje na największy udział frakcji  $\text{NaOH}$  NRP, jej stężenia są dominujące na obu stanowiskach (Rys. 88 i 89). Kolejną frakcją jest frakcja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  NRP a jej udział maleje wraz z głębokością rdzenia. Ciekawe są niskie stężenia frakcji  $\text{HCl}$  NRP na stanowisku drugim w warstwie przypowierzchniowej (Rys. 89), gdzie na stanowisku pierwszym jest go znacznie więcej (Rys. 88). Można w tym miejscu zaznaczyć, że osad ze stanowiska 2 był pobierany na większej głębokości i w pobliżu tego głęboczka znajduje się okresowy dopływ wody zrzucanej ze stawów rybnych.

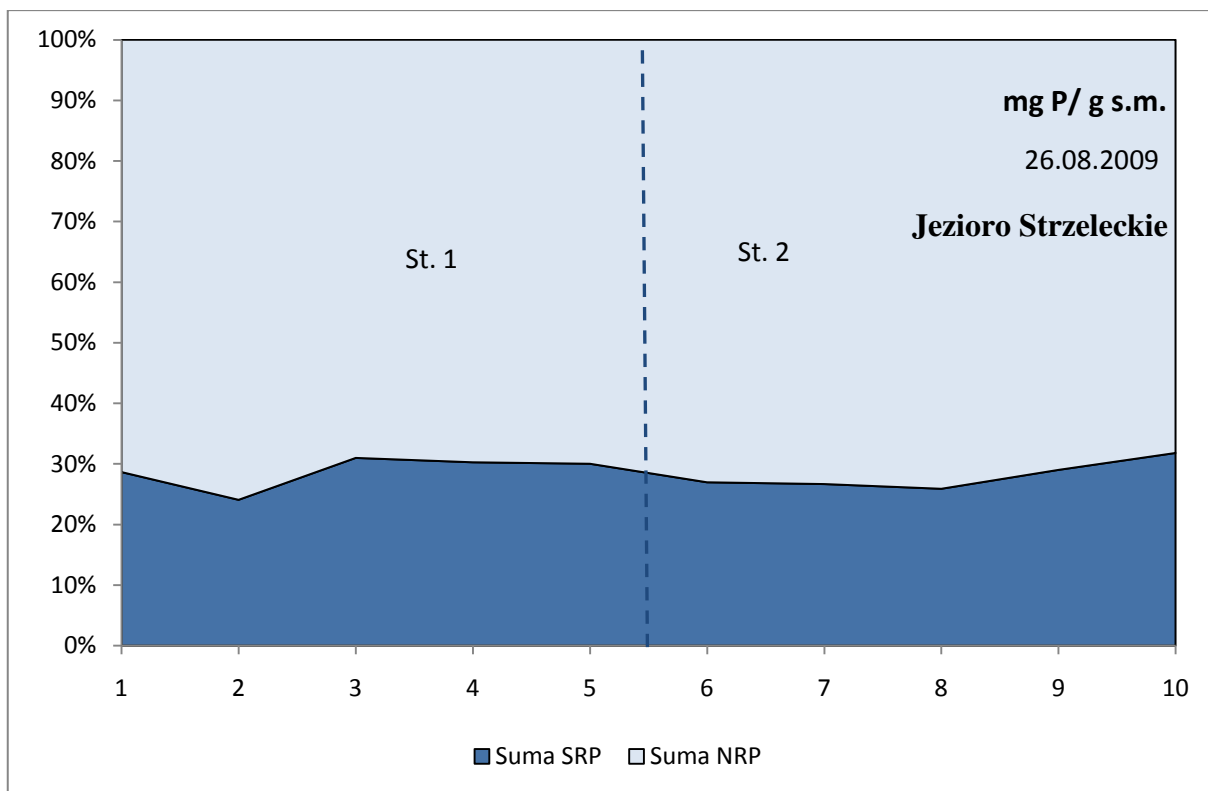
#### 6.2.5. JEZIORO KARCZEWNIK

Jezioro Karczewnik posiada specyficzne osady, bardzo skonsolidowane. Ich struktura nie pozwalała na pobranie prób czerpaczem do osadów umożliwiającym podział na warstwy. W związku z tym osad pobrano czerpaczem Eckmana tylko z wierzchniej warstwy, ponieważ ten czerpacz również nie pozwolił na pobór prób na głębokość 20 cm. Osady praktycznie przypominały charakterem osady ilaste o barwie szarej z jaśniejszymi pasmami. Mimo tych trudności wykonano analizę specyjną fosforu traktując pozyskany osad jako warstwę powierzchniową czyli 0 - 2,0 cm miąższości.

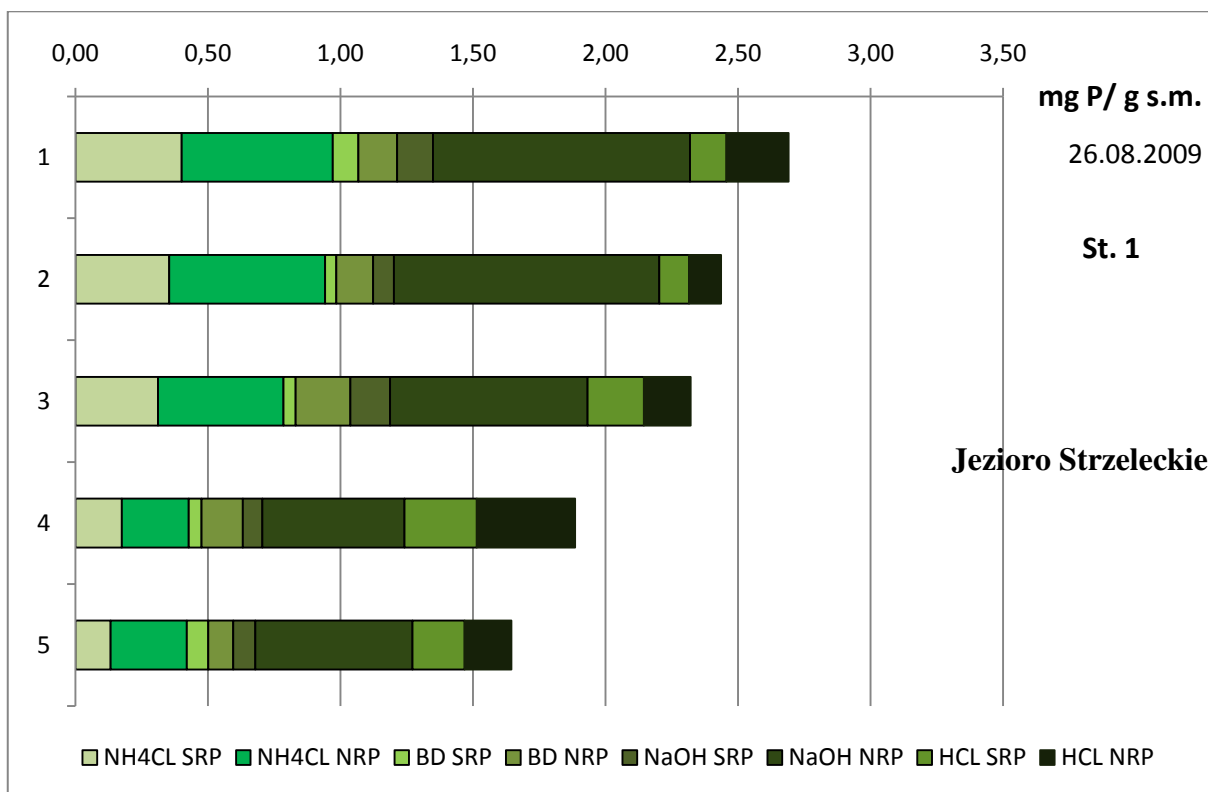
Całkowite stężenie fosforu w dwóch wybranych stanowiskach badawczych w maju jest podobne. Nie osiąga jednak wysokich wartości i jest bliskie 1 mg P/g s.m. Jest to stężenie stosunkowo niskie w porównaniu z innymi badanymi jeziorami. Próba wykonana latem ukazała zbliżone wartości fosforu całkowitego w osadach (Rys. 90 i 91).



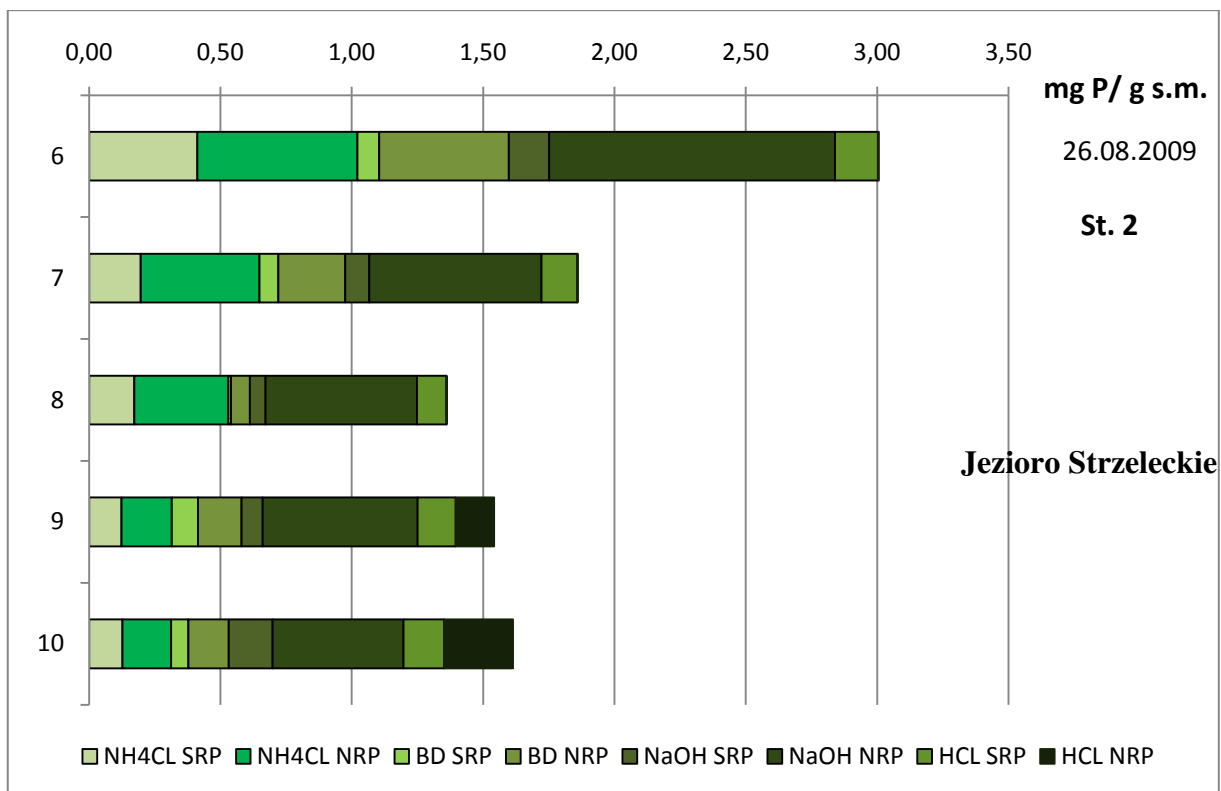
Rys. 86. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Strzeleckiego w sierpniu w roku 2009.



Rys. 87. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Strzeleckiego w sierpniu w roku 2009.



Rys. 88. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Strzeleckiego w sierpniu w 2009 roku

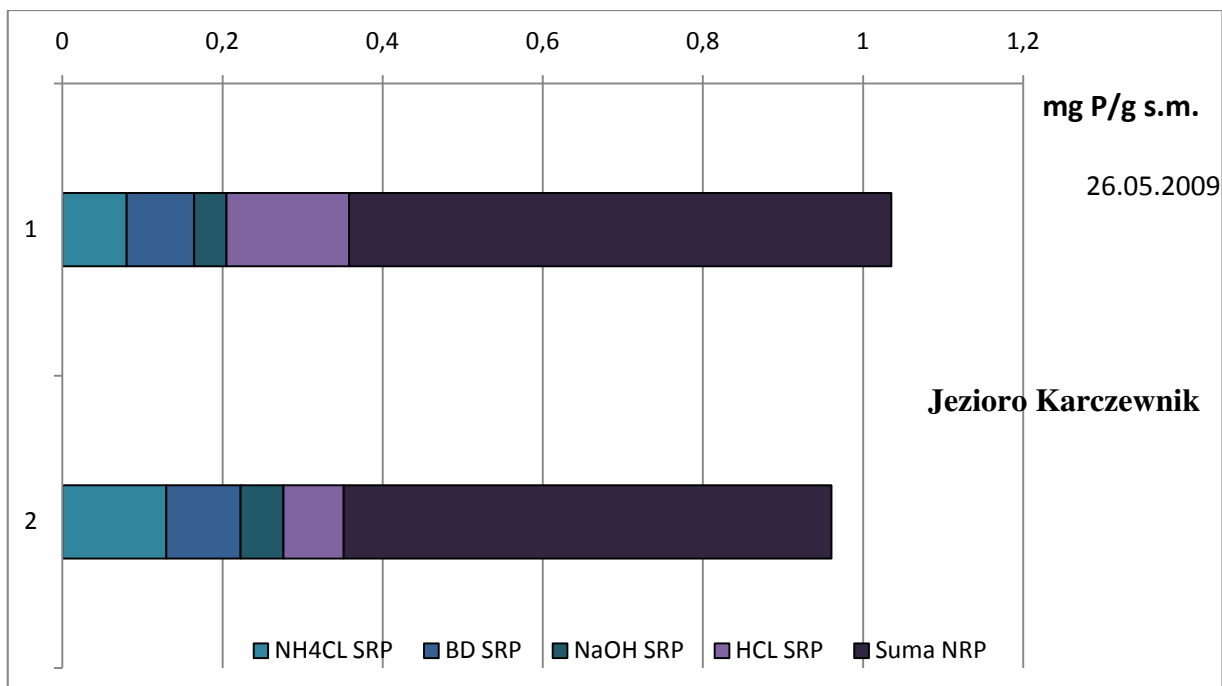


Rys. 89. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Strzeleckiego w sierpniu w 2009 roku

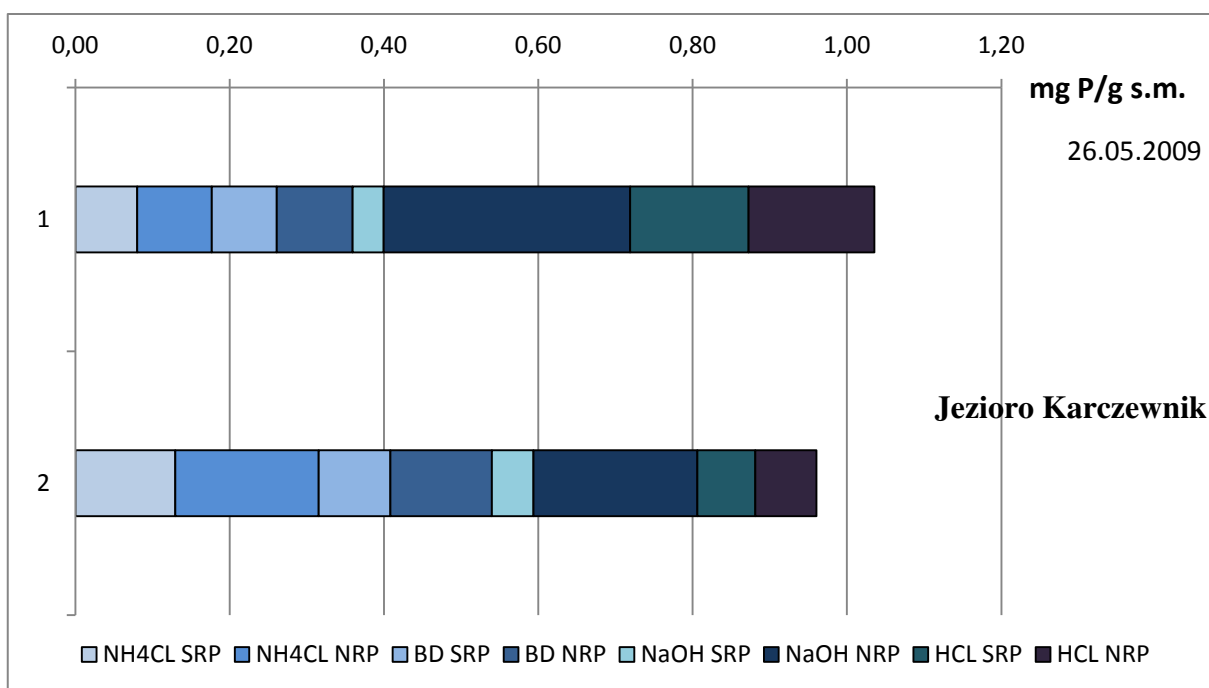
Ta niewielka zawartość fosforu całkowitego w osadach powierzchniowych niekoresponduje z badaniami wody gdzie stwierdzono wysokie koncentracje biogenów. Praktycznie Jezioro Karczewnik miało największe stężenia biogenów w tym fosforu z porównywanych trzech jezior chodzieskich choć odznaczało się z kolei niskim stężeniem chlorofilu.

Z frakcji dostępnych biologicznie na stanowisku pierwszym dominuje frakcja HCl a na stanowisku drugim frakcja NH<sub>4</sub>Cl (Rys. 90). Na obu stanowiskach zdecydowanie dominują formy nieaktywne biologicznie (Rys. 90). Procentowo frakcja niereaktywna zajmuje ok. 65% całkowitej zawartości fosforu.

Szczegółowa analiza form niereaktywnych wskazuje, że na stanowisku pierwszym dominującą jest frakcja fosforu występująca w związkach organicznych i kwasach humusowych (NaOH NRP) (Rys. 91). Na stanowisku drugim obserwuje się mniejsze stężenie fosforu całkowitego a z badanych frakcji frakcja NH<sub>4</sub>Cl NRP ma większy udział w całkowitej puli fosforu niż na stanowisku pierwszym. Na stanowisku pierwszym obserwujemy wyższe stężenia frakcji najłatwiej dostępnej (NH<sub>4</sub>Cl) niż na stanowisku drugim.



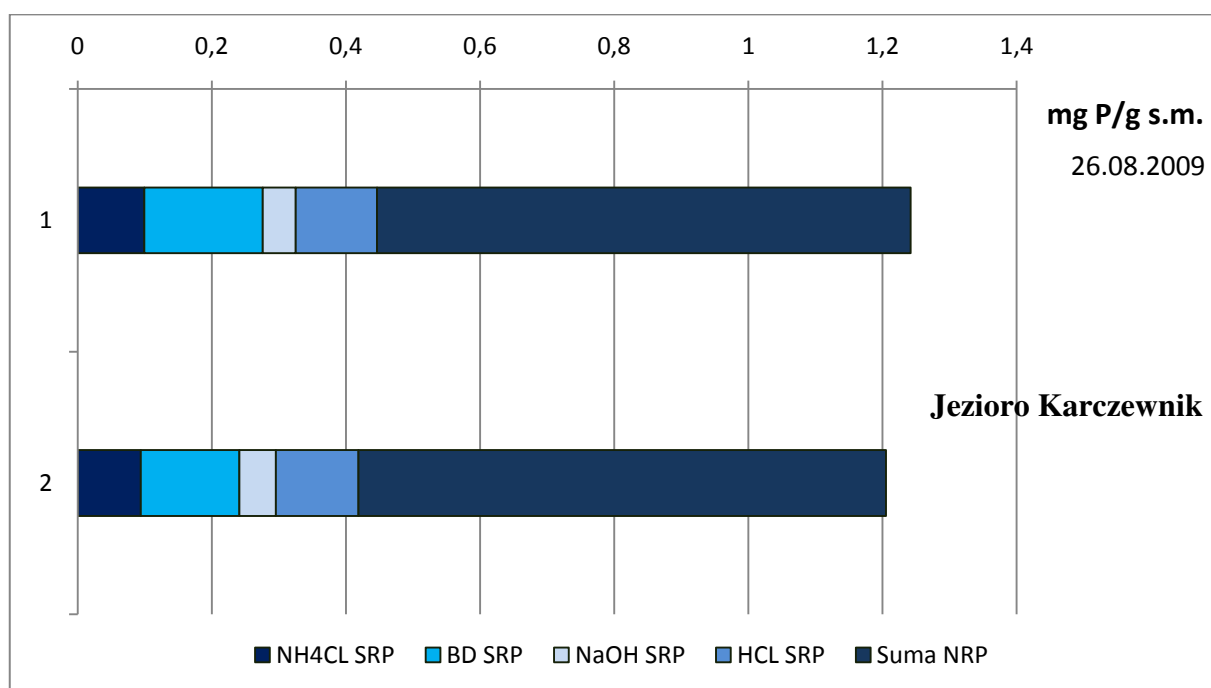
Rys. 90. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Karczewnik w maju w roku 2009.



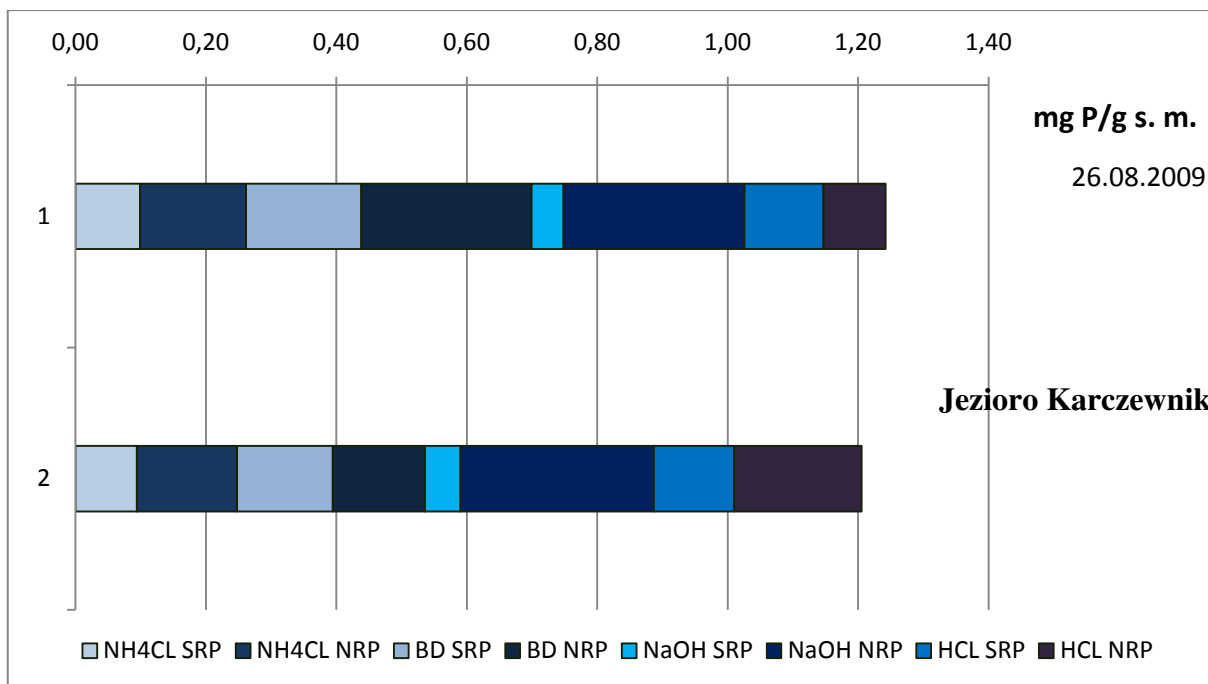
Rys. 91. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym i drugim Jeziora Karczewnik w maju w 2009 roku

W sierpniu 2009 na wybranych stanowiskach Jeziora Karczewnik stężenie fosforu było niewiele wyższe niż w maju i osiągnęło wartości około 1,2 mg P/g s.m. Z frakcji reaktywnych biologicznie na obu stanowiskach dominowała frakcja BD. Niższy był udział frakcji reaktywnych HCl i NH<sub>4</sub>Cl (Rys. 92). Na obu stanowiskach dominowała frakcja fosforu niedostępnego biologicznie, gdzie jej procentowa zawartość to ok. 65% w stosunku do całkowitej zawartości fosforu.

Szczegółowa analiza frakcji nieaktywnych biologicznie wskazuje na największy udział frakcji NaOH, podobnie jak miało to miejsce w maju 2009 roku. Duży udział miała również frakcja BD NRP, która osiągała wartości wyższe od swojej formy biologicznie aktywnej, szczególnie na stanowisku 1. Również frakcja NH<sub>4</sub>Cl NRP ma dość duży udział w całkowitej puli fosforu a jej stężenia są zbliżone na obu stanowiskach (Rys. 93).



Rys. 92. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Karczewnik w sierpniu w roku 2009.

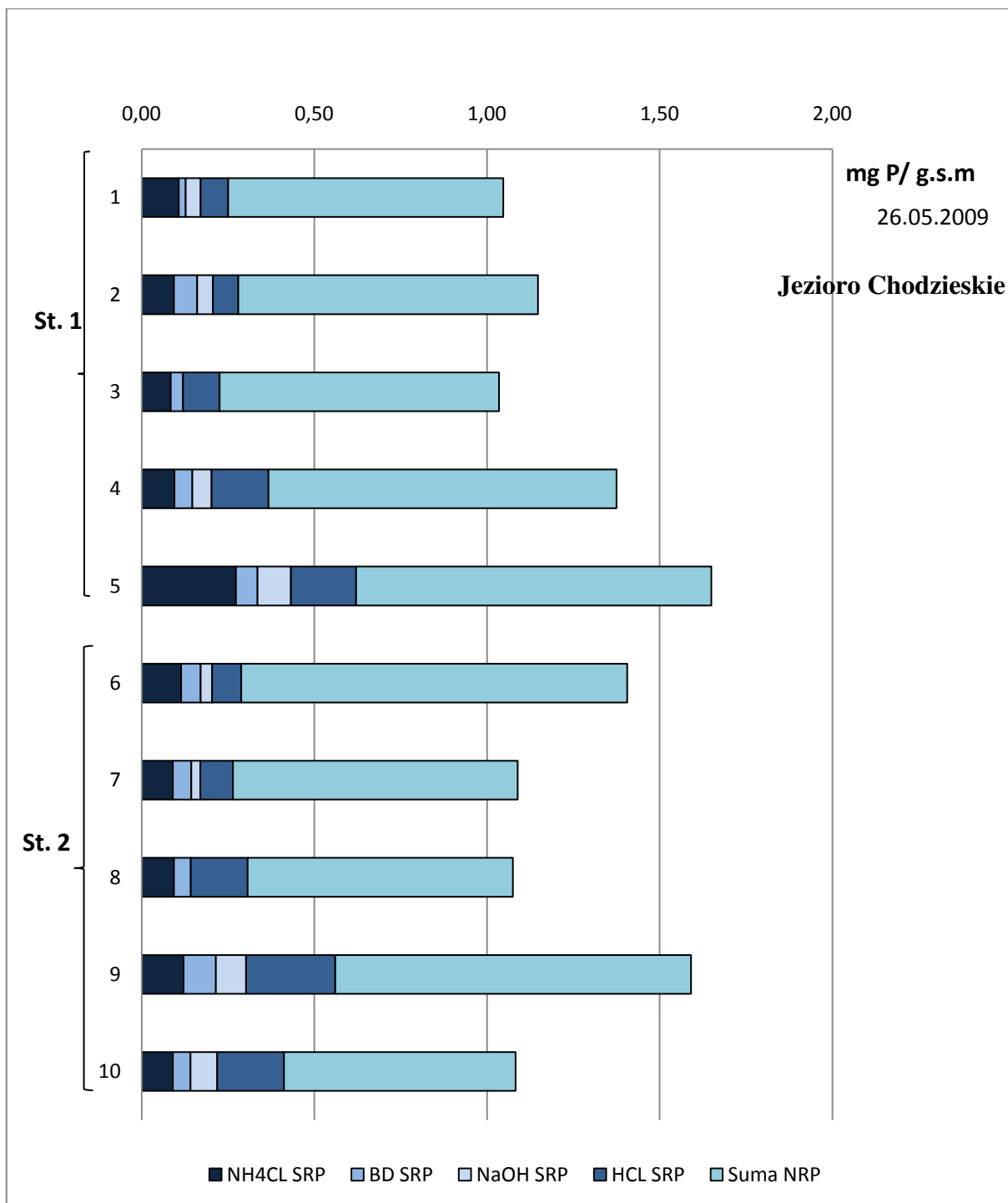


Rys. 93. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym i drugim Jeziora Karczewnik w sierpniu w 2009 roku

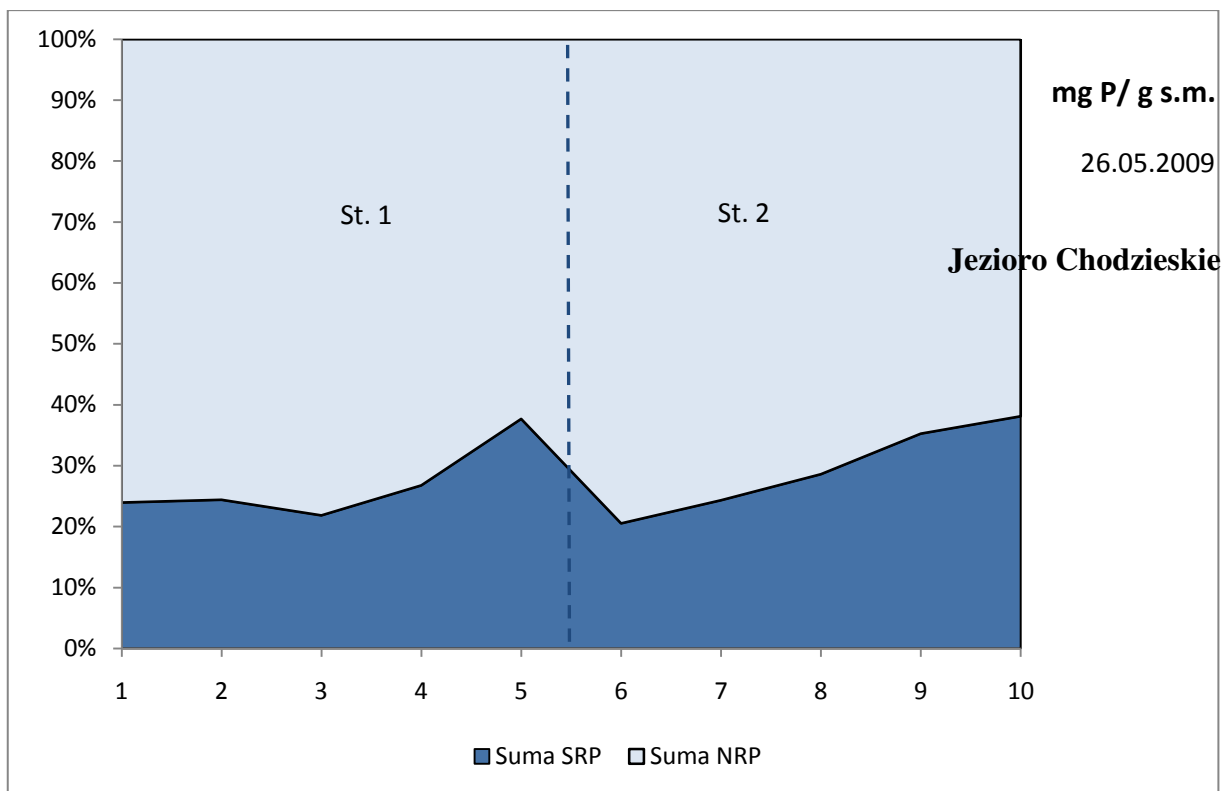
#### 6.2.6. JEZIORO CHODZIESKIE

Analizując dane dotyczące form fosforu osadów z Jeziora Chodzieskiego w maju 2009 roku (Rys.94) zauważamy, że na dwóch wyznaczonych stanowiskach koncentracja fosforu jest bardzo podobna ale w każdej badanej warstwie są różne stężenia. Nie obserwuje się tendencji spadkowej w głąb osadu. Na stanowisku pierwszym występuje zależność odwrotna i obserwujemy wzrost stężenia całkowitej zawartości fosforu wraz z głębokością. Tutaj w warstwie najgłębszej oznaczono największe stężenie całkowitej zawartości fosforu, które wynosiło 1,64 mg P/g s.m. Z form fosforu dostępnych dla organizmów dominuje frakcja HCl (fosfor związany z węglanami i wapniem) i bardzo duży jest również udział frakcji bezpośrednio dostępnej dla organizmów ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Na dwóch stanowiskach i w każdej warstwie dominują formy niedostępne biologicznie przedstawione na rysunku 95 jako suma. Procentowy udział frakcji niereaktywnych wynosi ok. 60% w stosunku do całkowitej zawartości fosforu (Rys. 95).





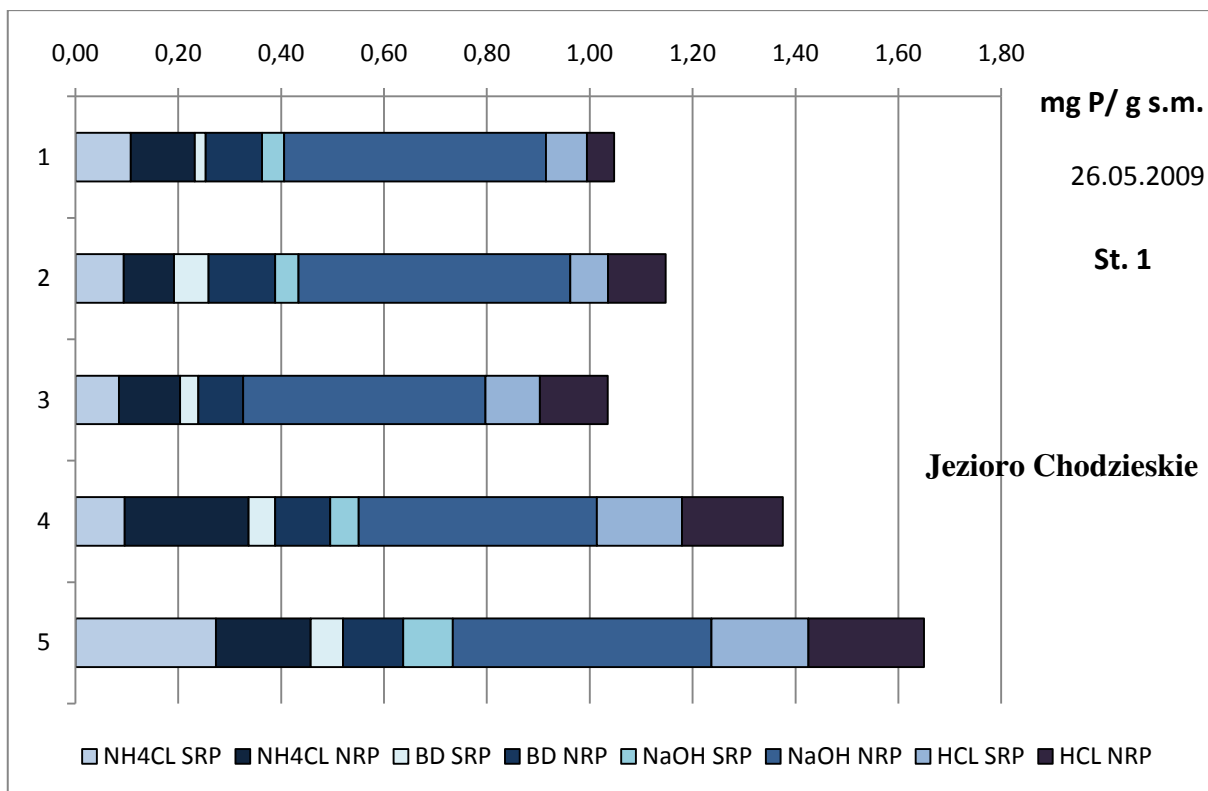
Rys. 94. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Chodzieskiego w maju w roku 2009.



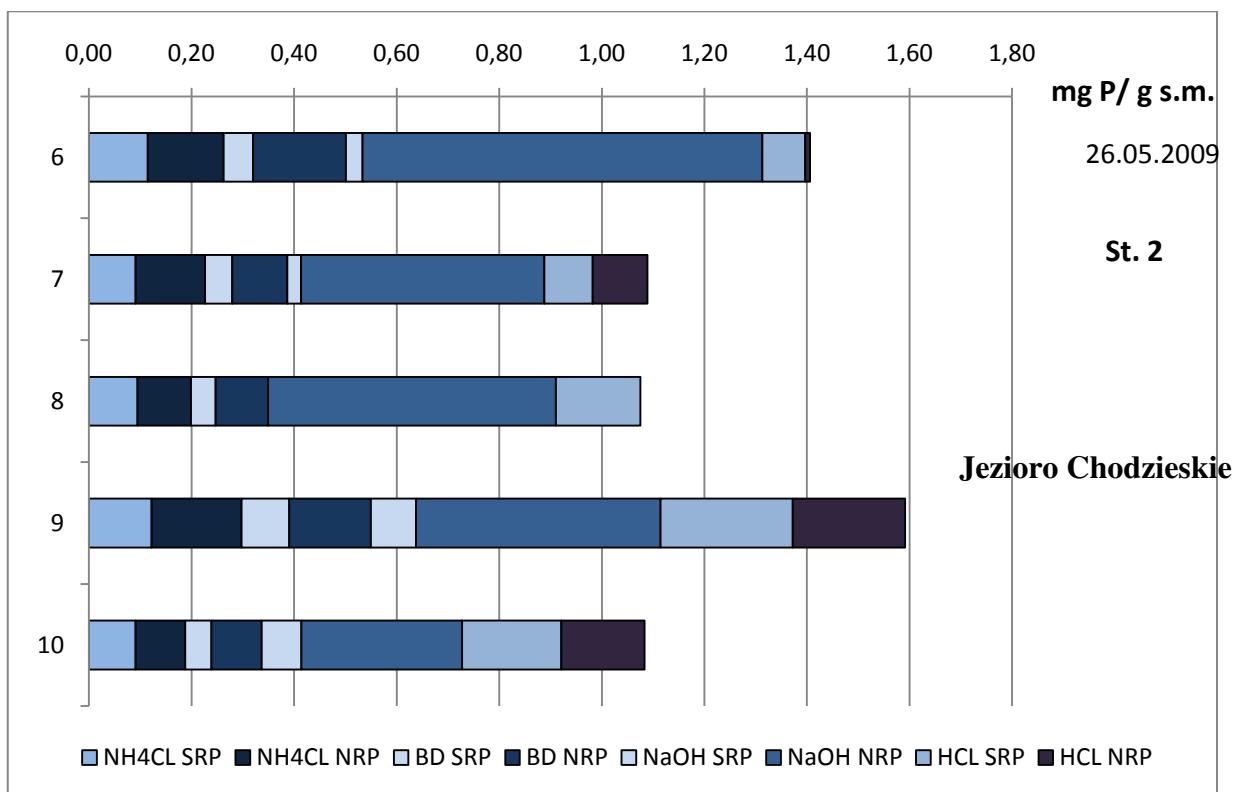
Rys. 95. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Chodzieskiego w maju w roku 2009.

Szczegółowa analiza form niedostępnych biologicznie wskazuje, że na dwóch stanowiskach wyraźnie dominuje frakcja NaOH tj. fosforu występującego w materii organicznej (Rys. 96 i 97). Stężenie tej frakcji jest podobne w całym profilu osadu. Obserwujemy również dużą zawartość frakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{HCl}$ , której stężenia rosną wraz z głębokością.

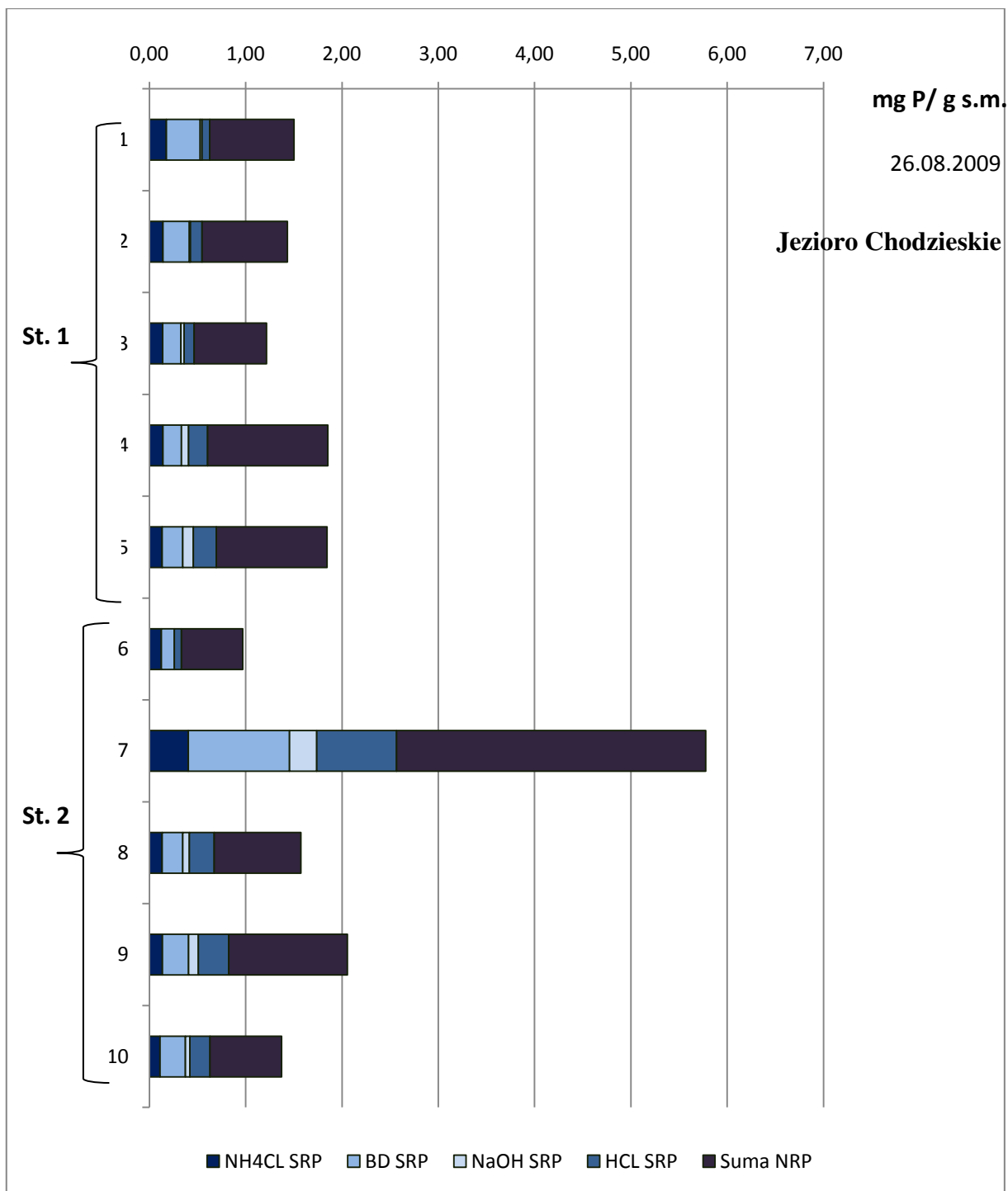
Podczas badań przeprowadzonych w sierpniu tego samego roku na Jeziorze Chodzieskim koncentracja fosforu nieznacznie wzrosła w stosunku do koncentracji odnotowanej w maju osiągając wartości około 2 mg P/g s.m. W jednym przypadku na stanowisku 2 wartość ta w warstwie osadu 2,1 - 5,0 wyraźnie odbiega od otrzymanych wyników co jest trudne do jednoznacznej interpretacji. W pozostałych przypadkach obserwujemy brak tendencji spadku stężenia fosforu w głąb osadów (Rys. 98). Z form reaktywnych dominuje frakcja BD i jej stężenia na stanowisku 1 nieznacznie maleją wraz z głębokością. Dość duży jest udział frakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  SRP. Jednak w całym profilu osadu i na każdym stanowisku dominuje forma niereaktywna NRP. Jej procentowy udział jest o kilkanaście procent mniejszy niż miało to miejsce w maju (Rys. 99).



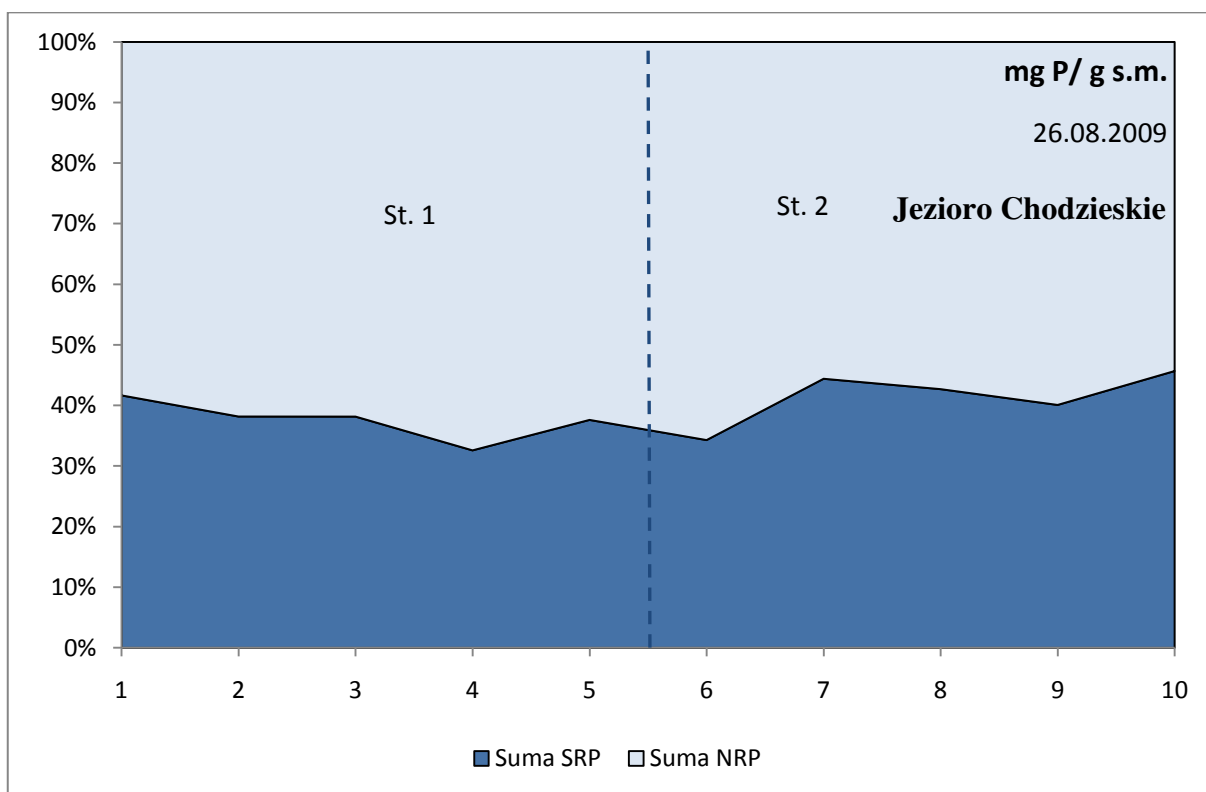
Rys. 96. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Chodzieskiego w maju w 2009 roku



Rys. 97. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Chodzieskiego w maju w 2009 roku

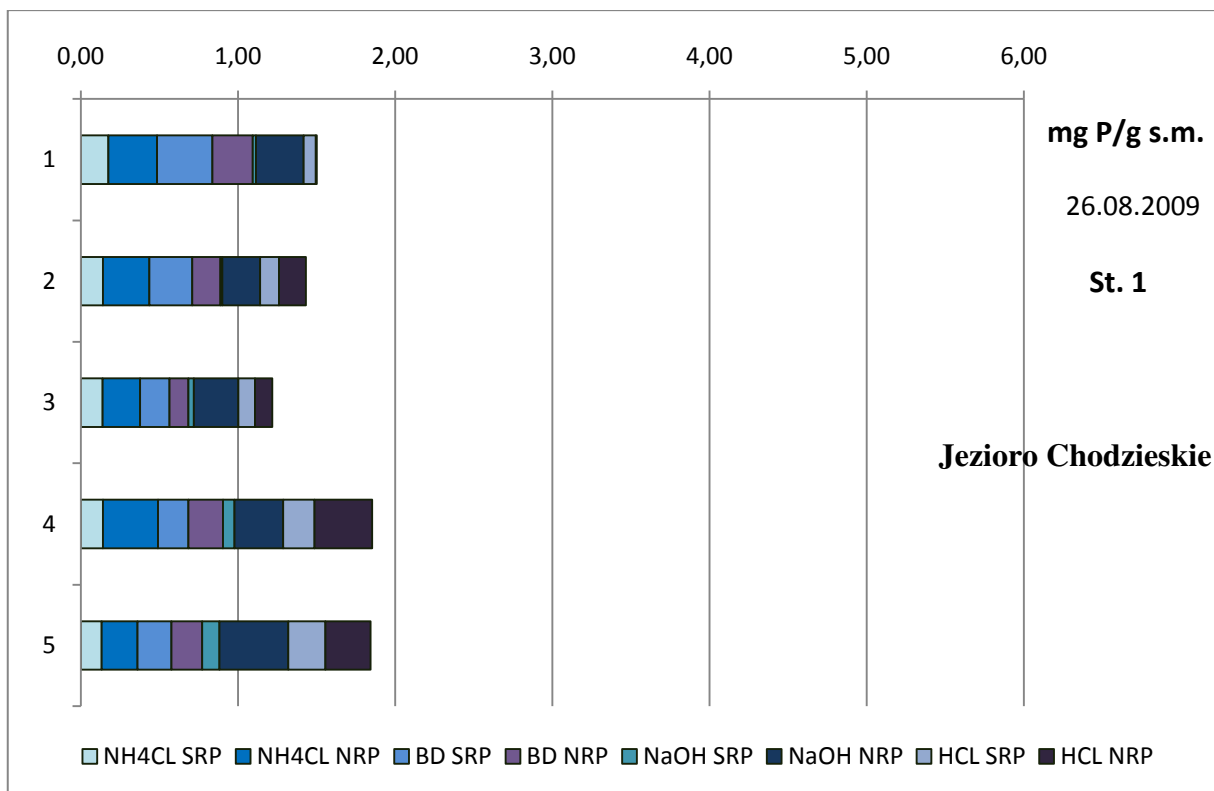


Rys. 98. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Chodzieskiego w sierpniu w roku 2009.

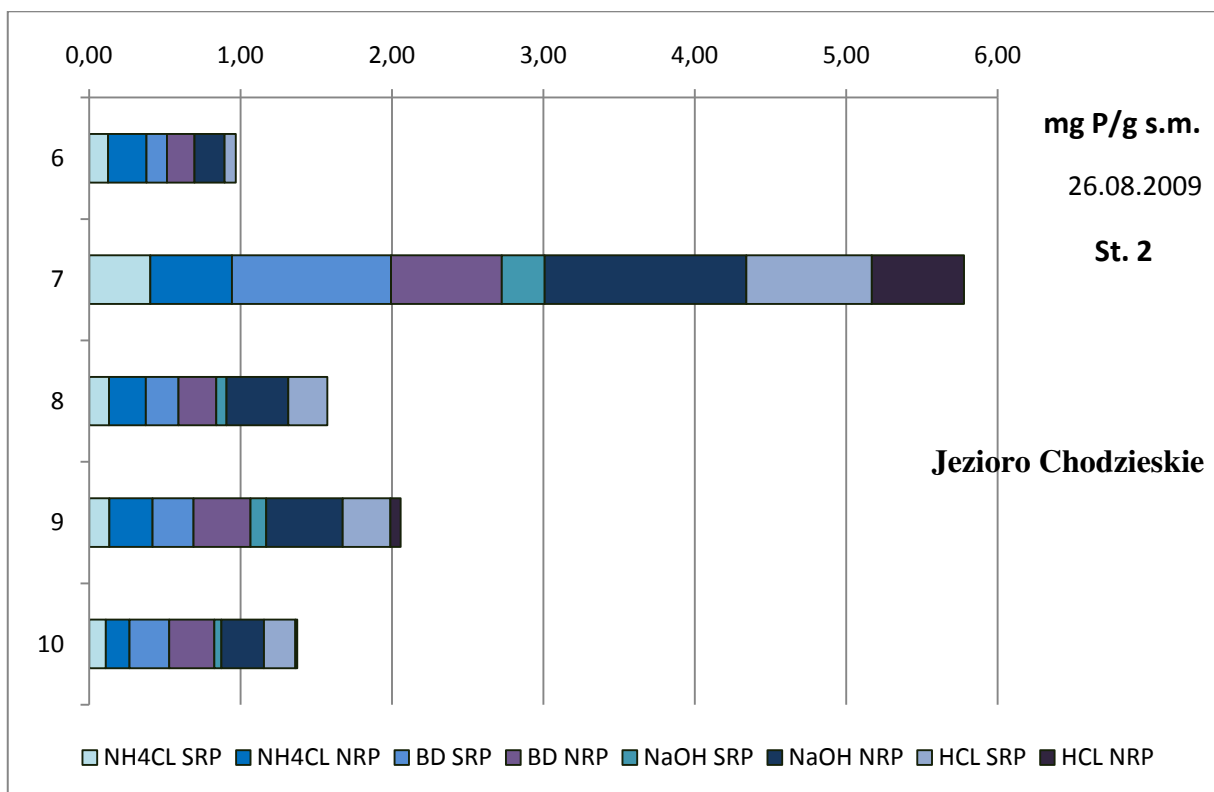


Rys. 99. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na dwóch stanowiskach badawczych Jeziora Chodzieskiego w sierpniu w roku 2009.

Kolejna szczegółowa analiza form niedostępnych biologicznie (NRP) wskazuje na największy udział frakcji NaOH, następnie frakcji BD co jest widoczne na obu stanowiskach. Na stanowisku pierwszym formy frakcji BD zarówno biologicznie dostępne jak i niereaktywne przybierały podobne wartości. Stężenia frakcji najmniej reaktywnych HCl NRP na stanowisku 1 wzrastało wraz z głębokością, zaś na stanowisku 2, znacznie płytszym, w osadzie tej formy prawie nie było, a pewne wartości stwierdzono dopiero w dolnych partiach badanego osadu (Rys. 101). Zarówno na stanowisku 1 jak i 2 stwierdzono znikome wartości form NaOH SRP (biologicznie dostępnej). W tym przypadku zawsze dominowała forma NaOH NRP.



Rys. 100. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Jeziora Chodzieskiego w sierpniu w 2009 roku



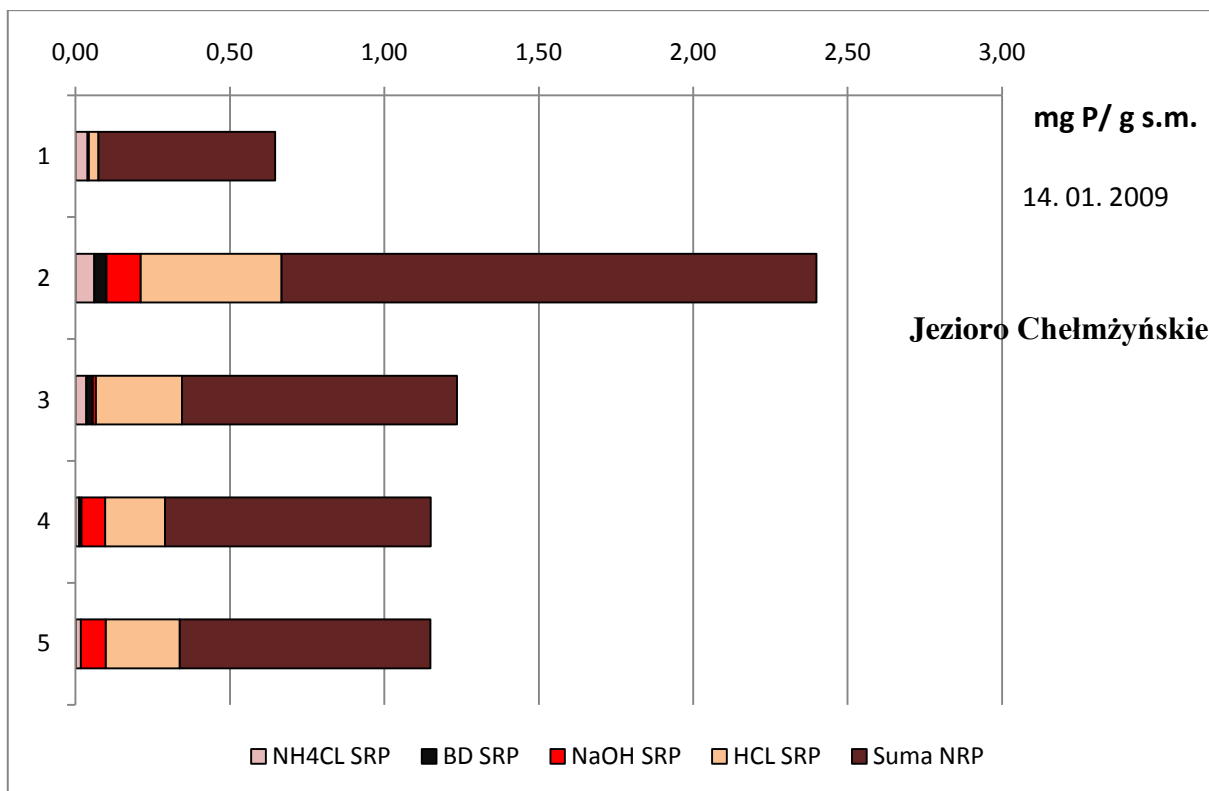
Rys. 101. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Jeziora Chodzieskiego w sierpniu w 2009 roku

### 6.2.7. JEZIORO CHEŁMŻYŃSKIE

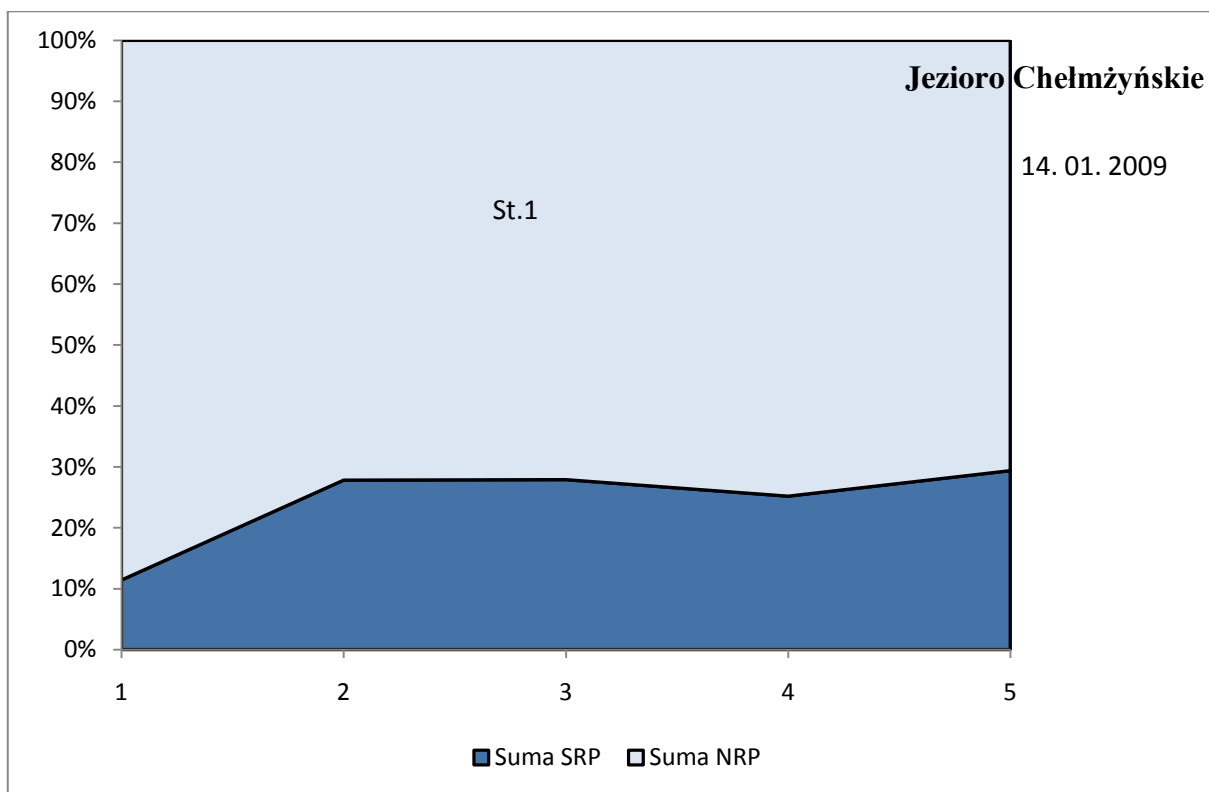
Na Jeziorze Chełmżyńskim próby pobierane były z jednego miejsca poboru. Jest to miejsce szczególnie narażone na zanieczyszczenia związane z rekreacją (osiedle wczasowe i sporty wodne). Próby pobrano w okresie zalodzenia przy układzie temperaturowo-tlenowym dla stagnacji zimowej. Zarówno wodę do badań jak i osady pobierano z powierzchni lodu.

Całkowita zawartość fosforu w kolejnych warstwach zwykle była niewielka i wynosiła ponad 1 mg P/g s.m (Rys. 102). W warstwie pierwszej od 0 do 2,0 cm głębokości ilość zgromadzonego fosforu całkowitego jest najmniejsza ale zaraz pod nią znajduje się warstwa bardzo bogata w fosfor gdzie stężenie wyniosło 2,4 mg P/g s.m. Na pozostałych głębokościach badanego rdzenia koncentracja fosforu utrzymuje się na podobnym poziomie. Z form dostępnych biologicznie dominuje frakcja HCl, która jest najmniej dostępna. Z pozostałych frakcji jedynie NaOH zajmuje jeszcze ważniejszą pozycję choć występuje praktycznie tylko w trzech najniższych warstwach, drugiej, czwartej i piątej. Natomiast frakcja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jest zaznaczona wyraźniej w warstwach powierzchniowych z tendencją spadkową w głąb osadu. We wszystkich warstwach dominuje fosfor związany w postaci NRP. Na kolejnym rysunku 103 zaprezentowano procentowy udział frakcji NRP i SRP gdzie wyraźnie widoczna jest dominacja form nieaktywnych biologicznie. Udział tej frakcji wynosi powyżej 70%.

Na rysunku 104 przedstawiono łącznie udział NRP i SRP dla poszczególnych frakcji w kolejnych warstwach osadu Jeziora Chełmżyńskiego. Wszędzie dominują frakcje niedostępne biologicznie i nie zaobserwowano zmian stężeń np. w głąb osadu. Największe stężenie fosforu niereaktywnego odnotowano dla frakcji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w warstwie drugiej (2,1 -5,0 cm). W pozostałych warstwach jej udział był zdecydowanie mniejszy. Udział fosforu niereaktywnego frakcji BD jest również dość znaczny i porównywalny w każdej warstwie. Osady Jeziora Chełmżyńskiego badane w okresie zimowym miały pewną specyfikę. Wszystkie formy oprócz HCl odznaczały się bardzo wyraźną dominacją ilościową NRP nad formami biologicznie dostępnymi SRP. W przypadku frakcji zwanej HCl obie formy SRP i NRP, poza strefą powierzchni osadu, miały zbliżone względem siebie wartości.

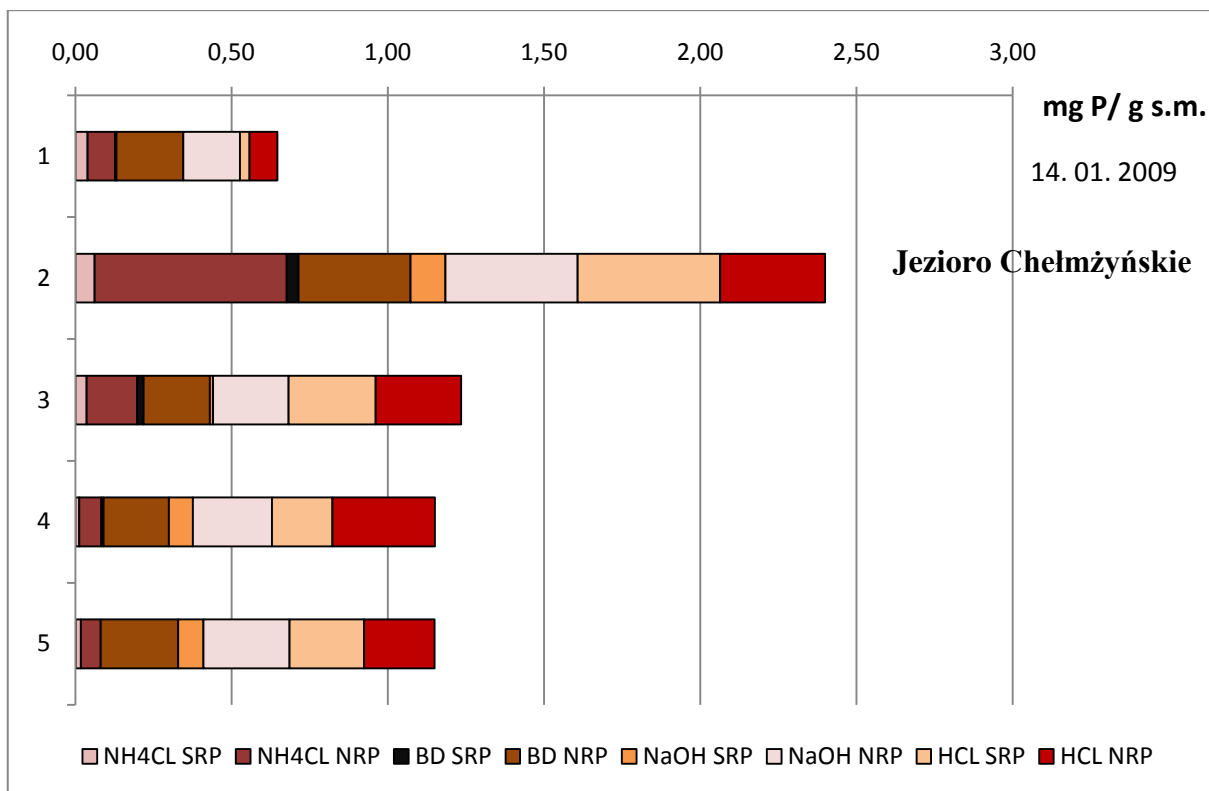


Rys. 102. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP dla osadu Jeziora Chelmżyńskiego



Rys. 103. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na stanowisku badawczym Jeziora Chelmżyńskiego w roku 2009

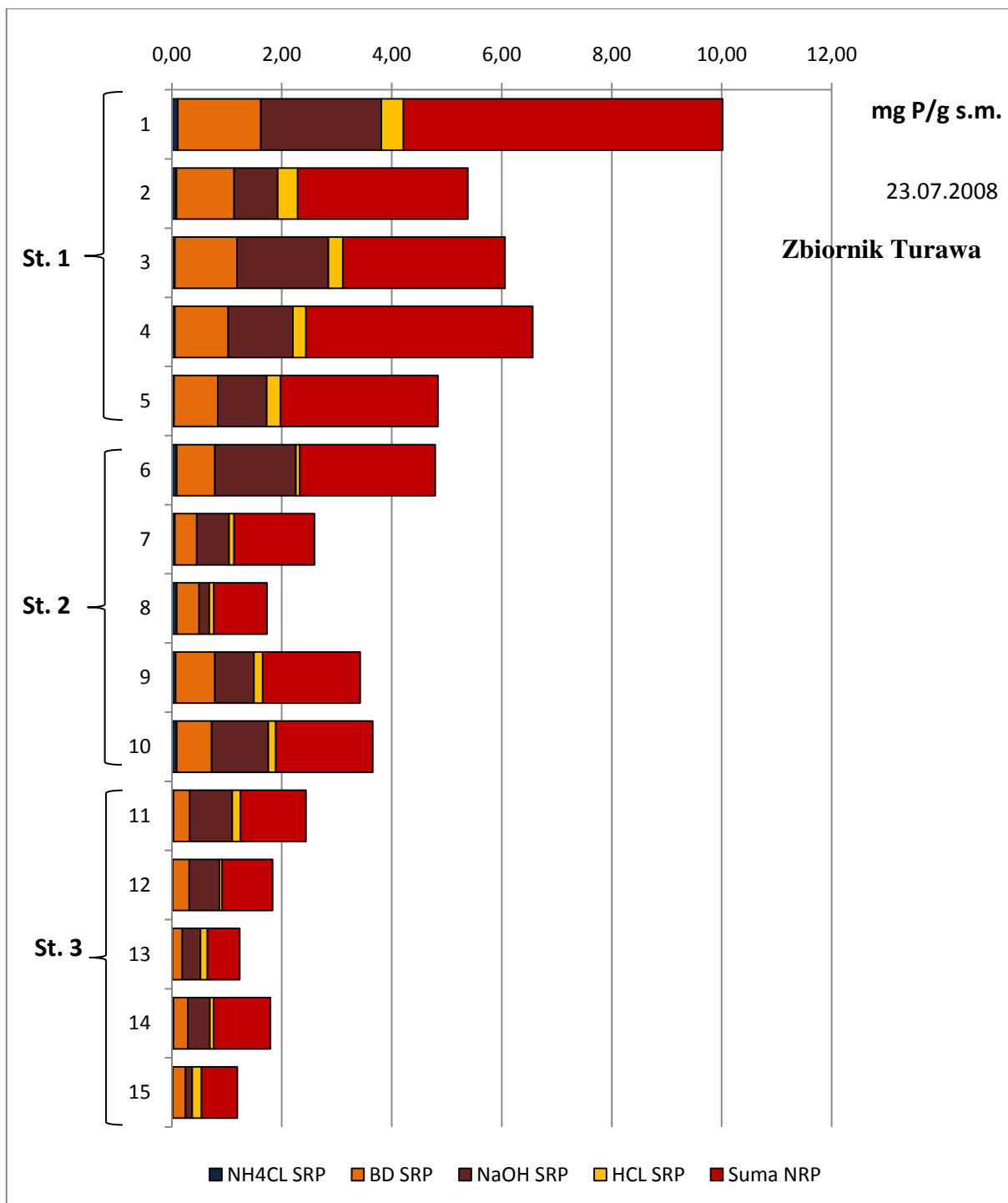




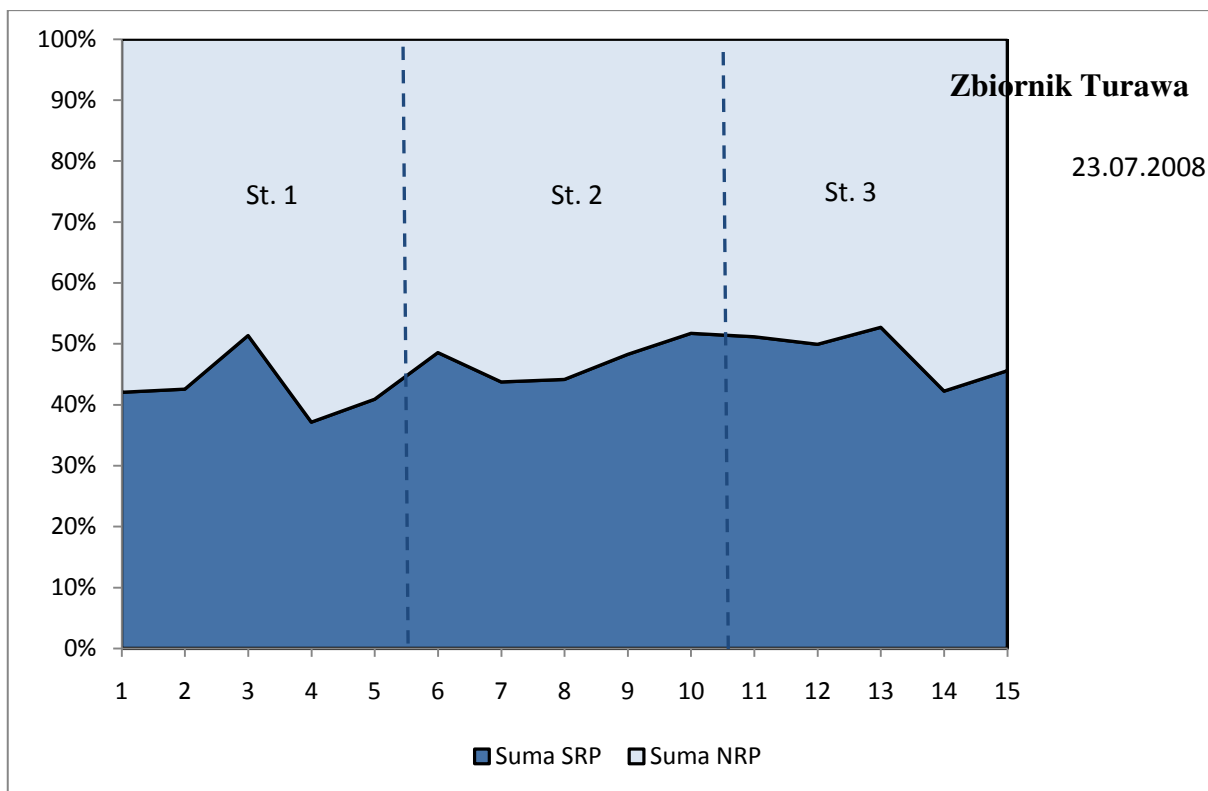
Rys. 104. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach Jeziora Chełmżyńskiego w 2009 roku

#### 6.2.8. ZBIORNIK TURAWA

Miejszem o najwyższym depozycie ładunku fosforu w Zbiorniku Turawa latem 2008 (Rys. 105) było stanowisko nr 1 blisko zapory czołowej. Na powierzchni osadu tego stanowiska oznaczono stężenie fosforu całkowitego wynoszące 10,0 mg P /g s.m. Znacznie mniejsze stężenia fosforu stwierdzono na stanowisku 2, a jeszcze niższe wartości na stanowisku 3. Stanowisko 3 znajdowało się w rejonie sedymentacji większych frakcji zawiesiny. Wśród form fosforu biodostępnego (SRP) dominują dwie formy tj. forma BD oraz forma NaOH. Obie należą do form fosforu stosunkowo dostępnych dla mikroorganizmów i glonów. Tych form fosforu (podobnie jak fosforu całkowitego) najwięcej zanotowano na stanowisku 1 (Rys. 105). We wszystkich badanych rdzeniach można mówić o pewnej tendencji spadkowej w głąb profilu. Najmniej ta prawidłowość jest widoczna na stanowisku 2. Kolejny wykres (Rys. 106) przedstawia procentowy udział form fosforu reaktywnego biologicznie (SRP) oraz fosforu niereaktywnego biologicznie (NRP). Udział form niereaktywnych biologicznie jest nieco wyższy (powyżej 50%) od form reaktywnych.

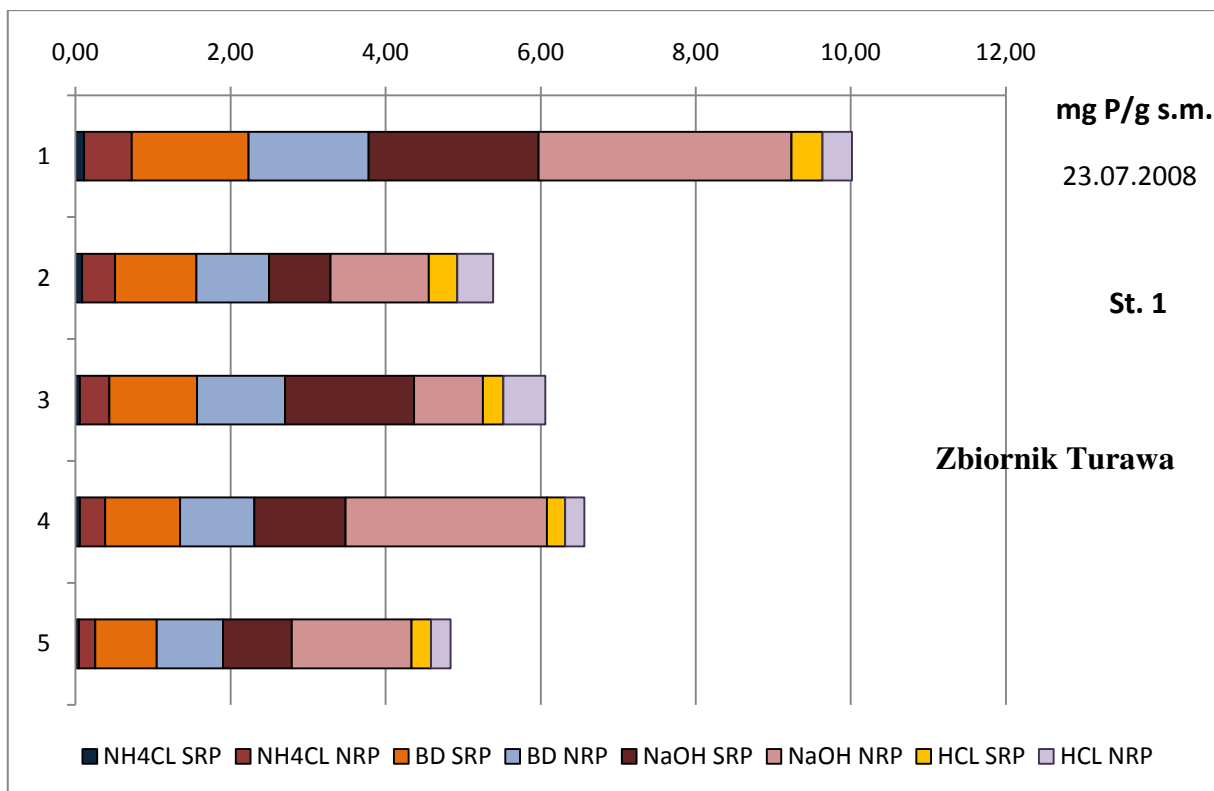


Rys. 105. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Zbiornika Turawa w roku 2008

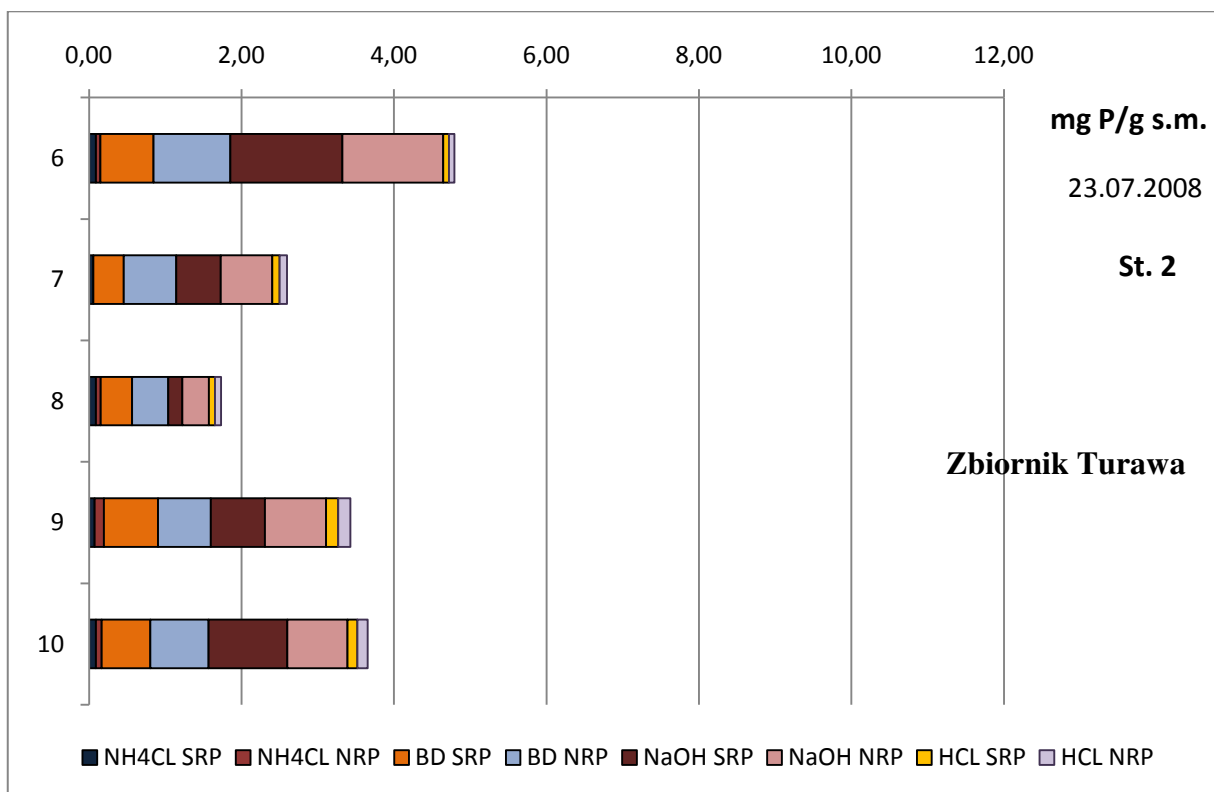


Rys. 106. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Zbiornika Turawa w roku 2008

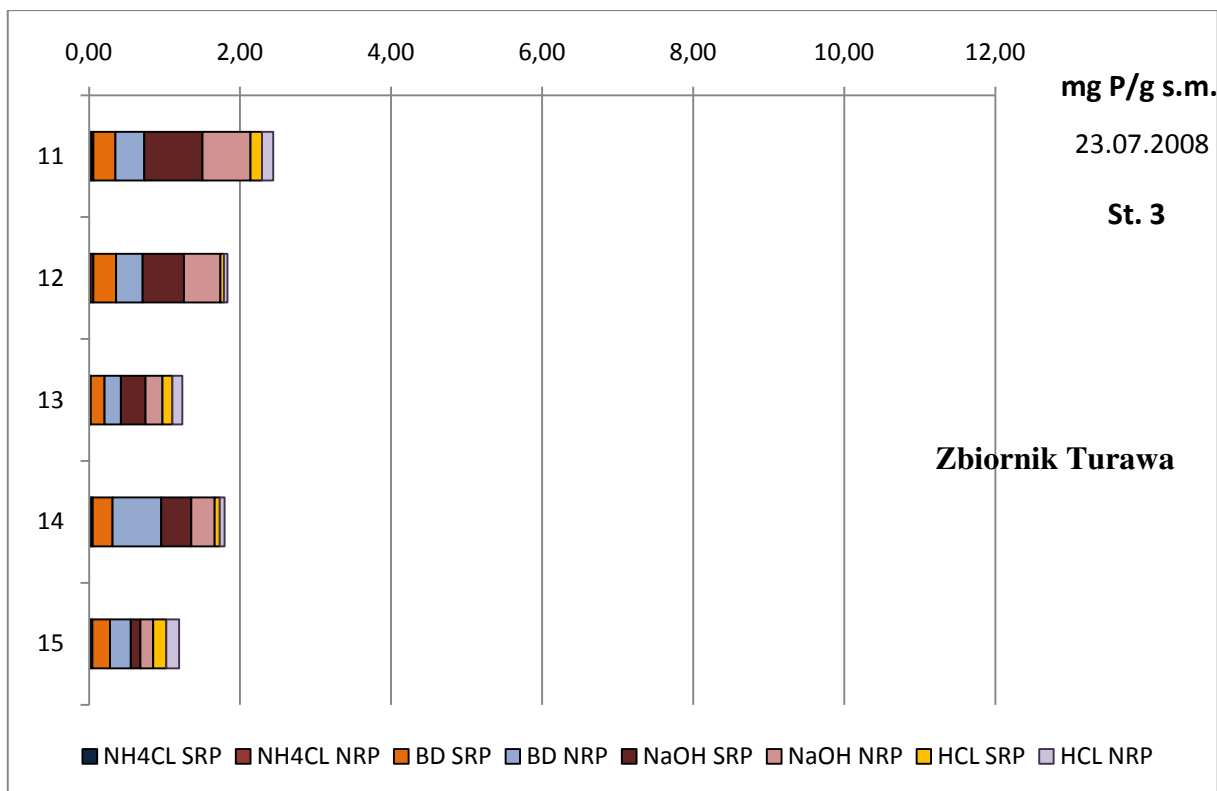
Na kolejnych rysunkach od 107 do 109 przedstawiono szczegółowo udział kolejnych form fosforu na badanych stanowiskach dla wszystkich frakcji. Dominującą formą fosforu jest NaOH NRP, której największe stężenie było na stanowisku pierwszym w warstwie powierzchniowej i w warstwie od 10,1 do 15, 0 cm (Rys. 107). Na pozostałych stanowiskach jej udział był już znacznie mniejszy i spadał w głąb osadu. Z pozostałych frakcji niereaktywnych dość duży udział ma forma BD na każdym badanym stanowisku. Frakcja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  widoczna jest tylko na stanowisku pierwszym, gdzie przyjmuje podobne wartości w całym profilu pomiarowym. Na pozostałych stanowiskach stężenia te są niewielkie. Osady Zbiornika Turawa są zdominowane przez dwie frakcje NaOH i BD zarówno jej formy reaktywne jak i niereaktywne. Z taką sytuacją spotkano się po raz pierwszy. Prawdopodobnie jest to specyfika zbiornika zaporowego i procesów sedymentacji, gdzie występuje wyraźne sortowanie zawiesiny w zależności od jej masy.



Rys. 107. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Zbiornika Turawa w 2008 roku

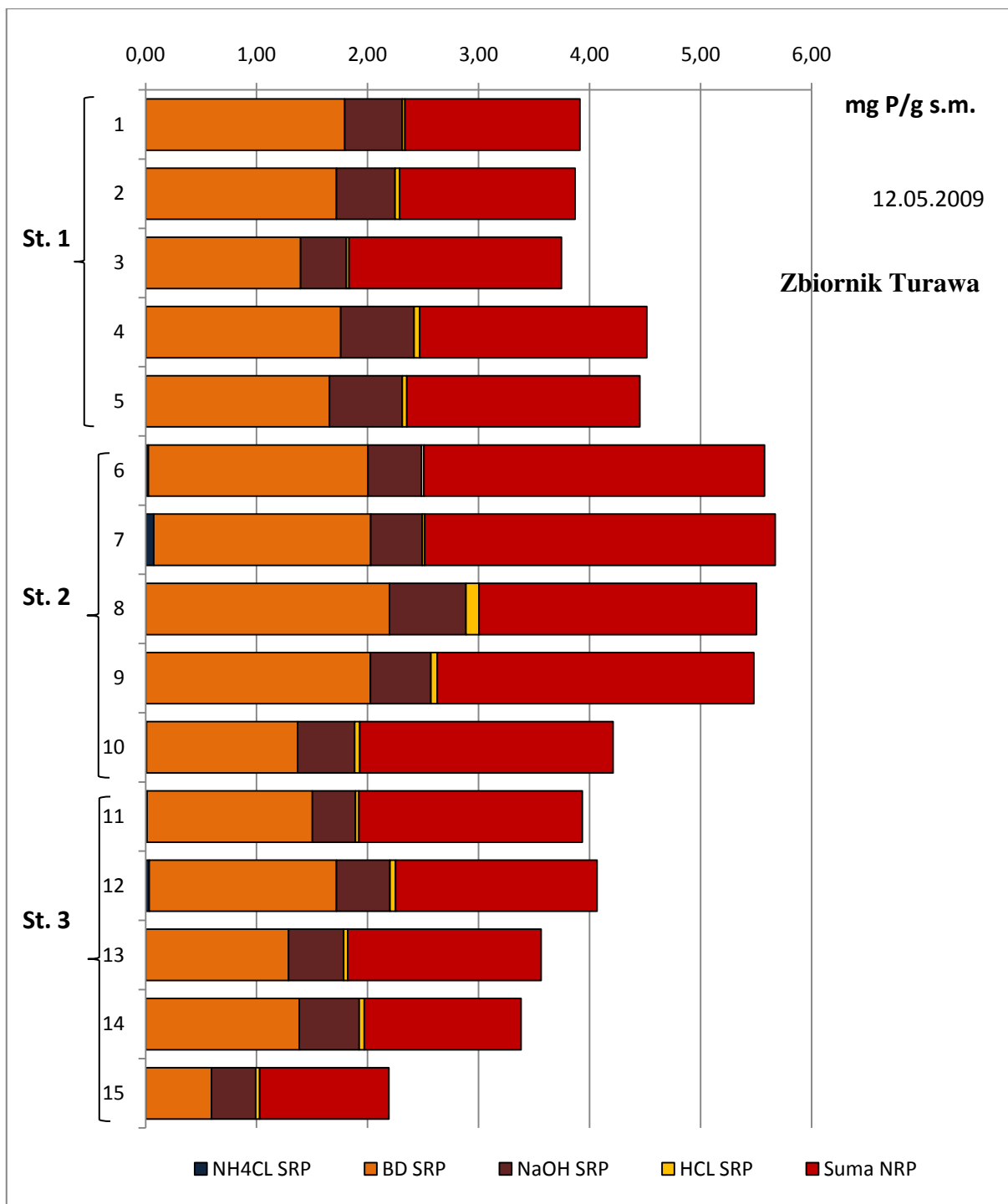


Rys. 108. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Zbiornika Turawa w 2008 roku

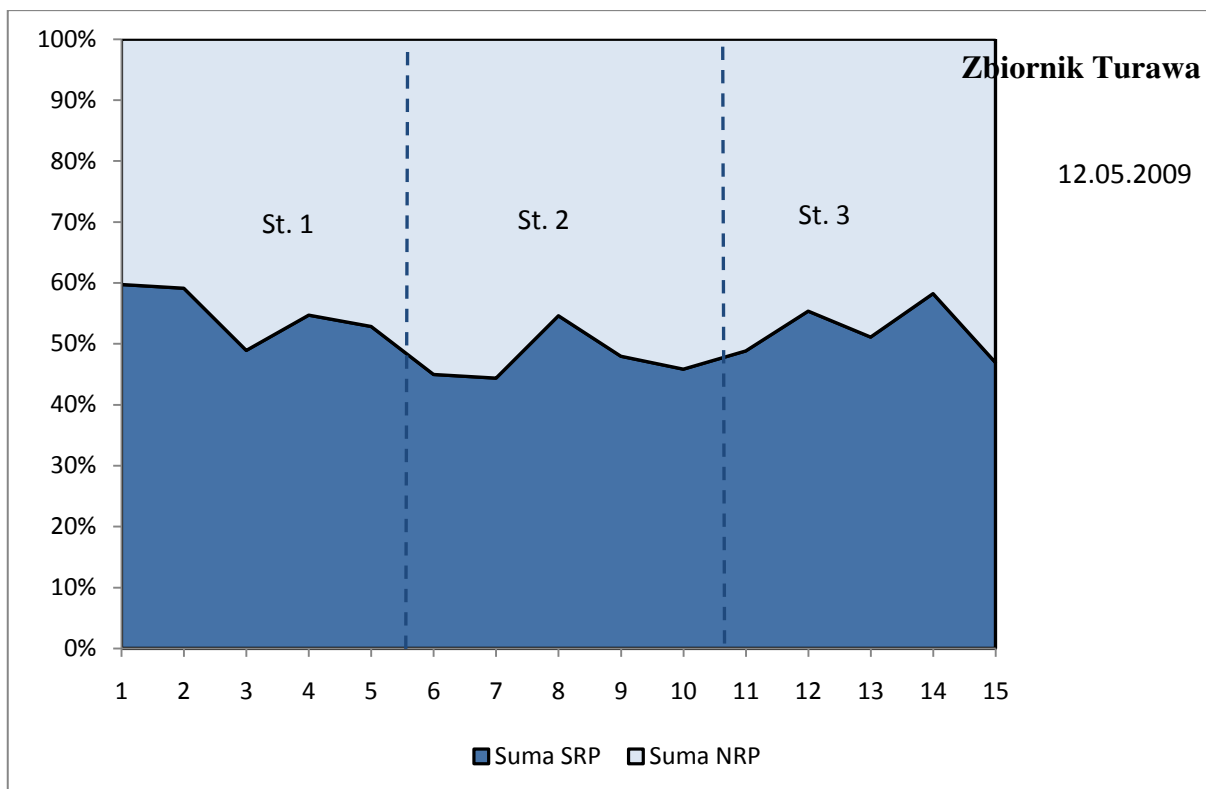


Rys. 109. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Zbiornika Turawa w 2008 roku

W kolejnym sezonie badań w roku 2009 próby pobierano w maju i wyniki różnią się znacząco w stosunku do danych z sezonu letniego 2008. Po pierwsze zdecydowanie obniżyły się zawartości fosforu całkowitego do wartości 5,67 mg P /g s.m (Rys. 110) na stanowisku 2. Całkowita zawartość fosforu wzrosła na stanowisku drugim i trzecim w stosunku do badań wykonanych w lipcu 2008 roku. Tylko na stanowisku trzecim występuje tendencja spadkowa zawartości fosforu w głąb osadu. Spośród frakcji dostępnych biologicznie dominuje frakcja BD na każdym stanowisku i w każdej warstwie. Znacznie mniejsze stężenia notowane są dla frakcji NaOH, której wartości są zbliżone na każdym stanowisku i w każdej warstwie. Frakcja HCl przybiera znikome stężenia. Wzrósł udział form biologicznie dostępnych (SRP) do powyżej 50% w porównaniu do NRP, co zaprezentowano na rysunku nr 111. Fosfor zgromadzony na stanowisku pierwszym w warstwie powierzchniowej występuje jako forma dostępna biologicznie.



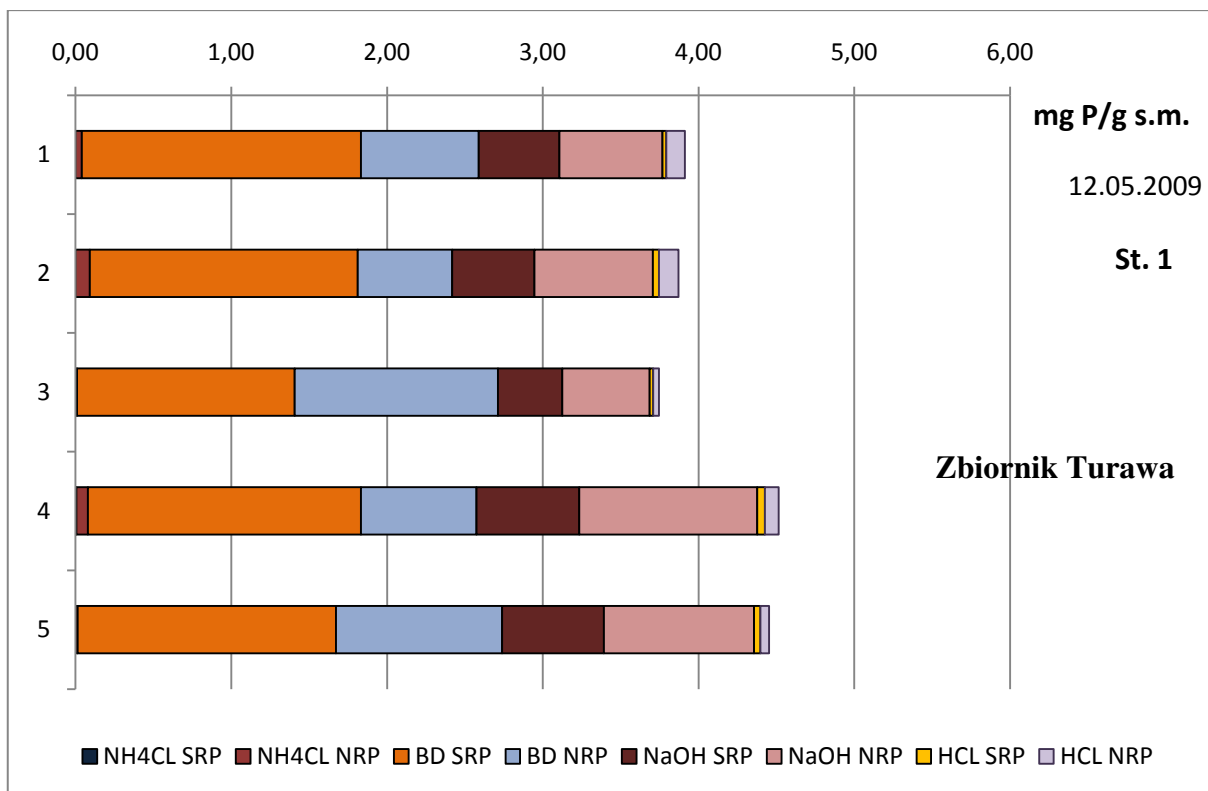
Rys. 110. Stężenia kolejnych form fosforu reaktywnego SRP (mg P/g s.m.) oraz suma stężeń form fosforu niedostępnego biologicznie NRP, na trzech stanowiskach badawczych Zbiornika Turawa w roku 2009



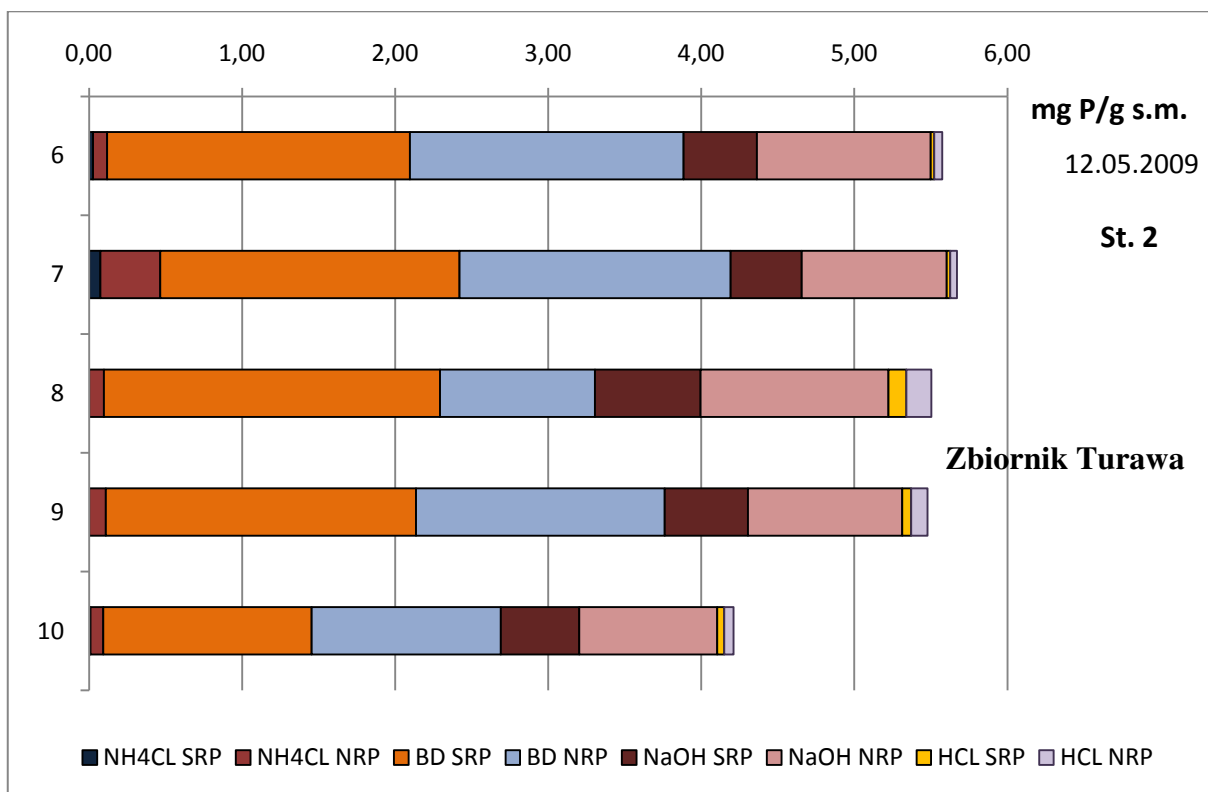
Rys. 111. Udział procentowy sumy frakcji reaktywnej SRP i sumy frakcji niereaktywnej NRP na trzech stanowiskach badawczych Zbiornika Turawa w roku 2009

Szczegółowa analiza form niereaktywnych wskazuje (Rys. 112, 113 i 114) na znaczący udział frakcji BD i NaOH. Ich udział jest podobny w każdej warstwie, najwięcej jednak fosforu zgromadzonego w tych frakcjach występuje na drugim stanowisku. Frakcja najmniej dostępna HCl ma najmniejszy udział w całkowitej puli fosforu na każdym badanym stanowisku. Osady są zdominowane przez frakcję BD i jej formę SRP dostępną biologicznie. Tak wysokie zasoby tej formy są bezpośrednio odpowiedzialne za wysoką trofę zbiornika. Ponadto w osadzie drugą co do wielkości stężeń fosforu jest frakcja NaOH i jej forma niereaktywna NaOH NRP. Są pewne doniesienia literaturowe (Peng i Yong 2010), że mimo uznania tego fosforu za niereaktywną formę ta odpowiada za intensywne zakwity sinic.

Cechą charakterystyczną osadów Zbiornika Turawa jest zdecydowana dominacja jednej lub dwóch frakcji fosforu. Obie frakcje tj. BD i NaOH zawierają fosfor biologicznie dostępny i łatwy do przechodzenia z osadów do toni wodnej pod wpływem czynników fizyko-chemicznych takich jak potencjał redox czy pH. Wysoki stan trofii Zbiornika znajduje swoje potwierdzenie w zgromadzonych zasobach fosforu w osadach.

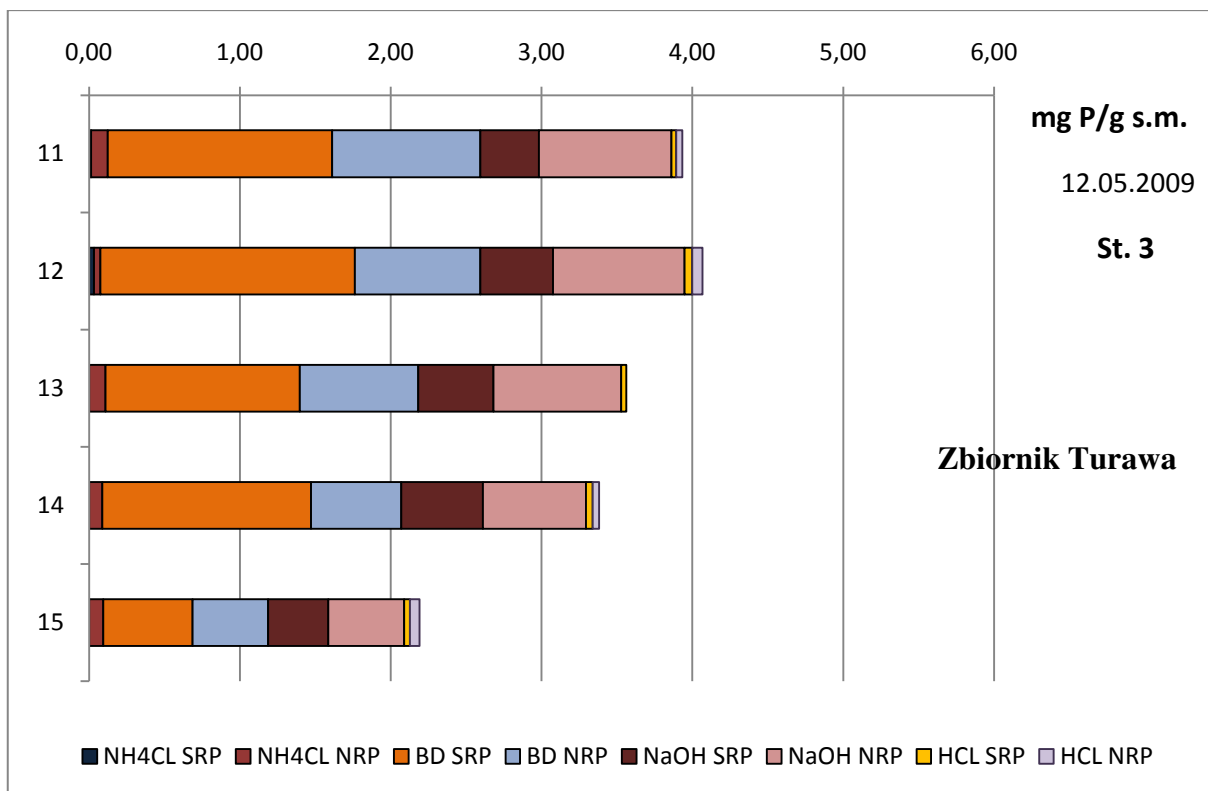


Rys. 112. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku pierwszym Zbiornika Turawa w 2009 roku



Rys. 113. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku drugim Zbiornika Turawa w 2009 roku





Rys. 114. Stężenia fosforu frakcji reaktywnych i niereaktywnych w osadach na stanowisku trzecim Zbiornika Turawa w 2009 roku

### 6.3. ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W OSADACH BADANYCH WÓD

Pojemność sorpcyjna osadów względem fosforanów jest uzależniona od składu chemicznego. W największym stopniu o pojemności sorpcyjnej decydują między innymi żelazo, glin, wapń, krzem i minerały ilaste. Osady z dużą zawartością żelaza, glinu czy wapnia zwykle charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną względem fosforanów. Zjawisko to jednak jest silnie uzależnione od warunków zewnętrznych takich jak potencjał redox czy pH (Søndergard i in., 1996; Mieszczankin i Wiśniewski 2006).

W ramach badań zaplanowano oznaczenie stężeń wybranych metali w próbkach osadów poddanych badaniom specjacji fosforu (Tabela 1). Osad do analiz podlegał homogenizacji z całego pobranego rdzenia przeznaczonego do badań specjacji fosforu. Największe stężenia oznaczono dla żelaza, następnie wapnia, magnezu i manganu. Stężenia żelaza ogólnego odznaczały się dużą zmiennością i wynosiły od 1,72 mg/g s.m. do 530,87 mg/g s.m. Największe koncentracje żelaza stwierdzono w osadach Jeziora Dąbie odznaczające się bardzo dużym wpływem zlewni. Manganu odnotowano wielokrotnie mniej i

oznaczone wartości mieściły się w przedziale od 0,12 do 5,51 mg/g s.m. Podwyższone zawartości manganu odnotowano w osadach Jeziora Trzesiecko w badaniach z 2008 roku. Kolejny badany metal to wapń i jego stężenie wahało się od 0,42 do 247,60 mg/g s.m. Najwyższe stężenia wapnia notowano w osadach Jeziora Trzesiecko, nieco niższe w jeziorach Chodzieskich. Magnez odznaczał się zdecydowanie mniejszym zakresem i jego zawartość w osadach mieściła się w granicach od 0,22 do 10,21 mg/g s.m. Najbogatsze w zasoby magnezu okazały się osady jeziora Jamno badane w 2008 roku.

Tabela 1. Stężenia metali w osadach badanych jezior i zbiorników zaporowych

Data poboru	Stanowisko	Średnie stężenie metali w osadach dennych			
		Fe [mg/g s.m.]	Mn [mg/g s.m.]	Ca [mg/g s.m.]	Mg [mg/g s.m.]
26.05.08 r.	Trzesiecko 1	52,72	5,51	247,60	6,70
	Trzesiecko 2	53,68	4,65	234,91	6,53
	Trzesiecko 3	53,91	4,59	206,97	5,83
23.07.08 r.	Turawa 1	94,97	1,80	1,03	7,00
	Turawa 2	77,04	1,61	1,12	5,86
	Turawa 3	45,73	0,90	0,42	3,01
26.08.08 r.	Jamno 1	37,02	0,87	11,63	8,15
	Jamno 2	39,10	0,72	12,34	9,30
	Jamno 3	56,49	1,10	24,66	10,21
05.09.08 r.	Trzesiecko 1	46,18	3,04	131,80	8,21
	Trzesiecko 2	33,69	3,08	150,10	5,05
	Trzesiecko 3	29,28	2,47	76,17	3,99
06.10.08 r.	Dąbie 1	500,72	2,06	59,91	4,51
	Dąbie 2	530,87	2,53	81,06	6,90
	Dąbie 3	96,68	4,14	36,84	7,91
22.04.09 r.	Jamno 1	21,86	0,32	8,50	3,33
	Jamno 2	23,60	0,39	18,16	3,33
	Jamno 3	24,34	0,39	15,10	4,06
28.04.09 r.	Dąbie 1	25,90	1,16	44,62	1,93
	Dąbie 2	34,01	1,35	50,90	2,66
	Dąbie 3	38,98	2,00	28,53	2,56
07.05.09 r.	Trzesiecko 1	2,78	0,20	13,40	0,40
	Trzesiecko 2	44,84	3,32	128,51	4,20
	Trzesiecko 3	22,10	1,80	71,20	2,34

Data poboru	Stanowisko	Średnie stężenie metali w osadach dennych			
		Fe [mg/g s.m.]	Mn [mg/g s.m.]	Ca [mg/g s.m.]	Mg [mg/g s.m.]
12.05.09 r.	Turawa 1	73,56	1,0	1,04	3,28
	Turawa 2	73,79	1,10	1,22	3,49
	Turawa 3	10,80	0,20	4,22	0,48
26.05.09 r.	Strzeleckie 1	21,94	0,51	155,98	3,73
	Strzeleckie 2	19,70	0,57	163,26	3,42
26.05.09 r.	Karczewnik 1	14,68	0,84	164,92	3,12
	Karczewnik 2	16,90	1,20	189,72	1,73
26.05.09 r.	Chodzieskie 1	8,81	0,50	87,67	2,51
	Chodzieskie 2	9,62	0,47	89,14	2,45
26.08.09 r.	Strzeleckie 1	19,70	0,53	142,16	3,79
	Strzeleckie 2	22,26	0,55	139,76	3,88
26.08.09 r.	Karczewnik 1	1,72	0,12	45,62	0,22
	Karczewnik 2	16,31	1,14	240,38	3,68
26.08.09 r.	Chodzieskie 1	10,14	0,44	85,81	2,46
	Chodzieskie 2	11,70	0,52	106,48	2,68

#### 6.4. BADANIA WODY INTERSTYCJALNEJ OSADÓW

Badania wody interstycjalnej dotyczyły wyłącznie oznaczeń fosforu fosforanowego. Oznaczenia wykonano dla każdej badanej warstwy. Zdarzały się próby z najniższych badanych warstw rdzenia osadu (15,1 - 20,0 cm) o bardzo niskim uwodnieniu co uniemożliwiło pobranie próbki do analiz. Wszystkie wyniki zamieszczono w tabeli 1 w Załączniku nr 2.

Zawartości fosforu fosforanowego w wodzie interstycjalnej były silnie zróżnicowane. Największe stężenia wykryto na Jeziorze Chodzieskim w sierpniu (St. 2) w warstwie powierzchniowej osadów (0 - 2,0 cm) i wyniosło 7,24 mg P-PO<sub>4</sub>/l, a w warstwie poniżej, wartość uległa zmniejszeniu do 1,26 mg P-PO<sub>4</sub>/l. W tym czasie w wodzie nadosadowej obserwowano zanik tlenu rozpuszczonego. Takie zmiany świadczą o bardzo wysokim zasilaniu wewnętrznym. W osadzie Jeziora Strzeleckiego znajdującego się powyżej Jeziora Chodzieskiego stwierdzono również podwyższone wartości w granicach powyżej 3 mg P-PO<sub>4</sub>/l. Dla przykładu Zbiornik Turawa charakteryzujący się bardzo wysoką trofią i dobrymi

warunkami tlenowymi w kolumnie wody odznaczał się wartościami fosforu fosforanowego w zakresie  $0,57 \div 0,66$  mg P-PO<sub>4</sub>/l.

W innych zbiornikach, płytkich o bardzo dobrych warunkach tlenowych w całej kolumnie wody, jak w Jeziorze Jamno i Jeziorze Dąbie, w warstwie powierzchniowej osadów zbadano ilości w granicach, odpowiednio,  $0,02 \div 0,24$  mg P-PO<sub>4</sub>/l i  $0,05 \div 0,22$  mg P-PO<sub>4</sub>/l.

Zwykle, dla fosforanów, nie obserwuje się typowych zmian kierunkowych wzrostu lub spadku wraz z głębokością rdzenia osadu. Na nielicznych stanowiskach jak np. na st. 1 z Jeziora Trzesiecko (maj 2009) otrzymano wzrost zawartości fosforanów wraz z głębokością osadu od 0,08 do 0,27 mg P-PO<sub>4</sub>/l i w tym samym terminie badań na st. 3 obserwowano spadek od 0,65 do 0,16 mg P-PO<sub>4</sub>/l (Tabela 1, Załącznik 2).

Generalnie można stwierdzić, że w jeziorach z pojawiającą się stratyfikacją termiczną w wodzie interstycjalnej osadów występują wyższe stężenia fosforu fosforanowego niż w jeziorach płytkich polimiktycznych.

## 6.5. OPRACOWANIE STATYSTYCZNE WYNIKÓW

### 6.5.1. REGRESJA WIELORAKA

Dysponując wieloma zmiennymi  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , o których zakładamy że mają wpływ na zmienną  $y$  możemy utworzyć liniowy model regresji wielorakiej o postaci:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

gdzie:

$\beta_j$  – parametry modelu (współczynniki regresji)  $j$ -tej zmiennej

$\varepsilon$  – składnik losowy (resztowa suma kwadratów) zmienność nie wyjaśniona przez model

Oszacowanie współczynników  $\beta$  wykonano na  $n$ -elementowej próbie (Tabela 1, załącznik nr 2) i oszacowanie równania regresji wielorakiej ma postać:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k + \varepsilon$$

gdzie :

$b$  – oszacowany współczynnik regresji na podstawie próby

Wstępne analizy statystyczne wskazywały na wysoką zmienność i brak w wielu przypadkach rozkładu normalnego dla analizowanych prób (parametrów). Rozwiązaniem tego problemu było przeprowadzenie „normalności” w zakresie  $0 \div 1$  dla każdej badanej cechy (parametrów fizyko-chemicznych osadów i wody) w danej próbie co zminimalizowało wpływ wyników o znacznym rozrzucie (zakresie). Model regresji wielorakiej zakłada liniowość która pozwala na korzystanie z prostych metod estymacji, liczba obserwacji „n” musi być większa lub równa liczbie szacowanych parametrów tj.  $n \geq k+1$ , zmienne niezależne nie są kombinacją liniową zmiennych niezależnych (założenie o braku współliniowości), zmienne nie wykorzystane w modelu nie oddziałują w istotny sposób na średnią wartość zmiennej  $Y$  czy wariancja składnika losowego (reszt  $e_i$ ) jest taka sama dla wszystkich obserwacji. Zdarza się, że nie wszystkie założenia są spełnione gdyż mamy czasami zjawiska autokorelacji czy braku rozkładu normalnego w składnikach losowych. Procedury analizy regresji są do pewnego stopnia odporne na niewielkie odstępstwa od tych założeń.

Przeprowadzone testy doprowadziły do pewnego kompromisu. Dla celów predykcji, by uniknąć opisywania zjawisk największą liczbą zmiennych niezależnych, wprowadzono procedury regresji krokowej. Wybrano do utworzenia modelu regresji „regresję krokową wsteczną”. Metoda ta usuwa kolejno (kroki) zmienne, które mają najmniej istotny wpływ na zmienną zależną. Kolejne kroki doprowadzają do uzyskania „najlepszego modelu” wyjaśniającego maksymalnie wysoki procent zmienności. W metodzie tej zaczynamy z pełnym modelem i sekwencyjnie eliminujemy z modelu najmniej ważną zmienną. Ważność tej zmiennej jest oceniana przez odpowiednią statystykę. Metoda ma tę zaletę, że na początku analizy mamy tzw. „spojrzenie na wszystko” kiedy to wszystkie zmienne widzimy w jednym równaniu.

Przystępując do wyboru zmiennych objaśnianych przyjęto kilka założeń. Po pierwsze badane akweny pogrupowano w 3 umowne typy: jeziora politroficzne, jeziora przy morskie i zbiorniki zaporowe. Takie podejście spowodowane było brakiem zadawalającego wyjaśnienia zmienności przy modelowaniu dla wszystkich badanych akwenów i danych. Na przykład dla zmiennej  $PO_4$  model wyjaśniał tylko 28% zmienności ( $R^2=0,28$ ), a dla zmiennej  $P-PO_4$  nieco lepiej bo 54% zmienności wyjaśniał model ( $R^2=0,54$ ), było to jednak stanowczo za mało. Do jezior politroficznych włączono Jezioro Trzesiecko i Jezioro Chodzieskie będące pod znaczną presją zurbanizowanej zlewni. Do umownych jezior przy morskich zaliczono jezioro Jamno i Jezioro Dąbie jako zbiorniki płytkie o zbliżonym charakterze limnologicznym. Do zbiorników zaporowych zaliczono Zbiornik Turawa jako antropogeniczny sztuczny zbiornik

wodny. Kolejne założenie do modelowania to wybór zmiennych dla których model może mieć znaczenie praktyczne. Wybrano do modelowania następujące zmienne zależne jak fosforany (PO<sub>4</sub>) i fosfor ogólny (Pog) w wodzie naddanej oraz fosforany w wodzie interstycyjnej (P-PO<sub>4</sub>). Przyjęto także za wartość progową statystyki F do wprowadzenia jako 4 i F do usunięcia jako 3. W modelu regresji krokowej wstecznej budowano model do osiągnięcia jak najmniejszej liczby zmiennych mających istotny wpływ na zmienna zależną.

#### Jeziora politroficzne (Jezioro Trzesiecko i Chodzieskie)

Poniższy efekt modelowania uznano za zadowalający gdyż model wyjaśnia aż 96% zmienności dla zmiennej PO<sub>4</sub> (R<sup>2</sup>=0,96; Tabela 2). Dla zawartości fosforu w wodach naddanych największy wpływ ma pora roku, fosfor we frakcji NaOH zarówno SPR i NRP, dalej metale jak Mg, Mn i Fe oraz fosfor ogólny i formy azotu Nog i NH<sub>4</sub>. Interpretując dalej otrzymany wynik wartość fosforanów w strefie naddanej wzrasta pod koniec okresu wegetacyjnego i istotnie strefa naddenna jest zasilana fosforem z frakcji NaOH głównie dostępne biologicznie. Ważne są metale zawarte w osadzie gdyż ich rola zależy od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. W badanych jeziorach silnie zeutrofizowanych co wynika z modelu zarówno Mn, i Fe mają bardzo ważne znaczenie i rosnąca ich wartość w osadach będzie obniżać ilość fosforanów w wodzie naddanej. Ciekawie przedstawia się rola manganu jako pierwiastka o większym znaczeniu niż żelazo. Rosnące zasoby magnezu w osadach będą wpływać na wzbogacanie strefy naddanej w fosforany. Wzbogacanie warstwy naddennej fosforem i azotem z materii organicznej (częściowo Pog i Nog) i mineralnymi zredukowanymi formami azotu będzie wpływać na zawartość fosforanów w wodach naddanych. Może to świadczyć o negatywnym wpływie wzbogacania, nawet niewielką ilością materii organicznej zawartej w wodach z zasilania zewnętrznego. Pochodzenie materii organicznej w jeziorach może mieć także charakter autochtoniczny. Wiedza na temat składu chemicznego materii organicznej jest nadal dość skromna (Grzybowski, 2006).

$$PO_4 = (-0,296) + 0,522DATA + 1,291NaOH\ SRP - 0,391\ NaOH\ NRP + 2,337Mg - 5,191Mn + 0,253Pog + 0,369Nog + 0,12NH_4 - 0,862Fe - 0,17P-PO_4 \pm 0,048$$

Modelowanie dla zmiennej Pog przyniosło nieco odmienne rezultaty (Tabela 3). W skład fosforu ogólnego głównie wchodzi fosfor organiczny i model prawidłowo wskazał na istotne statystycznie zmienne frakcji fosforu BD i NaOH z tym, że ich postaci niereaktywne. Istotną zmienną podobnie jak dla fosforanów okazała się DATA czyli pora roku. Z metali ważnym

okazał się tylko Mn, a pozostałe zmienne istotnie wpływające na zawartość Pog to sucha masa (sucha pozostałość), fosforany i formy azotu jak Nog i azotany. Efekt modelowania można uznać jeszcze za zadowalający i uzyskano 81% ( $R^2=0,81$ ; Tabela 3) wyjaśnienia zmienności.

$$\text{Pog} = 0,191 - 0,234\text{DATA} - 0,22\text{BD NRP} + 0,333\text{NaOH NRP} + 1,023\text{Mn} - 0,39\text{SuchaMasa} + 0,384\text{PO4} - 0,259\text{Nog} + 0,360\text{NO3} \pm 0,072$$

#### Jezióra przymorskie (jeziro Jamno i Jezero Dąbie)

Modelowanie dla jezior przymorskich wskazuje na istotne zmienne dla PO4 jak DATA i fosforu frakcji osadu NH4Cl oraz BD form biologicznie dostępnych, form które traktowane są jako najbardziej dostępne dla żywych organizmów. Istotnym okazał się Pog co wydaje się logiczne oraz wszystkie formy azotu. Formy azotu o charakterze redukcyjnym mają bardzo wyraźny wpływ na obniżanie wartości PO4, natomiast formy utleniające na jego wzrost. Z metali istotnymi okazały się Ca i Fe a ich wzrost stężeń w osadzie będzie miał wpływ na obniżanie wartości PO4. Model w 96% wyjaśnia zmienność zmiennej zależnej PO4 ( $R^2=0,96$ ; Tabela 4).

$$\text{PO4} = (-0,033) + 0,434\text{DATA} - 0,095\text{NH4Cl SRP} + 0,054\text{BD SRP} - 0,223\text{Ca} + 0,217\text{Pog} - 0,115\text{Nog} - 6,785\text{NH4} + 0,159\text{NO3} + 0,230\text{NO2} - 0,115\text{Fe} \pm 0,03$$

Model dla fosforu ogólnego Pog, dla jezior przymorskich, uwzględnia istotne zmienne opisujące w większym stopniu jakość wód naddanych niż same osady. Bardzo istotny wpływ mają podobnie jak powyżej formy azotu, szczególnie NH4. Analizowany model jednak pokazuje różnice, gdyż tym razem formy redukcyjne wpływają na wzrost wartości Pog, a formy utleniające na jego spadek. Metale zawarte w osadach takie jak Ca, Mn i Fe wpływają na wzrost zawartości Pog. Interpretacja tego modelu jest dość złożona i mimo wysokiego wskaźnika wyjaśnianie zmienności Pog tj. 94% trudno jednoznacznie ocenić potencjalny wpływ wskazanych w modelu istotnych zmiennych na zmienną zależną Pog ( $R^2=0,94$ ; Tabela 5).

$$\text{Pog} = (-0,493) - 0,44\text{DATA} + 0,117\text{NH}_4\text{Cl NRP} + 0,575\text{Ca} + 0,162\text{Mn} + 1,241\text{PO}_4 + 0,717\text{Nog} + 27,153\text{NH}_4 - 0,545\text{NO}_3 + 0,766\text{Chl a} - 0,715\text{NO}_2 + 0,321\text{Fe} \pm 0,06$$

Tabela 2. Podsumowanie regresji krokowej wstecznej dla Jeziora Trzesiecko i Jeziora Chodzieskiego

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: PO4 (14.09.2010 norm 1) R= ,98 R^2= ,96 Skoryg. R2= ,95 F(10,44)=104,31 p						
	b*	Bł. std. - z b*	b	Bł. std. - z b	t(44)	p
<b>W. wolny</b>			-0,296	0,046	-6,371	0,0000
<b>Data</b>	0,494	0,056	0,522	0,060	8,757	0,0000
<b>NaOH SRP</b>	0,230	0,055	1,291	0,309	4,181	0,0001
<b>NaOH NRP</b>	-0,153	0,043	-0,391	0,109	-3,589	0,0008
<b>Mg</b>	2,330	0,188	2,337	0,189	12,389	0,0000
<b>Mn</b>	-2,690	0,182	-5,191	0,352	-14,763	0,0000
<b>Pog</b>	0,177	0,054	0,253	0,077	3,265	0,0021
<b>Nog</b>	0,209	0,051	0,369	0,090	4,090	0,0002
<b>NH4</b>	0,159	0,038	0,120	0,029	4,189	0,0001
<b>Fe</b>	-0,128	0,062	-0,862	0,416	-2,073	0,0440
<b>P-PO4</b>	-0,132	0,041	-0,170	0,053	-3,201	0,0025

Tabela 3. Podsumowanie regresji krokowej wstecznej dla Jeziora Trzesiecko i Jeziora Chodzieskiego

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: P og (14.09.2010 norm 1) R= ,898 R^2= ,806 Skoryg. R2= ,772 F(8,46)=23,863 p						
	b*	Bł. std. - z b*	b	Bł. std. - z b	t(46)	p
<b>W. wolny</b>			0,191	0,058	3,308	0,0018
<b>Data</b>	-0,317	0,128	-0,234	0,095	-2,473	0,0171
<b>BD NRP</b>	-0,276	0,099	-0,221	0,079	-2,800	0,0074
<b>NaOH NRP</b>	0,187	0,090	0,333	0,160	2,081	0,0431
<b>Mn</b>	0,758	0,098	1,023	0,132	7,729	0,0000
<b>Sucha masa</b>	-0,301	0,087	-0,390	0,113	-3,452	0,0012
<b>PO4</b>	0,549	0,111	0,384	0,078	4,938	0,0000
<b>Nog</b>	-0,209	0,094	-0,259	0,116	-2,226	0,0310
<b>NO3</b>	0,463	0,103	0,360	0,080	4,480	0,00005



Tabela 4. Podsumowanie regresji krokowej wstecznej dla Jeziora Jamno i Jeziora Dąbie

<b>Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: PO4 (14.09.2010 norm 1) R= ,979 R<sup>2</sup>= ,958 Skoryg. R<sup>2</sup>= ,950 F(10,49)=112,29 p</b>						
	<b>b*</b>	<b>Bł. std. - z b*</b>	<b>b</b>	<b>Bł. std. - z b</b>	<b>t(49)</b>	<b>p</b>
<b>W. wolny</b>			-0,033	0,029	-1,138	0,261
<b>Data</b>	1,0861	0,104	0,434	0,042	10,406	0,000
<b>NH4Cl SRP</b>	-0,090	0,040	-0,095	0,043	-2,220	0,031
<b>BD SRP</b>	0,090	0,042	0,054	0,025	2,145	0,037
<b>Ca</b>	-0,171	0,057	-0,223	0,075	-2,998	0,004
<b>Pog</b>	0,397	0,072	0,217	0,039	5,501	0,000
<b>Nog</b>	-0,254	0,046	-0,115	0,021	-5,537	0,000
<b>NH4</b>	-0,661	0,100	-6,785	1,029	-6,597	0,000
<b>NO3</b>	0,495	0,107	0,159	0,034	4,622	0,000
<b>NO2</b>	0,545	0,086	0,230	0,037	6,306	0,000
<b>Fe</b>	-0,337	0,076	-0,115	0,026	-4,416	0,000

Tabela 5. Podsumowanie regresji krokowej wstecznej dla Jeziora Jamno i Jeziora Dąbie

<b>Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: P og (14.09.2010 norm 1) R= ,968 R<sup>2</sup>= ,936 Skoryg. R<sup>2</sup>= ,922 F(11,48)=64,021 p</b>						
	<b>b*</b>	<b>Bł. std. - z b*</b>	<b>b</b>	<b>Bł. std. - z b</b>	<b>t(48)</b>	<b>P</b>
<b>W. wolny</b>			-0,493	0,146	-3,382	0,001
<b>Data</b>	-0,604	0,226	-0,441	0,165	-2,670	0,010
<b>NH4Cl NRP</b>	0,148	0,055	0,117	0,044	2,667	0,010
<b>Ca</b>	0,240	0,092	0,575	0,220	2,612	0,012
<b>Mn</b>	0,266	0,064	0,162	0,039	4,124	0,000
<b>PO4</b>	0,680	0,143	1,241	0,261	4,759	0,000
<b>Nog</b>	0,864	0,089	0,717	0,074	9,724	0,000
<b>NH4</b>	1,444	0,093	27,053	1,741	15,539	0,000
<b>NO3</b>	-0,928	0,176	-0,545	0,103	-5,2890	0,000
<b>Chl a</b>	0,563	0,121	0,766	0,165	4,6523	0,000
<b>NO2</b>	-0,926	0,092	-0,715	0,071	-10,106	0,000
<b>Fe</b>	0,513	0,091	0,321	0,057	5,642	0,000

## Zbiorniki zaporowe

Modelowanie dla zbiornika zaporowego na przykładzie Zbiornika Turawa przeprowadzono dla zmiennej zależnej określającej stężenie fosforanów w wodzie interstycjalnej P-PO<sub>4</sub>. Zmienne niezależne tworzyły zbiór danych obejmujących wartości stężeń fosforu w poszczególnych frakcjach. Oszacowane modele dla zmiennych zależnych PO<sub>4</sub> i Pog charakteryzowały się niezadowalającym procentem wyjaśnienia zmienności (niskie R<sup>2</sup>). O stężeniu fosforu w wodzie interstycjalnej decydowały istotne zmienne opisujące zawartość fosforu we frakcjach najbardziej biodostępnych NH<sub>4</sub>Cl i BD oraz obu form frakcji HCl. Znamienne jest to, że frakcje HCl pojawiły się jako istotne zmienne dopiero dla modelu zbiornika zaporowego, tym bardziej, że obie formy biodostępne i nieraktywne w największym stopniu decydują o wartości P-PO<sub>4</sub>.

$$P-PO_4 = 0,03 + 0,125 \text{ NH}_4\text{Cl SRP} - 0,074 \text{ BD SRP} + 0,202 \text{ HCl NRP} + 0,402 \text{ HCl SRP} \pm 0,016$$

Tabela 6. Podsumowanie regresji krokowej wstecznej dla Zbiornika Turawa

Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: P-PO <sub>4</sub> (14.09.2010 norm 1) R= ,92746236 R <sup>2</sup> = ,86018642 Skoryg. R <sup>2</sup> = ,83781625 F(4,25)=38,452 p						
	b*	Bł. std. - z b*	b	Bł. std. - z b	t(25)	p
<b>W. wolny</b>			0,030	0,008	3,739	0,001
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,263	0,096	0,125	0,046	2,727	0,012
<b>BD SRP</b>	-0,400	0,079	-0,074	0,014	-5,085	0,000
<b>HCl SRP</b>	0,301	0,113	0,202	0,076	2,670	0,013
<b>HCl NRP</b>	0,313	0,100	0,402	0,129	3,115	0,005

### 6.5.2. ANALIZA SKUPIEŃ

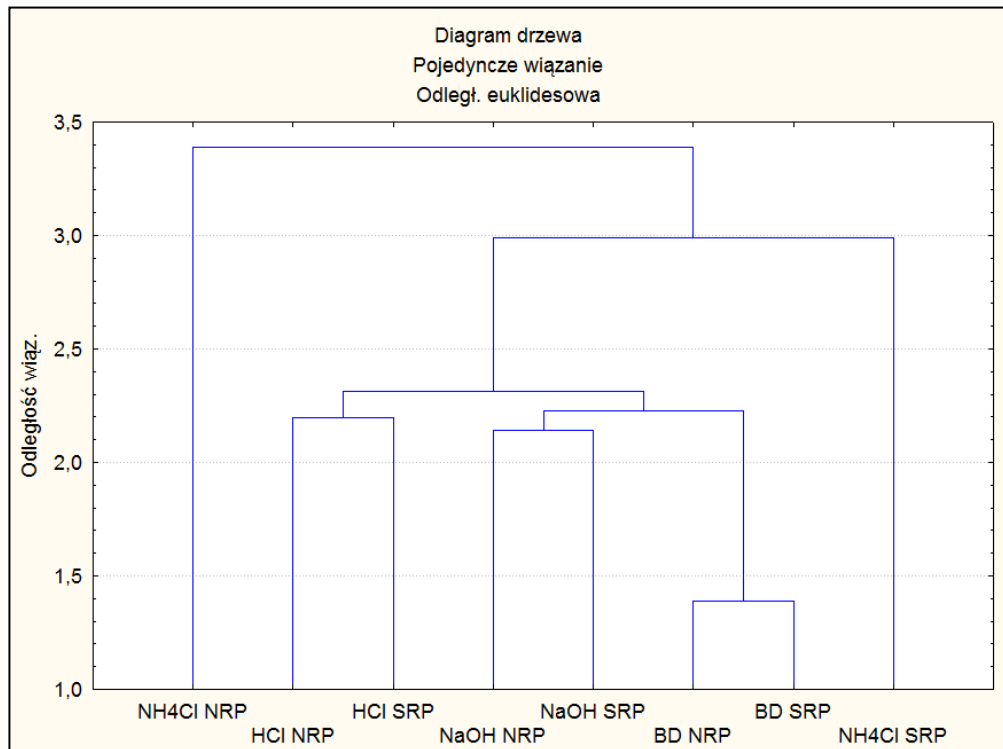
Podstawowym założeniem analizy skupień jest dokonanie redukcji zbioru danych celem wskazania na pewne prawidłowości w podobieństwie analizowanych cech (zmiennych). Redukcja danych pierwotnych prowadzi do podstawowych kategorii co zwykle jest zachętą do dalszych analiz wielowymiarowych. Zwykle ta metoda prowadzi do odkrywania nowych nieznanych struktur analizowanych cech. Dla danych z niniejszej pracy (Tabela 1, załącznik 2) przeprowadzono normalizację podobnie jak przy modelach regresji krokowej. Zastosowano metodę hierarchiczną i technikę aglomeracyjną stosując wiązanie pojedyncze celem budowania dendrogramów. Jako miarę odległości i podobieństwa wykorzystano odległość euklidesową.

Podstawowymi założeniami analizy skupień (*cluster analysis* - CA) jest zapewnienie reprezentatywności próby i współliniowości. Współliniowość występuje gdy zmienne niezależne są ze sobą mocno skorelowane. W analizie skupień warunki takie jak liniowość i normalność nie muszą być koniecznie spełnione.

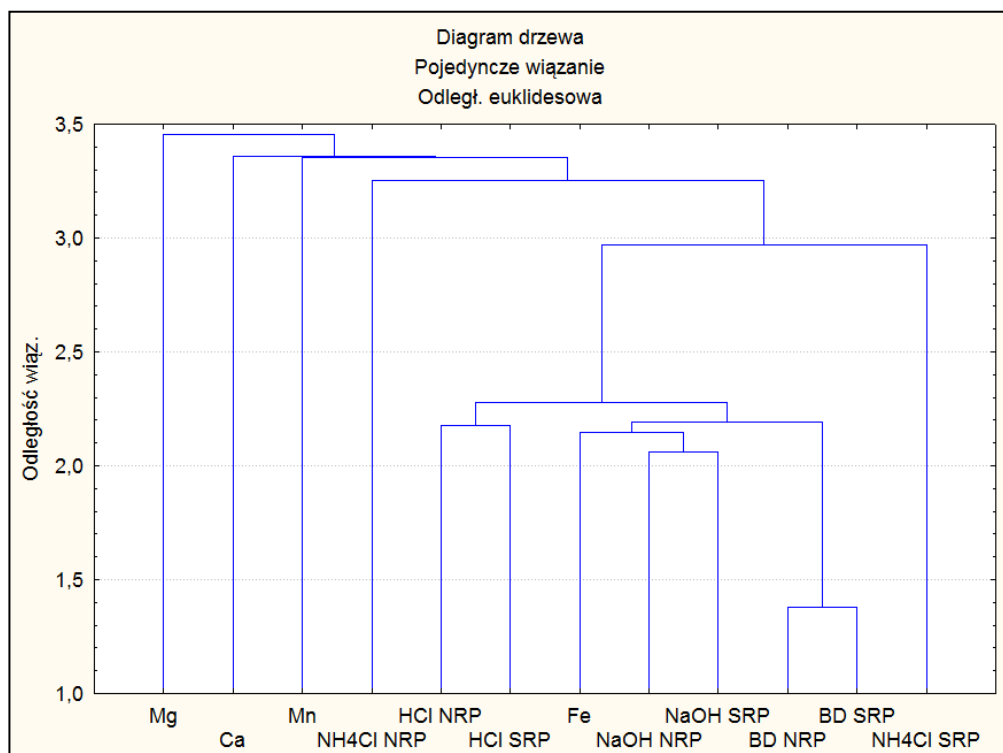
Analizę skupień (CA) wykonano dla szeregu zmiennych z całego zbioru danych. Celem było poszukiwanie związków opartych na podobieństwach. Pierwszą analizę przeprowadzono dla wszystkich frakcji fosforu i ich form SRP i NRP dla całego zbioru danych (Rys. 115). Analiza potwierdziła specyficzne podobieństwo frakcji fosforu NaOH, BD i HCl, kiedy to obie formy frakcji SRP i NRP tworzyły ze sobą najbliższe skupienie. Zdecydowanie najmniej podobne są stężenia fosforanów we frakcji NH<sub>4</sub>Cl zarówno SRP jak i NRP. Prawdopodobnie jest to wynik większej stabilności frakcji blisko ze sobą powiązanych niż NH<sub>4</sub>Cl. Jest to zgodne z wynikami wcześniejszych prac, że ta frakcja jest najbardziej mobilna i dostępna biologicznie. Taki układ dendrogramu świadczyć może o wysokiej zmienności tej frakcji w osadach zarówno w układzie pionowym rdzenia jak i pory roku.

Kolejna analiza podobieństw dla frakcji fosforu i wybranych metali jak Fe, Mg, Ca i Mn wskazuje na silne powiązanie Fe z frakcjami NaOH i BD (Rys. 116). Mniej jasne jest utworzenie połączenia w klastrze z frakcją HCl. Podobnie jak poprzednio frakcje NH<sub>4</sub>Cl znalazły się poza największym klastrem (skupieniem). Niejasne jest występowanie poza skupieniami stężenia Mg, Ca i Mn. Z literatury i z przeprowadzonego modelowania regresją krokową wiadomo, że mają one dla poszczególnych grup jezior istotne znaczenie.

Zastosowane w dalszej analizie wielowymiarowej inne metody pozwolą to zagadnienie nieco przybliżyć (rozd. 6.5.3).



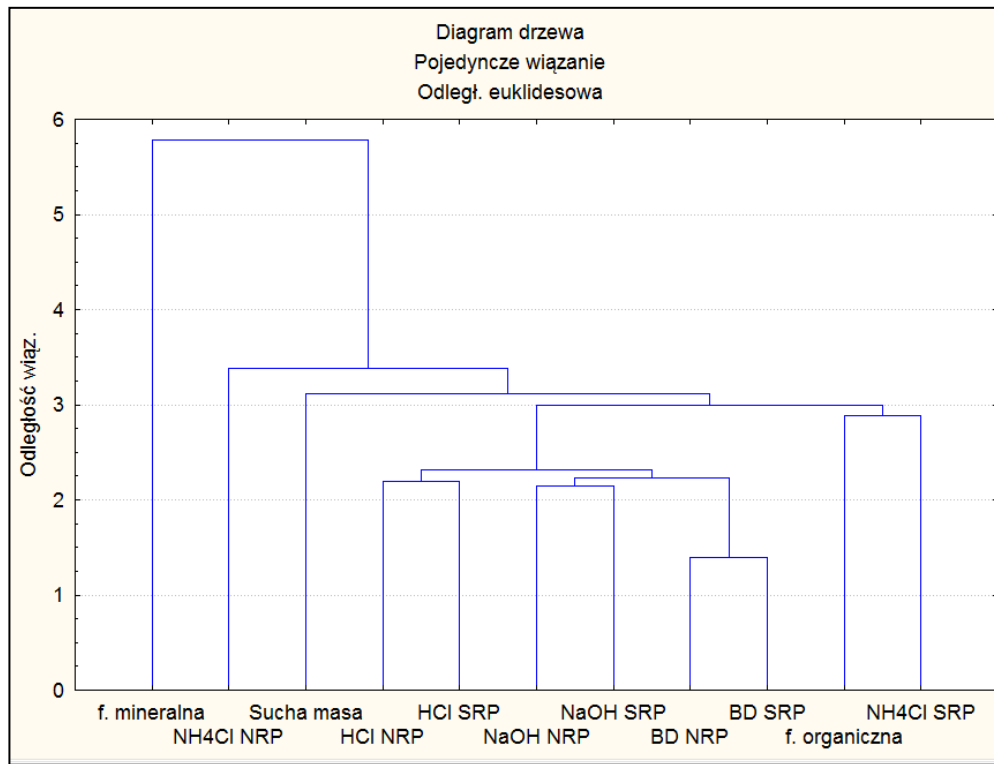
Rys. 115. Dendrogram podobieństwa poszczególnych frakcji fosforu dla badanych jezior



Rys. 116. Dendrogram podobieństwa poszczególnych frakcji fosforu i wybranych metali

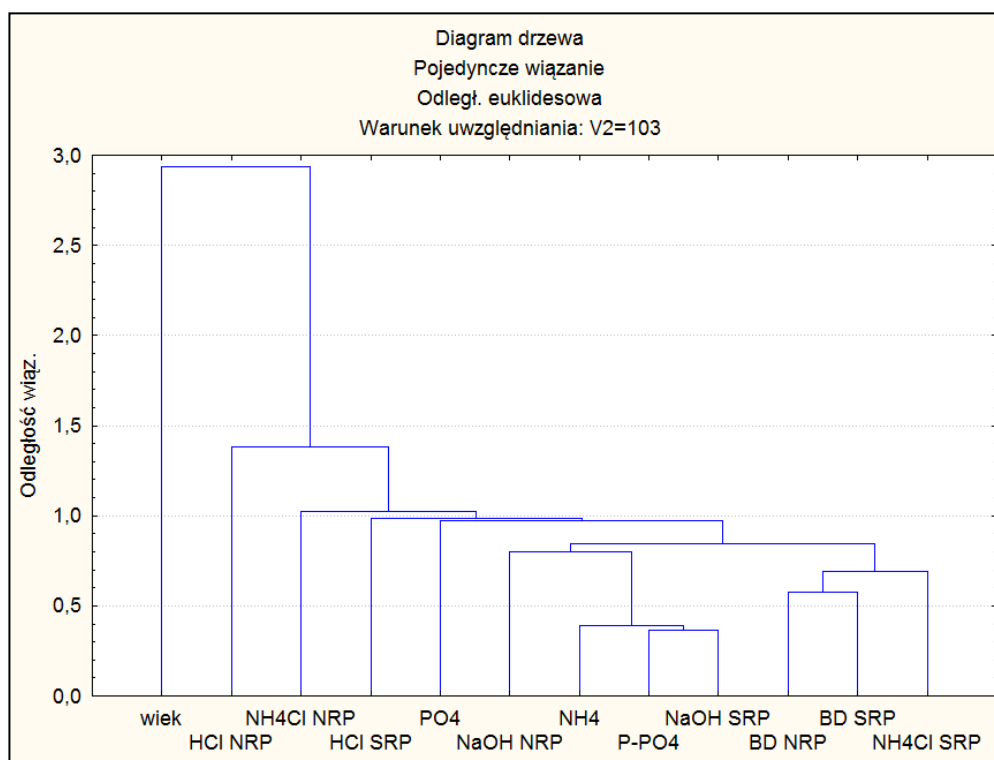
Dendrogram z rysunku 117 przedstawia analizę skupień dla frakcji fosforu z osadów całego zbioru wyników wraz z oznaczonymi wartościami dla suchej pozostałości, frakcji organicznych i mineralnych. Utworzony klaster w centralnej części dendrogramu, podobnie jak we wcześniejszych analizach skupia trzy frakcje fosforu HCl, NaOH i BD. Nadal frakcja NH<sub>4</sub>Cl wykazuje brak podobieństw z tym, że jej forma NH<sub>4</sub>Cl SRP utworzyła wiązanie (prawa strona dendrogramu) z frakcją organiczną. Może to wskazywać na pochodzenie fosforu tej frakcji z materii organicznej podlegającej mineralizacji przez mikroorganizmy. Wiązanie dla frakcji mineralnej osadu ma bardzo dużą odległość co potwierdza wcześniejszą analizę dendrogramu dla frakcji fosforu i wybranych metali (Rys. 116).

Dogodność wykorzystania analizy skupień pozwoliła na dokładną analizę wpływu wieku osadu czyli kolejnych warstw w głąb pobieranego rdzenia. Szczegółowe analizy (rozdz. 6.2) rozmieszczenia kolejnych frakcji i ich form w głąb osadu wskazały na brak kierunkowych zmian. Obserwowano niejednokrotnie wzrost niektórych form od powierzchni rdzenia w głębsze partie osadu i odwrotnie. Wyniki te potwierdza analiza skupień kiedy to wiek osadu nie tworzył żadnych klastrów z badanymi frakcjami fosforu. Te analizy przeprowadzono dla wszystkich badanych akwenów.



Rys. 117. Dendrogram podobieństwa poszczególnych frakcji fosforu wraz z wartościami suchej masy oraz frakcji organicznej i mineralnej

Dobrze to ilustruje przykład dla Jeziora Trzesiecko (Rys. 118), kiedy to wiek ma największą odległość wiązania w stosunku do pozostałego zbioru danych. Dodatkowo zbiór danych do analizy powiększono o wartości dla stężeń fosforanów PO<sub>4</sub>, jonu amonowego NH<sub>4</sub> w wodach naddennych i fosforu fosforanowego w wodzie interstycjalnej osadu. Nowe dane nieco uzupełniły interpretację wcześniejszych powiązań. Pierwsze skupienie od prawej strony dendrogramu pokazało podobieństwo frakcji NH<sub>4</sub>Cl i jej formy SRP z frakcją BD. Wydaje się, że podobieństwo jest tu zasadne, gdyż są to frakcje o najwyższej biodostępności dla organizmów. Kolejne skupienie może wyjaśniać pochodzenie fosforu fosforanowego w wodzie interstycjalnej osadów. Skupienie wskazuje na frakcję NaOH SRP i dodatkowo klaster ten jest powiązany z NH<sub>4</sub> i formą NRP frakcji NaOH. Celowym by było potwierdzenie tych przypuszczeń innymi metodami, na przykład z zastosowaniem izotopu fosforu radioaktywnego. Z danych literaturowych wynika, że źródłem fosforanów w wodzie interstycjalnej osadu są frakcje fosforu najbardziej dostępne biologicznie tj NH<sub>4</sub>Cl i BD.

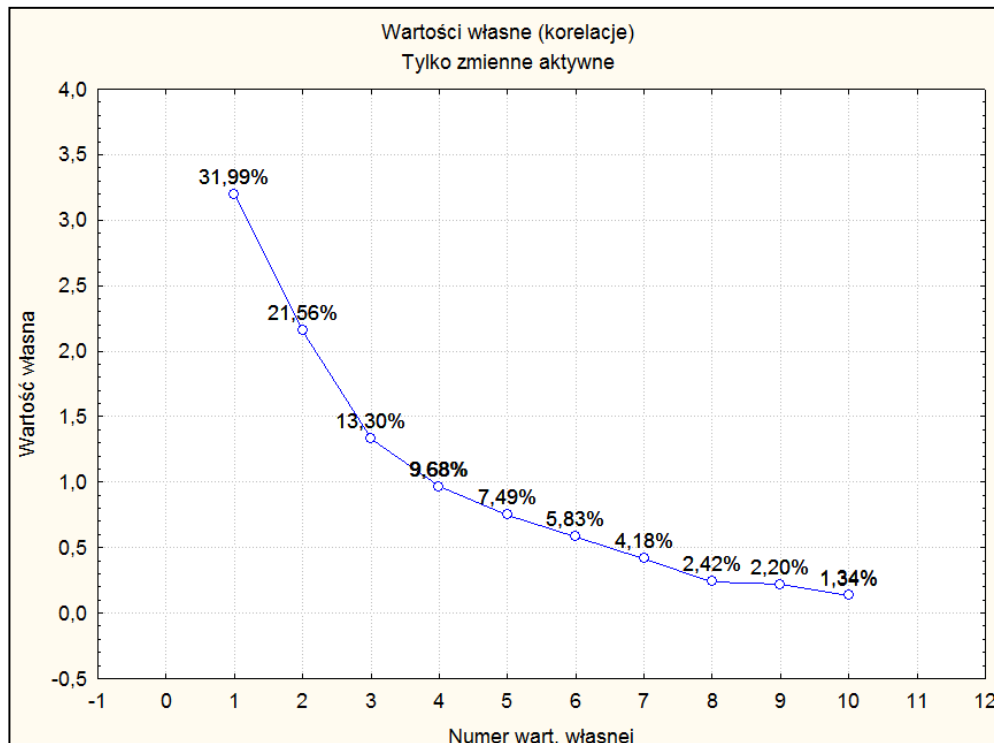


Rys. 118. Dendrogram podobieństwa poszczególnych frakcji fosforu wraz z wybranymi związkami w wodzie i głębokością poboru próby osadu dla Jeziora Trzesiecko

### 6.5.3. ANALIZA SKŁADOWYCH GŁÓWNYCH

Analiza składowych głównych pozwala na rozwiązanie kilku ważnych problemów. Zbyt wielki zbiór danych utrudnia interpretację wyników. Analizy w tej sytuacji należy połączyć z posiadanym doświadczeniem i wiedzą literaturową. Zastosowana metoda analizy składowych głównych (*Principal Components Analysis* - PCA) pozwala na redukcję zmiennych, wykrycie ogólnych prawidłowości w związkach między zmiennymi, zweryfikowanie wykrytych już wcześniej powiązań i prawidłowości oraz opis i klasyfikację wyników badań w nowych przestrzeniach zdefiniowanych poprzez nowe zmienne czyli czynniki (Stanisz, 2007).

Zastosowanie analizy składowych głównych jest uzależnione od wielu różnych kryteriów. Nie jest koniecznym zachowanie normalności, wymagana jest odpowiednia liczebność próby i należy rozważyć dobór odpowiedniej liczby zmiennych. Wykonane próby z wykorzystaniem selekcji przypadków pozwoliły na dobór zmiennych tak by maksymalnie uzyskać najlepszy wynik kiedy to trzy pierwsze składowe wyjaśniają około 67% (Rys. 119; Tabela 7). Dalsze analizy przeprowadzono dla dwóch pierwszych składowych, mając świadomość utraty części informacji.



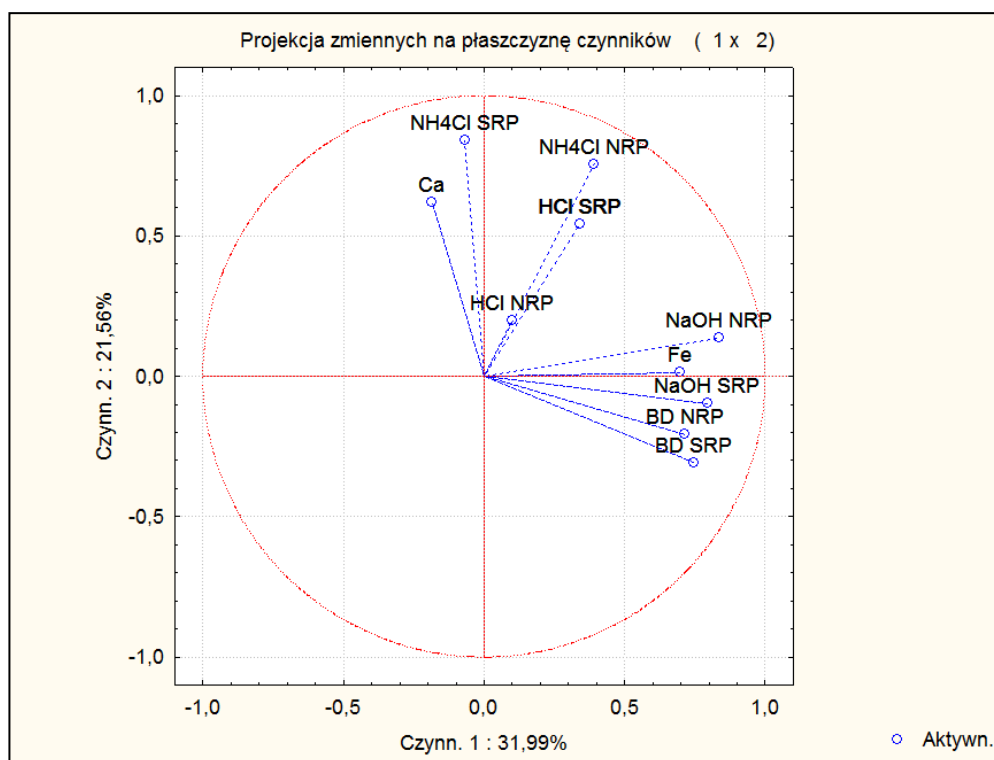
Rys. 119. Wykres osypiska analizy składowych głównych dla zbioru danych utworzonych ze stężeń fosforu w osadach poszczególnych frakcji oraz stężenia Ca i Fe

Tabela 7. Wartości własne wyników analizy składowych głównych dla rozpatrywanego zbioru danych

<b>Wartości własne (korelacje) , pokrewne statystyki (norm 1) Tylko zmienne aktywne</b>				
<b>Nr</b>	<b>Wartość wł</b>	<b>% ogółu - Warianc.</b>	<b>Skumul. - Wartość wł</b>	<b>Skumul. - %</b>
<b>1</b>	3,20	32,00	3,20	31,99
<b>2</b>	2,16	21,56	5,36	53,55
<b>3</b>	1,33	13,30	6,68	66,86
<b>4</b>	0,97	9,68	7,65	76,54
<b>5</b>	0,75	7,49	8,40	84,03
<b>6</b>	0,58	5,83	8,99	89,87
<b>7</b>	0,42	4,18	9,40	94,04
<b>8</b>	0,24	2,42	9,65	96,46
<b>9</b>	0,22	2,20	9,87	98,66
<b>10</b>	0,13	1,34	10,00	100,00

Dwie pierwsze składowe odpowiadają za wyjaśnienie jedynie 54% zmienności. Mimo tego podjęto się dalszej analizy mając na uwadze pewne ograniczenia. Przyjęte składowe są osiami na wykresie przedstawionym na rysunku 120. Wybrano dwie pierwsze składowe jako najistotniejsze. Widoczne punkty znajdujące się w okręgu są to tzw. ładunki czyli korelacje pomiędzy zmiennymi a składowymi. Punkty te znajdują się wewnątrz koła zwanego "kołem korelacji". Punkty (ładunki) znajdujące się dalej od środka koła są zmiennymi o wyższej korelacji z osią czynnikową. W wyniku analizy otrzymano dwie grupy silnie powiązanych zmiennych. Dla pierwszej składowej zwanej "osią żelaza" mamy następujące zmienne: Fe, frakcje fosforu NaOH SRP i NRP oraz frakcje fosforu BD i jej obie formy SRP i NRP. Druga składowa nazwana "osią wapnia" jest powiązana z Ca, frakcjami fosforu NH<sub>4</sub>Cl i HCl dla obu analizowanych form.





Rys. 120. Wykres współrzędnych czynnikowych dla analizowanych zmiennych w analizie składowych głównych (PCA)

## 7. DYSKUSJA

Zaprezentowane w pracy wyniki, szczegółowych badań specjacji fosforu osadów dennych, dla kilku wybranych różnych typów zbiorników od naturalnych po sztuczne ukazują olbrzymią różnorodność zjawisk decydujących o trofii zbiorników. W polskich warunkach klimatycznych i geologicznych o trofii zbiorników słodkowodnych decyduje w największym stopniu zasobność w fosfor. Największe zasoby tego pierwiastka w jeziorach znajdują się na dnie zbiornika zgromadzone w osadach. Nadmierne wzbogacenie w związki biogenne w tym szczególnie fosfor skutkuje przyspieszoną eutrofizacją i w konsekwencji degradacją jeziora. W XX wieku proces eutrofizacji był związany bezpośrednio z rozwojem przemysłu, rolnictwa i urbanizacji. W samej Europie przyspieszona eutrofizacja pojawiła się w drugiej połowie XX wieku powodowana rosnącym zasilaniem wód w związki fosforu i jego retencję. Konsekwencją eutrofizacji był gwałtowny spadek przezroczystości wody i postępujące ograniczenia w korzystaniu z zasobów wodnych zarówno do konsumpcji jak i rekreacji.

Można podać liczne przykłady z literatury jezior, które uległy szybkiemu zanieczyszczeniu ściekami przemysłowymi i komunalnymi czy też w wyniku wzmożonego nawożenia gleb użytkowanych rolniczo. Do takich jezior należą wielkie jeziora amerykańskie czy europejskie Jezioro Genewskie i Balaton (Marszelewki, 2005). W Polsce około 30 % jezior należy obecnie do zdegradowanych (Soszka, 2010). Zwykle bez zabiegów ochronnych czy rekultywacji ich stan będzie ulegał pogorszeniu lub w najlepszym przypadku pewnej stabilizacji w aktualnym stanie ekologicznym. Ładunki fosforu i azotu nadal dostają się do jezior dopływami powierzchniowymi i wodami podziemnymi. To zasilanie występuje pomimo olbrzymich inwestycji w ochronę wód poprzez budowanie kolejnych oczyszczalni ścieków i modernizacji już przestarzałych.

Na tym tle warto przytoczyć kilka faktów z historii odkryć związanych z fosforem. Fosfor jest pierwiastkiem o liczbie atomowej 15, należy do V grupy (głównej) układu okresowego, obejmującej azotowce (Dojlido, 1995). Po raz pierwszy otrzymał go hamburski alchemik Hennig Brand w 1667r. podczas poszukiwania „kamienia filozoficznego” (Pauling, 1997). Wspomniany alchemik prażył, bez dostępu powietrza, suchą pozostałość po odparowanym moczu. Niezwykła właściwość nowo odkrytej substancji – świecenie w ciemności – stała się okazją do spektakularnych pokazów, urządzanych przez odkrywcę i innych alchemików. Lekarz nadworski księcia brandenburskiego Elsholz, zaproponował nazwę „*phosphoros*” z greckiego „niosący światło”. Technologia otrzymywania została opublikowana przez Leopolda Gmelina dopiero w 1715 r. Surowcem do otrzymywania fosforu był w dalszym ciągu osad po odparowanym moczu, ale postępowanie to zostało udoskonalone. Prażenie odbywało się w obecności węgla i piasku, a produkt oddestylowywano. Tak otrzymany fosfor był niewątpliwie bardzo czysty. W ciągu XVIII wieku stał się pierwiastkiem „modnym”. Dowiedziono, że zawiera go tkanka mózgowa, kości, że jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie jako fosforan wapnia. Pod koniec XVIII wieku Dondonald odkrył znaczenie związków fosforu dla wzrostu roślin (Bolewski, 1987).

Fosfor występuje w kilku odmianach jako fosfor biały, czerwony, fioletowy i czarny. Fosfor biały jest miękki, bezbarwny, woskowaty, rozpuszczalny w dwusiarczku węgla, benzenie i innych niepolarnych rozpuszczalnikach. Jest bardzo silną trucizną, powoduje zgorzel kości, zwłaszcza szczęk. Jest nietrwały i pod wpływem światła i ogrzewania przechodzi w odmianę trwałą zwaną fosforem czerwonym. Fosfor czerwony jest trwalszy, używany do wyrobu zapalek. Kolejna odmiana fosfor fioletowy jest mniej reaktywny i

wykorzystywany do produkcji półprzewodników. Odmianą alotropową tego pierwiastka jest fosfor czarny, który jest trwałą postacią i ma sieć warstwową podobnie jak grafit (Bielański, 1987; Cotton i in., 1995; Pauling L. i Pauling P. 1997; Lautenschläger i in., 2007).

Istnieją dwie grupy związków fosforu, w którym występuje on na minus trzecim stopniu utlenienia ( $P^{3-}$ ). Są to fosforki metali oraz pochodne fosfonowe. Obie grupy wywodzą się od fosfonu (fosforowodoru)  $PH_3$ . Związek ten jest gazem silnie trującym zapala się w obecności powietrza i utlenia się do kwasu fosforowego.

Ze związków tlenowych ważne połączenie stanowi pięciotlenek fosforu  $P_2O_5$ . Jest on bezwodnikiem kwasu fosforowego (metafosforowego, pirofosforowego i ortofosforowego). Estry kwasu fosforowego mają duże znaczenie w procesach biochemicznych. Reszta fosforanowa stanowi istotny składnik konstytucyjny kwasów nukleinowych. W procesach bioenergetycznych szczególnie doniosłą rolę odgrywają kwasy adenozynodwufosforowy ADP i adenozynotrójfosforowy ATP (Bolewski, 1987, Reitzel i in., 2006). W organizmach żywych występuje grupa związków pochodnych kwasu fosforowego zwanych fosfolipidami (fosfatydy). Stanowią one składnik błon komórkowych, występują w jądrze komórkowym oraz innych strukturach ustrojów żywych. Odgrywają jednocześnie rolę substancji nadającej wytrzymałość i sztywność tym strukturom, a z drugiej strony wobec posiadania licznych reaktywnych grup, w tym kationowych i anionowych, przypisuje się im istotną rolę w gospodarce elektrolitowej organizmu. Kośćce zwierząt kręgowych składa się w znacznej mierze z fosforanów wapnia (Bolewski, 1987).

Fosfor jest pierwiastkiem dość rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej, tworzy ponad 170 minerałów fosforanowych najpospoliciej z  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  i Mn. Fosfor jest pierwiastkiem biofilnym, wchodzi w skład substancji żywej, np. w skład białka. Jest jednym z głównych tworzyw szkieletów kręgowców, które zawierają ok 60% fosforanów wapnia, a szkliwo zębów zawiera go ponad 90%. Podobnie zasobne w fosfor są ciała i szkielety ryb i innych organizmów żyjących w wodzie mórz i oceanów. Również odchody kręgowców lądowych zawierają dużo fosforu. To powoduje że świat żywy w sposób znaczący uczestniczy w obiegu fosforu w przyrodzie. Nagromadzone odchody zwierząt ulegają petryfikacji i tworzą guano o skomplikowanym składzie mineralnym, którego złoża znane są z jaskiń i krajów o klimacie suchym. Do jeszcze zasobniejszych koncentracji organogenicznych fosforanów wapniowych dochodzi wśród osadów gdzie powstają koncentracje fosforytów. Liczne ich złoża stanowią najwydajniejsze źródło surowców fosforu.

Łatwa rozpuszczalność fosforanów zawartych w guano powoduje, że w strefie ich kontaktów ze skałami wapiennymi rozwijają się procesy metasomatyczne, niekiedy mające charakter złożotwórczy. Spośród wielu procesów krystalizacji minerałów fosforanowych największe znaczenie dla gospodarki fosforem ma krystalizacja apatytów z magmy i tworzenie się fosforytów przy udziale organizmów żywych (Bolewski, 1987).

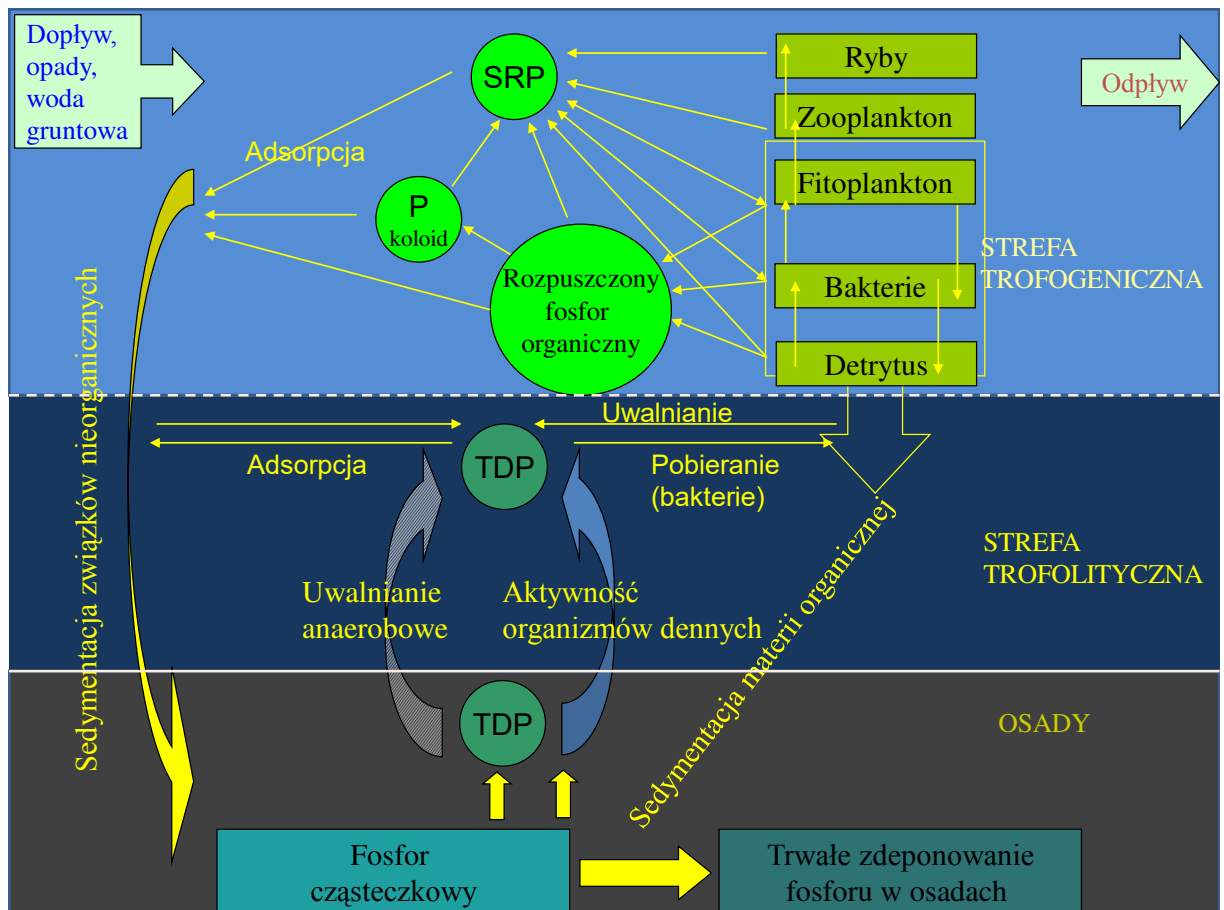
Fosforany mogą występować w wodach powierzchniowych w wyniku wietrzenia i rozpuszczania minerałów fosforanowych, erozji gleby, dopływu ścieków komunalnych i przemysłowych, spływów powierzchniowych i opadów atmosferycznych. Duży wpływ na zawartość fosforu w wodzie mają procesy sorpcji i wydzielania się jego związków z osadów dennych (Dojlido, 1995; Søndergaard i in., 1996; Jin i in., 2006). Fosforany są szybko kumulowane przez osady denne i powoli przechodzą z powrotem do toni wodnej. Obecne w toni wodnej polifosforany będące efektem łączenia się ortofosforanów są syntetyzowane przez glony, bakterie i grzyby. Polifosforany uważane są za najbardziej labilne ze wszystkich grup zawierających fosfor i mają ogromne znaczenie w obiegu fosforu w wodzie (Ahlgren i in., 2005). Chemicznie stabilne związki fosforu jakim są fosfoniany zawierające wiązanie P-C ulegają mikrobiologicznej dekompozycji do związków zawierających grupy ortofosforanowe. Fosfoniany są rzadko uwalniane z osadów i ich ilość może być znacząco skorelowana z warunkami redox w osadach (Carman i in., 2000; Ahlgren i in., 2006).

W wyniku hydrolizy i dysocjacji polifosforanów i kwasu fosforowego, w wodach naturalnych fosfor może występować w postaci jonów i w kompleksach:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $(\text{FeHPO}_4)^+$ ,  $(\text{CaHPO}_4)$ ,  $(\text{MgHPO}_4)$ ,  $(\text{CaP}_2\text{O}_7)^{2-}$ ,  $(\text{CaHP}_2\text{O}_7)^-$ ,  $(\text{MnP}_2\text{O}_7)^{3-}$ ,  $(\text{CaP}_3\text{O}_{10})^{3-}$ ,  $(\text{MgP}_3\text{O}_{10})^{3-}$ ,  $(\text{CaP}_3\text{O}_9)^-$ , i in. Występowanie różnych postaci jonów i kompleksów fosforanowych zależy od pH wody. W wodach naturalnych o odczynie obojętnym przeważają jony  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Jony  $\text{PO}_4^{3-}$  przeważają natomiast w środowisku silnie zasadowym, gdy  $\text{pH} > 12$  (Gomółka i Szaynok, 1997; Macioszczyk i Dobrzyński, 2002).

W środowisku wodnym fosfor występuje w formie rozpuszczonego reaktywnego fosforu (SRP) oraz rozpuszczonego fosforu całkowitego. W cząstkach organicznych fosfor występuje w postaci reszt fosforanowych. Fosforany występujące w związkach z  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  są trudno rozpuszczalne i mają skłonność do adsorpcji na cząstkach minerałów ilastych. Są mniej mobilne w osadach dennych niż jony azotu i łatwiej wytrącają się z roztworów wodnych. Rozpuszczony reaktywny fosfor jest pobierany przez glony i bakterie. Bakterie mogą też pobierać fosforany nieorganiczne i konkurować z glonami o SRP. Fosfor jest często czynnikiem ograniczającym produkcję pierwotną i dodatkowo komórki glonów i bakterii

tracą SRP a w mniejszym stopniu niskocząsteczkowe nieaktywne fosforany. Są one błyskawicznie wychwytywane z wody przez inne organizmy. Ten zwrotny przepływ jest najszybszym obiegiem materii w zbiorniku wodnym trwającym zaledwie 10 minut (Lampert i Sommer, 2001).

Poziom SRP w epilimnionie podczas sezonu wegetacyjnego często spada do granic poniżej wykrywalności i jest zużywany przez producentów (Rys. 121). W okresach kiedy tempo zjadania fitoplanktonu przez zooplankton przewyższa tempo produkcji, następuje wzrost stężenia fosforanów w wodzie. Wzrostowi koncentracji fosforu cząsteczkowego związanego w biomacie fitoplanktonu towarzyszy z reguły spadek stężenia SRP w wodzie i na odwrót. W epilimnionie koncentracja całkowitego fosforu podczas stagnacji letniej najczęściej spada na skutek sedymentacji. Gdy nie istnieją dodatkowe źródła fosforu z zewnątrz stężenie w wodzie ortofosforanów jest niewykrywalne ponieważ istnieje duże tempo



Rys. 121. Schemat obiegu fosforu w jeziorze stratyfikowanym wg. Lampert i Sommer 2001  
zmienione: SPR - fosfor cząsteczkowy reaktywny, TDP - całkowity fosfor rozpuszczony

produkcji pierwotnej. Jesienią, gdy warstwa skoku termicznego przemieszcza się głębiej, zasobne w fosfor wody głębinowe mieszają się z wodami w epilimnionie i dochodzi do wzrostu koncentracji fosforu całkowitego (Lampert i Sommer, 2001).

Na skutek sedymentacji organizmów, adsorpcji i wytrącania nierozpuszczalnych fosforanów i kompleksów na sedymentujących cząstkach materiałów ilastych fosfor dociera do dna. O dalszych losach zdeponowanego na dnie fosforu decydują warunki redox na granicy między osadem a wodą. Stężenie rozpuszczonego fosforu w beztlenowym środowisku jest kilkakrotnie większe niż w wodzie epilimnionu. W takich warunkach, zgodnie z gradientem stężeń powinna zachodzić dyfuzja fosforanów z osadu do toni wodnej. Jeśli w wodach naddennych, na granicy między osadem a wodą występują warunki tlenowe, wówczas m.in. żelazo występuje w postaci utlenionej jako  $\text{Fe}^{3+}$ . Dyfundujący z osadów fosfor wiąże się m.in. z hydroksotlenkami żelaza ( $\text{FeOOH}$ ) tworząc związek  $\text{FeOOHPO}_4$ . Gdy żelazo ulega redukcji do  $\text{Fe}^{2+}$ , kompleks  $\text{FeOOHPO}_4$  rozpuszcza się i do toni wodnej uwalniają się jony  $\text{PO}_4^{3-}$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$ . Redukcja zachodzi gdy potencjał redoks jest mniejszy od 200 mV (Wiśniewski R. J., 1995). Latem w jeziorach o wysokiej produkcji pierwotnej zwykle występują niskie wartości tlenu. W odtlenionym hipolimnionie fosfor nie wytrąca się w kompleksach z żelazem i pula fosforu ulega stałemu wzbogacaniu. W wyniku turbulentnych ruchów wody w warstwie termokliny może on ponownie trafić do epilimnionu i generować produkcję glonów. Prowadzi to do dalszego wyczerpywania zasobów tlenu i sprzyja uwalnianiu kolejnej porcji fosforu.

Rozpuszczone związki siarki mogą również wpływać na wydzielanie fosforu z osadów do toni wodnej. Wynika to z dwóch podstawowych przemian. Po pierwsze mobilizacja fosforu związanego z żelazem w postaci hydroksotlenków żelaza, które są redukowane przez rozpuszczony  $\text{H}_2\text{S}$  wytwarzany w wyniku redukcji siarczanów (proces bakteryjny). Po drugie zapobieganie immobilizacji fosforanów w związkach z żelazem poprzez tworzenie się  $\text{FeS}$ . Znaczenie wpływu siarki na mobilizację fosforu i jej roli w mechanizmie uwalniania fosforanów nie jest do końca poznane w naturalnie występujących osadach (Katsev i in., 2006).

Osad działa jak pułapka fosforowa, dopóki jego powierzchnia jest utleniona, lecz w warunkach beztlenowych staje się potężnym źródłem fosforu. W warunkach tlenowych dochodzi do uwalniania fosforu z osadów w wyniku aktywności zwierząt bentonicznych powodujących bioturbulencję (Wiśniewski R. J. 1995; Lampert i Sommer, 2001).

Procesy wymiany między warstwą osadu a wodą zależą również od aktywności mikrobiologicznej (Wauer i in., 2005b), która to może odgrywać rolę w uwalnianiu i depozycji nutrientów (Jiang i in., 2006). Na przykład światło w płytkich jeziorach docierając do powierzchni osadów zmienia jego aktywność biologiczną. Mikroorganizmy mogą przyczynić się do uwalniania fosforu z osadów przez rozpad cząsteczek polifosforanów (Lake i in., 2007). Przy dużej zawartości fosforu oraz warunkach tlenowych bakterie mogą magazynować nadmiar fosforu jako polifosforany. W warunkach beztlenowych bakterie hydrolizują polifosforany dostarczając fosfor do toni wodnej z osadów (Lake i in., 2007). Dostępność fosforu ma ogromne znaczenie dla tempa rozkładu materii organicznej prowadzonej przez bakterie (Kragh i in., 2008).

Bakterie odgrywają dominującą rolę w mineralizacji rozpuszczonej i cząsteczkowej materii organicznej zawartej w osadach jeziornych. Bakterie przeprowadzają nierozpuszczalne formy fosforu w rozpuszczalne. Nierozpuszczalne fosforany mineralne np.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  rozkładane są przez bakterie z rodzaju *Pseudomonas* i *Chromobacterium*. Rozkład związków organicznych zachodzi przy użyciu fosfataz. Fosfatazy rozszczepiają estry kwasu fosforowego na odpowiedni alkohol i kwas fosforowy. Bakteriami zawierającymi fosfatazy są *Micrococcus*, *Staphylococcus* i inne (Siuda i Chróst, 2001). Wysoka aktywność mikrobiologiczna powoduje zużycie tlenu, które może generować gradient tlenowy i w konsekwencji prowadzić do warunków beztlenowych. W środowisku beztlenowym bakterie używają innych niż tlen akceptorów elektronów mogą to być m.in. azot, siarka czy dwutlenek węgla. Ilość występującej mikroflory w osadach zależna jest od zawartości w nich związków organicznych. Największe ilości bakterii, do 1-2 mld w 1g świeżej masy występuje w najbardziej powierzchniowej warstwie osadów. Wraz z głębokością liczba bakterii gwałtownie spada i na głębokości 1m nie przekracza 200 – 300 mln/g świeżej masy (Paluch, 1973). Nowsze badania wskazują na obniżanie się liczby bakterii wraz z głębokością osadu wykładniczo. Bakterie nitryfikacyjne nie są już wykrywane w osadzie poniżej 30 cm głębokości. Metanooksydacyjne notowano w osadzie poniżej 30 cm, z tym że były tutaj już nieaktywne metabolicznie. Liczebność bakterii redukujących azotany (b. denitryfikacyjne) wzrastała w osadzie poniżej 25 cm chociaż wykrywano je do 50 cm miąższości osadu. Kolejna grupa bakterii to redukujące siarczany i stwierdzano je w osadach do głębokości 20 cm. Poniżej 50 cm w osadach wykrywane mogą być bakterie (archeony) metanogenne (Rothfuss i in., 1997).

Liczba bakterii i ich różnorodność zależna jest od rodzaju i struktury osadów. Mniejsza ilość bakterii występuje w osadach ilastych, większa w piaszczystych. Szybkość mineralizacji związków jest mniejsza w osadach ilastych o średnicy porów poniżej 0,05  $\mu\text{m}$ . Mała średnica porów w utworach ilastych w porównaniu ze średnicą komórek bakterii ogranicza ich procesy życiowe. Możliwy jest rozwój niektórych populacji mikroorganizmów kosztem energii geochemicznej powstającej w wyniku reakcji wody podziemnej ze skałą (litotrofy) i wykorzystanie materii organicznej związanej ze skałą i osadami (Papciak i Zamorska, 2005).

Aktywność bakteryjna przyczynia się do uwalniania fosforanów z osadów do toni wodnej. Badania prowadzone przez Törnbloma i Rydina (1998) wskazują na to, że osady działają jak pułapka dla fosforanów gdy aktywność bakteryjna jest duża, ale uwalniają je gdy ta aktywność maleje. Wpływają również na zmianę fosforu we frakcji NaOH - NRP. W dekompozycji materii organicznej zgromadzonej w osadach dennych biorą udział również grzyby. W literaturze spotyka się dane o roli grzybów w rozkładzie liści i materii pochodzącej z makrofitów (Lillebø i in., 1999; Sabetta L., i in.; 2000). Grzyby jako jedyne organizmy powodują rozkład lignin, którymi przesycone są ściany wielu roślin. Stanowią również przewagę nad bakteriami w rozkładaniu celulozy i hemicelulozy. Sugeruje się również, że grzyby mogą imobilizować nutrieny pochodzące ze źródeł allochtonicznych, ponieważ są często oceniane, jako rezerwuar nutrientów. Ich rola w ekosystemie jeziornym nie jest dokładnie poznana (Ryckegem G. V. i in., 2006).

Zawartość fosforu w osadach jest wynikiem pojemności sorpcyjnej, która zależy od składu osadu, jego wielkości i pochodzenia (Gonsiorczyk i in., 1998). Dogodnym sposobem oceny pojemności sorpcyjnej osadów względem fosforanów jest pomiar  $\text{EPC}_0$  (*Equilibrium phosphate concentration*). Wskaźnik ten jest wyrażony w  $\text{mg PO}_4/\text{l}$  i informuje o stopniu akumulacji różnych form fosforu w osadach. Osady absorbują fosfor dopóki pojemność sorpcyjna osadów względem fosforanów ( $\text{EPC}_0$ ) nie przekroczy wartości granicznej. Pojemność sorpcyjna osadów jest używana do stwierdzenia czy osady są źródłem fosforu, czy zawierają trwale zdeponowany fosfor i czy są w równowadze z odpowiednim fosforem wymiennym w kolumnie wody. Kiedy  $\text{EPC}_0$  osadu jest większe niż koncentracja fosforu w kolumnie wody, osady będą źródłem fosforu do kolumny wody. Podczas gdy koncentracja fosforu w kolumnie wody będzie większa niż  $\text{EPC}_0$  osadu to osady będą działać jako pułapka dla fosforu z kolumny wody (Gonsiorczyk i in., 1998; Mieszczankin i Wiśniewski, 2006).



Gliniaste osady zawierające dużą ilość substancji ilastych będą odznaczały się większą pojemnością sorpcyjną niż osady piaskowe (Starmach i in., 1976). Szybkość sorpcji fosforanów zależy od procentowego udziału zawartości cząsteczek osadu mniejszych niż 63µm, i czym ten udział jest większy tym wzrasta pojemność sorpcyjna (An i Li., 2009). Wzrost wielkości cząstek osadu powoduje obniżenie pojemności sorpcyjnej osadu (Wang i in., 2006).

Nie wszystkie frakcje fosforu mogą być uwalniane z osadów do wody. Sama wiedza na temat koncentracji fosforu całkowitego nie zawsze pozwala na wiarygodną ocenę do wyznaczenia ryzyka związanego z eutrofizacją jeziora. Zasoby fosforu powinny być oparte na analizach jego frakcji (Smith i in., 2006). Frakcje fosforu dzielą się na frakcje fosforu labilnego, silnie redukującego, związanego z metalem, fosforu trwale związanego i organicznego fosforu (Psenner i in., 1988). Uwalnianie poszczególnych frakcji może być zależne od warunków pH. Uwalnianie fosforu obniża się gdy pH wzrasta od 2 do 6, natomiast wzrasta gdy pH jest w zakresie od 8 do 12. To sugeruje, że wysokie pH zainicjuje uwalnianie fosforu z frakcji NaOH, niskie pH przyczynia się do uwalniania fosforu związanego we frakcji HCl-P. Fosfor nie uwalnia się w warunkach neutralnych (Jin i in., 2006; Rydin, 2000). Rozpuszczony fosfor w wodzie może ulegać fizyosorpcji lub chemisorpcji na związkach zawierających tlenki metalu, wodorotlenki, minerały gliniaste, cząsteczkowy CaCO<sub>3</sub>, kompleksy żelaza i glinu, i inne nieorganiczne kompleksy. Większość fosforu związanego w różnych frakcjach jest transportowana do osadu poprzez sedymentację – depozycję i sorpcję – wytrącanie (Tallberg i in., 2008).

Badania biogeochemii fosforu w osadach środowiska wodnego pozwalają na podział puli fosforu labilnego, ruchomego oraz związanego z różnego typu związkami w celu oznaczenia jego biodostępności. Ilość procedur sekwencyjnego frakcjonowania jest ciągle rozwijana i używana do opisywania złożonych reakcji fosforu w glebie i osadach. Frakcjonowanie jest kompromisem pomiędzy wymaganiami dotyczącymi charakterystyki związków fosforu przez ich stechiometryczne oznaczenie a strukturalnymi właściwościami potrzebnymi do odróżniania kilku frakcji zgodnie z ich ekologicznym znaczeniem i rolą w funkcjonowaniu ekosystemu (Psenner i in., 1988; Ting i Appan, 1996). W 1957 roku Chang i Jackson zaproponowali pierwszą metodę frakcjonowania fosforanu w glebach. Procedura ta została przystosowana do analizy osadów jezior przez Williamsa w 1971 roku i od tego czasu jest modyfikowana. Istnieją także inne metody ekstrakcji opisywane w literaturze, do których można zaliczyć metodę Hieljtjesa i Lijklema z 1980 r., metodę Goltermana z 1996 r. czy

metodę Sedex Ruttenberga z 1992 r. (Bartoszek, 2007). Metody te różnią się między sobą przede wszystkim rodzajem ekstrahentów lub tylko ich stężeniem, postępowaniem z próbką, warunkami ekstrakcji oraz częściowo uzyskanymi frakcjami (Bartoszek, 2007). Jedną z nowszych metod jest użycie spektroskopii nuklearnego rezonansu magnetycznego, pozwalające na określenie ortofosforanów, monoestrów ortofosforanowych, diestrów ortofosforanowych, polifosforanów (Reitzel i in., 2006).

Poza tymi metodami sekwencyjne frakcjonowanie fosforu z osadów prowadzono według wielu różnych procedur. W metodzie zmodyfikowanej przez Golachowską (1977, 1979) osady poddawane były wirowaniu w celu usunięcia wody interstycjalnej, następnie suszone i separowane na cztery frakcje fosforu: fosfor rozpuszczalny w kwasach, fosfolipidy, fosfor występujący w kwasach nukleinowych, fosfor zawarty w fosfoproteidach. Wszystkie analizy przeprowadzane były sekwencyjnie na jednej próbce. Metoda dzieląca frakcje fosforu związanego w osadzie na cztery kategorie została zaproponowana przez Rubana i innych (2001). Wydzielili oni nieapatytowy nieorganiczny fosfor (NAIP), apatytowy fosfor (AP), nieorganiczny fosfor (IP) oraz organiczny fosfor (OP). Ekstrakcja była wykonywana w trzech krokach separacyjnych, za każdym razem pobierane było 0,2 g próbki osadu. Osad ekstrahowano kwasem solnym 3,5M oraz 1M i 1M NaOH. Następnie próbki wytrząsano przez 16 godzin w temperaturze pokojowej a oznaczanie stężenia ortofosforanów dokonywano w cieczy nadosadowej. W celu oznaczenia IP i TP osad poddawany był prażeniu w temperaturze 450°C (Ruban i in., 2001).

Różnorodność proponowanych metod sprawia, że ciągle poszukiwana jest metoda pozwalająca na uzyskanie jak największej liczby informacji. Można jeszcze wspomnieć o metodzie Andrieux'a i Aminota (2001), kiedy to próby przed analizą były mrożone i suszone. Inna metoda Murphiego i Riley'a z 1962 polegała na oznaczaniu form fosforu w osadzie po kwaśnej hydrolizie w temp. 340°C (Rydin, 1999). Najistotniejszą modyfikacją w metodzie Psennera, zastosowanej w niniejszej pracy jest uzyskanie informacji o fosforze biodostępnym (SRP) oraz podziałem na odpowiedniki niedostępne biologicznie (NRP). Nadal w literaturze spotyka się badania nad specjacją fosforu w osadach, według wcześniejszych metod, kiedy to cała pula fosforu niereaktywnego jest oznaczana jako fosfor rezydualny (Wauer i in., 2005a; Mieszczankin i Wiśniewski, 2006; Dondajewska, 2008; Wang i in., 2009; Wiśniewski i in., 2010). Obecnie zastosowana metoda znacznie poszerza wiedzę na temat form fosforu w osadach tym bardziej, że ostatnie badania wskazują na udział np. w zakwitach sinic formy niereaktywnej (NRP) z frakcji NaOH (Peng i Yong, 2010).

Różnorodność przestrzenna w koncentracji fosforu i jego frakcjach w osadach powierzchniowych może być efektem procesów naturalnych kiedy to fosfor pochodzi ze zlewni w wyniku procesów geologicznych. Fosfor związany z minerałami i osadami pochodzenia lądowego sedymentuje blisko brzegów skąd fosfor związanych z lżejszą materią organiczną i materią koloidalną może być transportowany w głębsze partie poprzez ruch wody. Resuspensja i napowietrzanie osadów prowadzi do rozprzestrzeniania się i skupiania się fosforanów związanych z lżejszymi cząsteczkami materii od bardziej aktywnej fizycznie strefy brzegowej do głębszych stref jeziora. Proces diagenety w osadach prowadzi do przemian i uwalniania labilnych form fosforu, retencji i gromadzenia frakcji trwale związanych. Diagenety osadów może wystąpić w wyniku różnych warunków w różnym miejscu w jeziorze zależnych od fizycznych, chemicznych i morfologicznych uwarunkowań, które wpływają na przestrzenną różnorodność koncentracji fosforu i ich frakcji w osadach dennych (Gikuma-Njuru i in., 2010).

Ostatnie badania donoszą, że większość fosforu organicznego zgromadzonego w osadach dennych nie powinna być łatwo dostępna dla organizmów (Ahlgren i in., 2005; Lake i in., 2007). Reitzel i inni (2007) po zbadaniu pochodzenia fosforu w osadach przy użyciu spektroskopii NMR (Nuclear Magnetic Resonance) zauważyli, że fosfor występujący we frakcji NaOH związany jest z humusem i nie jest to wyłącznie allochtoniczny fosfor. Substancje humusowe są również składnikiem autochtonicznej materii organicznej, które stanowią od 40 do 80% materii organicznej w wodach naturalnych (Reitzel i in., 2007).

Wyliczenie biodostępnego fosforu w osadach nasuwa szereg trudności. Na przykład według Penga i Yonga (2010) oszacowanie puli dostępnego fosforu polegające na sumowaniu fosforu występującego we frakcjach  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , BD, NaOH-NRP nie jest do końca prawdziwe. Według wspomnianych autorów frakcja BD (nie frakcjonowano na SRP i NRP) zawiera więcej niż 70% biodostępnego fosforu. Bazując na mobilności frakcji fosforu suma biodostępnego fosforu powinna być obliczona dodając wartości  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %BD (biodostępny, nie związany z żelazem) i NaOH-NRP (Peng i Yong, 2010). Zagadnieniem wymagającym rozwiązania z praktycznego punktu widzenia jest określenie jaką miąższość osadu należy brać pod uwagę przy bilansowaniu fosforu biodostępnego dla żywych organizmów głównie bakterii, grzybów i glonów. Aktualnie zebrane dane wskazują, że przy braku stałych kierunkowych zmian co do zawartości fosforu całkowitego w osadach można przynajmniej warstwę 10 cm osadu traktować jako podstawową do bilansowania. Każdorazowo należy przeprowadzać badania, gdyż dla przykładu na Jeziorze Dąbie przy silnej dynamice wód

doszło do wymiany zasobów fosforu do głębokości 20 cm, dla której prowadzono oznaczenia fosforu całkowitego i jego frakcji.

W badanych zbiornikach frakcje fosforu co do ich zmienności w czasie i przestrzeni przedstawiały się w sposób dość zróżnicowany a zmienność była związana z typem akwenu i jego właściwościami limnologicznymi oraz stopniem zanieczyszczenia. Zasoby fosforu w osadach jeziora Jamna stwierdzone w okresie letnim są bogate w formy związane z węglanami i wapniem, a następnie frakcją BD. Prawdopodobnie wysokie natlenienie warstw przydennych w tym czasie przyczyniało się do trwałego wytrącania się fosforu do osadów. Ten proces należy uznać za pozytywny ograniczający pulę fosforu możliwą do wykorzystania przez fitoplankton. Wysokie zasoby puli fosforu w okresie lata oznaczone jako NRP czyli niereaktywnego biologicznie wskazują na ciągłą silną dostawę tego pierwiastka ze źródeł zewnętrznych (allochtoniczny). Mimo obserwowanego procesu wytrącania fosforu do związków apatytowych i niewielkich koncentracji frakcji najbardziej dostępnych ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) nadal jezioro Jamno utrzymuje bardzo wysoką trofię. Specyfika jeziora przybrzeżnego o niewielkich głębokościach i bardzo dobrych warunkach tlenowych do powierzchni osadu stwarza dogodne warunki do trwałego wytrącania fosforu z obiegu. Procesem przeciwnym do powyższego będącym efektem resuspensji osadu będzie stały transport materii organicznej do toni wodnej i wtórnego uwalniania fosforu łatwo przyswajalnego.

W Jeziorze Dąbie w okresie jesieni obserwowano wysokie stężenie frakcji NaOH czyli fosforu związanego z żelazem i glinem. Fosfor związanych z żelazem i glinem jest biologicznie dostępny jedynie w warunkach obniżonego pH. Należy się liczyć ze zmianą dostępności frakcji NaOH przy spadku odczynu w kierunku kwaśnym, kiedy to będzie dochodzić do uwalniania fosforu z tej frakcji. W jeziorach silnie zeutrofizowanych w warunkach redukcyjnych (zagniwanie materii organicznej) możemy oczekiwać na wzrost biodostępności fosforu właśnie z tej frakcji. Wiosną w osadach Jeziora Dąbie pojawiły się zmiany ilościowe w poszczególnych frakcjach z dominacją BD. Frakcja BD to związki fosforu z żelazem i manganem (SRP) oraz fosfor organiczny (NRP). Należy przypuszczać, że zaobserwowano jeden z mechanizmów przemian form fosforu w osadzie związany z rozkładem form organicznych na formy biologicznie dostępne. Zmiany te były połączone z wyraźnym spadkiem fosforu całkowitego w osadach wiosną w porównaniu z jesienią. Prawdopodobnie jest to jeden ze sposobów zasilania wód nadosadowych w zmineralizowane formy fosforu dostępne biologicznie dla bakterii i fitoplanktonu.

W osadach Jeziora Dąbie zaobserwowano silną redukcję zasobów fosforu pomiędzy badanymi sezonami. W okresie jesieni notowano prawie dwukrotnie więcej fosforu niezależnie od jego dostępności w stosunku do wiosny następnego roku. Tak intensywna wymiana ma prawdopodobnie charakter zarówno biologiczny jak i fizykochemiczny. Należy przypuszczać, że powolny przepływ wód w jeziorze połączony z silnym oddziaływaniem falowania sprzyja wymianie pomiędzy osadami a wodą. Przechodzenie nad osadami wód z niższymi ładunkami fosforanów będzie powodować przechodzenie fosforanów zawartych w osadach do wody. Tak więc mamy tu do czynienia ze złożonym procesem obniżania zawartości fosforu w osadach oraz zmian formy fosforu z mniej aktywnych biologicznie na bardziej dostępną.

W Jeziorze Trzesiecko udział najbardziej mobilnych frakcji ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  i BD) wyniósł 20% w fosforze całkowitym zawartym w osadach. Tak wysoki udział frakcji związanej z żelazem powodowany jest tym, że w jeziorze obecnie nie występują silne deficyty tlenowe co sprzyja kumulacji fosforu w połączeniach z żelazem. Udział frakcji najmniej mobilnych (HCl) jest również bardzo wysoki, wiosną stanowi ponad 14%, latem natomiast 12% całkowitej puli fosforu. Frakcja ta zawiera fosfor związany z wapniem. Wysokie pH wody wpływa na tworzenie się nierozpuszczalnych połączeń fosforu w wodzie. Wody jeziora Trzesiecko mają wysokie wartości pH (ponad 8), co może świadczyć o tym, że fosfor zawarty w tej frakcji jest mało dostępny biologicznie. Udział form niereaktywnych (NRP) fosforu każdej frakcji przewyższa jej wartości dla SRP. Wynik ten jest bardzo korzystny dla jeziora i może świadczyć o pozytywnych efektach zabiegów rekultywacyjnych (Heese i in., 2008). Pojawienie się trwałych deficytów tlenu może okazać się jednak groźne i te formy fosforu wrażliwe na potencjał redox mogą się uwolnić do wód interstycjalnych i naddennych.

Kolejny kompleks jezior poddanych badaniom na zawartość fosforu w osadach to jeziora Chodzieskie będące pod silną presją miejscowości Chodzież. Plany rozwoju miasta są silnie ograniczone przez złą jakość wód. Jeziołem o największym stopniu degradacji wydaje się Jezioro Chodzieskie znajdujące się poniżej Jeziora Karczewnika i Strzeleckiego. W jeziorze Chodzieskim w maju na początku sezonu wegetacyjnego przeważa frakcja fosforu związana z Ca oraz węglanami i jest to fosfor w większości organiczny (frakcja HCl). Kolejną co do zawartości jest frakcja BD czyli fosfor związany z  $\text{FeOOH}$  i Mn. Związki te są wrażliwe na warunki beztlenowe, które występują okresowo nie tylko przy powierzchni osadów ale również metr nad nimi. Wysokie wartości frakcji najbardziej mobilnej  $\text{NH}_4\text{Cl}$  luźno związanej świadczą nie tylko o złej kondycji jeziora ale o zasilaniu wewnętrznym.

Kolejna próba z sierpnia ukazała dalsze niekorzystne zmiany w stężeniach fosforu w badanych frakcjach. Nadal dominującą frakcją fosforu w osadach jest frakcja związana z Ca i węglanami (HCl) lecz dla frakcji BD dominującą formą jest SRP kiedy to zawartość formy reaktywnej jest większa od formy nie aktywnej biologicznie NRP. Frakcja ta należy do frakcji bardzo mobilnych, może powodować wzrost stężenia fosforu w toni wodnej. Wysokie stężenia obserwuje się dla frakcji pierwszej ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) tj. frakcji najbardziej mobilnej.

Jezióra znajdujące się powyżej Chodzieskiego w tej samej zlewni mają zgoła odmiennie ukształtowane frakcje fosforu w osadach. Trudności w interpretacji sprawiają osady z Jeziora Karczewnik, które przez wiele lat było zanieczyszczane ściekami poprodukcyjnymi z Fabryki Porcelany w Chodzieży. W Jeziorze Strzeleckim znajduje się znaczna ilość form nie aktywnych biologicznie, powiązanych z Al oraz Fe i przy korzystnych warunkach mogą one być trwale zdeponowane w osadach. Jezioro to pod względem frakcji fosforu niedostępnych biologicznie jest w najlepszym stanie w porównaniu do wyżej wymienionych zbiorników znajdujących się w granicach administracyjnych miasta Chodzież. Mimo to, wszystkie zbiorniki należą do zeutrofizowanych.

Dynamika przemian frakcji fosforu w jeziorze w okresie zalodzenia jest uzależniona od niskich temperatur i spowolnienia procesów mikrobiologicznych. Na przykładzie badań przeprowadzonych na Jeziorze Chełmżyńskim wynika, że dominują formy niereaktywne NRP. W tym czasie fosfor był związany w formach NRP dla frakcji BD, HCl i NaOH. Praktycznie znaczna pula fosforu zgromadzona jest w materiale pochodzenia organicznego.

Zbiorniki zaporowe są specyficznymi układami limnologicznymi znacznie różniącymi się od jezior jak i rzek na których powstały. W okresie letnim w osadach Zbiornika Turawa obserwowano dominację frakcji NaOH SRP, frakcji związanej z żelazem i glinem. Jest ona trzecią pod względem dostępności i z niej uwalniane są fosforany w wyniku zmian warunków pH. W okresie wiosennym dominującą frakcją była frakcja BD NRP oraz BD SRP. Fosfor zgromadzony w tych frakcjach ulega resuspensji do toni wodnej w wyniku obniżenia zawartości tlenu w strefach przydennych. Duży udział frakcji BD NRP świadczy o nagromadzeniu materii organicznej w osadach. W badaniach zauważono zamianę frakcji NaOH, dominującej latem na frakcję bardziej dostępną BD, dominującą wiosną. Prawdopodobnie zmiana ta jest procesem naturalnym nakierowanym na dostarczenie do środowiska kolejnej porcji fosforu dla hydrobiontów w nowym sezonie wegetacyjnym. Latem 2008 roku obserwowano znacznie mniejsze stężenia fosforu badanego pierwiastka w stosunku do wiosny 2009 roku. Może świadczyć to o silnej dynamice wymiany fosforu pomiędzy

osadami a tonią wodną. Zaobserwowano niewielkie ilości frakcji HCl, najmniej dostępnej biologicznie w osadach pobranych zarówno latem jak i wiosną ze Zbiornika Turawa. Fosforany wiążą się w niej z węglanami i wapniem. Może to świadczyć o niskim pH osadów, które nie sprzyja wiązaniu się fosforanów z wapniem. Ilość fosforu uwalniana z osadów do wody jest zależna od stopnia ich uwodnienia. Osady Zbiornika Turawskiego są bardzo silnie uwodnione i może to mieć wpływ na proces wymiany tego pierwiastka między wodą a osadami w zakresie prowadzonych badań do 20 cm miąższości. Dominującymi frakcjami wiosną na Zbiorniku Turawa były BD i NaOH z tym, że ich formy NRP. Może to potwierdzać udział fosforu z tych frakcji szczególnie NaOH w inicjowaniu zakwitów sinic. Maksymalne obserwowane stężenia chlorofilu „a” wynosiły 95 µg/l. Doniesienia o wpływie tej frakcji na intensywny zakwit sinic pojawiły się w 2010 (Peng i Yong, 2010). Dodatkowo wysokie stężenie fosforanów występujących w formach niereaktywnych (NRP) świadczy o nagromadzeniu dużej ilości materii organicznej w osadach Zbiornika Turawa.

W badanych jeziorach generalnie dominowały formy niereaktywne biologicznie, wyjątek stanowi Jezioro Dąbie i Zbiornik Turawa, gdzie procent zawartości fosforu zgromadzonego we frakcjach aktywnych biologicznie był większy lub podobny. Należy stwierdzić, że całkowita zawartość fosforu w badanych osadach była różna w zależności od analizowanego jeziora. Mimo tego można wskazać na pewną stałą tendencję w zmianach zawartości fosforu całkowitego w osadach, kiedy to wiosną jest go wyraźnie mniej niż pod koniec sezonu wegetacyjnego. Obserwowane zjawisko wskazuje na dwie drogi zasilania fosforem. Wiosną mamy do czynienia z zasilaniem wewnętrznym z osadów a pod koniec sezonu wegetacyjnego wzbogacanie osadów w nowe porcje materii organicznej pochodzącej ze zlewni i z sedimentującej materii organicznej wytworzonej z obumierających organizmów głównie planktonu.

Analizując w niniejszej pracy 8 różnych akwenów od jezior przybrzeżnych, po jeziora polodowcowe i zbiorniki zaporowe otrzymano dość duży zakres stężeń fosforu całkowitego w osadach. Ogólnie, zawartość fosforu była w granicach 3 mg P/g s.m. a największe stężenie zanotowano na Jeziorze Trzesiecko i wynosiło 13 mg P/g s.m. Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi należy stwierdzić, że występują podobne zależności w innych jeziorach mimo zastosowania różnych technik specjacji fosforu. Spotykano się z bardzo zróżnicowanym zakresem stężeń jak i zmiennymi relacjami pomiędzy sezonami i analizowanymi frakcjami.

Dzięki sekwencyjnej ekstrakcji fosforu wykonanej dla osadów deponowanych na dnie zatoki u wybrzeży Indii oznaczono od 4,5 do 5,5 mg P/g s.m. w powierzchniowych warstwach osadu. Dominującą frakcją była frakcja fosforu nieorganicznego (Prasad i Ramanathan, 2010). W wodach zasolonych w Zatoce Puckiej w osadach gromadzonych w zagłębieniach refulacyjnych stwierdzono do prawie 3 mg P/g s.m. Jezioro Jamno, które przez wiele lat było miejscem deponowania znacznych ilości zanieczyszczeń organicznych charakteryzuje się ilością fosforu całkowitego w osadach od 2 do 3 mg P/g s.m. Podobne wyniki otrzymano w Jeziorze Dąbie. Zdecydowanie wyższe wartości spotykamy w jeziorach silnie zeutrofizowanych gdzie maksymalnie stwierdzono prawie 13 mg P/g s.m. Jeziora badane z obszaru Wielkopolski i Pojezierza Brodnickiego i Iławskiego charakteryzowały się stężeniami fosforu całkowitego w warstwie osadu do 4 cm miąższości w zakresie od 2 do ponad 6 mg P/g s.m. (Kentzer, 2001).

Różną zawartość fosforu biodostępnego o zróżnicowanym udziale poszczególnych frakcji i całkowitej zawartości fosforu w osadach dennych stwierdzili Wang i inni (2010) dla jezior dorzecza Yangtze. W badanych jeziorach odnotowano różny udział analizowanych frakcji w całkowitej zawartości fosforu, co więcej uznano, że z form biodostępnych dominowała frakcja NaOH. W przypadku badanych jezior to osady Jeziora Dąbie charakteryzowały się podobnymi relacjami. Autorzy wspomnianych badań twierdzą, że w osadach pochodzących z jezior silnie zanieczyszczonych frakcja NaOH ma największy udział. Warto tu zaznaczyć, że badane jeziora w dorzeczu Yangtze charakteryzowały się znacznymi powierzchniami i niewielkimi głębokościami średnimi, najczęściej około 2 m podobnie jak Jezioro Dąbie.

Różne stężenia całkowitej zawartości fosforu na różnych głębokościach maksymalnie do 45 cm, odnotował także Kisand (2005) na Jeziorze Verevi w Estoni. W badaniach wykazał wysoki udział frakcji NaOH NRP w warstwach powierzchniowych, natomiast w warstwach głębszych zwiększał się udział frakcji HCl. Udział frakcji najbardziej dostępnych odnotował w warstwach do 10 cm. W badanych jeziorach z podobną sytuacją mamy do czynienia w osadach jeziora Jamno w próbie z sierpnia 2008, gdzie ilość fosforu we frakcji HCl wzrasta wraz z głębokością osadu, a udział form najbardziej dostępnych biologicznie na niektórych stanowiskach maleje. Na niektórych jeziorach z okresowo pojawiającą się stratyfikacją termiczną mamy dominację form reaktywnych, biologicznie dostępnych, w powierzchniowych warstwach osadu co widać wyraźnie w rdzeniach osadu Jeziora Trzesiecko.



Dominującą frakcją w osadach zgromadzonych w dwóch greckich jeziorach była frakcja HCl a następnie NaOH. Fosfor związany z wapniem stanowił od 59-74% nieorganicznego fosforu. Badający wykazali również różnicę w zawartości fosforu związanego z metalami (NaOH) w różnych typach jezior. Stężenie fosforu we frakcji NaOH było wyższe w jeziorach hipertroficznym niż mezo-eutroficznym. Dalsze badania ukazały, że frakcja NaOH była najbardziej reaktywna w jeziorze o statusie pośrednim mezo-eutroficznym, a frakcja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  była najbardziej reaktywna w jeziorze hipertroficznym (Kaiserli i in., 2002). Badania Zbiornika Turawa o zaawansowanej trofi wskazującej na hipertrofię ukazały dominację frakcji NaOH lub BD zależnie od terminu poboru próby.

W eutroficznym Jeziorze Dianchi w Chinach podobnie jak w większości prezentowanych w pracy wynikach koncentracja fosforu była wyższa w wierzchnich warstwach osadu (0-10 cm) niż w głębszych warstwach. Autorzy tłumaczą ten proces rozwojem przemysłu, rolnictwa i urbanizacji zlewni jeziora. Ciekawie wyszły wyniki silnego zróżnicowania przestrzennego pomiędzy częściami jeziora. W osadach części jeziora otoczonego obszarami o szybkim rozwoju urbanizacji i bogatymi w żelazo i glin dominującą frakcją fosforu była frakcja NaOH. W innej części dominowała forma związana z wapniem tj. HCl. W tym miejscu występowały skały bogate w wapń co sprzyjało pojawianiu się wiązań fosforu z Ca (Gao i in., 2005).

Inne badania ukazują znaczący wpływ samego zakwitnięcia sinicowego na zmiany stężeń poszczególnych frakcji fosforu w płytkim Jeziorze Upper Klamath Lake w Oregonie. W warstwie 2 cm osadu dennego stwierdzono, że znacząco obniżyło się stężenie fosforu początkowo związanego z hydroksotlenkami a wzrosło natomiast stężenie rezydualnej frakcji fosforu (suma NRP) (Nansy i in., 2009).

Pełna analiza porównawcza jest często utrudniona, gdyż wiele prac na temat specjacji fosforu osadów jezior i zatok morskich obejmuje różną miąższość osadu od powierzchniowego po warstwy głębsze, niekiedy bez ich podziału na tzw. "wiek osadu" i często stosując różnorodną metodykę. Zastosowane w pracy sekwencyjne frakcjonowanie fosforu i podział na formy reaktywne i niereaktywne według zaproponowanej metodyki przez Lewandowskiego (2002) wniosło znacznie więcej informacji niż stosowane metodyki w wielu publikacjach krajowych i zagranicznych. W praktyce każdorazowo jest to metodyka zaproponowana przez Psennera i innych (1988) choć coraz częściej podlegająca modyfikacjom celem wzrostu precyzji i wiarygodności. Analiza specjacyjna wykonana została na miąższości osadów z podziałem na 5 wycinków od powierzchni do głębokości 20

cm W wielu ośrodkach badano jedynie powierzchniowy osad oraz nie przeprowadzając sekwencjonowania dla form niedostępnych biologicznie czyli niereaktywnych traktując je jako fosfor rezydualny (Gonsiorczyk i in., 1998; Rydin 2000; Kentzer, 2001; Wauer i in., 2005; Kowalczevska-Madura i in., 2005; Mieszczankin i Wiśniewski, 2006; Wiśniewski i in., 2010; Ishii i in., 2010; Gikuma-Njuru i in., 2010). Rekomendowano także pobór rdzenia osadu do miąższości 30 cm uznając to za poprawne, gdyż warstwa ta jest najbardziej aktywna w uwalnianiu fosforu. Zjawisko to jest szczególnie mocno widoczne w jeziorach stratyfikowanych i zbiornikach zaporowych z odtlenionym hipolimnionem (Rydin i Welch, 1999).

Zastosowanie modeli z wykorzystaniem regresji wielorakiej dało stosunkowo zadowalający wynik. W olbrzymiej ilości danych stwierdzono istotne związki a regresja wieloraka odznaczała się wysokim procentem wyjaśnienia zmienności minimalnie do 81%. Najważniejszym rezultem tych analiz jest odpowiedzenie na pytanie od czego zależy zawartość fosforu fosforanowego w wodach naddennych i jakie substancje/związki mają istotny wpływ na zasilanie wewnętrzne z osadów. W jeziorach politroficznych do jakich zaliczono Jezioro Trzesiecko i Chodzieskie o zawartości fosforanów nad dnem decyduje między innymi pora i frakcja fosforu NaOH zarówno SRP i NRP. Podobnie na znaczenie tej frakcji w jeziorach silnie zeutrofizowanych wskazywało wielu autorów (Kaiserli i in., 2002; Gao i in., 2005; Wang i in., 2010). Duże znaczenie mają niektóre metale jak Mn, Mg i Fe. W przypadku fosforu ogólnego model wskazał na istotne związki z frakcjami BD i również NaOH z tym, że wyłącznie ich formy NRP (niereaktywne) co wydaje się zgodne z ogólnym poglądem o ilości fosforu organicznego decydującego o wartości Pog.

Model dla jezior przybrzeżnych wskazał na zupełnie inne istotne zmienne i tak z frakcji fosforu istotną zmienną okazała się jedynie frakcja HCl SRP i BD SRP ale o bardzo niskich współczynnikach regresji (odpowiednio  $b=0,095$  i  $b=0,054$ ). Decydujące okazały się związki azotu wód naddennych zarówno organiczne jak i mineralne, szczególnie  $\text{NH}_4$ , którego  $b=6,785$ . Z metali, ujemne współczynniki regresji mają stężenia Ca i Fe. Model dla Pog równie wysoko opisał zmienność wyjaśniając ją aż w 94%. W tym przypadku z frakcji fosforu jedynie zmienna  $\text{NH}_4\text{Cl}$  NRP okazała się istotna. Nadal w modelu zmiennymi istotnymi są stężenia różnych związków azotu od mineralnych po organiczne. Dodatkowo współczynniki regresji mają Ca, Fe i Mn. Na dużą rolę związków azotu w wodzie nadosadowej w uwalnianiu fosforu z osadów dennych płytkich jezior wskazali Ishii i inni

(2010). Wskazali on, że koncentracje związków azotu wpływają na uwalnianie fosforu cząsteczkowego do toni wodnej (Ishi i in., 2010).

Ważnym dla celów diagnostycznych okazał się model dla zmiennej zależnej fosforu fosforanowego w wodach interstycjalnych P-PO<sub>4</sub>. Model wskazał na istotne zmienne jakimi okazały się frakcje fosforu reaktywnego (SRP) dla NH<sub>4</sub>Cl, BD i HCl. Ciekawe, że w przypadku zbiornika zaporowego największe znaczenie dla stężeń fosforu fosforanowego w wodzie interstycjalnej ma frakcja HCl, która jest wskazywana jako najmniej dostępna. Wynik taki może sugerować niskie pH osadów i uwalnianie fosforanów z kalcytów i hydroapatytów tj. związków fosforu i wapnia (Cooke i in., 2005). Zbiornik Turawa jest miejscem depozytu osadu wnoszonego ze zlewni silnie przekształconej i uprzemysłowionej (kopalnie, huty metali) co może być bezpośrednią przyczyną niskiego pH osadu.

W literaturze przedmiotu rzadko spotyka się próby modelowania stężeń fosforanów w wodach naddennych i wodach interstycjalnych w zależności od właściwości fizykochemicznych osadu i wody. Interesującą propozycję przedstawił w swoim modelu Kopáček i in. 2005, kiedy to uwalnianie fosforu z osadów dennych do kolumny wody jest zależne od proporcji frakcji NaOH/(NH<sub>4</sub>Cl + BD). W modelu używa się wartości stężeń fosforu frakcji NaOH związanej z Al. W nowszej publikacji autorzy zastrzegają, że model wcześniejszy jest efektywny tylko w warunkach beztlenowych kiedy stosunek Al/Fe > 3 (Lake i in., 2007). Obecnie trudno mówić o modelach o powszechnym zastosowaniu i raczej należy oczekiwać modelu dla typów jezior i poziomu eutrofizacji. Osobnym zagadnieniem będą modele dla wód estuariowych i zatok morskich czego dowodzi oszacowany model dla jezior przybrzeżnych badanych w prezentowanej pracy.

Stosowanie wielowymiarowej analizy danych jest dość powszechne i z uwagi na różnorodność metodyki frakcjonowania trudne do porównania. Dla przykładu analiza skupień (CA) dla frakcji fosforu, wybranych metali i zawartości materii organicznej w osadach zbiornika zaporowego Lobo-Broa (Brazylia) dała odmienne wyniki niż przeprowadzona dla całej próby z badanych akwenów. Podobnie, jak w niniejszej pracy, wysokie podobieństwo stwierdzono pomiędzy Fe i NaOH NRP (Chalar i Tundisi, 2001). Do rozwiązywania skomplikowanych problemów stosuje się coraz bardziej wyrafinowane metody łącznie z sieciami neuronowymi. Dla oceny statusu troficznego dla ponad 1500 jezior w USA zastosowano sztuczne sieci neuronowe (ANN) i istotne zmienne wyjaśniające 90% zmienności to Pog, NO<sub>3</sub>, mętność, SD, przewodność, wysokość n.p.m., H<sup>+</sup> i pH (Strobl i in., 2007).

Podjęcie zabiegu rekultywacji wymaga nie tylko bardzo dobrego rozpoznania ekosystemu, wnikliwych i szczegółowych badań osadu, oceny zlewni ale także hydrologii zbiornika i zasilania wodami podziemnymi. Strumień wody docierający do misy jeziora wnosi szereg różnorodnych substancji w tym biogeny. Część z tych biogenów opuści ekosystem wraz z wodami podziemnymi, a część będzie podlegać procesom biogeochemicznym i na długi okres czasu wzbogacać wody jeziora czy zbiornika. Wody podziemne mogą dostarczać łatwo przyswajalne formy azotu w ilościach zbliżonych do wartości spotykanych w danym jeziorze (Witek i Jarosiewicz, 2010). Dokładana znajomość przepływu mas wody przez dany zbiornik zwykle pozwala na lokalizację potencjalnych miejsc kumulacji zawiesiny i co za tym idzie precyzyjniej dobierać działania rekultywacyjne.

W opracowaniach monograficznych i pracach przeglądowych rekomenduje się różne metody rekultywacji wskazując jednak na metody będące pewnego rodzaju kombinacjami, jako najefektywniejsze (Wiśniewski, 2000, Cooke i in., 2005). Stosowane i praktycznie wykorzystane to techniki nakierowane na napowietrzanie, natlenianie czystym tlenem, biomanipulację, usuwanie osadów, wytrącanie fosforu z toni wodnej, immobilizacja fosforu w osadach, izolowanie osadów od kolumny wody (*capping*).

Wychodząc z podstawowego założenia, że największe zasoby fosforu w jeziorach znajdują się w osadach to sprawą oczywistą staje się wybór metody działań rekultywacyjnych. Dziś nasza wiedza na temat związków fosforu występujących w osadach ich biogeochemicznych przemian jest bogata ale nadal niewystarczająca by precyzyjnie dobrać metodę rekultywacji. Metodę dającą trwałe efekty i stabilny stan ekosystemu. Najnowsze badania donoszą, że przemiany frakcji fosforu w osadach zależą od aktywności mikrobiologicznej osadu, gdzie następuje ich translokacja, transformacja i zmiany ilościowe (Qian i in., 2010). To może w praktyce zwrócić uwagę na nowe metody rekultywacji z grupy "Inżynierii biomasą" (patrz str. 16).

W roku 2003 podjęto dość ciekawą próbę preselekcji metod rekultywacji w zależności od kilku ważnych parametrów limnologicznych i morfologicznych misy jeziora i uwalniania fosforu z osadów dennych (Schauser i in., 2003). Preselekcja miała za zadanie dobranie konkretnej metody w zależności od typu jeziora, np. głębokie - płytkie, stratyfikowane itd. Wśród metod rekultywacyjnych znalazły się metody z zastosowaniem koagulantów żelazowych i glinowych, natlenianie z zastosowaniem azotanów lub tlenu, użyciem związków wapnia, izolowanie osadów od kolumny wody, usuwanie osadów, usuwanie wód hipolimnionu i przepłukiwanie. Autorzy sami jednak zaznaczają, że ma to być pewnego

rodzaju dobór scenariusza rekultywacji z założeniem ograniczenia dopływu biogenów ze źródeł zewnętrznych. Również stwierdzają konieczność konsultacji ze specjalistami gdyż każdy akwen jest określony unikatowymi warunkami (Schauser i in., 2003). Te analizy i metody preselekcji zapoczątkowały tworzenie komputerowych baz danych o technikach rekultywacji wybieranych poprzez internet np. dSED.

Ukształtowanie misy jeziornej i wiedza na temat dróg transportu osadów ze zlewni do strefy litoralu oraz osadów wytworzonych z autochtonicznej materii organicznej jest podstawą do dalszych rozważań o potencjalnych metodach rekultywacji. Zapewne inne musi być podejście do płytkich zbiorników, w których praktycznie cała misa jeziorna jest pod silnym wpływem warunków zewnętrznych np. jezioro Jamno i Dąbie. Inaczej będziemy podchodzić do problemu rekultywacji przy zbiornikach głębokich i stratyfikowanych o skomplikowanej batymetrii i licznych miejscach akumulacji osadu. Trudności w dobrym doborze metod rekultywacji sprawić mogą jeziora o pośrednich głębokościach maksymalnie do około 10 m, okresowo stratyfikowanych o polimiktycznym charakterze. Do takich jezior należy badane Jezioro Trzesiecko czy Jezioro Chodzieskie.

Generalnie funkcjonuje pogląd, że fosfor zgromadzony w osadach jakby tworzył dwie części, biologicznie dostępną zgromadzoną we frakcjach  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , BD i NaOH oraz depozyt fosforu oznaczony we frakcjach HCl i fosforze rezydualnym uznawanym jako fosfor trwale związany (Mieszczankin i Wiśniewski, 2006). Aktualne badania i przegląd literatury skłania raczej do innego spojrzenia na problem możliwości zasilania fosforem z osadów dennych. Frakcjonowanie osadu według metody zaproponowanej w niniejszej pracy ukazało znacznie większe zróżnicowanie frakcji zwanej wcześniej jako rezydualna, która w rzeczywistości podlega dynamice zmian pomiędzy sezonami i także ulega uwalnianiu do toni wodnej. Prawdopodobnie szybko rozwijające się metody badawcze z zakresu NMR pozwolą na wyjaśnienie cyklu biogeochemicznego fosforu w osadzie (Reitzel i in., 2006; Qian i in., 2010). Ustalenie ilości fosforu biodostępnego w osadzie w zakresie określonej miąższości jest podstawowe do obliczenia dawki preparatu stosowanego przy obróbce osadu (np.  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ). Znacznie łatwiej postępować w przypadku obliczeń dawki koagulanta zastosowanego do strącenia fosforanów i zawiesiny z toni wodnej przy znanych stężeniach w wodzie. W okresie silnego mieszania wód praktycznie fosforany i wiele innych związków jest równomiernie wymieszana w całej toni wodnej. Silne zróżnicowanie pojawia się przy stratyfikacji termicznej pomiędzy strefami oddziaływania światła czy w trakcie pojawienia się oksykliny przy braku zróżnicowania termicznego. Jest to częste zjawisko w

eutroficznych zbiornikach polimiktycznych okresowo stratyfikowanych np. Jeziorze Trzesiecko.

Szeroko stosowane w praktyce koagulanty do strącania fosforu z toni wodnej to związki Fe, Al i Ca. Stosowanie koagulantów jest preferowane z uwagi na koszty i łatwość dozowania np. bezpośrednio do toni wodnej ze sprzętu pływającego. Czy można zatem odpowiedzieć na pytanie o cechy koagulanta, który będzie spełniał najlepsze warunki i oczekiwania. Można ich wymienić kilka: bezpieczny dla środowiska a stosowana dawka nie jest toksyczna, łatwy w aplikacji i transporcie, niskie koszty i dający trwałe efekty w ekosystemie. Używane w Polsce koagulanty do strącania fosforanów w wodach jezior to dla przykładu siarczan żelaza III (PIX-112, -113), chlorek żelaza III (PIX-111) oraz chlorek poliglinu (PAX-25). Na stabilizację pożądanego stanu ekologicznego jeziora poddanego zabiegowi trzeba dłuższego okresu czasu. Obecnie w Polsce rekultywowane przy zastosowaniu preparatu PAX-25 jest Jezioro Długie w Olsztynie (Gawrońska i in., 2005) a przy zastosowaniu preparatu PIX-112 Jezioro Trzesiecko koło Szczecinka (Heese i in., 2008).

Uzyskanie stabilności ekologicznej metodą strącania fosforanów z toni wodnej jest niewystarczające gdyż zasilanie z osadów jest często bardzo wysokie przekraczające możliwości strącania przy stosowaniu bezpiecznych dawek koagulanta nie zagrażających hydrobiontom. W ostatnim roku (2009) rozpoczęto prace nad metodą rekultywacji nazwaną „Flock and Lock”, kiedy to zastosowano strącanie koagulantem i blokowanie resuspensji fosforu z osadów z zastosowaniem sorbentu glinki bentonitowej z lantanem o nazwie handlowej Phoslock (Lurling i van Oosterhout, 2009). Użyty koagulant to polichlorek glinu zawierający prawie 40% tlenku glinu  $Al_2O_3$  i dodatkowo użyto  $Ca(OH)_2$  celem regulacji pH.

Badania zawartości różnych frakcji fosforu w osadach dennych przynoszą nowe informacje i należą do wyjątkowo przydatnych w oparciu, o które możemy formułować zalecenia co do metod rekultywacji. Sprawą pilną do rozwiązania jest uzyskanie wiarygodnych danych co do metody obliczania zawartości fosforu w osadach dennych w postaci biodostępnej podlegającej sezonowym przemianom. Obecnie po zsumowaniu form biologicznie dostępnych określanych jako SRP otrzymamy wynik zaniżony. Może być to też przyczyną niepowodzeń przy rekultywacji metodą inaktywacji fosforu w osadach. Prawdopodobnie do bilansowania należy, co niektórzy autorzy proponowali, doliczyć część form NRP. Całkowite pominięcie frakcji HCl może być również błędne. Przeprowadzone analizy świadczą o zmianach tej frakcji w sezonie zależnie od miejsca poboru próby i badanej warstwy (wiek osadu). Inne obserwacje poczynili Wang i inni (2009) w wodach estuarium

kiedy to pula fosforu związanego z Ca (HCl) nie ulega zmianie a tylko frakcja związana z żelazem i glinem uznana jako allochtoniczna ulega przemianom. Dodatkowo ważną informacją jest miąższość osadu, którą uznamy za istotną przy zasilaniu w fosfor kolumny wody. Proponowana miąższość na 4-5 cm była w literaturze wielokrotnie krytykowana. W praktyce winniśmy kierować się zasięgiem bioturbulencji (mieszania osadu), która na przykład w wyniku żerowania ryb bentosożernych może dochodzić do 15 cm (Heese 2005a). Tak więc proponowana do bilansowania miąższości osadu winna wynieść około 20 cm.

Badania specjacyjne fosforu w osadach wskazują na konieczność uwzględniania w zabiegu rekultywacji terminu aplikacji. Po pierwsze osady charakteryzują się zmiennością sezonową pod względem zawartości fosforu całkowitego i wzajemnymi relacjami co do frakcji i ich form SRP i NRP. Ta wiedza wskazuje wyraźnie na termin aplikacji. Osady są najbogatsze w zasoby fosforu pod koniec sezonu wegetacyjnego i znaczne zubożone na wiosnę poprzez aktywną (prawdopodobnie mikrobiologiczną) transformację fosforu we frakcjach i ich translokację do toni wodnej na co wskazywał już wcześniej Boers i inni (1998). To pokazuje wyraźnie, że termin aplikacji koagulantów do osadów winien być wykonany późną jesienią. Aplikacja na przykład wczesną wiosną winna być traktowana jako dodatkowa (dawka podzielona na jesień i wiosnę) ograniczająca wystąpienie zakwitów fitoplanktonu co daje szansę na rozwój makrofitów zanurzonych konkurujących o zasoby fosforu z fitoplanktonem.

Trzeba pamiętać, że źle dobrane dawki będą powodować zaburzenia w procesie rekultywacji. W eutroficznym i hipereutroficznym jeziorach osady uwalniające fosforany opóźniają proces rekultywacji (Lai i Lam, 2008; Gikuma-Njuru i in. 2010).

Już na zakończenie warto się zastanowić nad poprawnością terminu „analiza specjacyjna fosforu osadów dennych” czy jedynie „frakcjonowanie fosforu osadów dennych”. W literaturze krajowej i zagranicznej termin ten jest używany zamiennie (Andrieux i Aminot, 1997; Carreira i Wagener, 1998; Liu i in., 2007; Monbet i in., 2007; Machesky i in., 2010; Peng i Yong, 2010.). Wiadomo, że oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastka w próbce wody czy osadu dennego ma znaczenie diagnostyczne mocno ograniczone. W przypadku fosforu jest to szczególnie ważne z uwagi na znaczenie biodostępności dla żywych organizmów. W takim ujęciu uprawnione może być użycie terminu „specjacji funkcjonalnej”. Próbkę osadów dennych jest pobrana w fazie stałej i przygotowanie jej do dalszych oznaczeń wymaga działań o charakterze sekwencyjnym wtedy można mówić o specjacji funkcjonalnej (Hulamicki, 1998).

## 8. WNIOSKI

- Zastosowana technika sekwencyjnej ekstrakcji fosforu osadów jeziornych z rozdzieleniem poszczególnych frakcji na formy reaktywne, dostępne biologicznie (SRP) i formy niereaktywne o ograniczonym dostępie biologicznym (NRP) pozwała na dokładniejsze poznanie złożonych procesów przemian fosforu zachodzących w osadach jezior.
- Zawartość fosforanów i fosforu ogólnego w jeziorach politroficznych silnie zeutrofizowanych jest uzależniona od zasobów fosforu znajdujących się w osadach i takich metali jak Mn, Mg i Fe.
- W jeziorach przybrzeżnych o stężeniu fosforanów i fosforu ogólnego w wodzie nadosadowej w większym stopniu decydują stężenia różnych form azotu i metali (Ca, Mn i Fe) niż stężenia poszczególnych frakcji fosforu w osadzie.
- Frakcją decydującą o stężeniu fosforanów w wodzie interstycjalnej osadów Zbiornika Turawa jest frakcja HCl z jej obiema formami SRP i NRP.
- Brak istotnego wpływu wieku osadu, czyli kolejnych warstw, od powierzchni w głąb pobieranego rdzenia, na zmienną P-PO<sub>4</sub> (fosforany w wodzie interstycjalnej) wskazuje na brak stałych zmian kierunkowych związanych ze stężeniem fosforu w kolejnych frakcjach i niższych warstwach osadu co potwierdza model regresji krokowej dla Zbiornika Turawa i analiza skupień.
- Źródłem fosforanów w wodzie interstycjalnej osadów może być frakcja NaOH związana z tlenkami metali Fe i Mn głównie jej forma SRP, wymaga to jednak potwierdzenia na przykład metodami z wykorzystaniem znakowanego fosforu izotopem radioaktywnym (NMR).
- Analiza skupień wskazuje na silniejsze podobieństwo stężeń fosforu reaktywnego i niereaktywnego we frakcjach BD, NaOH i HCl w odróżnieniu od stężeń fosforu frakcji najbardziej dostępnej NH<sub>4</sub>Cl i jej form SRP i NRP.
- Frakcje NH<sub>4</sub>Cl i BD są silnie związane ze stężeniami żelaza (Fe) a frakcje NaOH i HCl są związane ze stężeniem wapnia (Ca) charakteryzując się nieco słabszymi korelacjami dla poszczególnych ładunków (analiza składowych głównych).
- Cała pula biodostępnego fosforu w osadach nie może być efektem prostego sumowania form reaktywnych zwanych jako SRP, gdyż formy te podlegają zmianom



ilościowym zależnie od pory roku i zależą od wielu czynników zewnętrznych jak pH, potencjału redox i temperatury.

- Obniżenie zawartości fosforu całkowitego w osadach wiosną jest efektem zasilania wewnętrznego do toni wodnej zaś obserwowany wzrost zawartości fosforu całkowitego w osadach pod koniec sezonu wegetacyjnego jest skutkiem wzbogacania osadów w fosfor pochodzący ze zlewni i z sedimentującej materii organicznej wytworzonej z obumierających organizmów głównie planktonu.
- Frakcjonowanie osadu według metody zaproponowanej w niniejszej pracy ukazało znacznie większe zróżnicowanie frakcji zwanej wcześniej jako rezydualna, która w rzeczywistości podlega dynamice zmian pomiędzy sezonami i uwalnianiu do kolumny wody.
- Metody rekultywacji nastawione na chemiczną obróbkę osadu winny uwzględniać sezonowe zmiany zasobów fosforu zgromadzonych w osadach.
- Do bilansowania ładunku fosforu biodostępnego w osadach jeziornych winniśmy brać warstwę osadu w zasięgu bioturbulencji (biologicznego mieszania osadu) wynoszącą około 20 cm.
- Strącanie fosforu z toni wodnej, niezależnie od zastosowanego koagulanta, winno być uzupełniane o metody prowadzące do trwałego wytrącenia fosforu w osadach np. do tworzenia apatytów.
- Termin aplikacji koagulantów i sorbentów do osadów winien być wykonany późną jesienią wraz z dodatkową aplikacją wczesną wiosną kolejnego roku celem ograniczenia wystąpienia zakwitów fitoplanktonu co daje szansę na rozwój makrofitów zanurzonych konkurujących o zasoby fosforu.
- Poprawnie przeprowadzony zabieg rekultywacji jezior i zbiorników pozwala na trwałą i zrównoważony rozwój społeczności lokalnej, który jest uzależniony od dostępu do zasobów wodnych przynajmniej o dobrym stanie ekologicznym.

## 9. LITERATURA

- 1. Ahlgren J., Tranvik L., Gogoll A., Waldebäck M., Markides K., Rydin E. 2005.** Depth attenuation of biogenic phosphorus compounds in lake sediment measured by <sup>31</sup>P NMR. *Environmental Science Technology* 39, 867-872.
- 2. Ahlgren J., Reitzel K., Danielsson R., Gogoll A., Rydin E. 2006.** Biogenic phosphorus in oligotrophic mountain lake sediments: Differences in composition measured with NMR spectroscopy. *Water Research* 40, 3705-3712.
- 3. An W. C., Li X. M. 2009.** Phosphate adsorption characteristics at the sediment-water interface and phosphorus fractions in Nansi Lake, China, and its main inflow rivers. *Environ Monit Assess* 148, 173-184.
- 4. Andrieux F., Aminot A. 1997.** A two - year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, 17, No. 10, 1229-1245.
- 5. Andrieux-Loyer F., Aminot A. 2001.** Phosphorus Forms Related to Sediment Grain Size and Geochemical Characteristics in French Coastal Areas. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 52, 617-629.
- 6. Annadotter H., Cronberg R., Aagren B., Lundstedt P., Nilson A., Strobeck S. 1999.** Multiple techniques for lake restoration. *Hydrobiologia* 395/396, 77-85.
- 7. Auvray F., Hullebusch E. D., Deluchat V., Baudau M. 2006.** Laboratory investigation of the phosphorus removal (SRP and TP) from eutrophic lake water treated with aluminium. *Water Research* 40, 2713-2719.
- 8. Azevedo SMFO., Carmichael WW., Jochimsen EM., Lau S., Shaw GR., Eaglesham GK. 2002.** Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, 181, 441-446.
- 9. Bartoszek L. 2007.** Wydzielanie fosforu z osadów dennych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* Nr 240.
- 10. Bielański A. 1987.** Podstawy chemii nieorganicznej, część 2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa;
- 11. Błaszczak T. i in. 2001.** Woda. W: Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w roku 2000. Wyd. Bibl. Monitoringu Środowiska, Szczecin, 67-134.

12. **Boers P.C.M., Van Raaphorst W., Van der Molen D.T. 1998.** Phosphorus retention in sediments. *Water Science Technology* 37, No. 3, 31-39.
13. **Bolewski A. red. opr. Bąk B. 1987.** Fosfor - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Warszawa : Wydawnictwa Geologiczne
14. **Borówka R. K., Osadczuk A., Witkowski A., Wawrzyniak - Wydrowska B., Duda T. 2005.** Late Glacial and Holocene depositional history in the eastern Part of the Szczecin Lagoon (Great Lagoon) basin - NW Poland. *Quaternary International* 130, 87-96.
15. **Caraco N.F., Cle J.J., Dtrayer D. R. 1996.** Filtration of Hudson River Water by Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*). *Estuaries*, vol 19, no. 4, 824-832.
16. **Carman R., Edlunda G., Dambergb C. 2000.** Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: a <sup>31</sup>P NMR study. *Chemical Geology* 163, (1-4), 101-114.
17. **Carmichael WW., Azevado SMFO., An JS., Molica RJR., Jochimsen EM., Lau S., Rinehart KL., Shaw GR., Eaglesham GK. 2001.** Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. 109 (7), 663-668.
18. **Carpenter, S.R., 2003.** Regime shifts in lake ecosystems: pattern and variation. Excellence in Ecology Series Number 15. Ecology Institute, Oldendorf/Luhe, Germany.
19. **Carreira R., Wagener A. 1998.** Spatial of Sewage Derived Phosphorus in Coastal Sediments from Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 36, 818-827.
20. **Chalar G., Tundisi J.G. 2001.** Phosphorus Fractions and Fluxes in the Water Column and Sediments of a Tropical Reservoir (Lobo-Broa-SP). *Internat. Rev. Hydrobiol.* 86. 182-194.
21. **Choiński A. 1991.** Katalog jezior Polski, cz. II – Pojezierze Mazurskie, Poznań s. 127.
22. **Choiński A., Lange W. 1996.** Zmienność przewodności elektrolitycznej właściwej wód jeziora Jamno. W: *Rocznik fizyczno-geograficzny*, tom I. Wydawnictwo DJ Gdańsk.
23. **Choiński A. 2001.** Analizy zmian powierzchni i objętości jeziora Jamno. *Limnological Review*. vol 1, 41-44.
24. **Cierpiszewski L. 2002.** Rewitalizacja jeziora Trzesiecko w Szczecinku w latach 2003-2006 metodą chemiczną, załącznik do operatu wodno prawnego, maszynopis
25. **Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson S.A., Nichols S.A. 2005.** Restoration and Management of Lakes and Reservoirs, third edition. Taylor & Francis Group.

26. **Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P. L. 1995.** Chemia nieorganiczna, podstawy, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa;
27. **Cronberg G., Annadotter H., Lawton L.A. 1999.** The occurrence of toxic bluegreen algae in Lake Ringsjon, southern Sweden, despite nutrient reduction and fish biomanipulation. *Hydrobiologia* 404, 123-129.
28. **Dittrich M., Dittrich T., Sieber I., Koschel R. 1997.** A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake, Institute of Freshwater Ecology and Inland Fisheries, Germany, Physics Department, Technical University Munich, Germany, Hahn-Meitner Institute, Germany, *Water Research* 31, No. 2, 237-248.
29. **Dojlido J. R. 1995.** Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok;
30. **Dondajewska R., 2008.** Seasonal and spatial changes in phosphorus and organic matter content in bottom sediments of a shallow reservoir. *Limnological Review* 8, 4: 159-164.
31. **Donderski W., Kalwasińska A. 2003,** Occurrence of Physiological Properties of Bacterioplankton of Lake Chełmżyńskie (Poland), *Pol. J. Env. St.*, 3, 287-295.
32. **Donabaum K., Schagerl M., Dokulil M.T. 1999** Integrated management to restore macrophyte domination. *Hydrobiologia* 395/396, 87-97.
33. **Dyrektywa Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, tzw. Ramowa Dyrektywa Wodna (2000/60/WE).**
34. **Egemose S., Wauer G., Kleeberg A. 2009.** Resuspension behavior of aluminium treated lake sediments: effects of ageing and pH. *Hydrobiologia* 636, 203-217.
35. **Egemose S., Reitzel K., Andersen F., Flindt M. 2010.** Chemical Lake Restoration Products: Sediment Stability and Phosphorus Dynamics. *Environmental Science & Technology* 44, issue 3, 985-991.
36. **Elser J.J. 1999.** The pathway to noxious cyanobacteria blooms in lakes: the food web as the final turn. *Freshwater Biol.* 42, 537-543.
37. **Ferrier M.D., Butler Sr. B.R., Terlizzi D.E., Lacouture R.V. 2005.** The effects of barley straw (*Hordeum vulgare*) on the growth of freshwater algae. *Bioresource Technology* 96, 1788-1795.

- 38. Filipiak J., Raczyński M. 2000.** Jeziora zachodniopomorskie (zarys faktografii). Akademia Rolnicza w Szczecinie, Szczecin, s. 126, 204.
- 39. Gao L., Zhou J. M., Yang H., Chen J. 2005.** Phosphorus fractions in sediment profiles and their potential contributions to eutrophication in Dianchi Lake. *Environmental Geology* 48, 835-844.
- 40. Gawrońska H., Brzozowska R. 2002.** Influence of the PAX coagulant application on internal loading in Lake Długie. *Limnological Review* 2, 111-119.
- 41. Gawrońska H., Brzozowska R., Grochowska J., Lossow K. 2001.** Effectiveness of PAX and PIX coagulants In phosphorus reduction In a Lake – laboratory experiments, *Limnological review* 1, 73-82.
- 42. Gawrońska H., Lossow K. 2003.** Possibilities of Saprotrophic Lake Recultivation Exemplified by Lake Długie in Olsztyn, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Department of Environmental Protection Engineering, *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 12, No 3, 301-307.
- 43. Gawrońska H., Lossow K., Grochowska J. 2005.** Rekultywacja Jeziora Długiego w Olsztynie, Studio Przygotowawcze Wydawnictw „Edycja”, Olsztyn.
- 44. Gelda R., Effler S. 2000.** A River Water Quality Model for Chlorophyll and Dissolved Oxygen that Accommodates Zebra Mussel Metabolism. *Water Quality and Ecosystem Modeling*, 1, 271– 309.
- 45. Golachowska J. 1977.** Oznaczanie całkowitej zawartości fosforu mineralnego i organicznego w osadach dennych. *Roczniki Nauk Rolniczych seria H*, tom 9839-49
- 46. Golachowska J.B. 1979.** Phosphorus forms and their seasonal changes in water and sediments of Lake Plußsee. *Arch. Hydrobiol.* 86, 2, 217-241
- 47. Góldyn R., 1996.** Rekultywacja zbiorników wodnych metodą biomanipulacji - przykład zbiornika Maltańskiego w Poznaniu. W: II Konferencja Naukowo - Techniczna pt. Ochrona i Rekultywacja Jezior i Zbiorników Zaporowych, Międzyzdroje 7-8 marca 1996, 63-71.
- 48. Gomółka E., Szaynok A. 1997.** Chemia wody i powietrza, wydanie IV, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław;
- 49. Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R. 1998.** Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic lake district (Germany), *Water Science Technology*, 37, No. 3, 51-58;

- 50. Górniak A., Wiśniewolski W., Kornijów R. 2006.** Program rekultywacji i funkcjonowanie zbiornika w pierwszym okresie jego realizacji w latach 2000 - 2004. W: Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990 - 2004 i jego rekultywacja, red. Górniak. Białystok, 119-124.
- 51. Grover J. P., Baker J. W., Ureña-Boeck F., Brooks B. W., Errera R. M., Roelke D. L., Kiesling R. L. 2007.** Laboratory tests of ammonium and barley straw extract as agents to suppress abundance of the harmful alga *Prymnesium parvum* and its toxicity to fish. *Water Research* 41, 2503-2512.
- 52. Grzybowski M., Endler Z. 2003.** Zespoły hydromakrofitów jeziora Karczewnik w Chodzieży (Wielkopolska Północna). *Biuletyn Nauk UWM*, nr. 4 (23), 113-122.
- 53. Grzybowski W. 2006.** Transformacja rozpuszczonej materii organicznej pod wpływem promieniowania słonecznego. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego. Gdańsk.
- 54. Gurwin J. red. 2008.** Hydrogeologia. Ocena stanu ekologicznego Jeziora Turawskiego w celu opracowania działań na rzecz jego poprawy. *Acta Universitatis Wratislaviensis*. Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław. w druku.
- 55. Hao H., Wu M., Chen Y., Tang J., Wu Q. 2004.** Cavitation mechanism in cyanobacterial growth inhibition by ultrasonic irradiation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 33, 151-156.
- 56. Heese T. 1997.** Ocena stanu środowiska i funkcjonowanie ekosystemu Jeziora Jamno na podstawie badań monitoringowych w latach 1995-1996. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej, maszynopis.
- 57. Heese T. 2004.** Ocena metod rewitalizacji jeziora Trzesiecko w celu uzyskania pożądanego stanu stabilizacji. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej, maszynopis, Koszalin.
- 58. Heese T. 2005a.** Wspomaganie procesów rekultywacji jeziora Trzesiecko aktywnymi formami gospodarki rybacko – wędkarskiej. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińska, maszynopis, Koszalin.
- 59. Heese T. 2005b.** Ocena możliwości rekultywacji zdegradowanych wód jeziora Jamno z wykorzystaniem metod stymulacji biologicznej. Badania wykonane na zlecenie Urzędu Miasta Koszalin. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińska, maszynopis, Koszalin.

- 60. Heese T. 2006.** Monitoring ekosystemu jeziora Trzesiecko poddanego zabiegom rekultywacji w 2006 roku. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej maszynopis, Koszalin.
- 61. Heese T. 2007.** Monitoring wpływu siarczanu żelaza, zastosowanego jako koagulanta do strącania fosforu, na kierunki przekształceń biocenozy jeziora Trzesiecko. Koszalin, wrzesień 2007. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej, maszynopis, Koszalin.
- 62. Heese T., Kaczorkiewicz M., Boguski A., Lampart-Kaluźniacka M., Arciszewski M., Chrzczonowicz H., Fjalkowska D., Lewicka K., Zdoliński P. 2008.** Badanie biodostępnych form fosforu osadów dennych jeziora Trzesiecko poddanego zabiegom rekultywacji. Katedra Biologii Środowiskowej Politechniki Koszalińskiej, maszynopis, Koszalin.
- 63. Heese T., Skowronek A. 2006.** Metoda rewitalizacji zbiorników wodnych biopreparatem bakteriologicznym - podsumowanie wyników testu technicznego i pierwsze doświadczenia zdobyte na naturalnym zbiorniku bezodpływowym. W: Zarządzanie zasobami wodnymi w dorzeczu Odry - 2006 Łądek Zdrój. XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna Łądek Zdrój, 28-31 maja 2006: 519-528.
- 64. Heng L., Jun N., Wen-jie H., Guibai L. 2009.** Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation. *Desalination* 239, 191-197.
- 65. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J. 1999.** Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa.
- 66. Hudnell H. K. 2009.** The state of U. S. Freshwater Harmful Algal Blooms Assessments, Policy and Legislation. *Toxicon*.
- 67. Hudnell H. K. 2010.** The state of U.S. freshwater harmful algal blooms assessments, policy and legislation. *Toxicon* 55, 1024-1034.
- 68. Hulanicki A. 1998.** Specjacja w wodach i osadach dennych - tematyka zbieżna, czy rozbieżna? W: Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych, red. Siepak J. Poznań 1998. 7-18.
- 69. Ishi Y., Harigae S., Tanimoto S., Yabe T., Yoshida T., Taki K., Komatsu N., Watanabe K., Negishi M., Tatsumoto H. 2010.** Spatial variation of phosphorus fractions in bottom sediments and the potential contributions to eutrophication in shallow lakes. *Limnology* 11: 5-16.

- 70. Jiang X., Xiangcan J., Yao Y., Li L., Wu F. 2006.** Effects of oxygen on the release and distribution of phosphorus in the sediments under the light condition, *Environmental pollution* 141, 482-487;
- 71. Jin X., Wang S., Pang Y., Wu F.Ch., 2006.** Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China, *Environmental Pollution* 139, 288-295;
- 72. Johannesson, K.H. & Lyons, W.B. (1994).** The rare earth element geochemistry of mono lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanogr.* **39**: 1141–1154.
- 73. Kaczmarski M., Kobiela K., Kosiba M., Moczulski M., Zarzycki J., Zaworska - Matuga W. 2008.** Program Ochrony Środowiska Miasta Szczecin na Lata 2008-2019. Urząd Miasta Szczecin, maszynopis.
- 74. Kaczorkiewicz M., Heese T. 2008.** Rekultywacja jeziora Goldap. Testowanie nowych zastosowań preparatu Phoslock®. *Przemysł chemiczny* 87 (5), 479-481.
- 75. Kaczorkiewicz M., Heese T., Skowronek A. 2009.** Specjacja fosforu w osadach dennych Jeziora Jamno. Poster na XIII Ogólnopolską Konferencję Limnologiczną, Szelment - Wigry 15-18.09.2009.
- 76. Kaiserli A., Voutsas D., Samara C. 2002.** Phosphorus fractionation in lake sediments - Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Chemosphere* 46, 1147-1155.
- 77. Kajak Z. 1979.** Eutrofizacja jezior, Państwowe Wydawnictwo Naukowe Warszawa.
- 78. Kalwasińska A., Donderski W. 2005,** Benthic bacteria of lake Chełmżyńskie (Poland)., *Pol. J. Env. St*, 6, 761-766.
- 79. Kasprzak P., Koschel R., Krienitz L., Gonsiorczyk T., Anwand K., Laude U., Wysujack K., Brach H., Mehner T. 2003.** Reduction of nutrient loading, planktivore removal and piscivore stocking as tools in water quality management: The Feldberger Haussee biomanipulation project. *Limnologica* 33, 190-204.
- 80. Katsev S., TsendeV I., Heureux I.L., Rancourt D., G. 2006.** Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments: Exploratory reactive-transport modeling. *Chemical Geology*, 234, 127-147.
- 81. Keizer P., Sinke A.J.C. 1992.** Phosphorus in the sediment of the Loosdrecht lakes and its implications for lake restoration perspectives. *Hydrobiologia* 233, 39-50.
- 82. Kisand A. 2005.** Distribution of sediment phosphorus fractions in hypertrophic strongly stratified Lake Verevi. *Hydrobiologia* 547: 33-39.



- 83. Kleeberg A i Kohl J. 1999.** Assessment of the long-term effectiveness of sediment dredging to reduce benthic phosphorus release in shallow Lake Müggelsee (Germany). *Hydrobiologia* 394, 153–161.
- 84. Kondracki J. 2002.** Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa.
- 85. Konieczny R. 2009.** Sprawozdanie z realizacji badań firmy POLIMAT EKO odnośnie wpływu eksperymentalnego aeratora wody systemu Polimat -  $W_{xxx}$  na tlenowo - termiczny stan wód Jeziora Strażym w: *Metody i Technologie rekultywacji jezior oraz możliwości pozyskania pomocy finansowej przez samorządy lokalne*, Grzmięca, materiały konferencyjne.
- 86. Kopáček J., Borovec J., Hejzlar J., Urlich K., Norton S., Amirbahman A. 2005.** Aluminium control of Phosphorus sorption in Lake sediments. *Environ Sci. Technology* 39, 8784-8789.
- 87. Korzeniewski K. 1978.** Badania sozologiczne w brzegowej strefie Bałtyku Polskiego Wybrzeża Środkowego. Wyd. WSP, Słupsk.
- 88. Kostecki M. 2007.** Rekultywacja zbiornika Pławniowice metodą Kortowską, w: *Ochrona i rekultywacja jezior*, red. Wiśniewski R., Piotrowiak J., materiały konferencyjne, 99-113.
- 89. Kowalczevska-Madura K., Jeszke B., Furmanek S., Góldyn R. 2005.** Spatial and seasonal variation of phosphorus fraction in bottom sediments of the hypertrophis Swarzędzkie Lake (W Poland). *Limnological Review* 5; 123-128.
- 90. Kragh T., Søndergaard M., Tranvik L. 2008.** Effect of exposure to sunlight and phosphorus-limitation on bacterial degradation of coloured dissolved organic matter (CDOM) in freshwater. *FEMS Microbiology Ecology* 64 (2), 230-239.
- 91. Królak E. 1997.** The content of heavy metals in *Dreissena polymorpha* (Pall.) in lakes Majcz and Inulec, Masurian Lakeland. *Polskie Archiwum Hydrobiologii* 44, 477-486.
- 92. Lai D.Y.F., Lam K.C. 2008.** Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. 57, 349-356.
- 93. Lake B.A., Coolidge K.M., Norton S.A., Amirbahman A., 2007,** Factors contributing to the internal loading of phosphorus from anoxic sediments in six Maine, USA, lakes, *Science of the Total Environment* 373, 534-541;

- 94. Lalke-Porczyk E., Donderski W., Malecka M. 2004.** Physiological Properties and Taxonomy of Epiphytic Bacteria in Chełmżyńskie Lake in Poland, *Pol. J. Env. St.* 5, 543-549.
- 95. Lampert W., Sommer U. 2001.** *Ekologia wód śródlądowych.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, s. 341-344.
- 96. Lathrop R. C., Carpenter S. R., Robertson D. M. 1999.** Summer water clarity responses to phosphorus, *Daphnia* grazing, and internal mixing in Lake Mendota. *Limnol. Oceanogr.* 44 (1), 137-146.
- 97. Lautenschläger K. H., Schröter W., Wanninger A. 2007.** *Nowoczesne kompendium chemii.* PWN. Warszawa.
- 98. Lee T. J., Nakano K., Matsumara M. 2000.** A new method for the rapid evaluation of gas vacuoles regeneration and viability of cyanobacteria by flow cytometry. *Biotechnology Letters* 22, 1833-1838.
- 99. Lewandowski K. 2001.** Development of populations of *Dreissena polymorpha* (Pall.) in lakes. *Folia Malacologica* 9 (4): 171-216.
- 100. Lewandowski J. 2002.** Untersuchungen zum Einfluss seeinterner Verfahren auf die Phosphor - Diagenese in sedimenten. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät Ider Humboldt-Universität zu Berlin.
- 101. Lewandowski J., Schauser I., Hupfer M. 2003.** Long term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research* 37, 3194-3204.
- 102. Liboriussen L., Søndergaard M., Jeppesen E., Thorsgaard T., Gruünfeld S., Jakobsen T. S., Hansen K. 2009.** Effects of hypolimnetic oxygenation on water quality: results from five Danish lakes. *Hydrobiologia* 625:157–172
- 103. Lillebø A.I., Flindt M.R., Pardal M.Å., Marques J.C. 1999.** The effect of macrofauna and microfauna on the degradation of *Spartina maritima detrytus* from a salt marsh area. *Acta oecologica* 20 (4); 249-258.
- 104. Liu G-r., Ye Ch-s., He J-h, Qian Q., Jiang H. 2009.** Lake sediment treatment with aluminium, iron, calcium and nitrate additives to reduce phosphorus release. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10(9), 1367-1373.
- 105. Liu X. & Byrne, R.H. 1997.** Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta* 61:1625–1633.

106. **Liu Z., Jin Z., Li Y., Li T., Gu J., Gao S. 2007.** Sediment phosphorus fractions and profile distribution at different vegetation growth zones in macrophyte dominated shallow Wuliangshuai Lake, China. *Environ Geol* 52, 997-1005.
107. **Livingston D. M. 2003.** Impact of secular climate change on the thermal structure of a large temperate central European lake. *Climatic Change* 57, 205–225.
108. **Lossow K. 1996.** Rekultywacja jezior i zbiorników wodnych – dotychczasowe osiągnięcia, możliwości i perspektywy. W *Ochrona i rekultywacja jezior*, II Konferencja Naukowo – Techniczna, Międzyzdroje, 47 – 55.
109. **Luo Z., Wang Z., Li Q., Pan Q., Yan Ch. 2010.** Effect of titania nanoparticles on phosphorus fractions and its release in resuspended sediments under UV irradiation. *Jurnal of Hazardous Materials*, 174, 477-483.
110. **Lurling M & van Oosterhout J.F.X. 2009.** Flock & Lock in De Rauwbraken Bathing area and Underwater park. *Leerstoelgroep Aquatische Ecologie & Waterkwaliteitsbeheer*.
111. **Łabuz T. A. 2003.** Szata roślinna wskaźnikiem procesów eolicznych na nadmorskich wydmach mierzei Jeziora Jamno. W; *Geologia i geomorfologia pobraża i południowego Bałtyku*, red. Florek W. t. 5, PAP Słupsk, s 97-109. ISBN 93-88731-92-0).
112. **Macioszczyk A., Dobrzyński D. 2002.** Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
113. **Machesky M.L., Holm T.R., Slowikowski J.A. 2010.** Phosphorus Spetiation in Stream Bed Sediments from an Agricultural Watershed: Solid-Phase Associations and Sorption Behavior. *Aquat Geochem* 16, 639-669.
114. **Malmaeus J.M., Rydin E. 2006.** A time-dynamic phosphorus model for the profundal sediments of Lake Erken, Sweden. *Aquatic Sciences* 68, 16-27.
115. **Marszelewski W. 2005.** Zmiany warunków abiotycznych w jeziorach Polski Północno-Wschodniej. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. Toruń.
116. **Matkowski G., Podsiadłowski S. 2004.** Areacja pulweryzacyjna w warunkach jeziora Stare Resko, w: *Ochrona i rekultywacja jezior*, V Konferencja Naukowo - Techniczna, red. Wiśniewski R., Jankowski J. Grudziądz, 151-159.
117. **McGarigal K., Cushman S., Stafford S. 2000.** *Multivariate Statistics for Wildlife and Ecology Research*. Springer New York.

- 118. Mehner T., Diekmann M., Gonsiorczyk T., Kasprzak P., Koschel R., Krienitz L., Rumpf M., Schulz M., Wauer G. 2008.** Rapid Recovery from Eutrophication of Stratified Lake by Disruption of Internal Nutrient Load. *Ecosystems* 11, 1142-1156.
- 119. Mez K., Codd G. A., Hanselmann K., Hauser B., Naegeli H., Preisig H. R. 1997.** Identification of microcystin in benthic cyanobacteria linked to cattle deaths on alpine pastures in Switzerland. *Eur. J. Phycol.* 32, 111-117.
- 120. Mientki Cz. 2000.** Korzystne efekty prowadzonej metodą kortowską rekultywacji Jeziora Rudnickiego Wielkiego w Grudziądzu. W: *Ochrona i rekultywacja jezior*, red. Giziński A., Burak Sz., materiały konferencyjne, Przysiek 2000, 123-130.
- 121. Mieszczankin T., Wiśniewski R. 2006.** Przydatność badań osadów dennych wewnętrznego źródła ładunku fosforu - w diagnostyce stanu jezior i wyborze metod rekultywacji. W: *Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych*, praca zbiorowa, Poznań 2006, 213-228.
- 122. Molloy D.P., Karatayev A.Y., Burlakova L.E., Kurandina D.P., Laruelle F. 1997.** Natural enemies of zebra mussels: predators, parasites, and ecological competitors. *Reviews in Fisheries Science* 5: 27-97.
- 123. Monbet Ph., Brunskill G. J., Zagorskis I., Pfitzner J. 2007.** Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochemica et Cosmochimica Acta* 71, 2762-2779.
- 124. Moss B. 2007.** The art and science of lake restoration. *Hydrobiologia* 581, 15-24.
- 125. Mudryk Z. 1994.** Bakterie heterotroficzne w procesach transformacji materii organicznej w jeziorach estuariowych. Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Słupsk.
- 126. Nalepa T.F., Fahnenstiel G.L. (ed.) 1995.** Zebra mussels in the Saginaw Bay, Lake Huron ecosystem. *Journal of Great Lakes Research* 21 (4): 410-573.
- 127. Nancy S., Lynch D., Gallaher T. 2009.** Phosphorus Fraction in Sediment Cores Collected in 2005 before and after onset of an *Aphanizomenon flos-aque* bloom in Upper Klamath Lake, OR, USA. *Water Air Pollut* 204, 139-153.
- 128. Nasri H., El Herry S., Bouaicha N. 2008.** First reported of turtle deaths a toxic *Microcystis* spp. bloom in Lake Oubeira, Algeria. *Ecotoxicology and environmental safety* 71 (2) 535-544.
- 129. Negri AP., Jones GJ., Hindmarsh M. 1995.** Sheep mortality associated with paralytic shellfish poisons from the cyanobacterium *Anabaena-circinalis*. *Toxicon* 33 (10), 1321-1329.

- 130. Nędzarek A., Kubiak J., Tórz A. 2007.** Organic pollution of lake Dąbie waters in 1997-2000. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, 10(3).
- 131. Nitkiewicz-Jankowska A., Jankowski G. 2009.** Jeziora w Polsce jako produkt turystyczny. W: *Przeobrażenia stosunków wodnych w warunkach zmieniającego się środowiska*, red. Jankowski A. T., Absalon D., Machowski R., Ruman M. Sosnowiec. 2009, 223-232.
- 132. Njutu P. G., Hecky R. E., Guildford S. J. 2010.** Surficial sediment phosphorus fractions along a biogeochemical gradient in Nyanza (Winam) Gulf, northeastern Lake Victoria and their possible role in phosphorus recycling and internal loading. *Biogeochemistry* 97, 247-261.
- 133. Olszewski P. 1959.** Usuwanie hypolimnionu jezior. Wyniki pierwszego roku eksperymentu na jeziorze Kortowskim. *Zeszyty Naukowe WSR Olsztyn* 9 (81), 331-339.
- 134. Ou E., Zhou J., Mao S., Wang J., Xia F., Min L. 2007.** Highly efficient removal of phosphate by lanthanum – doped mesoporous SiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308, 47-53.
- 135. Özkundakci D., Hamilton D.P., Scholes P. 2010.** Effect of intensive catchment and in-lake restoration procedures on phosphorus concentrations in a eutrophic lake. *Ecological Engineering* 36, 396-405.
- 136. Paluch J. red. 1973.** *Mikrobiologia wód*, PWN. Warszawa.
- 137. Papciak D., Zamorska J. 2005.** *Podstawy biologii i biotechnologii środowiskowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej. Rzeszów.
- 138. Pauling L., Pauling P. 1997.** *Chemia*, wydanie trzecie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa;
- 139. Peng L.D., Yong H. 2010.** Sedimentary phosphorus fractions bioavailability as influenced by repeated sediment resuspension. *Ecological Engineering* 36, 958-962.
- 140. Piecuch T., Plesiewicz T. 1996.** Analiza studialna możliwości rekultywacji jeziora Jamno. Monografia Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, Nr 60.
- 141. Piotrowski S. 1999.** Examination of contemporary lake sediments by means of thermal analysis The Dąbie lake near Szczecin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 57, 527-540.

- 142. Piotrowski S. 2003.** Tendencje zmian w malakofaunie jeziora Dąbie (Pomorze Zachodnie). *Limnological Review* vol 3, 189-196.
- 143. Pizzolon L. 1996.** Importance of cyanobacterium as a potential toxicity factor in continental waters. *Interciencia* 21, (6), 239-&.
- 144. Prasad M. B.K., Ramanathan AL. 2010.** Characterization of phosphorus fractions in the sediments of tropical intertidal mangrove ecosystem. *Wetlands Ecol Manage* 18: 165-175.
- 145. Prejs A., Lewandowski K., Stańczykowska-Piotrowska A. 1990.** Size-selective predation by roach (*Rutilus rutilus*) on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*): field studies. *Ecologia* 83: 378-384.
- 146. Prejs A., Martyniak A., Boroń S., Hliwa P., Koperski P. 1994.** Food web manipulation in a small, eutrophic Lake Wirbel, Poland: effect of stocking with juvenile pike on planktivorous fish. *Hydrobiologia* 275/276: 65-70.
- 147. Psenner R., Boström B., Dinka M. Patterson P., Pucsko P., Sager M. 1988.** Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment, *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30 – 83.
- 148. Qian Y., Chen Y., Lou L., Cui X., Ling L. 2010.** Application of  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance technology in the study of phosphorus fractions and their translocation and transformation in sediments: a review. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao* [PubMed Related Articles]. 1892-1898.
- 149. Raport o stanie Środowiska w Wielkopolsce w roku 2000. 2001.** Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu. Pod red. Pułyk M. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań.
- 150. Raport o stanie Środowiska w Wielkopolsce w roku 2007. 2008.** Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Poznaniu. Pod red. Pułyk M. Poznań.
- 151. Reitzel K., Ahlgren J., Gogoll A., Rydin E. 2006.** Effects of aluminium treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: A  $^{31}\text{P}$  NMR study, *Water Research*, 647-654;
- 152. Reitzel K., Ahlgren J., DeBrabandere H., Waldebäck M., Gogoll A., Tranvik L., Rydin E. 2007.** Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. *Biogeochemistry* 82, 15-28.
- 153. Ridge I., Walters J., Street M. 1999.** Algal growth control by terrestrial leaf litter: a realistic tool? *Hydrobiologia* 395/396, 173-180.

- 154. Robb M., Greenop B., Goss Z., Douglas G., Aneney J. 2003.** Application of Phoslock<sup>TM</sup>, an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings, *Hydrobiologia* 494, 237-243.
- 155. Rodríguez-González V., Alfaro S. O., Torres-Martinez L.M., Sung-Hun Ch., Soowohn L. 2010.** Silver-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 229-234.
- 156. Ross G., Haghseresht F., Cloete T.E. 2008.** The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock<sup>®</sup>, a phosphorus binding clay. *Harmful Algae* 7, 545-550.
- 157. Rothfuss F., Bender M., Conrad R. 1997.** Survival and Activity of Bacteria in a Deep, Aged Lake Sediment (Lake Constance). *Microbial Ecology* 33, 69-77.
- 158. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych.** Dziennik Ustaw Nr 162, Pozycja 1008.
- 159. Ruban V., López-Sánchez J.F., Pardo P., Rauret G., Muntau H., Quevauviller Ph. 2001.** Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works. *Fresenius J Anal Chem* 370, 224-228.
- 160. Ryckegem G.V., Driessche G.V., Beeumen J.J.V., Verbeken A. 2006.** The Estimated Impact of Fungi on Nutrient Dynamics During Decomposition of *Phragmites australis* Leaf Sheaths and Stems. *Microbial Ecology* 52, 564-574.
- 161. Rydin E. 2000.** Potentially mobile phosphorus in lake Erken sediment. *Water Research* 34, 2037-2042.
- 162. Rydin, E. & Welch, E.B. (1998).** Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Wat. Res.* 32: 2969-2976.
- 163. Rydin, E. & Welch, E.B. (1999).** Dosing alum to Wisconsin Lake sediments based on possible formation of aluminium bound phosphate. *Lake and Reservoir Management* 15: 324-331.
- 164. Rzewuska E., Jankowski W. 1988.** Przegląd metod rekultywacji jezior i zbiorników wodnych. W: Ochrona jezior ze szczególnym uwzględnieniem metod rekultywacji, II Krajowa Konferencja Naukowo - Techniczna, PZITS, Grudziądz 1988, 1-24.
- 165. Sabetta L., Constantini M.L., Maggi O., Persiani A.M., Rossi L. 2000.** Interactions between detritivores and microfungi during the leaf detritus decomposition in a volcanic lake (Lake Vico - central Italy). *Hydrobiologia* 439, 49-60.

- 166. Schauser I., Lewandowski J., Hupfer M. 2003.** Decision support for the selection of an appropriate in lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water research* 37, 801-812.
- 167. Schulz M., Kozerski H.P., Pluntke T., Rinke K. 2003.** The influence of macrophytes on sedimentation and nutrient retention in lower River Spree (Germany). *Water Research* 37, 569-578.
- 168. Siuda W., Chróst R.J. 2001.** Utilization of Selected Dissolved Organic Phosphorus Compounds by Bacteria In Lake Water under Non-limiting Orthophosphate Conditions. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 10, No. 6, 475-483.
- 169. Skinner D., Hobson P. 2008.** Investigation into the effectiveness of 'Phoslock' in sequestering bio-available phosphorus in the Torrens River to prevent algal bloom formation, Water Quality Centre, Australian.
- 170. Smith D.R., Warnemuende E.A., Haggard B.E., Huang C. 2006.** Changes in sediment-water column phosphorus interactions following sediment disturbance. *Ecological Engineering* 27, 71-78.
- 171. Soszka H. 2010.** Założenia projektu dotyczącego ograniczeń w korzystaniu z wód jezior i użytkowaniu ich zlewni. W: *Ochrona i rekultywacja jezior*, red. Wiśniewski R., Toruń, 115-125.
- 172. 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 Research* 30, 992-1002;
- 173. Søndergaard M., Jensen J.P., Jeppesen E. 2003.** Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia*, 506/509, 135-145.
- 174. Søndergaard M., Jensen J.P., Jeppesen E. 2005.** Seasonal response of nutrients to reduced phosphorus loading in 12 Danish lakes. *Freshwater Biology* 50, 1605 – 1615.
- 175. Søndergaard M., Liboriussen L., Pedersen A. R., Jeppesen E. 2008.** *Lake Restoration by Fish Removal: Short- and Long-Term Effects in 36 Danish Lakes*. Springer New York. 10.1007/s10021-008-9193-5.
- 176. Stanisz A. 2007.** *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny*, tom 1,2,3.
- 177. Stańczykowska A., Lewandowski K. 1993.** Effect of filtering activity of *Dreissena polymorpha* (Pall.) on the nutrient budget in the littoral of Lake Mikołajskie. *Hydrobiologia* 251, 73-79.



- 178. Starmach K., Wróbel S., Pasterniak K. 1976.** Hydrobiologia Limnologia. Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa, s. 124, 125.
- 179. Stempniewicz L. 1974.** The effect of feeding of coot (*Fulica atra* L.) on the character of the shoals of *Dreissena polymorpha* Pall. in the Lake Gopło. *Acta Universitatis Nicolae Copernici, Seria Matematyczno-Przyrodnicza* 34: 84-103.
- 180. Stüben D., Walpersdorf E., Voss K., Rönicke H., Schimmele M., Baborowski M., Luther G., Elsner W. 1998.** Application of lake marl at Lake Arendsee, NE Germany: First results of geochemical monitoring during the restoration experiment. *The Science of the Total Environment* 218, 33-44.
- 181. Szwichtenberga A., 1989.** Jezioro Jamno w świetle najnowszych badań geologicznych i ekologicznych. *Człowiek i Środowisko*, Wyd. Inst. Gospodarki Przestrzennej i Komunalnej, Warszawa: 343-355.
- 182. Ślaciak W., Trzęsowska J. 2001. red.** Raport o Stanie Środowiska Województwo Kujawsko – Pomorskie w roku 2000. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Bydgoszcz 2001.
- 183. Ślaciak W., Goszczyński J. 2007. red.** Raport o Stanie Środowiska Województwo Kujawsko – Pomorskie w roku 2006. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Bydgoszcz 2007.
- 184. Tallberg P., Tréguer P., Beucher C., Corvaisier R. 2008.** Potentially mobile pools of phosphorus and silicon in sediment from the Bay of Brest: Interactions and implications for phosphorus dynamics. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 76, 85-94.
- 185. Tang J.W., Wu Q. Y., Hao H. W., Chen Y., Wu M. 2003.** Growth inhibition of the cyanobacterium *Spirulina* (*Arthrospira*) *platensis* by 1.7 MHz ultrasonic irradiation. *Journal of Applied Phycology* 15, 37-43.
- 186. Tang J.W., Wu Q. Y., Hao H. W., Chen Y., Wu M. 2004.** Effect of 1,7 MHz ultrasound on a gas-vacuolate cyanobacterium and a gas-vacuole negative cyanobacterium. *Colloids and Surface B: Biointerfaces* 36, 115-121.
- 187. Ting D-S., Appan A. 1996.** General Characteristics and fractions of phosphorus in aquatic sediments of two tropical reservoirs. *Water Science Technology* 34, No. 7-8, 53-59.
- 188. Törnblom E., Rydin E. 1998.** Bacterial and phosphorus dynamics in profundal Lake Erken sediments following the deposition of diatoms: a laboratory study. *Hydrobiologia* 364, 55-63.

- 189. Ugurlu A., Salman B. 1998.** Phosphorus removal by fly ash. *Environment International* 24 (8), 911-918.
- 190. Van Hove G., 2004.** Wspomaganie sił natury przy oczyszczaniu ścieków z pomocą Aqua-Clean. Maszynopis, BluePlanet Poland Sp. z o. o., ss. 3.
- 191. Varjo E., Liikanenb A., Salonena V-P., Martikainenb P-J. 2003.** A new gypsum-based technique to reduce methane and phosphorus release from sediments of eutrophied lakes:(Gypsum treatment to reduce internal loading). *Water Research* 37, 1-10.
- 192. Vicente I., Merino Martos A., Cruz-Pizzaro L., Vicente J. 2010.** On the use magnetic and microparticles for lake restoration, *Hazard Mater* 181 (1-3), 375-81.
- 193. Vicente I., Andersen F.Q., Hansen H.CH.B., Cruz-Pizarro L., Jansen H.S. 2010.** Water level fluctuations may decrease phosphate adsorption capacity of the sediment in oligotrophic high mountain lakes. *Hydrobiologia* 651, 253-264.
- 194. Walczak M. 2010.** Zastosowanie bioaugmentacji w celu przyspieszenia degradacji materii organicznej osadów dennych. W: *Ochrona i rekultywacja jezior, materiał pod redakcją R. Wiśniewskiego*. Toruń 2010, 157-168.
- 195. Wang S., Jin X., Bu Q., Zhou X., Wu F. 2006.** Effects of particle size, organic matter and ionic strength on the phosphate sorption in different trophic lake sediments. *Journal of Hazardous Materials A* 128, 95-105.
- 196. Wang P., He M., Lin Ch., Men B., Liu R., Quan X., Yang Z. 2009.** Phosphorus distribution in the estuarine sediments of the Daliao river, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 84, 246-252.
- 197. Wang S., Jin X., Bu Q., Liao H., Wu F. 2010.** Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of the shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River region, China. *Environ Earth Sci*, 60: 1491-1498.
- 198. Wasay S.A., Barrington S., Tokunaga S. 1999.** Efficiency of GAC for treatment of leachate from soil washing process. *Water, Air, and Soil Pollution*. 116, 449-460.
- 199. Wauer G., Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R. 2005a.** P- immobilisation and phosphate activities in lake sediment following treatment with nitrate and iron, 102-108;
- 200. Wauer G., Gonsiorczyk T., Kretschmer K., Casper P., Koschel R. 2005b.** Sediment treatment with a nitrate - storing compound to reduce phosphorus release. *Water Research* 39, 494-500.

- 201. Waybright T.J. i Terlizzi D. E. 2009.** Chemical characterization of the aqueous alginate fraction of barley straw (*Hordeum vulgare*) inhibiting *Microcystis aeruginosa*. *Apply Phycol* 21, 333-340.
- 202. Wetzel R. G. 1975.** *Limnology*, W. B. Saunders Comp., 1-743.
- 203. Wichelen J. V., Declerck S., Muylaert K., Hoste I., Geenens V., Vandekerckhove J., Michels E., Pauw N. D., Hoffmann M., Meester L. D., Vyverman W. 2007.** The importance of drawdown and sediment removal for the restoration of the eutrophied shallow Lake Kraenepoel (Belgium). *Hydrobiology* 584, 291-303.
- 204. Wilk I., W. Donderski, 2004,** Stan sanitarno-bakteriologiczny wód przymiejskiej części jeziora Chełmżyńskiego, Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Hydromikrobiologicznej "Metody biologii molekularnej w badaniach hydromikrobiologicznych", 39.
- 205. Wiśniewski R. J. 1995.** Rola zasilania wewnętrznego w eutrofizacji zbiorników zaporowych, w: *Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych*, red. Zalewski M. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź.
- 206. Wiśniewski R. Domański M., 1993.** Przegląd nowych technik rekultywacyjnych (ze szczególnym uwzględnieniem jezior płytkich o małych powierzchniach). W: *Ochrona jezior ze szczególnym uwzględnieniem metod rekultywacji*. III Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Toruń 15.X. 1993: 7-28.
- 207. Wiśniewski R. 1995.** Inaktywacja fosforanów w osadach dennych jako metoda redukcji symptomów eutrofizacji. W: *Rola zasilania wewnętrznego w eutrofizacji zbiorników wodnych*. Łódź.
- 208. Wiśniewski R. 2000.** Metody Rekultywacji zbiorników wodnych – stan obecny i perspektywy. W: *Ochrona i Rekultywacja Jezior*, red. Giziński A., Burak Sz., IV Międzynarodowa Konferencja Naukowo – Techniczna, Ochrona i Rekultywacja Jezior. Toruń, 21-40.
- 209. Wiśniewski R. 2007.** Zróżnicowanie stanu i stopnia degradacji jezior Wartość diagnostyczna badanych osadów. W: *Ochrona i rekultywacja jezior*, red. Wiśniewski R., Piotrowiak J. Toruń.
- 210. Wiśniewski R. 2009.** Propozycje działań rekultywacyjnych w rejonie wyrobisk w Zatoce Puckiej uwzględniające dotychczasową wiedzę o sposobach rekultywacji zdegradowanych akwenów. W: *Program rekultywacji wyrobisk w Zatoce Puckiej Przyrodnicze podstawy i uwarunkowania, część III, opracowanie założeń programu*

rekultywacji rejonu wyrobisk. Instytut Morski w Gdańsku, red. Kruk Dowgiałło L., i Opiol R., Gdańsk, 267-284.

- 211. Wiśniewski R., Nowacki P., Szulczewski A. 2010.** Badania jeziora Jelonek w Gnieźnie i uwarunkowania programu jego rekultywacji. W: Ochrona i rekultywacja jezior, red. Wiśniewski R. Toruń 2010, 169-184.
- 212. Wiśniewski B., Wolski T. 2005.** Changes in Dąbie Lake bathymetry in the period 1962 - 1996. *Limnological Review* vol 5. 255-262.
- 213. Witek Z., Jarosiewicz A. 2010.** Rola wód podziemnych w bilansie substancji biogennych Jeziora Mały Borek (Pojezierze Bytowskie) W: *Anthropogenic and natural Transformations of Lakes Vol. 3.* Szczecin 2010, red. Nędzarek A., Kubiak J., Tórz A. 143-149.
- 214. Wolski T., Wiśniewski B. 2005.** The analysis of Dąbie Lake water balance. *Limnological Review* vol 5, 263 - 270.
- 215. Złoczowska I., Wierzchowska E., Robak-Bakierowska A., Jurkiewicz E, Szatkowska-Konon H., przy współpracy Gajdeckiego A., Janeckiego B., Marzęty D. 2008.** Raport o stanie środowiska w województwie zachodniopomorskim w latach 2006-2007. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Szczecin.
- 216.** <http://www.rzgw.gda.pl/zlewnie1.php3?p=237ap>
- 217.** <http://www.bonita.com.pl> 30. 05. 2010 r.
- 218.** <http://www.solarbee.com> 30. 05. 2010 r.
- 219.** <http://www.phoslock.pl>. 30. 05. 2010 r.

## Streszczenie

Wymagania Unii Europejskiej dotyczące Ramowej Dyrektywy Wodnej odnoszą się nie tylko do ochrony zlewni ale również obejmują aktywne działania, których celem ma być osiągnięcie dobrej jakości wód.

Obecne metody rekultywacyjne obejmują szereg zadań, przeważnie nakierowanych na inaktywację fosforu w wodzie i osadach dennych. Większość zasobów fosforu w zbiornikach wodnych zgromadzonych jest w osadach dennych.

Celem pracy była ocena biodostępnego fosforu zgromadzonego w osadach jezior eutroficznych różnego typu i ich przemian w czasie.

Do analiz zastosowano metodę frakcjonowania fosforu Psennera modyfikowaną przez Lewandowskiego.

Z badań przeprowadzonych na ośmiu zbiornikach wynika, że formy biodostępne fosforu uzależnione są od typu zbiornika. W zbiornikach antropogenicznych dominującą frakcją fosforu jest frakcja HCl, w jeziorach przybrzeżnych dominują frakcje najbardziej dostępne –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i BD, natomiast w zbiornikach polodowcowych dominuje frakcja NaOH.

Poza badaniami frakcji fosforu w osadach dennych wykonano analizy fizykochemiczne wód. Oznaczano formy mineralne azotu, azot całkowity, fosforany, fosfor ogólny, BZT<sub>5</sub>, potencjał redox, konduktancję, pH. Z otrzymanych wyników obliczono modele matematyczne pozwalające na szacowanie stężenia  $\text{PO}_4$  i  $\text{P}_{\text{og}}$  w warstwie wód naddennych.

Zastosowane nowe techniki podziału form niereaktywnych na poszczególne frakcje pozwalają na uchwycenie zależności przemian form dostępnych w niedostępne.

Przeprowadzenie analiz biodostępnych form fosforu jest warunkiem jaki należy spełnić przystępując do zabiegu rekultywacji.

## Summary

The European Union requirements concerning Water Framework Directive refer not only to the drainage area protection but they also involve efficient action to achieve good quality water.

Present lake restoration methods contain plenty of tasks which are mainly aimed at phosphorus inactivation both in water and in sediments. Most phosphorus resources in water reservoirs are collected in sediments.

The main objective of the doctoral dissertation was to estimate the bioavailable phosphorus collected in eutrophic lakes of different types and their modification in time.

Psenner phosphorus fraction methods modified by Lewandowski were used for the analysis.

Research done on eight lakes proves that bioavailable phosphorus forms depend on the reservoir type. In anthropogenic reservoirs the dominant phosphorus fraction is HCl, in coastal lakes the most accessible fractions –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and BD dominates; and in glacial lakes fraction NaOH does.

Physiochemical water analysis was also made. There was measured mineral nitrogen forms and total nitrogen, orthophosphate, total phosphorus, biological oxygen demand, redox potential, conductance and pH. Mathematical models were calculated from the obtained results. These models permit to estimate the concentration of orthophosphates and total phosphorus in bottom layers of water.

Applied in the research new fractional techniques of non-reactive forms on certain fractions allow to notice the change of reactive phosphorus into non reactive one.

The measurement of phosphorus fractions is required before starting lake recultivation.

Tabela 1. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Jamno dla 3 stanowisk badawczych, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Jamno 26.08.2008			Jezioro Jamno 22.04.2009		
		St. 1	St. 2	St. 3	St. 1	St. 2	St. 3
		0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m
<b>przewodność</b>	μS/cm	919	798	890	531	560	558
<b>TDS</b>		643,3	558,6	623	371,7	392	390,6
<b>redox</b>	mV	165	173	155	249	244	243
<b>pH</b>		9,22	9,18	9,21	7,81	8,53	8,98
<b>BZT<sub>5</sub></b>	mg O <sub>2</sub> /l	8,2	8,2	7,4	7,65	8,21	7,58
<b>N<sub>og</sub></b>	mg N/l	3,2	4,5	2,6	4,5	9,6	3,5
<b>NO<sub>3</sub></b>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,042	0,017	0,02	0,021	0,029	0,027
<b>NO<sub>2</sub></b>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	~0,000	~0,000	~0,000	0,005	0,005	0,003
<b>NH<sub>4</sub></b>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,213	0,160	0,163	0,26	0,195	0,185
<b>PO<sub>4</sub></b>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,016	0,015	0,021	0,007	0,006	0,003
<b>P og</b>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,304	0,158	0,196	0,336	0,709	0,397
<b>Widoczność</b>	m	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4
<b>chlorofil</b>	μg/l	~0	3	1	17	3	13

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 2. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Dąbie dla 3 stanowisk badawczych, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Dąbie 06.10.2008			Jezioro Dąbie 28.04.2009		
		St. 1	St. 2	St. 3	St. 1	St. 2	St. 3
		0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m	0,5 ÷ 1,0 m
<b>przewodność</b>	μS/cm	830	783	831	401	391	376
<b>TDS</b>		581	548,1	851,7	280,7	273,7	263,2
<b>redox</b>	mV	108	107	106	324	300	293
<b>pH</b>		8,18	8,22	8,23	7,52	7,8	7,92
<b>BZT<sub>5</sub></b>	mg O <sub>2</sub> /l	3,8	3,1	2,4	9,5	6,7	10
<b>N<sub>og</sub></b>	mg N/l	2,9	3,4	3,7	10,1	2,3	2
<b>NO<sub>3</sub></b>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,742	0,947	0,734	0,10	0,04	0,03
<b>NO<sub>2</sub></b>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,001	0,001	0,001	0,01	0,010	0,010
<b>NH<sub>4</sub></b>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,140	0,184	0,200	0,128	0,154	0,122
<b>PO<sub>4</sub></b>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,042	0,033	0,039	~0,000	~0,000	0,02
<b>P<sub>og</sub></b>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,223	0,305	0,299	0,27	0,33	0,16
<b>Widoczność</b>	m	1,4	1,75	1,8	1,3	1,0	0,8
<b>chlorofil</b>	μg/l	26	14	9	9	43	45

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych



Tabela 3. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Trzeciecko dla 3 stanowisk badawczych w maju 2008, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Trzeciecko 26.05.2008								
		St. 1			St. 2			St. 3		
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	10 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	8 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	9 m
przewodność	μS/cm	282	318	334	310	319	336	345	356	332
TDS		197,4	197,4	197,4	217	223,3	235,2	241,5	249,2	232,4
redox	mV	264	264	262	260	261	262	267	267	271
pH		8,62	8,66	8,68	8,54	8,45	8,42	8,37	8,37	8,36
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	4,4	3,9	3,9	3,5	3,5	3,6	4,6	4,8	3,3
N <sub>og</sub>	mg N/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,623	0,657	0,649	0,648	0,64	0,636	0,645	0,646	0,634
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,019	0,017	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,295	0,316	0,321	0,390	0,216	0,238	0,303	0,312	0,347
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,014	0,021	0,024	0,013	0,014	0,02	0,014	0,023	0,024
P og	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,17	0,12	0,396	0,66	0,104	0,157	0,114	0,51	0,25
Widoczność	m	2			1,8			1,8		
chlorofil	μg/l	4	~0,000	~0,000	~0,000	3	2	3	2	4

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 4. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Trzesiecko dla 3 stanowisk badawczych we wrześniu 2008, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Trzesiecko 05.09.2008								
		St. 1			St. 2			St. 3		
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	10 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	8 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	9 m
przewodność	μS/cm	393	398	396	386	387	394	449	431	461
TDS		275,1	278,6	277,2	270,2	270,9	275,8	314,3	301,7	322,7
redox	mV	143	142	139	83	95	82	74	80	88
pH		8,1	8,01	7,97	8,1	8,09	8,11	8,25	8,02	8,09
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	1,6	4	0,3	3,8	~0,000	~0,000	0,7	2,9	1,6
N <sub>og</sub>	mg N/l	2,5	2,5	0,7	3	2,9	~0,000	2,5	2,3	3,2
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,013	0,010	0,012	0,011	0,008	0,016	0,010	0,011	0,004
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,047	0,050	0,093	0,055	0,062	0,092	0,055	0,060	0,070
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,111	0,109	0,138	0,110	0,113	0,120	0,114	0,133	0,840
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,021	0,026	0,037	0,023	0,025	0,035	0,026	0,027	0,050
P og	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,053	0,050	0,302	0,328	0,088	0,099	0,120	0,157	0,147
Widoczność	m	3,2			2,7			2,8		
chlorofil	μg/l	4	~0,000	~0,000	4	~0,000	~0,000	4	~0,000	~0,000

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 5. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Trzeciecko dla 3 stanowisk badawczych w maju 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Trzeciecko 07.05.2009								
		St. 1			St. 2			St. 3		
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	10 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	8 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	9 m
przewodność	μS/cm	369	366	366	364	362	365	371	367	366
TDS		258,3	256,2	256,2	254,8	253,4	255,5	259,7	256,9	256,2
redox	mV	278	283	315	302	290	297	316	327	305
pH		7,8	7,98	8,06	8,15	8,03	8,06	8,05	8,0	8,14
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	1,79	2,5	3,26	2,11	2,42	2,31	1,8	2,07	2,28
N <sub>og</sub>	mg N/l	2,2	3	3,1	2,9	2,1	3,2	3,2	2,9	3,1
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,201	0,168	0,190	0,178	0,144	0,229	0,169	0,178	0,109
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,023	0,027	0,029	0,031	0,031	0,031	0,032	0,032	0,032
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,122	0,108	0,111	0,116	0,122	0,114	0,124	0,117	0,113
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
P <sub>og</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,175	0,071	0,063	0,025	0,180	0,076	0,117	0,130	0,150
Widoczność	m	1,8			2,0			2,8		
chlorofil	μg/l	7	7	9	7	9	2	1	7	7

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 6. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Strzeleckiego w roku 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Strzeleckie 26.05.2009				Jezioro Strzeleckie 26.08.2009			
		St. 1		St. 2		St. 1		St. 2	
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	3 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	3 m
przewodność	μS/cm	299	291	316	322	368,8	354,9	358,6	372,1
TDS		209,3	203,7	221,2	225,4	258,16	248,43	260,47	352,45
redox	mV	315	310	303	296	245,2	261,3	244,7	264,4
pH		7,73	7,73	7,87	7,85	8,15	8,13	8,24	8,2
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	8,57	8,6	8,58	8,63	5,4	4,9	5,7	4,5
N <sub>og</sub>	mg N/l	0,4	0,6	0,4	0,7	-	-	-	-
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,028	0,029	0,02	0,054	0,053	0,049	0,033	0,065
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,003	0,004	0,005	0,003	~0,000	0,002	0,002	0,001
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,128	0,120	0,136	0,138	0,152	0,169	0,179	0,236
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
P <sub>og</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,019	0,069	0,017	0,239	0,249	0,057	0,137	0,066
Widoczność	m	1,1		1,0		0,7		0,7	
chlorofil	μg/l	6	12	5	7	8	27	59	4

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 7. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Karczewnik w roku 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Karczewnik 26.05.2009				Jezioro Karczewnik 26.08.2009			
		St. 1		St. 2		St. 1		St. 2	
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	3 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	3 m
przewodność	μS/cm	413	452	420	431	575,8	584,3	420	431
TDS		289,1	316,4	294	301,7	403,06	409,01	294	301,7
redox	mV	283	240	253	261	237,2	240,3	253	261
pH		8,07	7,94	8,3	8,25	8,63	8,61	8,3	8,25
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	8,5	8,48	8,56	8,57	6,8	8,0	8,56	8,57
N <sub>og</sub>	mg N/l	1,0	1,7	1,1	1,1	1,7	2,0	1,1	1,1
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,406	0,035	0,401	0,425	0,04	0,038	0,039	0,056
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,025	0,003	0,028	0,025	~0,000	~0,000	0,028	0,025
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,235	3,441	0,194	0,581	0,169	0,198	0,194	0,581
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	~0,000	0,122	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
P og	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,003	0,307	0,129	0,152	0,345	0,242	0,129	0,152
Widoczność	m	0,7		0,8		1,0		1,0	
chlorofil	μg/l	5	9	12	11	2	1	12	11

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 8. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Chodzieskiego w roku 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Chodzieskie 26.05.2009				Jezioro Chodzieskie 26.08.2009			
		St. 1		St. 2		St. 1		St. 2	
		0,5 ÷ 1,0 m	3 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	3 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m
przewodność	μS/cm	482	490	478	486	593,1	597,1	586,3	591,2
TDS		337,4	343	334,6	340,2	415,17	417,97	410,41	413,84
redox	mV	330	330	320	319	210,2	237	232,6	235,1
pH		7,08	7,17	7,33	7,34	8,66	8,48	8,67	8,61
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	8,43	8,45	8,52	8,52	10,6	4,1	10,3	3,2
N <sub>og</sub>	mg N/l	0,3	1,1	0,4	0,7	3,5	1,5	0,3	1,0
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,03	0,047	0,03	0,034	0,038	0,027	0,042	0,038
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,002	0,003	0,002	0,002	~0,000	0,001	~0,000	~0,000
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,169	0,253	0,235	3,441	0,148	0,159	0,249	0,314
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	~0,000	0,024	~0,000	0,06	0,051	0,063	0,052	0,059
P <sub>og</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,056	0,235	0,186	0,246	0,197	0,12	0,179	0,124
Widoczność	m	0,9		0,8		0,7		0,8	
chlorofil	μg/l	15	12	17	4	47	1	25	2

„-” - brak danych

“~0” - poniżej oznaczalności

Tabela 9. Parametry fizyko-chemiczne wód Jeziora Chełmżyńskiego w troku 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Jezioro Chełmżyńskie 14.01.2009		
		St. 1		
		0,5 ÷ 1,0 m	6 m	12 m
przewodność	μS/cm	535,0	454,0	600,0
TDS		374,5	317,8	420,0
redox	mV	235,0	234,0	197,2
pH		8,1	7,9	8,0
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	1,2	0,6	1,2
N <sub>og</sub>	mg N/l	3,000	1,900	1,800
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,803	0,829	0,721
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	~0,000	~0,000	~0,000
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,266	0,272	0,312
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,047	0,045	0,046
P og	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,172	0,308	0,199
Widoczność	m	4,2		
chlorofil	μg/l	4,0	3,0	3,0

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Tabela 10. Parametry fizyko-chemiczne wód Zbiornika Turawa w roku 2008, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Zbiornik Turawa 23.07.2008					
		St. 1		St. 2		St. 3	
		0,5 ÷ 1,0 m	6 m	0,5 ÷ 1,0 m	6 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m
przewodność	μS/cm	283	278	289	301	291	292
TDS		198,1	194,6	202,3	210,7	203,7	204,4
redox	mV	210	210	210	209	209	210
pH		9	9,04	9,1	9,11	8,83	9,01
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	8,79	6,3	5,6	8,2	4,9	4,6
N <sub>og</sub>	mg N/l	17,6	5,4	3,0	5,4	3,1	3,0
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,229	0,156	0,189	0,21	0,219	0,243
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,184	0,180	0,166	0,191	0,216	0,218
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,014	0,014	0,01	0,015	0,015	0,014
P <sub>og</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,327	0,092	0,04	0,12	0,158	0,213
Widoczność	m	0,6		0,6		0,5	
chlorofil	μg/l	40	35	75	72	69	95

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych



Tabela 11. Parametry fizyko-chemiczne wód Zbiornika Turawa w roku 2009, poniżej numeru stanowiska podano głębokość poboru próby

Parametr	Jednostka	Zbiornik Turawa 12.05.2009					
		St. 1		St. 2		St. 3	
		0,5 ÷ 1,0 m	5 m	0,5 ÷ 1,0 m	6 m	0,5 ÷ 1,0 m	5 m
przewodność	μS/cm	253	235	232	243	235	251
TDS		177,1	164,5	162,4	170,1	164,5	175,7
Redox	mV	290	322	324	324	324	320
pH		7,07	7,12	7,33	7,38	7,39	7,36
BZT <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /l	2,03	2,09	2,3	2,08	2,46	1,94
N <sub>og</sub>	mg N/l	6,6	4,0	3,5	4,4	3,9	3,3
NO <sub>3</sub>	mg N-NO <sub>3</sub> /l	0,176	0,194	0,134	0,188	0,171	0,183
NO <sub>2</sub>	mg N-NO <sub>2</sub> /l	0,019	0,022	0,024	0,025	0,029	0,030
NH <sub>4</sub>	mg N-NH <sub>4</sub> /l	0,127	0,136	0,128	0,142	0,142	0,150
PO <sub>4</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,007	0,012	0,005	0,004	0,027	0,009
P <sub>og</sub>	mg P-PO <sub>4</sub> /l	0,038	0,063	0,119	0,044	0,176	0,056
Widoczność	m	1,6		1,6		1,5	
chlorofil	μg/l	8	5	13	16	10	3

„~0” - poniżej oznaczalności

„-” - brak danych

Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Nazwa</b>	Jamno st. 1. 08.2008	Jamno st. 1. 08.2008	Jamno st. 1. 08.2008	Jamno st. 1. 08.2008	Jamno st. 1. 08.2008	Jamno st. 2. 08.2008	Jamno st. 2. 08.2008	Jamno st. 2. 08.2008	Jamno st. 2. 08.2008	Jamno st. 2. 08.2008
<b>NH4Cl SRP</b>	0,111	0,115	0,102	0,116	0,155	0,141	0,199	0,148	0,121	0,108
<b>NH4Cl NRP</b>	0,215	0,157	0,465	0,376	0,464	0,328	0,437	0,662	0,682	0,264
<b>BD SRP</b>	0,324	0,687	0,168	0,235	0,183	0,581	0,621	0,243	0,156	0,313
<b>BD NRP</b>	0,28	0,566	0,359	0,211	0,229	0,447	0,378	0,262	0,192	0,192
<b>NaOH SRP</b>	0,027	0,113	0,109	0,116	0,063	0,054	0,141	0,073	0,124	0,121
<b>NaOH NRP</b>	0,277	0,602	0,364	0,602	0,561	0,415	0,538	0,645	0,536	0,689
<b>HCl SRP</b>	0,179	0,268	0,218	0,326	0,381	0,177	0,202	0,448	0,358	0,703
<b>HCl NRP</b>	0,122	0,251	0,268	2,424	0,334	0,152	0,126	0,499	0,305	0,456
<b>Ca</b>	11,63					12,34				
<b>Mg</b>	8,15					9,30				
<b>Mn</b>	0,87					0,72				
<b>Fe</b>	37,02					39,10				
<b>Sucha masa</b>	15,70	21,70	19,00	25,40	21,00	19,10	20,30	18,10	23,90	36,00
<b>Fracja org.</b>	22,39	17,41	23,72	15,40	16,75	18,86	18,20	28,12	12,05	11,02
<b>Fracja miner.</b>	77,62	82,59	76,28	84,60	83,26	81,14	81,80	71,88	87,95	88,99
<b>P-PO4 interst.</b>	0,093	0,252	0,472	0,154	0,215	0,161	0,255	0,423	-	0,511
<b>P-PO4 woda</b>	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
<b>N-NH4 woda</b>	0,213	0,213	0,213	0,213	0,213	0,160	0,160	0,160	0,160	0,160
<b>N-NO2 woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Nazwa	Jamno st. 3. 08.2008	Jamno st. 3. 08.2008	Jamno st. 3. 08.2008	Jamno st. 3. 08.2008	Jamno st. 3. 08.2008	Jamno st. 1. 04.2009	Jamno st. 1. 04.2009	Jamno st. 1. 04.2009	Jamno st. 1. 04.2009	Jamno st. 1. 04.2009
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,13	0,133	0,111	0,161	0,094	0,118	0,051	0,083	0,058	0,022
NH <sub>4</sub> Cl NRP	0,371	0,516	0,565	0,462	0,539	0,270	0,144	0,076	0,341	0,044
BD SRP	0,453	0,484	0,252	0,251	0,508	0,296	0,238	0,109	0,058	0,060
BD NRP	0,341	0,432	0,232	0,296	0,423	0,518	0,304	0,240	0,131	0,123
NaOH SRP	0,074	0,036	0,084	0,128	0,225	0,025	0,003	0,009	0,053	0,040
NaOH NRP	0,557	0,382	0,659	0,704	0,438	0,675	0,603	0,445	0,497	0,270
HCl SRP	0,133	0,145	0,4	0,744	0,463	0,145	0,062	0,082	0,071	0,074
HCl NRP	1,508	0,183	0,044	0,236	0,276	0,219	0,140	0,224	0,162	0,168
Ca	24,66					8,50				
Mg	10,21					3,33				
Mn	1,10					0,32				
Fe	56,49					21,86				
Sucha masa	9,50	14,30	14,70	15,30	17,60	10,20	11,30	12,90	15,70	23,20
Frakcja org.	54,04	25,16	2,27	9,16	16,87	20,77	20,29	20,24	21,73	13,17
Frakcja miner.	45,96	74,84	94,72	90,84	83,13	79,23	79,71	79,76	78,27	86,23
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,241	0,534	0,558	0,333	0,425	0,059	0,205	0,065	0,326	-
P-PO <sub>4</sub> woda	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
N-NH <sub>4</sub> woda	0,163	0,163	0,163	0,163	0,163	0,260	0,260	0,260	0,260	0,260
N-NO <sub>2</sub> woda	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
wiek	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Nazwa	Jamno st. 2. 04.2009	Jamno st. 2. 04.2009	Jamno st. 2. 04.2009	Jamno st. 2. 04.2009	Jamno st. 2. 04.2009	Jamno st. 3. 04.2009	Jamno st. 3. 04.2009	Jamno st. 3. 04.2009	Jamno st. 3. 04.2009	Jamno st. 3. 04.2009
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,121	0,118	0,011	0,137	0,061	0,122	0,080	0,073	0,139	0,045
NH <sub>4</sub> Cl NRP	0,524	0,337	0,227	0,346	0,208	0,344	0,546	0,501	0,223	0,276
BD SRP	0,359	0,273	0,061	0,057	0,031	0,346	0,108	0,039	0,110	0,000
BD NRP	0,638	0,466	0,217	0,337	0,127	0,526	0,363	0,202	0,165	0,098
NaOH SRP	0,024	0,016	0,025	0,059	0,040	0,090	0,027	0,074	0,081	0,082
NaOH NRP	0,697	0,605	0,632	0,500	0,411	1,019	0,719	0,435	0,353	0,277
HCl SRP	0,115	0,075	0,075	0,154	0,091	0,259	0,217	0,116	0,109	0,046
HCl NRP	0,338	0,283	~0,000	0,083	0,165	0,278	0,048	0,011	0,025	0,196
Ca	18,60					15,10				
Mg	3,33					4,06				
Mn	23,60					24,34				
Fe	23,60					24,34				
Sucha masa	9,90	11,80	12,50	14,60	18,20	6,40	8,40	11,20	15,80	17,40
Frakcja org.	20,11	20,78	20,65	19,41	17,62	23,40	22,87	20,91	17,81	16,71
Frakcja miner.	79,89	79,22	79,35	80,59	82,38	76,60	77,13	79,09	82,19	83,60
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,077	-	0,094	0,287	0,546	0,104	0,212	-	0,597	0,360
P-PO <sub>4</sub> woda	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
N-NH <sub>4</sub> woda	0,195	0,195	0,195	0,195	0,195	0,185	0,185	0,185	0,185	0,185
N-NO <sub>2</sub> woda	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
wiek	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Nazwa	Dąbie st. 1. 10.2008	Dąbie st. 1. 10.2008	Dąbie st. 1. 10.2008	Dąbie st. 1. 10.2008	Dąbie st. 1. 10.2008	Dąbie st. 2. 10.2008	Dąbie st. 2. 10.2008	Dąbie st. 2. 10.2008	Dąbie st. 2. 10.2008	Dąbie st. 2. 10.2008
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,114	0,063	0,034	0,025	0,028	0,099	0,090	0,082	0,117	0,101
NH <sub>4</sub> Cl NRP	0,608	0,626	0,538	0,169	0,269	0,600	0,443	0,668	0,572	0,590
BD SRP	1,817	0,810	0,608	0,506	0,363	1,505	0,990	0,907	1,107	1,543
BD NRP	1,387	0,694	0,381	0,222	0,357	1,057	0,830	0,596	1,117	0,718
NaOH SRP	0,688	1,554	0,956	1,440	2,554	1,795	1,708	2,384	1,317	5,040
NaOH NRP	0,791	1,861	1,031	1,217	0,965	2,224	1,681	1,698	1,623	1,712
HCl SRP	0,188	0,313	0,183	0,222	0,198	0,256	0,292	0,376	0,224	0,314
HCl NRP	0,208	0,338	0,259	0,386	0,362	0,283	0,424	0,398	0,200	0,585
Ca	59,91					81,06				
Mg	4,51					6,90				
Mn	2,06					2,53				
Fe	500,72					530,87				
Sucha masa	26,10	24,40	31,40	40,00	46,30	19,00	21,30	22,20	23,00	20,50
Frakcja org.	16,40	15,13	12,97	9,29	8,03	17,98	16,68	16,12	15,56	20,16
Frakcja miner.	83,57	84,87	87,03	90,71	91,97	82,02	83,34	83,88	84,43	79,84
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,052	0,258	0,127	0,267	-	0,077	0,101	0,239	0,300	-
P-PO <sub>4</sub> woda	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,033	0,033	0,033	0,033	0,033
N-NH <sub>4</sub> woda	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,184	0,184	0,184	0,184	0,184
N-NO <sub>2</sub> woda	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
wiek	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Nazwa	Dąbie st. 3. 10.2008	Dąbie st. 3. 10.2008	Dąbie st. 3. 10.2008	Dąbie st. 3. 10.2008	Dąbie st. 3. 10.2008	Dąbie st. 1. 04.2009	Dąbie st. 1. 04.2009	Dąbie st. 1. 04.2009	Dąbie st. 1. 04.2009	Dąbie st. 1. 04.2009
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,156	0,105	0,114	0,094	0,061	0,135	0,082	0,040	0,004	0,026
NH <sub>4</sub> Cl NRP	0,410	0,584	0,468	0,400	0,718	0,262	0,155	0,082	0,012	0,093
BD SRP	0,670	1,886	0,695	1,297	0,597	0,929	0,353	0,318	0,154	0,227
BD NRP	0,629	0,797	0,603	1,111	0,632	0,886	0,818	0,557	0,392	0,389
NaOH SRP	1,751	1,793	2,887	2,285	1,631	0,514	0,239	0,547	0,376	0,478
NaOH NRP	2,201	2,137	1,981	1,770	1,439	0,773	0,482	0,449	0,365	0,739
HCl SRP	0,286	0,414	0,264	0,335	0,264	0,239	0,121	0,186	0,121	0,210
HCl NRP	0,271	0,457	0,433	0,455	0,302	0,358	0,096	0,234	0,028	0,037
Ca	36,84					44,62				
Mg	7,91					1,93				
Mn	4,14					1,16				
Fe	96,68					25,90				
Sucha masa	21,10	20,50	22,60	23,50	26,40	9,30	16,20	24,30	44,20	37,70
Fracja org.	19,40	18,83	18,65	18,40	18,84	17,69	17,04	13,25	8,64	10,03
Fracja miner.	80,58	81,17	81,34	81,60	81,16	82,31	82,96	86,75	91,36	89,97
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,107	0,056	0,226	0,300	0,325	0,063	0,172	0,365	0,060	-
P-PO <sub>4</sub> woda	0,039	0,039	0,039	0,039	0,039	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
N-NH <sub>4</sub> woda	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,128	0,128	0,128	0,128	0,128
N-NO <sub>2</sub> woda	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
wiek	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Nazwa	Dąbie st. 2. 04.2009	Dąbie st. 2. 04.2009	Dąbie st. 2. 04.2009	Dąbie st. 2. 04.2009	Dąbie st. 2. 04.2009	Dąbie st. 3. 04.2009	Dąbie st. 3. 04.2009	Dąbie st. 3. 04.2009	Dąbie st. 3. 04.2009	Dąbie st. 3. 04.2009
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,122	0,071	0,038	0,051	0,025	0,076	0,040	0,037	0,016	0,006
NH <sub>4</sub> Cl NRP	0,232	0,111	0,155	0,195	0,274	0,184	0,105	0,111	0,208	0,083
BD SRP	1,062	1,091	0,478	0,585	0,355	2,869	1,373	0,674	1,326	0,587
BD NRP	1,061	0,457	0,330	0,864	1,267	1,752	1,157	0,431	0,953	0,393
NaOH SRP	0,207	0,224	0,636	0,748	1,765	0,268	0,367	0,642	0,930	0,532
NaOH NRP	0,622	0,589	1,029	0,599	0,385	0,708	0,595	0,332	1,026	0,448
HCl SRP	0,151	0,123	0,153	0,178	0,078	0,206	0,228	0,196	0,211	0,153
HCl NRP	0,206	0,188	0,120	0,240	0,008	0,160	0,060	0,247	0,013	0,041
Ca	50,90					28,53				
Mg	2,66					2,56				
Mn	1,35					2,00				
Fe	34,01					38,98				
Sucha masa	10,10	14,50	17,30	18,30	20,00	11,90	15,30	18,10	19,80	22,10
Frakcja org.	19,56	17,37	16,78	16,75	18,24	18,77	18,52	17,81	18,50	17,35
Frakcja miner.	80,44	82,63	83,22	83,25	81,76	81,23	81,48	82,19	81,50	82,65
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,222	0,149	0,067	0,098	0,861	0,036	0,054	0,075	0,106	0,066
P-PO <sub>4</sub> woda	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
N-NH <sub>4</sub> woda	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122
N-NO <sub>2</sub> woda	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
wiek	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
<b>Nazwa</b>	Trzesiec ko st.1. 05.2008	Trzesiec ko st.1. 05.2008	Trzesiec ko st.1. 05.2008	Trzesiec ko st.1. 05.2008	Trzesiec ko st.1. 05.2008	Trzesiec ko st.1. 09.2008	Trzesiec ko st.1. 09.2008	Trzesiec ko st.1. 09.2008	Trzesiec ko st.1. 09.2008	Trzesiec ko st.1. 09.2008
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,195	0,159	0,054	0,028	0,043	0,157	0,091	0,045	0,018	0,019
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,505	0,387	0,256	0,232	0,259	0,426	0,364	0,183	0,127	0,175
<b>BD SRP</b>	1,000	0,888	0,664	0,623	0,604	1,872	1,324	0,434	0,600	0,532
<b>BD NRP</b>	0,857	0,803	1,547	0,544	0,499	1,704	0,880	0,397	0,479	0,599
<b>NaOH SRP</b>	0,727	0,546	0,316	0,494	0,540	0,393	0,269	0,068	0,169	0,275
<b>NaOH NRP</b>	1,340	0,750	0,738	0,740	0,965	0,679	0,737	0,308	0,406	0,641
<b>HCl SRP</b>	1,321	0,372	0,482	0,419	0,335	0,680	0,592	0,240	0,766	0,893
<b>HCl NRP</b>	0,670	0,426	0,381	0,310	0,491	4,008	0,870	0,605	0,367	0,736
<b>Ca</b>	247,60					131,80				
<b>Mg</b>	6,70					8,21				
<b>Mn</b>	6,70					8,21				
<b>Fe</b>	52,72					46,18				
<b>Sucha masa</b>	12,90	15,70	18,20	19,90	21,90	12,90	17,10	22,60	22,70	13,80
<b>Frakcja org.</b>	30,66	29,71	28,20	19,24	25,95	26,93	24,12	23,01	23,89	16,03
<b>Frakcja miner.</b>	69,37	70,29	71,80	80,76	74,05	73,07	75,88	76,99	77,11	83,97
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	0,261	0,993	2,057	1,521	0,805	0,703	0,513	0,668	1,301	0,932
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,321	0,321	0,321	0,321	0,321	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,093	0,093	0,093	0,093	0,093
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5



Nr	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
<b>Nazwa</b>	Trzesiec ko st.2. 09.2008	Trzesiec ko st.2. 09.2008	Trzesiec ko st.2. 09.2008	Trzesiec ko st.2. 09.2008	Trzesiec ko st.2. 09.2008	Trzesiec ko st.3. 09.2008	Trzesiec ko st.3. 09.2008	Trzesiec ko st.3. 09.2008	Trzesiec ko st.3. 09.2008	Trzesiec ko st.3. 09.2008
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,035	0,100	0,035	0,012	0,019	0,131	0,169	0,034	0,027	0,017
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,081	0,252	0,310	0,496	0,183	0,411	0,466	0,170	0,073	0,154
<b>BD SRP</b>	0,183	0,824	0,483	0,351	0,182	1,377	1,209	0,978	0,466	0,543
<b>BD NRP</b>	0,321	1,191	0,651	0,435	0,541	1,117	0,933	0,832	0,808	0,457
<b>NaOH SRP</b>	0,056	0,467	0,524	0,400	0,304	0,349	0,201	0,488	0,749	0,300
<b>NaOH NRP</b>	0,056	0,269	0,334	0,321	0,600	0,729	0,538	0,816	1,069	0,318
<b>HCl SRP</b>	0,074	0,276	0,379	0,360	0,353	0,502	0,244	0,342	0,436	0,371
<b>HCl NRP</b>	0,136	0,284	0,324	0,326	1,048	0,865	0,196	0,761	0,430	0,323
<b>Ca</b>	150,10					76,19				
<b>Mg</b>	5,05					3,99				
<b>Mn</b>	5,05					3,99				
<b>Fe</b>	33,69					29,28				
<b>Sucha masa</b>	48,90	15,50	21,20	22,90	20,20	12,00	16,50	17,70	18,90	18,50
<b>Frakcja org.</b>	60,80	25,84	25,31	24,55	26,81	30,19	30,44	27,79	25,99	28,94
<b>Frakcja miner.</b>	39,21	74,16	74,69	75,45	73,19	69,82	69,57	72,21	74,01	71,01
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	0,329	0,616	1,163	1,031	0,386	0,166	0,593	0,951	1,027	0,825
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,035	0,035	0,035	0,035	0,035	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,120	0,120	0,120	0,120	0,120	0,840	0,840	0,840	0,840	0,840
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
<b>Nazwa</b>	Trzesiec ko st.1. 05.2009	Trzesiec ko st.1. 05.2009	Trzesiec ko st.1. 05.2009	Trzesiec ko st.1. 05.2009	Trzesiec ko st.1. 05.2009	Trzesiec ko st.2. 05.2009	Trzesiec ko st.2. 05.2009	Trzesiec ko st.2. 05.2009	Trzesiec ko st.2. 05.2009	Trzesiec ko st.2. 05.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,363	0,128	0,082	0,043	0,037	0,123	0,103	0,061	0,058	0,046
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,547	0,254	0,214	0,090	0,080	0,267	0,279	0,174	0,146	0,093
<b>BD SRP</b>	2,454	0,766	0,398	0,304	0,240	0,890	0,763	0,585	0,220	1,005
<b>BD NRP</b>	2,482	0,504	0,427	0,326	0,251	1,034	0,768	0,685	0,171	0,442
<b>NaOH SRP</b>	0,103	0,192	0,055	0,077	0,053	0,076	0,047	0,101	0,057	0,071
<b>NaOH NRP</b>	1,286	0,464	0,284	0,484	0,304	0,633	0,548	0,626	0,480	0,333
<b>HCl SRP</b>	1,711	0,109	0,068	0,198	0,136	0,129	0,103	0,120	0,145	0,099
<b>HCl NRP</b>	4,036	0,197	0,263	0,481	0,219	0,302	0,317	0,278	0,243	0,209
<b>Ca</b>	13,40					128,51				
<b>Mg</b>	0,40					4,20				
<b>Mn</b>	0,20					3,32				
<b>Fe</b>	2,78					44,84				
<b>Sucha masa</b>	8,10	14,40	17,50	17,50	18,30	14,70	14,90	17,70	20,00	20,40
<b>Frakcja org.</b>	27,10	25,14	24,59	27,37	24,51	29,22	29,12	28,43	27,02	25,63
<b>Frakcja miner.</b>	72,90	74,86	75,41	72,63	75,49	70,78	70,88	71,57	72,98	74,37
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	0,08	0,129	0,198	0,247	0,273	0,103	0,309	0,308	0,196	0,235
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,111	0,111	0,111	0,111	0,111	0,114	0,114	0,114	0,114	0,114
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
<b>Nazwa</b>	Trzesiec ko st.3. 05.2009	Trzesiec ko st.3. 05.2009	Trzesiec ko st.3. 05.2009	Trzesiec ko st.3. 05.2009	Trzesiec ko st.3. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 05.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,030	0,055	0,042	0,046	0,054	0,108	0,094	0,085	0,096	0,273
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,106	0,201	0,095	0,116	0,349	0,125	0,098	0,119	0,241	0,185
<b>BD SRP</b>	0,491	0,606	0,274	0,192	0,284	0,021	0,067	0,036	0,052	0,063
<b>BD NRP</b>	0,495	0,515	0,236	0,209	0,328	0,110	0,129	0,087	0,107	0,117
<b>NaOH SRP</b>	0,077	0,094	0,077	0,064	0,062	0,043	0,045	0,000	0,055	0,097
<b>NaOH NRP</b>	0,595	0,718	0,571	0,417	0,458	0,509	0,528	0,471	0,463	0,502
<b>HCl SRP</b>	0,199	0,159	0,112	0,073	0,101	0,079	0,073	0,105	0,165	0,189
<b>HCl NRP</b>	0,333	0,388	0,233	0,729	0,428	0,053	0,112	0,132	0,196	0,224
<b>Ca</b>	71,20					87,67				
<b>Mg</b>	2,34					2,51				
<b>Mn</b>	1,80					0,50				
<b>Fe</b>	22,10					8,81				
<b>Sucha masa</b>	13,80	16,00	15,90	16,50	13,70	8,20	9,30	10,80	12,50	13,20
<b>Frakcja org.</b>	27,16	27,14	28,43	29,39	28,89	22,63	22,80	22,69	21,47	20,50
<b>Frakcja miner.</b>	72,84	72,86	71,57	70,61	71,11	77,37	77,17	77,31	78,53	79,50
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	0,645	0,124	0,124	0,163	0,157	0,053	0,112	0,132	0,196	0,224
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	0,240	0,240	0,240	0,240	0,240
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,253	0,253	0,253	0,253	0,253
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
<b>Nazwa</b>	Chodzie sk. st.2. 05.2009	Chodzie sk. st.2. 05.2009	Chodzie sk. st.2. 05.2009	Chodzie sk. st.2. 05.2009	Chodzie sk. st.2. 05.2009	Chodzie sk. st.1. 08.2009	Chodzie sk. st.1. 08.2009	Chodzie sk. st.1. 08.2009	Chodzie sk. st.1. 08.2009	Chodzie sk. st.1. 08.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,115	0,091	0,094	0,122	0,091	0,176	0,141	0,139	0,140	0,132
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,148	0,135	0,104	0,175	0,097	0,309	0,294	0,238	0,351	0,229
<b>BD SRP</b>	0,057	0,053	0,048	0,093	0,051	0,352	0,272	0,187	0,193	0,214
<b>BD NRP</b>	0,181	0,107	0,103	0,159	0,098	0,257	0,179	0,121	0,221	0,196
<b>NaOH SRP</b>	0,033	0,027	0,000	0,088	0,077	0,020	0,012	0,034	0,073	0,111
<b>NaOH NRP</b>	0,779	0,475	0,561	0,477	0,313	0,302	0,241	0,284	0,311	0,437
<b>HCl SRP</b>	0,084	0,094	0,165	0,258	0,194	0,078	0,121	0,105	0,198	0,237
<b>HCl NRP</b>	0,009	0,107	0,000	0,219	0,162	0,007	0,171	0,110	0,367	0,288
<b>Ca</b>	89,14					85,81				
<b>Mg</b>	2,45					2,46				
<b>Mn</b>	0,47					0,44				
<b>Fe</b>	9,62					10,14				
<b>Sucha masa</b>	6,80	8,80	10,90	11,40	15,70	10,20	11,80	14,20	15,30	16,20
<b>Frakcja org.</b>	22,26	22,20	21,70	5,10	17,75	9,40	22,78	22,39	22,22	20,29
<b>Frakcja miner.</b>	77,74	77,79	78,30	94,92	82,25	90,60	77,22	77,61	77,78	79,71
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	0,009	0,107	0	0,21	0,162	1,90	2,930	2,936	1,689	3,492
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	3,441	3,441	3,441	3,441	3,441	0,159	0,159	0,159	0,159	0,159
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5

Nr	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
<b>Nazwa</b>	Miejskie st.2. 08.2009	Miejskie st.2. 08.2009	Miejskie st.2. 08.2009	Miejskie st.2. 08.2009	Miejskie st.2. 08.2009	Karczewnik st. 1 05. 2009	Karczewnik st. 2 05. 2009	Karczewnik st. 1 08. 2009	Karczewnik st. 2 08. 2010	Strzeleckie st.1. 05.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,125	0,404	0,131	0,134	0,110	0,080	0,130	0,099	0,094	0,288
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,255	0,539	0,243	0,285	0,157	0,097	0,186	0,162	0,154	0,514
<b>BD SRP</b>	0,134	1,051	0,216	0,272	0,263	0,084	0,093	0,177	0,147	0,158
<b>BD NRP</b>	0,181	0,730	0,250	0,376	0,297	0,098	0,132	0,261	0,141	0,266
<b>NaOH SRP</b>	0,000	0,283	0,067	0,103	0,047	0,040	0,054	0,049	0,054	0,043
<b>NaOH NRP</b>	0,200	1,332	0,409	0,505	0,280	0,319	0,212	0,277	0,297	1,071
<b>HCl SRP</b>	0,073	0,828	0,258	0,316	0,208	0,153	0,075	0,121	0,123	0,133
<b>HCl NRP</b>	0,000	0,610	0,000	0,067	0,012	0,163	0,079	0,095	0,195	0,109
<b>Ca</b>	106,48					164,92	189,72	45,62	240,38	155,98
<b>Mg</b>	2,68					3,12	1,73	0,22	3,68	3,73
<b>Mn</b>	0,52					0,84	1,20	0,12	1,14	0,51
<b>Fe</b>	11,70					14,68	16,90	1,72	16,31	21,94
<b>Sucha masa</b>	34,80	21,80	21,55	19,92	18,45	16,40	14,90	23,50	23,10	4,60
<b>Frakcja org.</b>	34,80	21,80	21,55	19,92	18,45	12,60	13,40	12,56	12,19	39,70
<b>Frakcja miner.</b>	65,20	78,20	78,45	80,08	81,55	87,36	86,59	87,44	87,81	60,31
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	7,243	1,258	1,868	2,102	2,443	0,163	0,079	1,276	0,957	2,7
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,122	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314	3,441	0,581	0,198	0,800	0,120
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	0,003	0,03	0,00	0,00	0,004
<b>wiek</b>	1	2	3	4	5	1	1	1	1	1

Nr	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130
<b>Nazwa</b>	Strzelec kie st. 1. 05.2009	Strzelec kie st. 1. 05.2009	Strzelec kie st. 1. 05.2009	Strzelec kie st. 1. 05.2009	Strzelec kie st. 2. 05.2009	Strzelec kie st. 2. 05.2009	Strzelec kie st. 2. 05.2009	Strzelec kie st. 2. 05.2009	Strzelec kie st. 2. 05.2009	Strzelec kie st. 1. 08.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,233	0,176	0,145	0,120	0,270	0,279	0,217	0,134	0,130	0,401
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,306	0,322	0,286	0,201	0,436	0,692	0,516	0,382	0,244	0,569
<b>BD SRP</b>	0,026	0,022	0,036	0,085	0,041	0,000	0,024	0,019	0,018	0,097
<b>BD NRP</b>	0,142	0,107	0,139	0,103	0,426	0,184	0,168	0,119	0,108	0,146
<b>NaOH SRP</b>	0,045	0,000	0,055	0,097	0,033	0,027	0,000	0,088	0,077	0,135
<b>NaOH NRP</b>	0,720	0,540	0,629	0,408	1,049	0,221	0,640	0,545	0,403	0,970
<b>HCl SRP</b>	0,160	0,138	0,292	0,115	0,211	0,221	0,263	0,717	0,148	0,137
<b>HCl NRP</b>	0,151	0,190	0,207	0,105	0,249	0,170	0,279	0,580	0,095	0,234
<b>Ca</b>	155,98				163,26				142,16	
<b>Mg</b>	3,73				3,42				3,79	
<b>Mn</b>	0,51				0,57				0,53	
<b>Fe</b>	21,94				19,70				19,70	
<b>Sucha masa</b>	7,30	8,50	10,30	10,70	4,60	4,70	7,80	9,80	10,50	4,60
<b>Frakcja org.</b>	37,90	37,40	34,30	31,90	35,50	34,90	33,00	31,40	29,40	41,30
<b>Frakcja miner.</b>	62,10	62,60	65,70	68,07	64,50	65,08	67,03	68,60	70,60	58,69
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	2,428	2,01	3,031	1,778	1,930	2,515	3,107	2,630	2,372	2,635
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,120	0,120	0,120	0,120	0,138	0,138	0,138	0,138	0,138	0,169
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
<b>wiek</b>	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1

Nr	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
<b>Nazwa</b>	Strzeleckie st.1. 08.2009	Strzeleckie st.1. 08.2009	Strzeleckie st.1. 08.2009	Strzeleckie st.1. 08.2009	Strzeleckie st.2. 08.2009	Strzeleckie st.2. 08.2009	Strzeleckie st.2. 08.2009	Strzeleckie st.2. 08.2009	Strzeleckie st.2. 08.2009	Chelmżyńskie st.1. 01.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,353	0,311	0,175	0,133	0,413	0,197	0,172	0,123	0,127	0,039
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,588	0,474	0,252	0,287	0,609	0,453	0,358	0,192	0,186	0,087
<b>BD SRP</b>	0,043	0,046	0,049	0,081	0,083	0,071	0,009	0,100	0,066	0,004
<b>BD NRP</b>	0,139	0,206	0,155	0,094	0,494	0,254	0,072	0,166	0,154	0,214
<b>NaOH SRP</b>	0,078	0,150	0,074	0,083	0,153	0,092	0,060	0,080	0,166	0,000
<b>NaOH NRP</b>	1,001	0,745	0,537	0,593	1,089	0,655	0,577	0,591	0,499	0,182
<b>HCl SRP</b>	0,113	0,213	0,273	0,197	0,162	0,136	0,111	0,144	0,155	0,030
<b>HCl NRP</b>	0,121	0,177	0,371	0,176	0,004	0,002	0,002	0,146	0,262	0,089
<b>Ca</b>	142,16				139,76				-	
<b>Mg</b>	3,79				3,88				-	
<b>Mn</b>	0,53				0,55				-	
<b>Fe</b>	19,70				22,26				-	
<b>Sucha masa</b>	4,90	7,60	9,10	9,20	4,20	8,80	9,60	10,80	12,20	19,00
<b>Frakcja org.</b>	38,80	38,76	37,36	35,06	33,98	36,13	31,73	30,41	27,04	13,78
<b>Frakcja miner.</b>	61,21	61,24	62,64	64,94	66,02	63,87	68,27	69,59	72,95	86,22
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	3,1	3,536	3,204	2,55	2,647	0,572	1,993	2,269	2,593	-
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	0,046
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,169	0,169	0,169	0,169	0,236	0,236	0,236	0,236	0,236	0,312
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	~0,000
<b>wiek</b>	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1

Nr	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
<b>Nazwa</b>	Chelmż yńskie st.1. 01.2009	Chelmż yńskie st.1. 01.2009	Chelmż yńskie st.1. 01.2009	Chelmż yńskie st.1. 01.2009	Turawa st.1. 07.2008	Turawa st.1. 07.2008	Turawa st.1. 07.2008	Turawa st.1. 07.2008	Turawa st.1. 07.2008	Turawa st.2. 07.2008
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,061	0,035	0,012	0,017	0,109	0,085	0,055	0,057	0,043	0,089
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,615	0,162	0,070	0,064	0,615	0,424	0,381	0,325	0,210	0,060
<b>BD SRP</b>	0,039	0,021	0,008	0,000	1,509	1,050	1,131	0,968	0,796	0,695
<b>BD NRP</b>	0,358	0,212	0,209	0,248	1,545	0,938	1,134	0,956	0,852	1,008
<b>NaOH SRP</b>	0,112	0,010	0,076	0,081	2,194	0,790	1,663	1,176	0,889	1,470
<b>NaOH NRP</b>	0,424	0,242	0,254	0,275	3,264	1,269	0,890	2,598	1,546	1,323
<b>HCl SRP</b>	0,456	0,278	0,193	0,239	0,399	0,367	0,263	0,238	0,252	0,073
<b>HCl NRP</b>	0,336	0,274	0,327	0,226	0,379	0,463	0,542	0,248	0,252	0,073
<b>Ca</b>	-	-	-	-	1,03					1,12
<b>Mg</b>	-	-	-	-	7,00					5,86
<b>Mn</b>	-	-	-	-	1,80					1,61
<b>Fe</b>	-	-	-	-	94,97					77,04
<b>Sucha masa</b>	13,60	17,60	22,80	20,70	11,60	18,20	16,90	21,20	25,80	17,40
<b>Frakcja org.</b>	14,62	13,86	13,38	16,67	25,03	24,05	22,29	22,60	22,81	24,04
<b>Frakcja miner.</b>	85,11	86,14	86,61	83,33	74,97	75,95	77,71	77,40	77,19	75,96
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	-	-	-	-	0,674	0,888	0,849	0,645	0,303	0,393
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,046	0,046	0,046	0,046	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,015
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,312	0,312	0,312	0,312	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180	0,191
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>wiek</b>	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1



Nr	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
Nazwa	Turawa st.2. 07.2008	Turawa st.2. 07.2008	Turawa st.2. 07.2008	Turawa st.2. 07.2008	Turawa st.3. 07.2008	Turawa st.3. 07.2008	Turawa st.3. 07.2008	Turawa st.3. 07.2008	Turawa st.3. 07.2008	Turawa st.1. 05.2009
NH <sub>4</sub> Cl SRP	0,058	0,090	0,072	0,089	0,033	0,019	0,012	0,030	0,015	~0,000
NH <sub>4</sub> Cl NRP	~0,000	0,063	0,123	0,077	0,022	0,038	0,010	0,018	0,027	0,039
BD SRP	0,398	0,408	0,711	0,636	0,292	0,300	0,181	0,263	0,233	1,793
BD NRP	0,687	0,476	0,690	0,767	0,382	0,351	0,217	0,644	0,279	0,756
NaOH SRP	0,584	0,185	0,712	1,032	0,773	0,549	0,326	0,398	0,125	0,519
NaOH NRP	0,678	0,347	0,800	0,787	0,637	0,482	0,226	0,308	0,172	0,660
HCl SRP	0,096	0,080	0,159	0,133	0,151	0,047	0,130	0,068	0,171	0,025
HCl NRP	0,096	0,080	0,159	0,133	0,151	0,047	0,130	0,068	0,171	0,119
Ca	1,12				0,42				1,04	
Mg	5,86				3,01				3,28	
Mn	1,61				0,90				1,00	
Fe	77,04				45,73				73,56	
Sucha masa	22,30	21,70	20,70	22,30	44,20	47,60	53,80	57,60	60,40	10,30
Frakcja org.	23,42	22,72	22,07	22,63	7,21	7,22	5,80	4,61	4,23	23,12
Frakcja miner.	76,58	77,28	77,93	77,37	92,79	92,78	94,17	95,39	95,78	76,88
P-PO <sub>4</sub> interst.	0,661	0,568	0,330	0,396	0,405	0,541	0,4361	0,373	0,274	0,051
P-PO <sub>4</sub> woda	0,015	0,015	0,015	0,015	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,012
N-NH <sub>4</sub> woda	0,191	0,191	0,191	0,191	0,218	0,218	0,218	0,218	0,218	0,136
N-NO <sub>2</sub> woda	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	0,022
wiek	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1

Nr	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
<b>Nazwa</b>	Turawa st.1. 05.2009	Turawa st.1. 05.2009	Turawa st.1. 05.2009	Turawa st.1. 05.2009	Turawa st.2. 05.2009	Turawa st.2. 05.2009	Turawa st.2. 05.2009	Turawa st.2. 05.2009	Turawa st.2. 05.2009	Turawa st.3. 05.2009
<b>NH4Cl SRP</b>	~0,000	~0,000	0,005	~0,000	0,025	0,074	~0,000	~0,000	0,009	0,014
<b>NH4Cl NRP</b>	0,092	0,010	0,074	0,014	0,092	0,392	0,097	0,109	0,084	0,111
<b>BD SRP</b>	1,720	1,396	1,754	1,658	1,979	1,955	2,196	2,027	1,362	1,488
<b>BD NRP</b>	0,606	1,305	0,741	1,067	1,788	1,770	1,012	1,626	1,235	0,983
<b>NaOH SRP</b>	0,529	0,413	0,661	0,654	0,479	0,464	0,691	0,543	0,513	0,388
<b>NaOH NRP</b>	0,759	0,561	1,141	0,963	1,135	0,949	1,226	1,009	0,901	0,878
<b>HCl SRP</b>	0,040	0,023	0,050	0,041	0,024	0,023	0,118	0,058	0,046	0,031
<b>HCl NRP</b>	0,124	0,037	0,087	0,056	0,053	0,043	0,162	0,107	0,060	0,041
<b>Ca</b>	1,04				1,12				4,22	
<b>Mg</b>	3,28				3,49				0,48	
<b>Mn</b>	1,00				1,10				0,20	
<b>Fe</b>	73,56				73,79				10,80	
<b>Sucha masa</b>	10,70	10,80	12,60	14,40	6,80	7,80	8,70	8,90	10,00	8,60
<b>Frakcja org.</b>	23,31	23,30	22,53	22,10	24,47	24,51	25,06	25,33	23,38	21,95
<b>Frakcja miner.</b>	76,69	76,67	77,47	77,91	75,53	75,49	74,94	74,67	76,62	78,05
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	~0,000	~0,000	0,005	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,012	0,012	0,012	0,012	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,009
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,136	0,136	0,136	0,136	0,142	0,142	0,142	0,142	0,142	0,150
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,022	0,022	0,022	0,022	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,030
<b>wiek</b>	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1

Nr	171	172	173	174
<b>Nazwa</b>	Turawa st.3. 05.2009	Turawa st.3. 05.2009	Turawa st.3. 05.2009	Turawa st.3. 05.2009
<b>NH<sub>4</sub>Cl SRP</b>	0,032	~0,000	~0,000	0,001
<b>NH<sub>4</sub>Cl NRP</b>	0,042	0,110	0,088	0,093
<b>BD SRP</b>	1,687	1,288	1,383	0,592
<b>BD NRP</b>	0,834	0,785	0,599	0,502
<b>NaOH SRP</b>	0,482	0,497	0,541	0,398
<b>NaOH NRP</b>	0,871	0,847	0,684	0,504
<b>HCl SRP</b>	0,050	0,035	0,045	0,038
<b>HCl NRP</b>	0,068	0,000	0,043	0,063
<b>Ca</b>	4,22			
<b>Mg</b>	0,48			
<b>Mn</b>	0,20			
<b>Fe</b>	10,80			
<b>Sucha masa</b>	10,90	12,50	15,50	19,00
<b>Frakcja org.</b>	21,73	21,68	19,84	17,70
<b>Frakcja miner.</b>	78,27	78,32	80,16	82,30
<b>P-PO<sub>4</sub> interst.</b>	~0,000	~0,000	~0,000	~0,000
<b>P-PO<sub>4</sub> woda</b>	0,009	0,009	0,009	0,009
<b>N-NH<sub>4</sub> woda</b>	0,150	0,150	0,150	0,150
<b>N-NO<sub>2</sub> woda</b>	0,030	0,030	0,030	0,030
<b>wiek</b>	2	3	4	5

"-" brak wody interstycjalnej