



**WYDZIAŁ BIOLOGII
i OCHRONY ŚRODOWISKA**
Uniwersytet Łódzki

Stacjonarne Studia Doktoranckie
Ekologii i Ochrony Środowiska

Paweł Jarosiewicz

Zastosowanie koncepcji ekohydrologii do redukcji zanieczyszczeń pochodzenia rolniczego w systemach rzecznych

Application of the ecohydrology framework to reduce
agricultural pollution in river systems

Praca doktorska

wykonana w Katedrze UNESCO Ekohydrologii i Ekologii Stosowanej,
Instytutu Ekologii i Ochrony Środowiska

pod kierunkiem:

prof. dr. hab. Macieja Zalewskiego

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do realizacji niniejszej pracy. Przede wszystkim:

Panu Prof. dr. hab. Maciejowi Zalewskiemu za inspirację oraz motywację w pokonywaniu trudności. Przede wszystkim zaś za przewodnictwo w fascynującym świecie ekohydrologii.

Całemu zespołowi Katedry UNESCO Ekohydrologii i Ekologii Stosowanej, Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytetu Łódzkiego oraz Europejskiego Regionalnego Centrum Ekohydrologii Polskiej Akademii Nauk za wielokrotnie okazywane wsparcie, merytoryczną pomoc i wspianą atmosferę stymulującą do rozwoju naukowego.

Panu dr. Arturowi Miszczakowi, Pani dr. Katarzynie Zagibajło oraz całemu zespołowi Zakładu Badań Bezpieczeństwa Żywności, Instytutu Ogrodnictwa-PIB w Skierniewicach za niezwykle cenną pomoc w zakresie oznaczania substancji pestycydowych.

To dr. Stefano Fazi, dr. Barbara Casentini and dr. Stefano Amalfitano from Water Research Institute CNR, I wish to my express gratitude for the beginning of great scientific collaboration.

Spis treści

Wykaz skrótów stosowanych w pracy	4
1. Wstęp.....	6
1.1. Zanieczyszczenia wód i ich konsekwencje	7
1.2. Fosfor, podstawowy pierwiastek w grupie związków biogenych	8
1.2.1. Źródła zanieczyszczenia związkami fosforu	9
1.2.2. Konsekwencje wynikające z nadmiaru fosforu w środowisku wodnym.....	10
1.2.3. Obecne trendy w zakresie cyrkularnego wykorzystania fosforu	11
1.3. Substancje pestycydowe, grupa zanieczyszczeń zwiększająca presję na ekosystemy wodne	12
1.3.1. Występowanie substancji pestycydowych w ekosystemach wodnych	13
1.3.2. Negatywne oddziaływanie pestycydów	14
1.4. Transport zanieczyszczeń	17
1.5. Podsumowanie zagrożeń.....	20
1.6. Legislacja	20
1.7. Rozwój koncepcji ekologicznych w kierunku nauk stosowanych, rozwiązujących problemy środowiskowe.....	22
1.7.1. Zasady ekohydrologii dla tworzenia nowych rozwiązań (EH-RBN).....	23
1.7.2. Procesy związane z ograniczaniem zanieczyszczenia fosforem.....	27
1.7.3. Metody ograniczania zanieczyszczeń pestycydowych.....	28
1.7.4. Przepuszczalne Bariery Reaktywne i proces adsorpcji	30
2. Hipotezy i cele badawcze.....	33
3. Teren badań	35
4. Materiały i metody	46
4.1. Pomiar parametrów fizyko-chemicznych	46
4.2. Pomiar parametrów hydrologicznych.....	46
4.3. Zawiesina ogólna i zawieszony węgiel organiczny	46
4.4. Analiza substancji pestycydowych.....	47
4.5. Oznaczenie azotu i fosforu ogólnego.....	48
4.6. Analiza form jonowych.....	48
4.7. Analiza efektywności sorpcyjnej, pojemności sorpcyjnej oraz kinetyki reakcji	48
4.8. Analiza efektywności sorpcyjnej preparatu BioKer wobec P-PO ₄ w mezoskali.....	51
4.9. Statystyka.....	52
5. Wyniki	53
5.1. Badania terenowe	53
5.1.1. Warunki klimatyczne.....	53
5.1.2. Analiza hydrologiczna zlewni rzeki Rykolanki.....	54
5.1.3. Monitoring fizykochemiczny wód.....	55

5.1.3.1.	Temperatura.....	55
5.1.3.2.	Odczyn (pH)	56
5.1.3.3.	Tlen rozpuszczony	56
5.1.3.4.	Przewodnictwo elektrolityczne (SPC).....	57
5.1.4.	Monitoring zanieczyszczeń pestycydowych, biogennych oraz wybranych jonów..	58
5.1.4.1.	Analiza substancji pestycydowych	58
5.1.4.2.	Fosfor ogólny (P_{og}).....	69
5.1.4.3.	Fosfor fosforanowy ($P-PO_4$).....	70
5.1.4.4.	Analiza procesów kontrolujących dynamikę występowania fosforu w korycie rzeczonym	71
5.1.4.5.	Azot ogólny (N_{og}) i mineralne formy azotu.....	73
5.1.4.6.	Wybrane jony.....	75
5.1.5.	Analiza zawiesiny i zawieszzonego węgla organicznego	78
5.1.6.	Przestrzenna dynamika występowania substancji pestycydowych.....	80
5.1.7.	Analizy wielowymiarowe i korelacje	83
5.2.	Lekkie kruszywo ceramiczne opłaszczone wielowarstwowym biopolimerem. Preparat BioKer dla optymalizacji biotechnologii ekohydrologicznych.	90
5.3.	Badania laboratoryjne	92
5.3.1.	Analiza efektywności sorpcyjnej skał dolomitowych.....	92
5.3.2.	Analiza efektywności keramzytu.....	93
5.3.3.	Analiza efektywności sorpcyjnej preparatu BioKer wobec $P-PO_4$	94
5.3.4.	Usuwanie zanieczyszczeń pestycydowych.....	97
5.3.5.	Efektywność BioKer w formie Przepuszczalnych Barrier Reaktywnych (PBR)..	98
6.	Dyskusja	102
6.1.	Wpływ użytkowania zlewni na występowanie zanieczyszczeń w systemach rzecznych	102
6.1.1.	Występowanie zanieczyszczeń pestycydowych w systemach rzecznych	106
6.1.2.	Fosfor – występowanie w systemach rzecznych oraz wpływ zanieczyszczeń obszarowych i punktowych	113
6.1.3.	Wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia na jakość systemu rzeczno- zlewni rzeki Rykolanki.....	115
6.2.	Czynniki ograniczające transport fosforu i pestycydów w kontinuum rzeczonym	117
6.2.1.	Mobilizacja i retencja fosforu w korycie rzeczonym.	117
6.2.2.	Czynniki kontrolujące czasoprzestrzenną dynamikę występowania zanieczyszczeń pestycydowych w systemach rzecznych	119
6.3.	Stan jakościowy badanych zlewni w świetle Ramowej Dyrektywy Wodnej i Państwowego Monitoringu Środowiska.....	123
6.4.	Optymalizacja Ekohydrologicznych Rozwiązań Bliskich Naturze	127
6.4.1.	Usuwanie zanieczyszczeń fosforu w EH-RBN.....	127

6.4.2.	Określenie efektywności preparatu BioKer w skali laboratoryjnej i w mezoskali .	129
6.4.3.	Efektywność preparatu BioKer wobec substancji pestycydowej MCPA.....	134
6.4.4.	Preparat BioKer a rynek adsorbentów w Polsce.....	135
7.	Podsumowanie.....	136
8.	Wnioski.....	138
9.	Streszczenie w języku polskim	140
10.	Streszczenie w języku angielskim	142
11.	Literatura	144
10.	Załączniki	163

Wykaz skrótów stosowanych w pracy

2,4-D - kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy - herbicyd fenoksyoctowy

ABRC – ang. *Abiotic-Biotic Regulatory Concept* – koncepcja hierarchicznej roli czynników abiotyczno-biotycznych w systemach rzecznych zaproponowana przez Zalewski i Naiman, 1985

AChE - acetylocholinoesteraza

EC₅₀ – ang. *effective concentration* – stężenie związku, które wywołuje reakcję u połowy badanej populacji

EH-RBN – Ekohydrologiczne Rozwiązania Bliskie Naturze (ang. EH-NBS - *Ecohydrological Nature Based Solutions*)

FAO – ang. *Food and Agriculture Organisation* – Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw żywienia i rolnictwa.

GIOS – Główny Inspektorat Ochrony Środowiska

HELCOM – Komisja Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku; Komisja Helsińska

HRT – ang. *Hydraulic Retention Time* – czas retencji

IPCC – ang. *Intergovernmental Panel on Climate Change* – Międzyrządowy Zespół ds. Zmian Klimatu

JCWP – Jednolite Części Wód Powierzchniowych

LD₅₀ - (ang. *lethal dose*) – dawka związku która powoduje śmierć połowy badanej populacji

MCPA - kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy – herbicyd fenoksyoctowy

N-NH₄ – azot amonowy

N-NO₂ – azot azotynowy

N-NO₃ – azot azotanowy

N_{og} – azot ogólny

PBR –Przepuszczalne Bariery Reaktywne (ang. PRB – *Permeable Reactive Barriers*)

P_{og} – fosfor ogólny

P-PO₄ – fosfor fosforanowy

RBN – Rozwiązania Bliskie Naturze (ang. NBS – *Nature Based Solutions*)

RCC – ang. *River Continuum Concept* – Koncepcja continuum rzeczno zaproponowana przez Vannote i wsp., 1980

RDW – Ramowa Dyrektywa Wodna (ang. WFD - *Water Framework Directive*)

SPC – ang. *Specific Conductance* - przewodnictwo elektrolityczne

SSSB – Sekwencyjny System Sedymentacyjno Biofiltracyjny (Zalewski i wsp., 2012)

ŚOR – Środki Ochrony Roślin (ang. PPP – *Plant Protection Products*)

UNESCO – ang. *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation*

UNESCO IHP – ang. UNESCO *Intergovernmental Hydrological Programme* – Międzyrządowy Program Hydrologiczny UNESCO

WHO – ang. *World Health Organisation* – Światowa Organizacja Zdrowia

WSE – Wysokoefektywne Strefy Ekotonowe (Izydorzyc i wsp., 2015)

ZO – Zawiesina Ogólna

ZWO – Zawieszony Węgiel Organiczny

1. Wstęp

Woda warunkuje występowanie życia na naszej planecie, jak również stanowi czynnik kształtujący procesy biologiczne i geochemiczne. W XXI wieku, kiedy presja człowieka oraz postępujące globalne ocieplenie generują szereg negatywnych konsekwencji, nierzadko o charakterze kumulatywnym, nasze podejście do zarządzania zasobami wodnymi, stanowi o przyszłość planety. Według najnowszych modeli prognostycznych, liczba ludzi na Ziemi, jeszcze przed rokiem 2050 wzrośnie z obecnego poziomu 7,8 miliardów do pomiędzy 9,4 a 10,2 miliarda, w zależności od przedstawionego scenariusza, zaś więcej niż połowa z tego wzrostu dotyczyć będzie Afryki (+1,3 miliarda) i Azji (+0,75 miliarda) (UNDESA 2017). Wzrost populacji oraz zmiana nawyków konsumenckich, wywierają presję na rolnictwo, które w wielu miejscach wykorzystuje już znaczną powierzchnię. Dalsza ekspansja terenów rolniczych jest ograniczona przestrzennie, dlatego podstawowym mechanizmem jest zwiększenie produktywności z jednostki powierzchni, co wiąże się z optymalizacją procesu produkcji i stosowaniem zarówno nawozów mineralnych jak i środków pestycydowych (FAO-WHO, 2019). Alexandratos i Bruinsma (2012) szacują, że światowe zapotrzebowanie na produkty rolne może wzrosnąć o 60% już do roku 2050, przy tylko niewielkim wzroście produkcji biopaliw. Biorąc pod uwagę obecnie trend rozwoju rolnictwa przemysłowego, możemy przewidywać dalszą intensyfikację rolnictwa, a co za tym idzie, coraz większe ładunki zanieczyszczeń przedostających się do środowiska. Dodatkowo należy dostrzec wzrost udziału wielkopowierzchniowych upraw monokultur, które mają negatywny wpływ na środowisko, a także na zasoby wodne (Levia i wsp., 2020). Presja rolnictwa na ekosystemy wodne jest szczególnie wyraźna w początkowych odcinkach systemów rzecznych i ma związek z relatywnie dużym wpływem obszaru lądowego w porównaniu do małej objętości wody w korycie (McGarrigle, 2014). W kontinuum rzecznym, to właśnie małe ciekły są najczęściej zdegradowane na skutek działalności człowieka (Meybeck, 2002), a warto dodać, że według estymacji mogą stanowić nawet 89% łącznej długości globalnych systemów rzecznych (Downing i wsp., 2012).

Książka „*Silent Spring*” Rachel Carson (1962) stała się przyczyną podjęcia szerokiej debaty na temat bezpieczeństwa stosowania środków chemicznych w rolnictwie. Pomimo tego, w kolejnych dekadach postępująca intensyfikacja rolnictwa w dalszym stopniu przyczyniała się do spadku różnorodności biologicznej, głównie na skutek redukcji dostępnych siedlisk, ale również zanieczyszczenia środowiska (Krebs i wsp., 1999). Ten negatywny trend jest dodatkowo potęgowany przez zmieniający się klimat. Obserwowane ocieplenie, przyczynia się do występowania częstszych, bardziej gwałtownych opadów o dużej intensywności przy jednocześnie dłuższych okresach bezopadowych (IPCC, 2014). Zaburzenia te mogą przyczynić się do zwiększenia erozji i transportu zanieczyszczeń do ekosystemów wodnych (Macdonald i wsp., 2003; Wang i wsp., 2016).

Dostrzegając postępującą degradację środowiska, Organizacja Narodów Zjednoczonych (ONZ) podejmowała działania na rzecz zrównoważonego rozwoju m.in. podczas konferencji w Sztokholmie (1972) czy też w Rio de Janeiro (1992). Niezależnie jednak od uruchamianych działań na szczeblu politycznym, istniejący aparat naukowy nie był w stanie sprostać kompleksowym problemom środowiska, dopóki funkcjonował sektorowo. Dynamiczny rozwój ekologii, charakteryzujący się oscylacją pomiędzy pojawianiem się nowych koncepcji a ich eksperymentalną weryfikacją (Zalewski i Harper, 2001; Zalewski, 2002), doprowadził do krystalizacji transdyscyplinarnego podejścia do zarządzania zasobami wodnymi, integrującego procesy hydrologiczne i ekologiczne w skali całej zlewni (Zalewski i wsp., 1997). Ekohydrologia, w swoich założeniach postuluje wykorzystanie naturalnych procesów ekologicznych i hydrologicznych, od skali molekularnej do skali zlewni, w celu tworzenia rozwiązań systemowych, które są w stanie skutecznie i długotrwale łagodzić oddziaływanie człowieka na biosferę, ale równocześnie zwiększać odporność ekosystemów (Zalewski 1997; Zalewski 2000a). Rozwiązania te mogą stać się podstawowym elementem wdrażania nowej strategii Unii Europejskiej, określanej jako Zielony Ład, który wyznaczył m.in. cel związany z ochroną zdrowia ludzkiego i środowiska, poprzez rozwiązanie problemu zanieczyszczeń i generowanej przez nie toksyczności (EC, 2020), jak również, od ponad 20 lat, stanowi jeden z priorytetów Międzypaństwowego Programu Hydrologicznego UNESCO.

1.1. Zanieczyszczenia wód i ich konsekwencje

Antropogeniczne zanieczyszczenie wód może przyjąć postać chemiczną, mikrobiologiczną, lub fizyczną. Definiując zanieczyszczenie, można stwierdzić, że jest to zakres zmienności danej cechy (np. stężenia, temperatury, natężenia światła), który przekracza przedział wartości spotykanych w warunkach naturalnych lub w warunkach tolerowalnych dla organizmu (Górniak i Kajak, 2020). Jako najpowszechniejsze zanieczyszczenia wymienia się pierwiastki biogenne (azot i fosfor) ale również związki nieorganiczne takie jak metale ciężkie, czy organiczne do których można zaliczyć większość pestycydów czy farmaceutyków. Związki organiczne cechują się zazwyczaj większą kompleksowością struktury w porównaniu do nieorganicznych, jak również występowaniem atomu lub atomów węgla. W kategorii zanieczyszczeń wyróżnić można zarówno naturalne związki organiczne, takie jak np. kofeina, która może stanowić istotne zanieczyszczenie rzek poniżej oczyszczalni ścieków (Paiga i wsp., 2019) oraz związki syntetyczne, takie jak pestycydy (Carvalho, 2017), dioksyny (Urbaniak i wsp., 2014) lub farmaceutyki (Paiga i wsp., 2019; Korzeniewska i Harnisz, 2020). Substancje obce dla danego środowiska określa się jako ksenobiotyki, zaś każda odnotowana obecność w wodzie, osadach lub elementach biotycznych ekosystemu, świadczy o wystąpieniu zanieczyszczenia, w przeciwieństwie do związków biogennych, których stężenie jest również powiązane z tłem naturalnym. Zanieczyszczenia mogą pochodzić ze źródeł punktowych, takich jak oczyszczalnie

ścieków oraz obszarowych, takich jak tereny rolnicze lub zurbanizowane. Szacuje się, że w skali globalnej, 80% wszystkich ścieków pochodzenia przemysłowego jak i bytowych trafia do środowiska bez żadnego procesu oczyszczania (UN WWDR, 2017). Dodatkowo, ostatnie badania wskazują, że oczyszczone ścieki często nie spełniają przyjętych norm jakości, zwłaszcza te pochodzące z małych oczyszczalni (Kiedrzyńska i wsp., 2014). Z kolei zanieczyszczenia obszarowe, których głównym źródłem pozostaje rolnictwo, stanowią ok. 50% ładunku związków biogenych w zlewni Morza Bałtyckiego (HELCOM, 2018a), zaś w krajach o intensywnie rozwiniętej hodowli zwierzęcej, takich jak np. Dania, 80% azotu i 70% fosforu, które trafiają do rzek, (OECD, 2013). Pomimo znacznych postępów w dziedzinie oczyszczania ścieków, od lat 90, prawie we wszystkich rzekach na terytorium Afryki, Azji i Ameryki Południowej zanotowano pogorszenie jakości chemicznej (UNEP, 2016). Z kolei w Europie, kontynencie o zdecydowanie dobrze rozwiniętym systemie oczyszczania ścieków, tylko 38% jednolitych części wód powierzchniowych posiada dobry status chemiczny (EEA, 2018a). Warto zauważyć, że raporty na temat stanu środowiska, nie odzwierciedlają pełnego spektrum zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, gdyż większość Państw członkowskich prowadząc monitoring stanu chemicznego środowiska ogranicza się do substancji priorytetowych wymienionych w Ramowej Dyrektywie Wodnej (2000/60/WE) i późniejszych dyrektywach uzupełniających (Moschet i wsp., 2014). Jak donoszą badania naukowe, ilość zanieczyszczeń w środowisku wodnym może być o wiele wyższa niż wskazują oficjalne raporty (Loos i wsp., 2010; Sousa i wsp., 2018). W Polsce, pod względem chemicznym, 51% jednolitych części wód powierzchniowych (JCWP) z przeanalizowanych 1029 (na 4586), jest klasyfikowanych poniżej stanu dobrego, wg. danych za okres 2011-2016 (GIOŚ, 2018). Ogólny stan, wynikający zarówno ze stanu chemicznego jak i ekologicznego, określono jako zły dla 92,72% analizowanych JCWP.

Rozpatrując obecny wpływ zanieczyszczeń antropogenicznych na ekosystemy wodne możemy zaobserwować dwukierunkowe oddziaływanie. Z jednej strony związki biogenne intensyfikują eutrofizację, a co za tym idzie, powodują zaburzenie struktury troficznej i spadek bioróżnorodności (Kajak, 1995; Halliday i wsp., 2020; Wang i wsp., 2021), a z drugiej strony mieszaniny zanieczyszczeń organicznych (m.in. pestycydów) mogą negatywnie oddziaływać zarówno na poziomie genetycznym, hormonalnym jak i populacyjnym (Carson, 1962; Schafer i wsp., 2007; Ji i wsp., 2020). Jednoczesne występowanie obydwu rodzajów oddziaływań w ekosystemach wodnych może prowadzić do nieprzewidywalnych zjawisk, włączając w to efekty kumulatywne, w których skala oddziaływań wynikająca z interakcji czynników stresogennych jest wyższa niż wynika z sumy ich oddziaływania indywidualnego.

1.2. Fosfor, podstawowy pierwiastek w grupie związków biogenych

Fosfor (P) to kluczowy pierwiastek dla wszystkich żywych organizmów. Stanowi składnik nośników informacji genetycznej, jak również podstawowej jednostki energetycznej.

W naturalnym środowisku fosfor występuje głównie pod postacią cząsteczkową, w formie minerałów o niskiej rozpuszczalności w wodzie, stąd jego dostępność dla organizmów autotroficznych jest ograniczona (Withers i Jarvie, 2008). Mobilna frakcja fosforu jest zdominowana przez fosforany, określane również jako ortofosforany, które występują w trzech formach cząsteczkowych: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . W wodach powierzchniowych fosfor występuje również pod postacią polifosforanów oraz metafosforanów, które powstają na skutek połączenia większej ilości cząsteczek fosforanów. Cykl fosforu nie jest zamknięty pomiędzy litosferą i hydrosferą, a jak pokazują ostatnie prace naukowe, gazowy fosforowodor (fosfina, PH_3), stanowi istotny element globalnego obiegu tego pierwiastka (Fu i Zhang, 2020). Fosfor znajduje zastosowanie głównie w formie nawozów mineralnych dla rolnictwa, ale jest również stosowany w przemyśle spożywczym, medycynie czy też jako środki piorące. O rosnącym zapotrzebowaniu może świadczyć fakt, że wraz z rewolucją industrialną rolnictwa, od II wojny światowej wydobycie kopalnego fosforu wzrosło trzykrotnie (UNEP, 2005). Przy obecnej populacji oraz trendach żywieniowych, nie jesteśmy w stanie sprostać zapotrzebowaniu na żywność bez stosowania nawozów mineralnych (Cordell i wsp., 2009).

1.2.1. Źródła zanieczyszczenia związkami fosforu

Antropogeniczne zanieczyszczenie wód fosforem, zarówno ze źródeł punktowych jak i obszarowych, szacuje się na poziomie 1,5 miliona ton rocznie, zaś do głównych źródeł zalicza się ścieki bytowe (54%), rolnictwo (38%) i ścieki przemysłowe (8%) (Mekonnen i Hoekstra, 2018). W samej Europie rolnictwo konsumuje rocznie ok. 1,9 miliona ton fosforu (Kroiss i wsp., 2011), zaś globalnie ok. 24 milionów ton, z czego 71% pochodzi z nawozów mineralnych. Największym źródłem zanieczyszczenia wód fosforem w przypadku rolnictwa są uprawy zbożowe (31%), zaś po ok. 15% dostarczają uprawy owocowe, warzywne oraz roślin oleistych (Mekonnen i Hoekstra, 2018). Erozja, wpływ powierzchniowy i wpływ podpowierzchniowy, łącznie powodują stratę ok. 0,56 miliona ton fosforu rocznie, z których ok. 75-90% stanowią formy cząsteczkowe (Sharpley i wsp., 2003; Mekonnen i Hoekstra, 2018). Kolejnym źródłem fosforu jest sam człowiek, który wydalą dziennie ok. 1,8 – 2 g, z którego większość występuje w formach łatwo dostępnych dla roślin i glonów. Ścieki komunalne oprócz fosforu pochodzenia organicznego zawierają również detergenty zawierające związki fosforu, choć należy przyznać, że zużycie tych preparatów w ostatnich latach spadło na skutek wzrostu świadomości konsumentów i regulacji prawnych. Rocznie do ekosystemów wodnych, przez źródła punktowe (oczyszczalnie ścieków bytowych i przemysłowych) trafia ok. 0,91 miliona ton fosforu (Mekonnen i Hoekstra, 2018). W przypadku funkcjonowania kanalizacji ogólnospławnej do bilansu fosforu docierającego do oczyszczalni ścieków należy doliczyć również fosfor pochodzący z opadów i będący wypłukiwany z terenów utwardzonych, najczęściej w formie zaadsorbowanej na powierzchni sedymentów. Ładunek fosforu z terenów miejskich,

przedostający się wraz z wodami burzowymi do wód powierzchniowych może być również wysoki i sięga nawet $77 \text{ kg P} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$ (Hobbie i wsp., 2017). Do głównych źródeł fosforu w zlewniach miejskich należy zaliczyć opad atmosferyczny, odchody zwierząt, nieszczelną kanalizację, biomasę roślinną oraz nawożenie w ogrodach przydomowych. Stężenia fosforu całkowitego w opadach atmosferycznych mogą wynosić nawet do kilkuset mikrogramów w litrze (Górniak i Kajak, 2020).

1.2.2. Konsekwencje wynikające z nadmiaru fosforu w środowisku wodnym

Zgodnie z prawem minimum Liebiga (1841), dostępność biogenów jest jednym z czynników limitujących rozwój organizmów w środowisku. W przypadku rozwoju organizmów autotroficznych w ekosystemach wodnych pierwiastkiem limitującym ich wzrost przeważnie jest fosfor, który występuje w znacznie niższych stężeniach niż inne pierwiastki biogenne, a dopiero po przekroczeniu progu buforowania przez środowisko, stanowi zagrożenie (Withers i Jarvie, 2008). Zanieczyszczenie wód fosforem i innymi składnikami odżywczymi, prowadzi do przeżyźnienia ekosystemów wodnych (eutrofizacji) i rozwoju organizmów autotroficznych (Kajak, 1995). Eutrofizacja skutkuje występowaniem niekontrolowanego rozwoju organizmów autotroficznych, w tym toksycznych szczepów bakterii sinicowych, niebezpiecznych również dla człowieka (Tarczyńska i wsp., 2001). W naturalnych zbiornikach wodnych, eutrofizacja jest procesem, który zachodzi powoli w czasie, niestety, na skutek działalności człowieka, tempo eutrofizacji wód zostało znacznie przyspieszone. Szacuje się, że 1 mg fosforu w ekosystemach wodnych może spowodować rozwój 100 mg suchej masy glonów (Dodds i Smith, 2016). Jak wskazują badania wód śródlądowych, stężenie fosforanów, często musi być ograniczone do $<15 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, aby uniknąć utraty równowagi w ekosystemach wodnych (Richardson i wsp., 2007). Oprócz fosforu, na intensywność i występowanie eutrofizacji wpływ mają warunki hydrologiczne jak również inne czynniki abiotyczne, takie jak temperatura, zacienienie i dostęp do pozostałych związków biogenych (węgiel, azot, krzem) (Soballe i Kimmel, 1987). Na odpowiedź ekosystemów ma również wpływ czasowy rozkład występowania zanieczyszczenia, a także jego forma (rozpuszczona lub cząsteczkowa) (Withers i Jarvie, 2008).

Jako negatywne konsekwencje eutrofizacji można wymienić:

- a) Pojawianie się zakwitów sinicowych, w tym rozwoju bakterii sinicowych zdolnych do produkcji toksyn (Tarczyńska i wsp., 2001).
- b) Spadek ilości tlenu rozpuszczonego w wodzie na skutek rozkładu materii organicznej powstałej w trakcie zakwitu przez bakterie, grzyby i pierwotniaki, co prowadzi do okresowego występowania warunków beztlenowych.

- c) Zmiany składu gatunkowego, w stronę gatunków eurytopowych, a co za tym idzie spadek bioróżnorodności ekosystemu i jego odporności na czynniki stresogenne, takie jak ocieplenie.

1.2.3. Obecne trendy w zakresie cyrkularnego wykorzystania fosforu

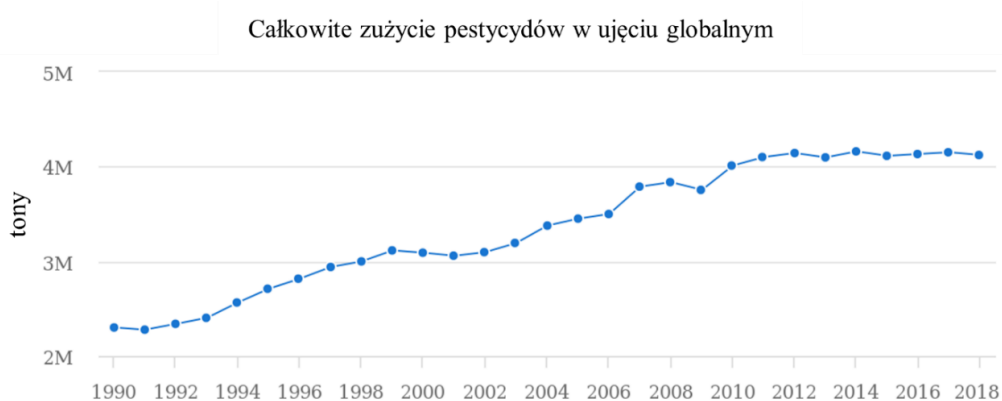
W przypadku fosforu, oprócz jego negatywnego wpływu na środowisko wodne, w ostatnich latach dyskutuje się również problem związany z jego dystrybucją i stosowaniem w rolnictwie. Kopalne zasoby fosforu są ograniczone i według prognoz wystarczą jeszcze na od 50 do 100 lat (Cordell i wsp., 2009). Ma to znaczenie geopolityczne, gdyż jakość wydobywanych zasobów stopniowo się obniża, zaś ok. 90% globalnych zasobów znajduje się na terenie zaledwie pięciu państw: Maroko (37%), Chiny (26,6%), RPA (9,7%), Stany Zjednoczone (7,8%) oraz Jordan (5,8%). Co więcej, kopalna produkcja fosforu prowadzi do zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi oraz substancjami chemicznymi używanymi przy obróbce wydobywanych skał (Villabla i wsp., 2008). Większość państw europejskich oraz Indie, są w całości zależne od importów fosforu, nie posiadając własnych źródeł kopalnych. Szczyt zapotrzebowania na fosfor jest przewidywany w trzeciej dekadzie XXI wieku (Cordell i wsp., 2009; Schroder i wsp., 2011). Wzrost cen nawozów mineralnych spowoduje wzrost cen żywności, ale może mieć również poważne konsekwencje społeczne. Okresowe wahania cen nawozów w latach 2007-2008 wywołały w Indiach olbrzymie napięcia społeczne i doprowadziły do tragicznych w skutkach zdarzeń (Cordell i wsp., 2009). Dlatego, obecne podejście do fosforu odzwierciedla politykę gospodarki cyrkulacyjnej. Poszukuje się alternatywnych źródeł tego pierwiastka, zaś technologie jego odzyskiwania ze ścieków stają się coraz bardziej zaawansowane (Kroiss i wsp., 2011). Szczególnie poszukiwane są metody odzyskiwania, które pozwolą na bezpośrednie wykorzystanie go w charakterze substancji nawozowej (Morse i wsp., 1998; Pap i wsp., 2020b). Metody te głównie obejmują bezpośrednie wykorzystanie osadów pościekowych lub ich wykorzystanie po spaleniu, jednak dostępność fosforu w tego typu nawozu jest dyskusyjna. Efektywniejsze są materiały odzyskiwane przy biologicznym usuwaniu fosforu wspieranym chemiczną precypitacją lub odzyskiwanie go w formie strąconych minerałów (Kroiss i wsp., 2011). Przy ponownym wykorzystaniu fosforu odzyskanego z procesu oczyszczania ścieków jako nawozu, istnieje ryzyko wprowadzenia niepożądanych mikroorganizmów, metali ciężkich czy też mikrozanieczyszczeń. Dlatego, odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie fosforu powinno podlegać odpowiednim regulacjom zabezpieczającym jakość produktu ostatecznego. Organizacje zajmujące się zrównoważonym odzyskiwaniem fosforu (m.in. *European Sustainable Phosphorus Platform*) apelują o łagodzenie tych przepisów w świetle zagrażającej nam katastrofy związanej z wyczerpywalnymi zasobami kopalnymi.

1.3. Substancje pestycydowe, grupa zanieczyszczeń zwiększająca presję na ekosystemy wodne

Pestycydy to grupa związków syntetycznych lub naturalnych stosowanych w celu zwalczania, likwidowania i zapobiegania pojawianiu się organizmów uznawanych za szkodliwe. Etymologia słowa to połączenie dwóch łacińskich słów: *pestis* (szkodnik) i *cedeo* (niszczyć, zabijać), które w znacznym stopniu definiują model działania tych związków. W zależności od zastosowania, wyróżnia się insektycydy (owadobójcze), herbicydy (chwastobójcze), fungicydy (grzybobójcze), nematocydy (nicienobójcze), akarycydy (roztoczebójcze), algicydy (glonobójcze), rodentocydy (gryzoniobójcze), limacydy (do zwalczania ślimaków), a także produkty pochodne takie jak regulatory wzrostu i repelenty. Pestycydy to grupa związków o niejednorodnej klasyfikacji chemicznej, wśród której występują zarówno substancje organiczne jak i nieorganiczne. Wśród związków organicznych, ze względu na strukturę chemiczną, wyróżnia się chloroorganiczne, fosforoorganiczne, fosfonianowe, karbaminiany, pochodne kwasu fenoksykarboksylowego, chloroacetanilidy, pestycydy mocznikowe, dipirydylowe i triazynowe (Yadav i Devi, 2017). Do grupy pestycydów nieorganicznych można zaliczyć np. siarczan (VI) miedzi (II). Znane są również pestycydy biologiczne lub biocydy, które otrzymuje się z mikroorganizmów lub tkanek roślinnych.

Substancje pestycydowe znalazły szerokie zastosowanie w rolnictwie, gdzie ich podstawową funkcją jest ochrona upraw oraz zwiększanie plonów (Liu i wsp. 2018). Grupa tych substancji określana jest jako Środki Ochrony Roślin (ŚOR). Od rozpoczęcia procesu rejestracji w 1947 roku, na rynek trafiło już ponad 20 000 różnych ŚOR (Lyandres, 2012). Niewątpliwie, stosowanie pestycydów umożliwia utrzymanie produkcji rolnej na wysokim poziomie ilościowym i jakościowym, a przede wszystkim umożliwia zwiększenie areału upraw, co z kolei obniża koszty prowadzenia gospodarstwa w przeliczeniu na jednostkę powierzchni. Monokultury rolnicze powodują zwiększenie zapotrzebowania na ŚOR, zarówno pod względem ilości aplikowanych związków jak i liczby (Geiger i wsp., 2010). Warto zauważyć, że w Europie 3,3% gospodarstw o powierzchni powyżej 100 ha zajmuje aż 53% powierzchni rolnej (EEA, 2019). Dodatkowo, pestycydy są stosowane na terenach miejskich np. w celu zwalczania niechcianej roślinności w ciągach komunikacyjnych, na terenie ogródków działkowych czy w budynkach mieszkalnych i gospodarczych. Szerokie zastosowanie znalazły również w leśnictwie (Skrzec i Szmidla, 2021). W debacie na temat substancji pestycydowych warto pamiętać, że jednym z ich zastosowań jest także kontrola chorób, których wektorem są owady, takich jak np. zarodziec malarii przenoszony przez komara widliszka. Jak wynika z danych FAO i WHO, tego typu aplikacja pestycydów jest głównie rozpowszechniona w krajach Afryki i Bliskiego Wschodu (WHO-FAO, 2019)

Według danych FAOSTAT, zużycie pestycydów w ujęciu globalnym wzrosło o 46% w okresie 1996-2016 (WHO-FAO, 2019). Intensyfikacja rolnictwa spowodowała, że na świecie, rocznie aplikuje się ponad 4 miliony ton substancji aktywnych o charakterze pestycydowym (**Wykres 1**; FAOSTAT, 2021). Obecnie największy udział na polskim rynku mają środki chwastobójcze (ok. 60%) i grzybobójcze (25%). W 2018 r., w Polsce, sprzedaż ŚOR w masie towarowej wyniosła 65,3 tys. t. (GUS, 2020b), zaś w Europie ok. 400 tys. ton (EEA, 2018b). Zgodnie z najnowszym rejestrem Środków Ochrony Roślin (02.2021), w Polsce do użytku dopuszczone są 2529 ŚOR, wśród których znajduje się 1051 chwastobójczych. Dla porównania, w Stanach Zjednoczonych w 2015 roku zarejestrowane było ok. 17 000 ŚOR (Laetz i wsp., 2015), zaś w Chinach ok. 12 000 ŚOR (Chen i wsp., 2019).



Wykres 1. Wykres przedstawia całkowite zużycie pestycydów w ujęciu globalnym w przedziale czasowym od 1990 r. do 2018 r. Przygotowano na podstawie danych Food and Agriculture Organization (FAO).

1.3.1. Występowanie substancji pestycydowych w ekosystemach wodnych

W początkowej fazie użytkowania, związki pestycydowe nie były uważane za możliwą przyczynę skażenia środowiska, a pierwsze doniesienia o ich dystrybucji, bioakumulacji i bioaugmentacji w łańcuchach troficznych pojawiały się dopiero po ok. dwóch dekadach od wprowadzenia na rynek (Meybeck, 2003). Jak okazało się po czasie, pestycydy chloroorganiczne cechują się wysoką trwałością w środowisku, liczoną w dziesiątkach lat. Poszukiwanie substancji o krótszym czasie połowicznego rozpadu przyniosło rezultaty, gdyż wśród obecnie stosowanych pestycydów na bazie kwasu fosfonianowego, są związki o trwałości do 12 tygodni. Należy jednak podkreślić, że czas przebywania substancji obcej w środowisku zależy od wielu czynników zewnętrznych. Monitorowanie pozostałości pestycydów w środowisku nie jest powszechne, gdyż wykonuje je tylko 26% krajów na świecie. Wyjątkiem jest region europejski, w którym większość państw posiada programy monitoringowe (Piha i wsp., 2010). Zanieczyszczenia pestycydowe są wykrywane w glebach (Hvezdova i wsp., 2018), wodach powierzchniowych i podziemnych (Meffe i Bustamante, 2014), opadach atmosferycznych (Polkowska i wsp., 2000), oceanach (Li

i wsp., 2020) oraz ściekach (Loos i wsp., 2013). Zanieczyszczenie pestycydami notowano w takich miejscach jak Arktyka, zarówno w elementach abiotycznych jak i biotycznych (Potapowicz i wsp., 2020). W ogólnym ujęciu, pestycydy odnajdywane w środowisku można podzielić na wycofane z użycia oraz obecnie użytkowane (Cui i wsp., 2020). Stan jakościowy zasobów wodnych stanowi wypadkową pomiędzy związkami, które aktualnie są aplikowane i przemieszczają się do środowiska oraz takimi, które pozostają związane w trudnodostępnej puli, nawet przez czas liczony w dekadach, i ulegają powolnemu uwalnianiu do otoczenia. Trudnodostępna pula związków pestycydowych zazwyczaj dotyczy osadów rzecznych, osadów w zbiornikach zaporowych i jeziorach oraz gleb (Ndunda i wsp., 2018).

W świetle ostatnich wyników badań, oczywistym stało się, że ustalenie relacji pomiędzy środowiskiem a zanieczyszczeniem musi uwzględniać fakt, że zanieczyszczenia nie występują w środowisku indywidualnie. Prace monitoringowe wskazują na jednoczesne występowanie setek ksenobiotyków w wodach śródlądowych (Loos i wsp., 2009, 2013; Moschet i wsp., 2014). Wśród badanych 138 rzek na terenie Stanów Zjednoczonych, ponad jedna trzecia zawierała co najmniej 10 ksenobiotyków, a wśród nich pestycydy, leki hormonalne, farmaceutyki oraz opóźniacze spalania (Kolpin i wsp., 2002). Inne badanie z terenu Stanów Zjednoczonych wskazuje na obecność mieszaniny co najmniej 4 pestycydów w rzekach miejskich w większości prób, zaś w rzekach na terenach rolniczych co najmniej 7 substancji pestycydowych (Gilliom, 2007). Również na terytorium Szwecji, cieki położone w zlewniach rolniczych zawierają od 24 do 44 substancji, zaś łącznie w badaniach wykryto 78 związków (Kreuger i wsp., 2010). Pojedyncze substancje często występują w stężeniach mieszczących się w zakresie wartości dopuszczalnych, podczas gdy ich sumaryczne stężenie może przekraczać te limity. Udowodniono, że zanieczyszczenia złożone podlegają nieustannym przemianom i procesom akumulacji, przez co często wykrywane są w stężeniach znacznie wyższych od oczekiwanych (Sauve i Desrosiers, 2014).

1.3.2. Negatywne oddziaływanie pestycydów

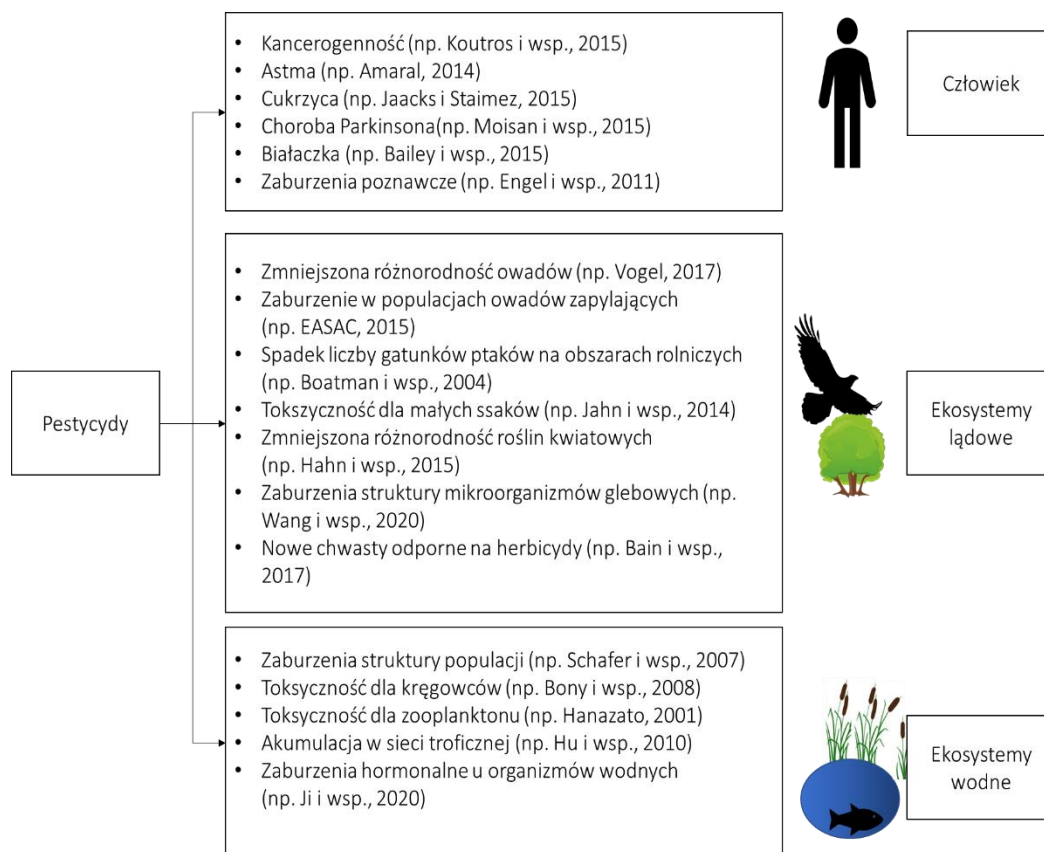
Podstawowym celem działania substancji pestycydowych jest eliminacja celu, którym jest organizm zwierzęcy lub roślinny. Biorąc pod uwagę fakt, że znaczna część tych związków nie jest selektywna, tzn. nie ogranicza się swoim działaniem tylko do jednego gatunku, ich wpływ na elementy biosfery może być znaczący (**Rycina 1**). Przykładowo, pestycydy fosforoorganiczne oddziałują poprzez inhibicję acetylocholinoesterazy (AChE), enzymu który jest niezbędny dla prawidłowej transmisji impulsów nerwowych w centralnym układzie nerwowym, stąd ich toksyczność dotyczy wszystkich organizmów wykorzystujących ten neuroprzekaźnik. Nieustannie wzrasta świadomość na temat wpływu pestycydów na wewnątrzkomórkowe szlaki metaboliczne u eukariontów, które prowadzą nawet do śmierci komórek (Kwiatkowska i wsp. 2016; 2020), a także zaburzeń układów hormonalnych oraz oddziaływań cytotoksycznych

i genotoksycznych (Baurand i wsp. 2015). Na kompletny obraz toksyczności substancji pestycydowych składają się również interakcje pomiędzy nimi, które można określić jako zwiększające toksyczność (potencjacja, synergizm) lub ją zmniejszające (antagonizm, inhibicja) (Kostka i wsp., 2011). Na te interakcje nakładają się dodatkowe czynniki toksykokinetyczne obejmujące absorpcję, dystrybucję i wydalanie oraz czynniki toksykodynamiczne określające interakcję pomiędzy zanieczyszczeniem a strukturą biologiczną np. ograniczona liczba dostępnych receptorów oddziałujących z pestycydem (WHO, 2019). Oprócz powszechnie mierzonej toksyczności ostrej, wynikającej z bezpośredniego oddziaływania substancji toksycznych na narażony organizm, pojawiają się również liczne doniesienia na temat toksyczności chronicznej, która ujawnia się dopiero po dłuższym czasie narażenia czy też pośrednim działaniem, takim jak modulacja hormonalna (Palma i wsp., 2009). Działanie w charakterze modulatorów hormonalnych dla organizmów wodnych było potwierdzone dla takich substancji pestycydowych jak glifosat (Munoz i wsp., 2020) czy też atrazyna i endosulfan (Palma i wsp., 2009). Poniżej, pokrótce omówiono oddziaływanie pestycydów na główne grupy troficzne.

Bezkęgowce

Często wykorzystywanym w analizach toksykologicznych modelem jest Rozwielitka wielka (*Daphnia magna*). Wykazano, że mechanizm odporności Rozwielitki jest powiązany z obecnością takich enzymów jak acetylocholinoesteraza (AChE) oraz karboksyloesteraza. Pestycydy fosforoorganiczne oraz karbaminiany są inhibitorami esteraz, poprzez wiązanie ich miejsc aktywnych i fosforylacji enzymów. Karboksyloesteraza jest zaangażowana w proces ochrony ustroju gospodarza przed ksenobiotykami. Chloropiryfos, malation oraz karbofuran w znacznym stopniu redukowwały aktywność obydwu enzymów (Barata i wsp., 2006). Działanie mieszanin pestycydów często odbywa się w sposób synergistyczny. Przykładem może być jednoczesne oddziaływanie fungicydów, prochlorazu i propikonazolu, gdzie nawet po krótkiej ekspozycji każdego z nich przy jednoczesnej obecności alfa-cypermetryny (w czasie 7,2 h) występowało negatywne zjawisko immobilizacji *Daphnia magna*. Co ciekawe, efekt koekspozycji osiągał swoje maximum dopiero po kilku dniach od wystąpienia narażenia (Kretschmann i wsp., 2015). Badania tego typu, wskazują jak kompleksowa może być odpowiedź ekosystemu na występowanie substancji szkodliwych. U większości gatunków rozwielitek cykliczna partenogeneza występuje naprzemiennie z rozmnażaniem płciowym, dlatego wszelkie zaburzenia, wywoływane m.in. obecnością w środowisku modulatorów hormonalnych, prowadzą do zmian w sposobie rozmnażania. Co ciekawe, niektóre związki w niskich dawkach (1 – 10 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) mogą przyczyniać się do powstawania męskiego potomstwa, zaś w wyższych (> 100 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) do powstawania żeńskiego. Powstawanie męskiego potomstwa było wywoływane przez takie pestycydy jak fenoksykarb, metopren, pyriproksyfen, hydropren, konopren, epofenonan

(Tatarazako i Oda, 2007) a także atrazyna i siarczan endosulfanu (Palma i wsp., 2009). Jak wskazują badania Perez i wsp. (2015), toksyczność niektórych pestycydów (diazonin, chloropiryfos, endosulfan, pentachlorofenol) jest nawet o rząd wielkości wyższa dla bezkręgowców morskich, co powinno być bezsprzecznie uwzględniane w badaniach toksyczności ksenobiotyków w przyszłości, gdyż wraz z rzekami oraz depozycją atmosferyczną zanieczyszczenia pestycydowe trafiają również do wód słonych.



Rycina 1. Negatywny wpływ pestycydów odzwierciedla się zarówno na poziomie zdrowia człowieka, jak i funkcjonowania ekosystemów wodnych i lądowych.

Ichtiofauna

W badaniach ichtiofauny, odpowiednikiem rozwielitki jest Danio pręgowany (*Danio rerio*). Badając substancje pestycydowe z wykorzystaniem tego modelowego organizmu udowodniono m.in. negatywny wpływ na formowanie się organów wewnętrznych we wczesnych stadiach rozwojowych (Roy i wsp., 2016a), wpływ neurodegeneratywny (Roy i wsp., 2016b) lub modyfikację behawioru (Bridi i wsp., 2017). Bony i wsp. (2008) przeprowadzili również badania z wykorzystaniem diuronu i azoksystrobiny, w stężeniach $1-2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,5 - 1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, z wykorzystaniem Strzebli potokowej (*Phoxinus phoxinus*). W porównaniu do kontroli, poziom uszkodzeń DNA wzrósł nawet pięciokrotnie. Jednorazowe, 6-godzinne narażenie badanych ryb na wyższe stężenie (14 i $7 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) nie wykazało istotnych zmian w uszkodzeniach DNA. Po miesięcznym okresie bez narażenia na substancje pestycydowe, DNA w badanych erytrocytach

wróciło do stanu sprzed badania, świadcząc o działaniu mechanizmów naprawczych (Bony i wsp., 2008). Z kolei ekspresja neuroprzekaźnika AchE była hamowana przez azinfosmetyl, fosforoorganiczny pestycyd, u ryb z gatunków *Odontesthes hatcheri* i *Jenynsia multidentata* (Guerrero i wsp., 2016).

Mikroorganizmy

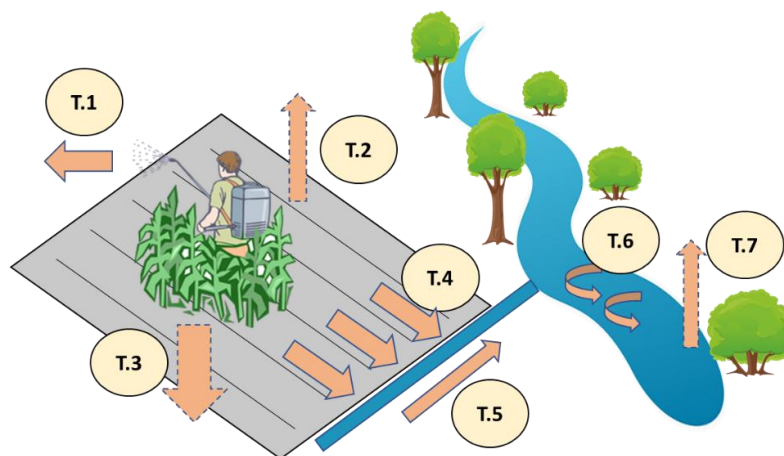
Wpływ zanieczyszczeń złożonych, takich jak pestycydy, na mikrobiom środowiskowy jest stosunkowo nadal słabo rozpoznany. Częściej analizuje się wpływ substancji pestycydowych na mikrobiom glebowy, narażony jako docelowe miejsce aplikacji (np. Wang i wsp., 2020; Egbe i wsp., 2021). Dominujący wpływ na charakter mikrobiomu glebowego w systemach rolniczych ma sposób nawożenia. Tradycyjne, organiczne nawożenie stymuluje rozwój prawidłowej mikroflory glebowej, w przeciwieństwie do nawozów mineralnych, które powodują spadek różnorodności mikroorganizmów (Hartmann i wsp., 2015). W zakresie mikrobiomu wodnego, udowodniono, że obecność pestycydów może modyfikować ekspresję genów u mikroorganizmów (Lu i wsp., 2020). Jak wynika z pracy Zhang i wsp. (2020), fungicyd azoksystrobina, jest w stanie modyfikować profil metaboliczny całego mikrobiomu wodnego, poprzez m.in. zaburzenie funkcjonowania cyklu kwasów trikarboksylowych (cykl Krebsa). Negatywny wpływ zanieczyszczeń organicznych na bakterioplankton zbiorników obserwowano również w Chinach, gdzie dodatkowo pod uwagę brano przestrzenne rozmieszczenie mikroorganizmów (Adyari i wsp., 2020).

1.4. Transport zanieczyszczeń

Transport zanieczyszczeń rolniczych z docelowego miejsca aplikacji do sąsiednich ekosystemów to problem szeroko dyskutowany zarówno naukowo jak i legislacyjnie. Pomimo dużej rozbieżności w chemicznej strukturze zanieczyszczeń, podstawę dla ich przemieszczania można upatrywać w cyklu hydrologicznym (**Rycina 2.**). Stąd, wiele prac wskazuje na negatywny wpływ zmian klimatu na intensywność przemieszczania się zanieczyszczeń i dalszą degradację ekosystemów wodnych (Bates i wsp., 2008; Wen i wsp., 2017). Zanieczyszczenia obszarowe przedostają się do ekosystemów wodnych zarówno jako spływ powierzchniowy, transportujący duże ilości erodowanego materiału jak i spływ podpowierzchniowy, głównie zawierający formy rozpuszczone oraz transport przez kanały preferencyjne (makropory) (Izydorezyk i wsp., 2015). Oczywiście, istotne znaczenie dla przemieszczania się zanieczyszczeń ma charakter użytkowania zlewni, jej kompleksowość, lokalny klimat oraz prowadzone praktyki rolnicze, jak również poziom rozwinięcia sieci kanalizacji i funkcjonowanie oczyszczalni ścieków. Im większy udział pól uprawnych w zlewni, a mniejszy udział lasów i innych naturalnych ekosystemów, ładunki zanieczyszczeń spływające do wód są większe (Kajak, 1995; Niu i wsp., 2020). W przypadku systemów fluwialnych, główną drogą transportu jest spływ wody, który przemieszcza substancje

rozpuszczone oraz wymusza ruch cząsteczek stałych niesionych, wleczonych lub toczonych po dnie, stanowiących zbiór zanieczyszczeń cząsteczkowych (Loga (ed), 2016). Dlatego, ważnym czynnikiem w określaniu dynamiki przemieszczania się zanieczyszczeń jest określenie ich rozpuszczalności. W przypadku substancji pestycydowych w środowisku decyduje o tym współczynnik podziału n-oktanol/woda (K_{ow}), który jest definiowany jako równowagowy stosunek stężeń substancji w układzie dwufazowym, w określonej temperaturze i stałym ciśnieniu. Współczynnik określa to czy substancja jest hydrofobowa (lipofilna) czy też hydrofilna (lipofobowa), co ma duże znaczenie dla rozpuszczalności. Związki hydrofilne, są dobrze rozpuszczalne w wodzie i zdecydowanie szybciej będą przemieszczać się w środowisku. Z kolei związki hydrofobowe, posiadają wyższe powinowactwo do bioakumulacji, czyli gromadzenia się w tkankach tłuszczowych organizmów oraz przenoszenia w łańcuchu pokarmowym (biomagnifikacja). Związki lipofilne posiadają wyższy potencjał do adsorpcji na powierzchni osadów dennych, gleb i materii organicznej występującej w systemach rzecznych. Do zanieczyszczenia dochodzi nie tylko na skutek przemieszczania się wraz z wodą lub wiatrem z miejsca aplikacji (Schulz, 2001a), ale również na skutek nieprawidłowych praktyk, związanych np. z czyszczeniem sprzętu aplikacyjnego, lub poprzez nielegalną utylizację.

Z kolei w przypadku związków fosforu jako główną drogę przemieszczania się z terenów rolniczych wyróżnia się erozję wodną i wietrzną, gdzie dominuje fosfor związany cząsteczkowo oraz spływ podpowierzchniowy, gdzie dominującą frakcją jest fosfor rozpuszczony. W spływach powierzchniowych, mogą występować obydwie formy fosforu, które podlegają nieustannym przemianom na skutek takich procesów jak adsorpcja, desorpcja, rozpuszczanie i strącanie (Sharpley i wsp., 1987; Osmond i wsp., 2019). Straty fosforu całkowitego do ekosystemów wodnych z rolnictwa znajdują się w zakresie $0,06 - 2,9 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{r}^{-1}$ a wartości maksymalne sięgają nawet ponad $10 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{r}^{-1}$ (Kajak, 1995). W globalnym ujęciu fosfor pochodzenia rolniczego to ok. 38% ogólnej puli antropogenicznej, zaś głównym źródłem są emisje punktowe, najczęściej związane z oczyszczalniami ścieków, lub ich brakiem na obszarach zamieszkałych przez ludzi, i stanowią 54%, zaś pozostałe 8% to fosfor pochodzący z przemysłu (Mekonnen i Hoekstra, 2018). Podział ten nie może mieć jednak zastosowania do skali lokalnej, gdzie w niektórych zlewniach brak źródeł punktowych a to rolnictwo decyduje o dopływie fosforu. W przypadku rozpuszczalnych fosforanów, procesem regulującym ich przemieszczanie wzdłuż koryta rzecznoego są głównie sorpcja oraz strącanie w wyniku tworzenia nierozpuszczalnych soli np. z jonami wapnia, glinu lub żelaza (Reddy i wsp., 1999; House, 2003).



Rycina 2. Schemat przemieszczania się ŚOR w zlewniach rolniczych. Do podstawowych dróg zalicza się przemieszczanie wraz z wiatrem podczas aplikacji substancji pestycydowych lub poprzez erozję eoliczną (T.1). Wolatylizację substancji pestycydowych z powierzchni aplikacji, zarówno roślin jak i gleby (T.2). Infiltrację w głąb profilu glebowego, która dotyczy przede wszystkim mobilnych pestycydów lipofobowych (T.3). Do wód powierzchniowych zanieczyszczenia trafiają poprzez spływ powierzchniowy i podpowierzchniowy (T.4). Następnie wzdłuż rowów drenarskich, które posiadają znikomy potencjał samooczyszczania, trafiają do odbiorników w formie rzek i zbiorników (T.5). W ekosystemach wodnych, zanieczyszczenia włączane są w sieć troficzną (T.6). Wreszcie wolatylizacja może następować również w systemach wodnych (T.7).

Podczas aplikacji ŚOR dochodzi często do niekontrolowanego przemieszczania się poza miejsce aplikacji. W przypadku prowadzonych oprysków, głównym czynnikiem przemieszczania się substancji pestycydowych jest wiatr oraz rodzaj i kondycja stosowanego sprzętu (**Rycina 2.** - T.1) (Reichenberger i wsp., 2007). W przypadku zanieczyszczeń związanych z cząsteczkami gleby, pestycydów hydrofobowych i fosforu, istotny czynnik stanowi erozja eoliczna, na skutek oddziaływania wiatru, szczególnie z gleb przesuszonych, zanieczyszczenia przedostają się do sąsiednich ekosystemów. Substancje dobrze rozpuszczalne, przemieszczają się w głąb profilu glebowego wraz z opadem (**Rycina 2.** – T.3), z kolei zaadsorbowane na powierzchni, podlegają spływowi powierzchniowemu (**Rycina 2.** - T.4). Stosowanie układów drenarskich umożliwia odwodnienie terenów rolniczych oraz ich efektywniejsze zagospodarowanie, szczególnie w obszarach o wysokim lustrze wód gruntowych. Jak wskazują badania, tego typu przyspieszenie odpływu wód, powoduje przemieszczanie się znacznych ilości zanieczyszczeń, bez szansy na kontakt z procesami oczyszczania w glebie (Accinelli i wsp., 2002, Reichenberger i wsp., 2007). Z tym zjawiskiem wiąże się również przemieszczanie w kanałach preferencyjnych, które tworzą się w profilu glebowym w wyniku aktywności mezofauny glebowej lub pęknięć w strukturze

gleby. Woda spływająca takimi kanałami, również nie podlega filtracji, a co za tym idzie, nie podlega procesowi oczyszczenia (Haygarth i wsp., 1998).

1.5. Podsumowanie zagrożeń

Już 500 lat temu Paracelsus dostrzegł, że czynnik toksyczny dla organizmu może oddziaływać mocniej gdy indywidualny osobnik jest osłabiony innymi czynnikami zewnętrznymi. Przykłady synergistycznego oddziaływania czynników stresogennych zostały podsumowane w pracy przeglądowej Goulson i wsp. (2015) i obejmują m.in. spadek liczebności dziko żyjących pszczół na skutek stosowania pestycydów, zmiany klimatu i występowania chorób pasożytniczych. W związku z powyższym, jednoczesne oddziaływanie zanieczyszczeń pestycydowych i związków fosforu na ekosystemy wodne, można określić mianem kumulatywnego. Fosfor, czynnik limitujący eutrofizację wód śródlądowych i oceanów, w nadmiarze, prowadzi do zmian w strukturze troficznej, obniżając bioróżnorodność ekosystemów, a co za tym idzie ich elastyczność reagowania na presję. Z drugiej strony związki pestycydowe, przez swoją toksyczność bezpośrednią jak również oddziaływanie chroniczne, mogą prowadzić do redukcji populacji organizmów wrażliwych, powodując zachwianie równowagi sieci troficznej. Ponadto, jednoczesne występowanie różnych związków pestycydowych w środowisku może prowadzić do działania synergistycznego (Cedergreen, 2014; Kretschmann i wsp., 2015).

Czynniki, które w historii naszej planety kształtowały systemy wodne (np. szata roślinna, geologia, klimat, rzeźba terenu) zostały zdominowane przez działalność człowieka poprzez m.in. urbanizację, industrializację, zmianę zagospodarowania terenu oraz sposób wykorzystania zasobów wodnych, który jest obecnie determinowany głównie przez czynniki socjologiczne, społeczne i ekonomiczne (Meybeck 2003, Vorosmarty i wsp. 2010). Wpływ człowieka na cykle pierwiastków biogenicznych jest niezwykle wyraźny na obszarach rolnych, gdzie z jednej strony aplikowane są nawozy mineralne i organiczne, a z drugiej obniżana jest heterogenność krajobrazu, skutkująca obniżeniem zdolności do ograniczania przemieszania się zanieczyszczeń (Ryszkowski i Kędziora, 2007). Stąd niezwykle istotną rolę pełnią czynniki legislacyjne oraz poszukiwanie nowych metod zarządzania zasobami wodnymi, uwzględniających ewolucyjnie ukształtowane procesy w ekosystemach jako narzędzie do poprawy potencjału środowiska.

1.6. Legislacja

W ograniczaniu i regulowaniu występowania zanieczyszczeń w środowisku wodnym, duże znaczenie ma czynnik legislacyjny. Zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną, państwa członkowskie Unii Europejskiej (UE) muszą prowadzić działania związane z ograniczaniem występowania zanieczyszczeń wód, dążąc do osiągnięcia dobrego stanu chemicznego. Monitoring zanieczyszczeń jest realizowany w oparciu o listę 45 substancji priorytetowych,

wśród których znajduje się 27 o charakterze pestycydowym. Obecnie w ramach tzw. List Obserwacyjnych, identyfikuje się nowe zanieczyszczenia, które w przyszłości mogą być włączone do listy substancji priorytetowych, stąd duże znaczenie mają badania rozpoznawcze, identyfikujące presję pestycydów na ekosystemy wodne. Dyrektywa Wód Podziemnych (2006/118/WE), wśród zanieczyszczeń wymienia substancje pestycydowe, zaś za dopuszczalne stężenie określa $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla pojedynczej substancji oraz $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dla sumarycznej zawartości uwzględniającej również metabolity oraz produkty rozpadu i reakcji. W Polsce zgodnie z wytycznymi dla wód pitnych, Najwyższe Dopuszczalne Stężenie dla aldryny, dieldryny, heptachloru oraz epoksydu heptachloru wynosi $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r.). Obecne raporty agencji zajmujących się ochroną środowiska mogą nie świadczyć o rzeczywistej skali problemu związanego z zanieczyszczeniami pestycydowymi, gdyż większość z analizowanych substancji została już wycofana z obiegu, ze względu na wysoką szkodliwość (Moschet i wsp., 2014). Oprócz występowania samych substancji pestycydowych, w ekosystemach wodnych mogą pojawiać się ich metabolity, które często mogą być bardziej toksyczne od substancji macierzystej. Wyzwania związane z monitoringiem substancji pestycydowych były ostatnio podkreślone przez Opinię Europejskiego Komitetu Regionów, który oceniał adekwatność RDW i powiązanych z nią Dyrektyw (Komitet Regionów, 2020; Dz.U.U.E.C.2020.324.28). Pozytywnym przykładem realizacji strategii na rzecz ograniczania zanieczyszczeń pestycydowych może być wprowadzony przez rząd Szkocji program Zrównoważonego Zarządzania Ziemią (ang. *Sustainable Land Management*) (Cui i wsp. 2020).

Polityka dotycząca rejestrowania, wprowadzania i obrotu a następnie utylizacji pestycydów jest zróżnicowana w skali globalnej. Na świecie nadal istnieją państwa, które nie wprowadziły regulacji dotyczących rynku pestycydów, szczególnie na obszarze Afryki (FAO-WHO, 2019). Z drugiej strony regiony takie jak Unia Europejska czy też państwa takie jak Stany Zjednoczone lub Australia prowadzą merytoryczną i restrykcyjną kontrolę rynku preparatów pestycydowych. Najważniejszym osiągnięciem na szczeblu UE jest rozporządzenie REACH (ang. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), które reguluje sprawy rejestracji i oceny substancji niebezpiecznych, a także udzielania zezwoleń oraz wprowadzania ograniczeń ich dotyczących. Również w ramach najnowszej strategii Unii Europejskiej, określanej jako Zielony Ład, znalazły się zapisy na temat substancji pestycydowych (EC, 2020).

UE wdraża politykę monitoringu i ograniczania toksyczności substancji pestycydowych m.in. poprzez Integrowaną Ochronę Roślin - IOR (ang. *Integrated Pest Management*) oraz Ramową Dyrektywę Wodną i jej dyrektywy-córki. Z kolei dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE ustanowiła ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego

stosowania ŚOR. Dyrektywa ta, zobowiązuje Kraje Członkowskie do przyjęcia środków służących ochronie środowiska wodnego i zasobów wody pitnej. W Polsce, zobowiązania wynikające z tej dyrektywy wprowadzane są poprzez ustawę o środkach ochrony roślin (Dz.U. 2013, poz. 455) oraz dalszych rozporządzeń. Głównym celem IOR jest ograniczenie zabiegów chemicznych i zminimalizowanie zagrożenia dla ludzi i środowiska wywołanego przez stosowanie pestycydów. Użytkownicy profesjonalni, którzy stosują ŚOR są zobligowani uwzględniać wymogi IOR określone w rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 kwietnia 2013 r. Zapisy rozporządzenia kładą silny nacisk m.in. na stosowanie płodozmianu, odpowiednich odmian, przestrzegania optymalnych terminów, stosowania właściwej agrotechniki, nawożenia oraz zapobiegania rozprzestrzenianiu się organizmów szkodliwych. Jednym z wymogów w jest również ochrona organizmów pożytecznych oraz stwarzanie warunków sprzyjających ich występowaniu a w szczególności dotyczy to owadów zapylających i naturalnych wrogów organizmów szkodliwych.

1.7. Rozwój koncepcji ekologicznych w kierunku nauk stosowanych, rozwiązujących problemy środowiskowe

Wieloletnie badania i obserwacje funkcjonowania systemów rzecznych, zaowocowały dynamicznym rozwojem ekologii, od nauki opisującej relacje pomiędzy organizmem a jego środowiskiem, w kierunku nauki interdyscyplinarnej, rozwiązującej problemy (Odum i Barret 1971; Barret i wsp., 1976). Wzrost zanieczyszczenia środowiska, skutkowało większym zainteresowaniem procesami samooczyszczania w rzekach oraz znaczeniem buforującej roli stref ekotonowych pomiędzy systemami lądowymi i wodnymi (Decamps i Naiman, 1990; Reddy i Gale, 1994). W klasycznym ujęciu samooczyszczanie to biochemiczne przekształcanie związków organicznych w związki nieorganiczne, przy współudziale mikroorganizmów, kosztem pobieranego tlenu (Mańczak, 1972). Proces samooczyszczania rzek przy odcięciu zewnętrznego dopływu zanieczyszczeń był opisany już na początku XX wieku, jako sekwencja występujących po sobie stref zasiedlonych przez gatunki o stopniowo coraz większym zapotrzebowaniu na tlen i mniejszej tolerancji na zanieczyszczenia (Kolkwitz i Marsson, 1911). Rzeczywiście, w przypadku materii organicznej, proces ten przebiega w określony sposób, przechodząc odpowiednio przez strefy saprobowe aż do kompletnej mineralizacji i zasymilowania nadmiaru związków mineralnych w biomacie. Niestety, w przypadku mikrozanieczyszczeń takich jak substancje pestycydowe, farmaceutyki, leki hormonalne czy metale ciężkie, które mogą kumulować się na różnych poziomach troficznych lub w procesach biotransformacji przechodzić do bardziej toksycznych metabolitów, proces samooczyszczania nie jest tak oczywisty.

Koncepcja kontinuum rzeczego (RCC, *River Continuum Concept*) zaproponowana przez Vannote i wsp. (1980) poprzez określenie charakteru sukcesji bezkręgowców oraz obiegu

materii organicznej wraz ze zmieniającymi się warunkami hydrologicznymi rzeki, stanowiła klucz do zrozumienia dynamiki procesów w systemach rzecznych. W tym samym okresie rozwijała się koncepcja spirali biogenów dla określenia procesu wbudowywania pierwiastków biogenicznych w sieć troficzną rzeki i ich transport wzdłuż kontinuum (Webster, 1975; Newbold i wsp. 1981). Ówczesny dyskurs naukowy był także zorientowany na istotność czynników zależnych lub niezależnych od zagęszczenia w kształtowaniu zespołów ichtiofauny rzecznej. Powyższe teorie stanowiły podstawę dla sformułowania hipotezy hierarchicznej roli czynników abiotyczno-biotycznych w systemach rzecznych (ABRC) (Zalewski i Naiman, 1985), która określiła dominujący charakter czynników abiotycznych (geomorfologia rzeczna, geologia, klimat). Dopiero gdy osiągną one stabilność, warunki biotyczne zaczynają decydować o strukturze systemu (kompetycja, drapieżnictwo, produkcja pierwotna). To, który czynnik ma charakter dominujący w danym środowisku, jest proporcjonalnie zmienne. Ważnym punktem dostrzeżonym w pracy była możliwość regulacji zespołów i populacji ryb w oparciu o zrozumienie ABRC. Model pozwolił również na sformułowanie koncepcji podwójnej regulacji, gdzie poprzez odpowiednie sterowanie procesami hydrologicznymi można kształtować procesy biologiczne oraz analogicznie modyfikując strukturę i procesy biologiczne można wpływać na procesy hydrologiczne. Poprzez zrozumienie wzajemnych relacji czynników abiotycznych i biotycznych, od skali molekularnej do skali zlewni, można kształtować jakość i dostępność zasobów wodnych (Zalewski i wsp., 1997; Zalewski 2002). Powyższe założenia stały się fundamentem dla tworzenia biotechnologii ekohydrologicznych, określanych inaczej jako Ekohydrologiczne Rozwiązania Bliskie Naturze (EH-RBN) (Zalewski i wsp., 2020).

1.7.1. Zasady ekohydrologii dla tworzenia nowych rozwiązań (EH-RBN)

Ekohydrologia to nauka o procesach w biosferze, dla których ramy tworzą dwukierunkowe interakcje między cyklem hydrologicznym a biocenozami, ukształtowane w toku ewolucji (Zalewski i wsp. 2020). Celem EH-RBN jest zwiększenie potencjału środowiska, a także jego odporności i elastyczności w obliczu presji. Podstawowe mechanizmy, które determinują zwiększenie potencjału zlewni to zdolność do mineralizacji materii organicznej, retencjonowania biogenów, degradacji złożonych zanieczyszczeń a także blokowania niektórych z tych związków w pulach trudnodostępnych, co pierwotnie stanowiło definicję biotechnologii ekosystemalnych (Zalewski i Wiśniewski, 1997), obecnie określanych jako biotechnologie ekohydrologiczne (Zalewski i wsp., 2020). Dzięki istnieniu dwukierunkowej regulacji pomiędzy procesami hydrologicznymi i biologicznymi w zlewni oraz świadomemu wykorzystaniu tych zależności możliwe jest zwiększenie pojemności, odporności oraz zdolności elastycznego reagowania ekosystemów wodnych na postępującą antropopresję oraz zmiany klimatu (Zalewski i in. 1997, Zalewski 2000, 2014).

Działania podejmowane przez agendy Organizacji Narodów Zjednoczonych (ONZ) na rzecz rozwijania metod inspirowanych funkcjonowaniem ekosystemów (ang. *ecosystem-based approach*) przyniosły pozytywny rezultat. Obecnie promowana przez Komisję Europejską (EC 2015) i ONZ (UN WWDR 2018) pochodna rozwiązań ekohydrologicznych, to Rozwiązania Bliskie Naturze (RBN; ang. *Nature-Based Solutions*). RBN to dynamicznie rozwijana idea naśladowania naturalnie zachodzących procesów w celu budowy bardziej zrównoważonej relacji pomiędzy człowiekiem i środowiskiem. O ile sam termin RBN pojawił się prawdopodobnie po raz pierwszy na początku XXI wieku, a zaczęto go powszechnie używać po roku 2010 (Cohen-Shacham i wsp., 2016), wykorzystanie właściwości ekosystemów do zarządzania jakością środowiska wodnego jest koncepcją, która ukształtowała się wcześniej (Zalewski i wsp., 1997; Zalewski, 2000). RBN wywodzą się jednocześnie z inżynierii ekologicznej, która wykorzystuje procesy zachodzące na terenach podmokłych w celu doczyszczania wody oraz ścieków (Mitsch i Jorgensen, 1989; 2003; Vymazal, 2007). Powyższe kierunki wiążą się również z innym, rozwijanym dynamicznie w ostatnich latach paradygmatem, ekonomią cyrkularną, która wskazuje w jaki sposób zredukować emisję zanieczyszczeń poprzez efektywniejsze wykorzystywanie zasobów, ograniczanie powstawania odpadów czy też ponowne wykorzystywanie zużytych produktów (Stahel, 2016). Idea ekonomii cyrkularnej odzwierciedla się również w podejściu do ponownego wykorzystywania fosforu, co zostało przedstawione w poprzednich rozdziałach.

Poprzez zrozumienie ewolucyjnie ukształtowanych procesów, regulujących funkcjonowanie ekosystemów zależnych od wody, ekohydrologia tworzy ramy do zrównoważonego zarządzania zasobami wodnymi, a co za tym idzie, tworzenia i optymalnego wdrażania RBN (Zalewski i wsp. 2002). W celu opracowania nowych EH-RBN, należy skorzystać z trzech reguł ekohydrologii, które porządkują podejmowane działania i analizy w logiczną całość (Zalewski i wsp., 2020). Stanowią jednocześnie etapy strategii jak również wymiary dla analizy danych, które pozwalają na zrozumienie ewolucyjnie ukształtowanych procesów i zaproponowania rozwiązań.

I reguła EH

Woda stanowi podstawę dla funkcjonowania procesów biologicznych i geochemicznych na naszej planecie. Zgodnie z koncepcją ABRC (Zalewski i Naiman, 1985), czynniki abiotyczne pełnią funkcję dominującą w kształtowaniu ekosystemu. Dlatego, pierwsza reguła ekohydrologii wskazuje procesy hydrologiczne jako punkt wyjścia dla formułowania kompleksowych rozwiązań. W hydrologii jako podstawową jednostkę przestrzenną uznaje się zlewnię, czyli obszar z którego wody trafiają do odbiornika. Dlatego, ekohydrologia rozpatruje ekosystemy z punktu widzenia zlewni, historycznie zachodzących w niej procesów hydrologicznych oraz

stopnia ingerencji człowieka w ich funkcjonowanie. Presja antropogeniczna zazwyczaj sprowadza się do modyfikacji procesów poprzez zaburzenie struktury przestrzennej (morfologicznej lub geologicznej) oraz wprowadzania do ekosystemów wodnych zanieczyszczeń. Procesy hydrologiczne to baza dla dalszego rozpatrywania struktury ekosystemów, ale również dla kwantyfikacji presji, której rozpoznanie jest niezbędne dla stworzenia rozwiązania. Przez kwantyfikację należy rozumieć ilościowe opisanie czasowo-przestrzennych procesów i warunków abiotycznych panujących w zlewni.

II reguła EH

Drugim krokiem jest analiza ekosystemów występujących w skali zlewni oraz procesów takich jak obieg pierwiastków i transfer energii, w celu ich integracji z cyklem hydrologicznym. Dla potrzeb klasyfikacji podejmowanych działań, wyróżnia się ekosystemy, które bezwzględnie należy chronić ze względu na ich unikalne walory, jak również ekosystemy zmodyfikowane przez człowieka, tzw. nowe ekosystemy (*novel ecosystems* - Hobbs i wsp., 2006). W tych drugich, funkcje ekologiczne zostały silnie zmodyfikowane przez człowieka, zaś ich odtworzenie, nawet częściowe, stanowi element strategii ekohydrologicznej oraz nasz cel działania. Zgodnie z zasadą podwójnej regulacji, ekosystemy pełnią istotną funkcję stabilizowania cyklu hydrologicznego a ich degradacja negatywnie wpływa na zasoby wodne. Ponieważ, ekohydrologia dąży do zrozumienia i wykorzystania procesów od skali molekularnej do skali zlewni, drugą regułą ekohydrologii można również rozpatrywać na poziomie fundamentalnych procesów biologicznych, geochemicznych i fizycznych. Ich funkcjonowanie gwarantuje prawidłowy obieg pierwiastków a także wysoki potencjał do samooczyszczania, nawet w przypadku wystąpienia złożonych zanieczyszczeń organicznych, takich jak substancje pestycydowe.

III reguła EH

Trzecia reguła ekohydrologii w praktyce wykorzystuje wiedzę uzyskaną z dwóch poprzednich. Dzięki identyfikacji presji, kwantyfikacji procesów ekohydrologicznych oraz zrozumienia ich ewolucyjnego ukształtowania w skali zlewni, istnieje możliwość zaproponowania rozwiązań systemowych. Oprócz tego, ten sam schemat logiczny może być zastosowany do tworzenia nowych EH-RBN, wdrażanych w skali lokalnej. W ramach EH-RBN powstały takie technologie jak Sekwencyjny System Sedymentacyjno-Biofiltracyjny (SSSB) (Zalewski i wsp., 2012) oraz jego późniejsze adaptacje dla oczyszczalni ścieków (Kiedrzyńska i wsp., 2017) lub bogatych w osady spływów powierzchniowych na terenach miejskich (Jurczak i wsp., 2018). Z kolei dla obszarów rolniczych, opracowane zostały Wysokoefektywne Strefy Ekotonowe (WSE) (Izydorczyk i wsp. 2013; Frątczak i wsp., 2019) czy też technologie bazujące na działaniu barier denitryfikacyjnych (Bednarek i wsp. 2014; Mankiewicz-Boczek i wsp., 2017).

Wykorzystując wiedzę na temat procesów ekohydrologicznych, istnieje możliwość uzyskania wysokiej efektywności na małej powierzchni. Według literatury, oczyszczalnie hydrofitowe stosowane w obszarach miejskich, zazwyczaj muszą obejmować powierzchnię 2-5% zlewni, aby zapewnić odpowiednią efektywność usuwania zanieczyszczeń (Schueler, 1992; Shutes i wsp., 2004; Bratieres i wsp., 2008). Natomiast badania prowadzone na rzece Sokołówce w Łodzi, wykazały, że dzięki odpowiedniej optymalizacji procesów, zgodnie z zasadami ekohydrologii, porównywalna lub nawet większa efektywność usuwania zanieczyszczeń jest osiągnięta w ekohydrologicznie zaadaptowanej oczyszczalni hydrofitowej, której powierzchnia jest 100 razy mniejsza od zalecanej (0,02% zlewni) (Zalewski i wsp., 2012; Szklarek i wsp., 2018). Powyższy przykład pokazuje, że znajomość zachodzących w ekosystemie procesów jest w stanie znieść jedną z wdrożeniowych barier technologii ograniczających zanieczyszczenia, czyli ograniczony dostęp powierzchni. Dynamiczny rozwój ekohydrologii oraz zapotrzebowanie na RBN, spowodowały również zmiany rynkowe i rozwój kompetentnych firm oferujących nowe podejście do zarządzania zasobami wodnymi. Biorąc pod uwagę fakt, że RBN stanowią zaledwie 1% ogólnych inwestycji w sektorze gospodarki wodnej (UN WWDR, 2018), rozwój tych technologii oraz współpraca nauki z sektorem prywatnym są niezwykle istotne dla ich wdrażania.

W celu rozwijania bardziej efektywnych i trwalszych rozwiązań z zakresu EH-RBN, w obszarze takich zanieczyszczeń jak fosfor czy substancje pestycydowe, niezbędne jest dokładne zrozumienie tych fundamentalnych procesów. Główne procesy kształtujące potencjał samooczyszczania w wodach powierzchniowych to:

1. procesy fizyczne, takie jak adsorpcja, fotoliza, sedymentacja, ulatnianie, rozcieńczenie i mieszanie,
2. chemiczne, takie jak strącanie i rozpuszczanie, reakcje redukująco-utleniające, koagulacja, wymiana jonowa, adsorpcja chemiczna,
3. biologiczne, takie jak mineralizacja tlenowa i beztlenowa oraz asymilacja.

Wdrożenie efektywnych rozwiązań wymaga zrozumienia dynamiki występowania zanieczyszczeń w systemach rzecznych, która zależy m.in. od form użytkowania zlewni (Piniewski i wsp., 2015), obecności punktowych źródeł presji (Kiedrzyńska i wsp., 2014), procesów hydrologicznych (Wagner i Zalewski, 2000) oraz innych procesów wewnątrz kontinuum rzecznoego, decydujących o przemieszczaniu zanieczyszczeń. Rzeki położone w zlewniach rolniczych mogą cechować się obecnością zanieczyszczeń pestycydowych (Suckling i wsp., 1999; Smiley Jr. i wsp., 2014), jak również wysokimi ładunkami fosforu, zarówno w formie cząsteczkowej jak i rozpuszczonej (Withers i wsp., 2001; Perks i wsp., 2015). Obecne rozwiązania ekohydrologiczne posiadają wysoką efektywność w zakresie usuwania związków azotu, szczególnie w obszarze wykorzystania procesu denitryfikacji (Mankiewicz-

Boczek i wsp., 2017), a ich efektywność wobec zanieczyszczeń fosforu, szczególnie fosforanów, wymaga optymalizacji (Kiedrzyńska i wsp., 2017; Szklarek i wsp., 2018). Związki pestycydowe nie były jeszcze badane wobec EH-RBN, jednak efektywność analogicznych sztucznych mokradel zależy głównie od fizyko-chemicznych właściwości substancji pestycydowych oraz podatności na biodegradację (Dordio i Carvalho, 2013; Vymazal i Brezinova, 2015). Stąd, rozpoznanie czasoprzestrzennej dynamiki występowania tych zanieczyszczeń w zlewniach poddanych presji rolniczej oraz hierarchizacja czynników decydujących o procesie samooczyszczania, powinny stanowić podstawę dla tworzenia nowych EH-RBN.

1.7.2. Procesy związane z ograniczaniem zanieczyszczenia fosforem

Obieg fosforu w skali krajobrazu można ogólnie określić jako naprzemiennie występująca mobilizacja i retencja (stabilizacja) (Newbold i wsp., 1983). To, która forma fosforu dominuje, jest wypadkową takich, przeciwstawnych procesów, jak asymilacja i uwalnianie, adsorpcja i desorpcja, strącanie i rozpuszczanie oraz adwekcja i dyfuzja (Withers i Jarvie, 2008). Różnica pomiędzy fosforem docierającym do ekosystemu a ładunkiem, który go opuszcza można określić jako pulę poddaną retencji. Dotyczy ona zarówno asymilacji w tkankach i komórkach, kierowanej przez procesy biologiczne, jak również akumulacji poprzez sorpcję i strącanie, stąd ostateczna efektywność akumulowania fosforu w ekosystemie rzeczonym zależy od takich czynników jak skład chemiczny wód i osadów, warunki redoks oraz stopień rozwinięcia sieci troficznej, czy dostępność światła (Murphy i wsp., 1983; Dunne i Reddy, 2005; Zhou i wsp., 2005). Procesy fizykochemiczne, takie jak adsorpcja i desorpcja, przebiegają szybciej niż biologiczne (House, 2003). Za pełny cykl spirali związanej z fosforem uznaje się odcinek rzeki, w którym fosforany zostaną przekształcone do formy cząsteczkowej (w tym organicznej), a następnie zostaną ponownie uwolnione do formy fosforanowej ($P-PO_4$) (Withers i Jarvie, 2008). Badania z wykorzystaniem radioaktywnych izotopów fosforu wykazały, że czas jednego cyklu może być wyrażany w sekundach, minutach lub godzinach w zależności od typu rzeki (Mulholland i wsp., 1985; 1997).

Procesy zachodzące w naturalnych ekosystemach stały się inspiracją dla rozwinięcia technologii oczyszczania ścieków. Do głównych metod, stosowanych w usuwaniu fosforu, zalicza się oczyszczanie biologiczne (Yang i wsp. 2018), chemiczną precypitację i krystalizację (Huang i wsp., 2017), techniki membranowe (Furuya i wsp., 2017), wymianę jonową (Bui i wsp. 2018) oraz adsorpcję (Leader i wsp., 2008). Rozwiązania chemiczne w usuwaniu fosforu bazują na precypitacji, powodowanej przez dodanie soli metali takich jak żelazo (Fe^{3+}), glin (Al^{3+}) i wapń (Ca^{2+}). Dodatkowo, proces strącania często jest wspomagany flokulacją, czyli wymuszonym procesem tworzenia się agregatów, wspierających proces odzyskiwania fosforu, na drodze sedymentacji, filtracji i flotacji. Metody biologiczne usuwania fosforu w zasadzie polegają na akumulacji w biomasie, a następnie jej usunięciu. W tym celu wykorzystuje się najczęściej glony,

mikroorganizmy oraz rośliny (Ajmal i wsp. 2018). Szczególne znaczenie mają organizmy akumulujące fosfor (PAO – *Polyphosphate Accumulating Organisms*), które mogą w swoich komórkach gromadzić polifosforany. Oprócz warunków oksydacyjno-redukujących na efektywność biologicznej defosfatacji, wpływ ma również proporcja dostępnego źródła węgla do puli fosforanów, zawartość lotnych kwasów tłuszczowych, stężenie związków azotu, temperatura oraz odczyn pH, dlatego prawidłowa kontrola tego procesu wymaga ciągłego pomiaru wielu parametrów ścieków, aby osiągnąć maksymalną skuteczność.

W RBN, takich jak sztuczne mokradła, procesy usuwania fosforu przede wszystkim obejmują sorpcję, strącanie, akumulację w biomasie oraz akumulację w materii organicznej i glebie (Mitsch i wsp., 1979; Vymazal, 2007). Warto jednak pamiętać, że proces biologicznego usuwania fosforu, nie stanowi stabilnego rezerwuaru, ponieważ wraz z rozkładem materii organicznej, wraca on do puli ogólnodostępnej (Vymazal, 2007), o ile system nie jest poddawany odpowiednim zabiegom związanym np. z wykasaniem biomasy (Izydorczyk i wsp., 2015). Efektywniejsze w procesie usuwania fosforu pozostają czynniki fizyko-chemiczne, takie jak sorpcja i precypitacja. Również wtedy w ekosystemach wodnych może dochodzić do wtórnego uwalniania fosforu, szczególnie gdy dominujący udział w immobilizacji posiadają związki glinu i żelaza (Gale i wsp., 1994). Znana metoda rekultywacji jezior, czyli stosowanie związków żelaza, pomimo wysokiej skuteczności sorpcyjnej, niesie ze sobą ryzyko wtórnego uwalniania zanieczyszczeń w okresie obniżenia potencjału redoks (Kamp-Nielsen, 1974; Rydin, 2000). Wyzwaniem w funkcjonowaniu RBN pozostaje również saturacja kompleksów sorpcyjnych wraz ze starzeniem się systemu (Vymazal, 2007). Ma to odzwierciedlenie w wynikach badań, gdzie niektóre z analizowanych systemów mogą wręcz zwiększać ilość fosforu w przepływających wodach (Taylor i wsp., 2006), zaś inne posiadają niezadowalającą efektywność (np. 46% P-PO₄ – Fink i Mitsch, 2007). Mechanizm wysycenia fosforem dotyczy wszystkich RBN funkcjonujących w otwartych ekosystemach wodnych, więc nawet przy wysokiej pojemności sorpcyjnej, bez zastosowania odpowiednich zabiegów regeneracyjnych lub wymiany złoża, po pewnym czasie wydajność ulega obniżeniu (Vohla i wsp., 2011). Z tego powodu, uważa się, że oczyszczalnie hydrofitowe, posiadają wysoki potencjał do usuwania azotu, lecz niski wobec fosforu (Vymazal, 2007). Stąd również, optymalizacja efektywności EH-RBN stanowi większe wyzwanie w zakresie usuwania fosforu niż azotu.

1.7.3. Metody ograniczania zanieczyszczeń pestycydowych

Zgodnie ze strategią Zielonego Ładu Unii Europejskiej, w najbliższych latach podjęte zostaną kolejne działania w celu ograniczenia negatywnego wpływu zanieczyszczeń chemicznych na terenie Europy, zarówno w kontekście środowiska jak i zdrowia człowieka. Zielona transformacja ma objąć wszystkie ogniwa łańcucha, począwszy od producentów, poprzez dostawców, a kończąc na użytkownikach substancji chemicznych, w tym pestycydów (EC, 2020).

Wśród innych działań na szczeblu administracyjnym zaleca się modernizację systemu monitoringu i oceny toksyczności pestycydów, wprowadzenie systemu edukacji dla rolników stosujących ŚOR oraz nałożenie nowych podatków na producentów ŚOR (Schaffer i wsp., 2018). Szeroko dyskutowany jest również problem braku synergii pomiędzy dyrektywami UE, szczególnie dyrektywą rolną, określaną jako Wspólna Polityka Rolna, z celami RDW (Dz.U.UE.C.2020.324.28). Wśród rozwiązań podaje się m.in. sposoby kalkulacji dopłat dla rolników z uwzględnianiem elementów ograniczające presję rolnictwa na środowisko (Schaffer i wsp., 2018), takich jak np. strefy buforowe (Izydorczyk i wsp., 2015). W zakresie najlepszych praktyk rolniczych, działania które powinny być podejmowane na obszarze gospodarstw to m.in. dążenie do redukcji erozji, ochrona owadów zapylających, konserwacja sprzętu aplikacyjnego i stosowanie metod zamiennych dla ŚOR (Holvoet, 2007). Powyższe zmiany, rozumiane jako legislacyjne, w znaczącym stopniu mogą przyczynić się do ograniczenia występowania substancji pestycydowych w ekosystemach wodnych, jednak, przy obecnym modelu rolnictwa, całkowite zaprzestanie użycia pestycydów nie jest możliwe a co za tym idzie, będą one nieustannie obecne w środowisku. Dlatego, niezwykle ważne jest aby równocześnie rozwijać inne metody usuwania zanieczyszczeń, np. takie jak RBN. W zakresie ograniczania źródeł punktowych, znaną metodą bioremediacji zanieczyszczeń pestycydowych jest stosowanie złóż aktywnych biologicznie, określanych jako BIOBED w których zachodzą intensywne procesy rozkładu i mineralizacji zanieczyszczeń z wykorzystaniem mikroorganizmów (Dias i wsp., 2020). Rozcieńczone pestycydy, jako popłuczyny powstające w procesie mycia sprzętu aplikacyjnego mogą być bezpiecznie utrzymywane w systemie BIOBED, aż do czasu całkowitej biodegradacji. Dodatkowo, działania związane z ograniczaniem zanieczyszczeń pestycydowych dotyczą stosowania stref buforowych oraz stref ekotonowych, obszarów podmokłych, stosowania odpowiednich technik oprysku aby zredukować przemieszczanie wraz z wiatrem oraz stosowania zasad dobrej praktyki rolniczej (Reichenberger i wsp., 2007; Holvoet, 2007). Strefy ekotonowe pomiędzy terenami rolniczymi a systemami wodnymi posiadają udowodnioną efektywność w zakresie usuwania związków pestycydowych (Syversen i Bechmann, 2004; Aguiar i wsp., 2015). Znane są również przykłady stosowania RBN, takich jak sztuczne mokradła (Dordio i Carvalho, 2013; Vymazal i Brezinova, 2015; Liu i wsp., 2019). Kluczowym czynnikiem w większości przypadków jest czas retencji wodnej na terenie obszaru podmokłego lub strefy buforowej, który określa możliwość biodegradacji związków pestycydowych przez mikroorganizmy jak również temperatura decydująca o aktywności biologicznej (Tournebise i wsp., 2017; Liu i wsp., 2019). W naturalnych systemach tempo degradacji pestycydów zależy od substratu, temperatury, nasłonecznienia, dostępności tlenu, obecności związków biogenych, podobieństwa chemicznego zanieczyszczeń do innych źródeł energii dla mikroorganizmów oraz ekspozycji na zanieczyszczenie w przeszłości (Warren i wsp., 2003). Jako główne procesy, którym podlegają zanieczyszczenia w procesie samooczyszczania ekosystemów wodnych należy

wymienić sedymentację, flokulację, fotolizę, adsorpcję, biodegradację a także asymilację w tkankach roślinnych (Stangroom i wsp., 2000; Vymazal i Brezinova, 2015). Z punktu widzenia RBN, dwa najbardziej znaczące procesy, na które można mieć wpływ projektując system to potencjał sorpcyjny oraz warunki do przeprowadzania biodegradacji (Holvoet, 2007). Niektórzy autorzy wskazują na dominującą rolę procesów biotycznych, szczególnie roślin, zaangażowanych w proces usuwania ŚOR (Elsaesser i wsp., 2011; Stehle i wsp., 2016). Dzięki licznym szlakom metabolicznym różne grupy mikroorganizmów są w stanie degradować złożone cząsteczki organiczne do form mineralnych. Biodegradacja może prowadzić zarówno do zmiany toksyczności lub całkowitej mineralizacji (Zipper i wsp., 1996, Kalwasińska i wsp., 2010). Jednym z czynników decydujących o efektywności procesu mineralizacji jest dostęp do tlenu (Vymazal i Brezinova, 2015). Aby jednak procesy biotyczne mogły zachodzić w pełni wydajnie, niezbędny jest wydłużony czas kontaktu, o którym decydują pojemność systemu, reżim hydrologiczny oraz potencjał sorpcyjny. Powierzchnia systemów doczyszczania podlega wielu ograniczeniom zewnętrznym, podobnie jak sam reżim hydrologiczny, dlatego w trakcie konstruowania RBN największej regulacji podlega proces sorpcji. Stosowane sorbenty z jednej strony wydłużają czas retencji zanieczyszczeń, z drugiej zaś ograniczają dostępność dla mikroorganizmów (Sørensen i wsp., 2006). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że w systemach rzecznych, podczas intensywnych opadów może dochodzić do przemieszczania się zwiększonych ładunków zanieczyszczeń a wtedy, przy skróconym czasie retencji, przede wszystkim procesy sorpcyjne odpowiadają za immobilizację zanieczyszczenia, dostępnego następnie w dłuższym oknie czasowym dla czynników biotycznych (Sahin i Karpuzcu, 2020). Obecnie najpopularniejszą grupą sorbentów wobec zanieczyszczeń pestycydowych są związki na bazie węgla organicznego (Holvoet, 2007; Sopia A. i Lima, 2018). Szczególną popularność w ostatnich latach zdobył biowęgiel (Yavari i wsp., 2015; Varjani i wsp., 2019).

1.7.4. Przepuszczalne Bariery Reaktywne i proces adsorpcji

Kluczowym elementem dla wszystkich z wyżej wymienionych rozwiązań jest funkcjonowanie ośrodków przepuszczalnych, w których wraz z przemieszczaniem się wód zachodzi usuwanie zanieczyszczenia. Szczególnym rodzajem tych ośrodków są Przepuszczalne Bariery Reaktywne (PBR, ang. *Permeable Reactive Barriers*), których zastosowanie do niedawna dotyczyło głównie oczyszczania wód gruntowych, szczególnie na obszarach składowania odpadów kopalnianych i substancji niebezpiecznych (Frade i wsp. 2018). Bariery stosowane w wodach powierzchniowych zazwyczaj wykorzystują materiały pochodzenia naturalnego takie jak skały wapienne i dolomitowe, których dominującą funkcją pozostaje adsorpcja i strącanie fosforanów z toni wodnej (Zalewski i wsp., 2012; Izydorczyk i wsp. 2013, Szklarek i wsp. 2018). Jedną z różnic pomiędzy EH-RBN a oczyszczalniami hydrofitowymi czy sztucznymi mokradłami jest wydzielenie strefy geochemicznej filtracji w osobny element układu. Tego typu konstrukcja

ułatwia proces wymiany, bez uszkodzenia obszaru biologicznie czynnego. Ograniczona pojemność sorpcyjna, charakterystyczna dla ośrodków adsorbujących zanieczyszczenia, powoduje, że wymiana złoża po przekroczeniu określonej ilości zakumulowanych zanieczyszczeń jest niezbędna, w celu zapewnienia dalszej efektywności całego systemu doczyszczania wód. Dlatego, podstawowym wyzwaniem w zakresie projektowania nowych PBR w wodach powierzchniowych, staje się obniżenie ich masy przy jednoczesnym zachowaniu lub zwiększeniu efektywności sorpcyjnej, co umożliwi ich efektywną wymianę przy niskim nakładzie pracy. W ogólnym ujęciu proces oczyszczania wody w PBR można określić jako filtrację, która jest opisana dla złóż filtracyjnych stosowanych w uzdatnianiu wody. Pod względem procesów fizycznych i biochemicznych zachodzących w złożu można wyróżnić (Nawrocki i wsp., 2000):

- a) cedzenie zawiesin na powierzchni złoża filtracyjnego, podczas zatrzymywania cząsteczek o rozmiarach większych niż średnice porów międzyziarnowych
- b) sedymentację zawiesin w wyniku różnicowania liniowej prędkości przepływu
- c) dyfuzję najdrobniejszych cząstek (mniejszych od 10^{-6} m), nie podlegających sedymentacji na powierzchni ziaren złoża
- d) powstawanie wiązań fizycznych i chemicznych pomiędzy cząstkami zawiesiny a materiałem filtracyjnym
- e) wzrost biofilmu na powierzchni złoża, adsorpcja zanieczyszczeń do powierzchni biofilmu oraz proces biodegradacji kontrolowany przez konsorcja mikroorganizmów
- f) wypłukiwanie cząstek osadu i biofilmu z powierzchni złoża przez siły wywołane przepływem wody

Jako materiały filtracyjne w procesach uzdatniania wody stosuje się materiały nie wprowadzające do wody substancji toksycznych oraz odporne mechanicznie na kruszenie i ścieranie a jednocześnie o wysokim potencjale sorpcyjnym. Znane są materiały pochodzenia syntetycznego, naturalnego jak i materiały odpadowe (Vohla i wsp., 2011; Eljamal i wsp. 2013). W procesie adsorpcji pomiędzy fazą stałą a cieczą uczestniczą nie tylko cząsteczki substancji rozpuszczonej (np. P- PO_4), ale również cząsteczki rozpuszczalnika i inne jony mogące oddziaływać na cały proces (Pap i wsp., 2020a; Liu i wsp., 2012). Adsorpcja może odbywać się na drodze oddziaływania elektrostatycznego, poprzez tworzenie warstwy jonów o jednakowym ładunku na cząsteczce adsorbentu, co w drodze wyrównania ładunku, może prowadzić do powstania nowej warstwy jonów o przeciwnym ładunku uwolnieniu przez adsorbent do roztworu jonów o tym samym ładunku. Adsorpcja chemiczna zachodzi gdy powstają wiązania chemiczne pomiędzy powierzchnią a cząsteczkami. Entalpia sorpcji chemicznej jest o rząd wielkości wyższa niż sorpcji fizycznej, dlatego charakteryzuje się wyższą trwałością. Na proces adsorpcji wpływa również pH (Gunawan i wsp., 2010). Dla przykładu, przy niskim pH, fosforany występują

głównie w formie H_3PO_4 , a nie w formie negatywnie naładowanych jonów $H_2PO_4^-$, co sprzyja dodatkowemu przyciąganiu do powierzchni adsorbentu. Przykładem chemicznej sorpcji jest oddziaływanie jony fosforu, które mogą pełnić funkcję donorów elektronów dla jonów wapnia, tworząc w ten sposób wiązania jonowe (Pap i wsp., 2020a). Z kolei metody strącania (precypitacji), polegają na wprowadzeniu do wody związków, które reagując ze składnikami jonowymi w wodzie, tworzą związki trudno rozpuszczalne. Fosforany są obdarzone ładunkiem ujemnym, dlatego wiążąc się z dodatnio naładowanymi metalami, wytrącają się w formie precypitatu. Najczęściej do precypitacji w oczyszczalniach ścieków stosuje się związki żelaza (Fe^{3+}), glinu (Al^{3+}) i wapnia (Ca^{2+}). Warto zauważyć, że każdy z metali ma inne optimum pH dla formowania nierozpuszczalnych soli z fosforanami (Kroiss i wsp., 2011). Przy zastosowaniu wapnia, można otrzymać hydroksyapatyt wapnia, który jest związkiem trudno rozpuszczalnym. Reakcja fosforu z magnezem i amonem, prowadzi również do powstania trwałego precypitatu, struwitu. Przez lata, proces formowania struwitu stanowił duże utrudnienie dla prawidłowego funkcjonowania oczyszczalni ścieków, lecz na fali poszukiwania nowych źródeł fosforu, struwit okazał się efektywnym materiałem nawozowym, powodując rozwój technologii dążących specjalnie do wytrącania fosforu właśnie w tej formie.

Wysoki potencjał przepuszczalnych barier i ośrodków sorpcyjnych w usuwaniu zanieczyszczeń jest wykorzystywany zarówno w EH-RBN jak i innych systemach podczyszczania wody. Jak wykazano powyżej, istnieją jednak wyraźne ograniczenia w ich stosowaniu, co powoduje, że pełny potencjał tej technologii nadal nie jest wykorzystywany.

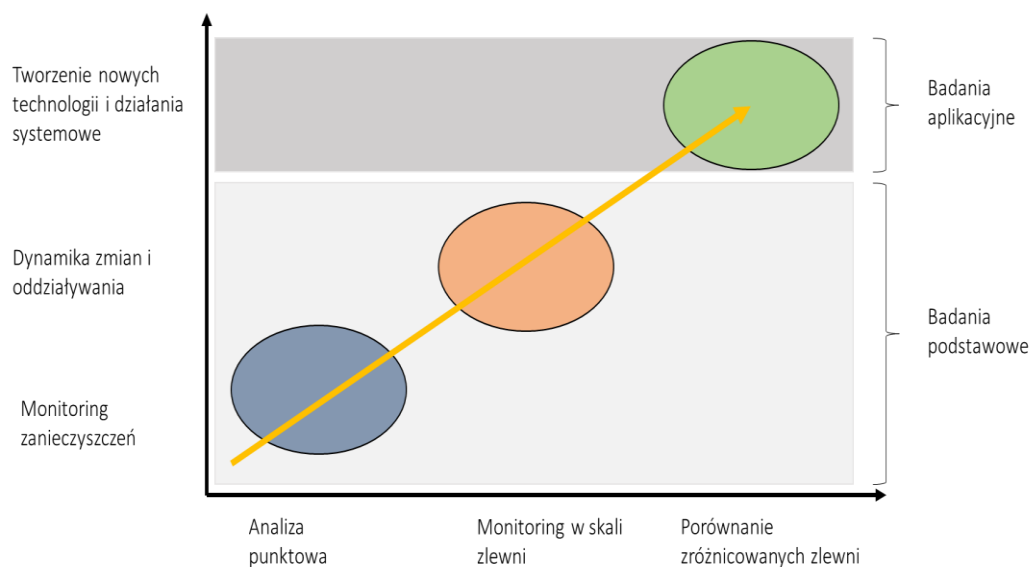
2. Hipotezy i cele badawcze

Niniejsza dysertacja wykorzystuje podstawy teoretyczne ekohydrologii dla tworzenia i optymalizacji Rozwiązań Bliskich Naturze, niezbędnych do redukcji presji generowanej przez systemy rolnicze oraz poprawy stanu ekologicznego ekosystemów wodnych zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną Komisji Europejskiej. Punktem wyjścia dla rozprawy są dwie hipotezy:

- H1: Czasoprzestrzenne występowanie substancji pestycydowych i biogenów w systemach rzecznych jest uwarunkowane charakterystyką użytkowania zlewni oraz cyklem hydrologicznym.
- H2: Analiza dynamiki procesów ekohydrologicznych w systemach rzecznych umożliwia opracowanie i optymalizację Rozwiązań Bliskich Naturze dla ograniczania zanieczyszczeń pestycydowych i biogennych.

Weryfikacja powyższych hipotez została przeprowadzona poprzez następujące cele, obejmujące zarówno badania podstawowe jak i aplikacyjne (**Rycina 3**):

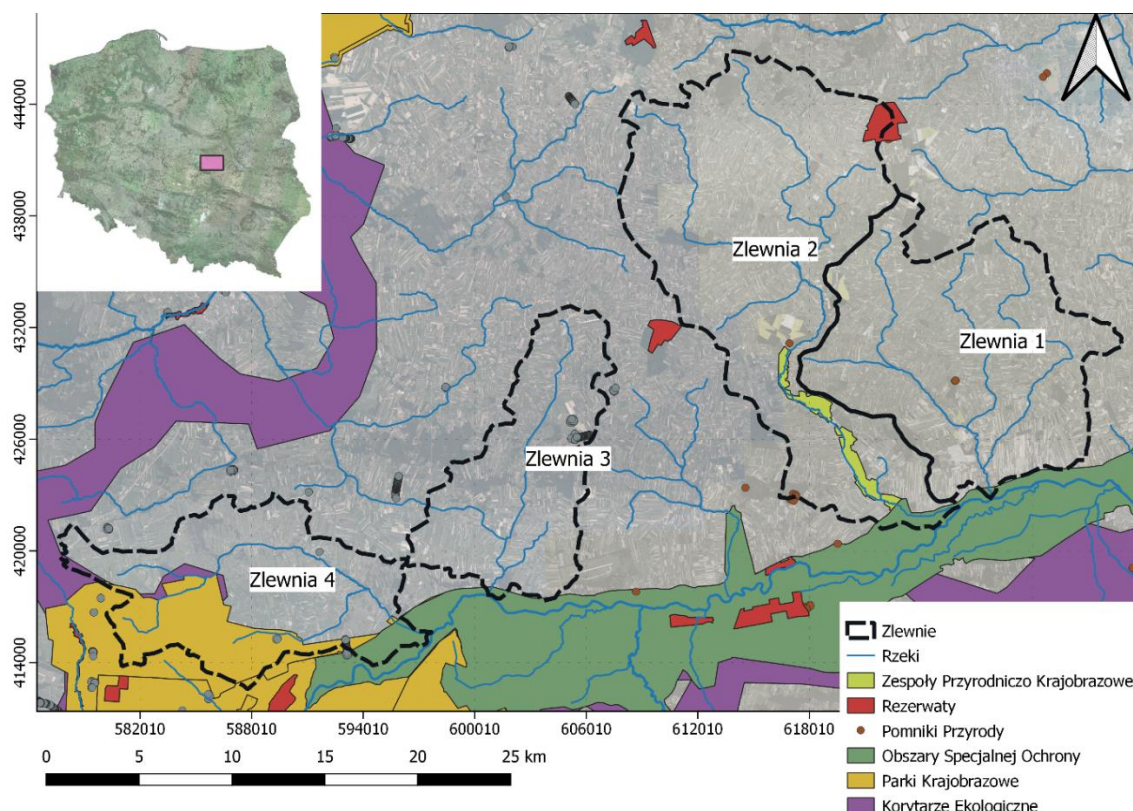
1. Analiza czasoprzestrzenna występowania zanieczyszczeń pestycydowych i biogennych oraz dynamiki procesów samooczyszczania w systemach rzecznych poddanych presji sadownictwa i rolnictwa.
2. Określenie wpływu charakterystyki użytkowania zlewni pod względem struktury przestrzennej, na występowanie w rzekach zanieczyszczeń takich jak fosfor oraz substancje pestycydowe.
3. Określenie podstawowych procesów abiotycznych, które decydują o usuwaniu zanieczyszczeń pestycydowych i fosforu w badanych zlewniach oraz w Ekohydrologicznych Rozwiązaniach Bliskich Naturze.
4. Opracowanie i optymalizacja Przepuszczalnych Barrier Reaktywnych dla zwiększenia potencjału Ekohydrologicznych Rozwiązań Bliskich Naturze w usuwaniu zanieczyszczeń fosforu i substancji pestycydowych.



Rycina 3. Cele pracy obejmują zarówno badania podstawowe, związane z monitoringiem prowadzonym w skali wybranych punktów w systemach rzecznych i określeniem dynamiki procesów ekohydrologicznych w skali zlewni, jak również badań aplikacyjnych obejmujących tworzenie nowych technologii w oparciu o zgromadzone dane empiryczne z czterech analizowanych zlewni.

3. Teren badań

W celu rozpoznania presji z jaką zanieczyszczenia rolnicze oddziałują na małe rzeki, wytypowano cztery zlewnie, zlokalizowane w makroregionie Wzniesień Południowomazowieckich w Nizinie Środkowopolskiej. Kryterium przyjętym dla wyboru zlewni był udział terenów rolniczych o zróżnicowanym występowaniu upraw sadowniczych w pokryciu terenu (**Tabela 1**). Analiza satelitarna zlewni została przeprowadzona przy użyciu programu QGIS (wersja 3.1.). Dane na temat pokrycia terenu zostały pozyskane z bazy Corine Land Cover (CLC) w siatce 25 m x 25 m. Dodatkowo, wykorzystywano zdjęcia satelitarne Google Earth oraz z serwisu internetowego geoportal.gov.pl.









Rycina 4. Mapa przedstawiająca badane zlewnie (1-4) wraz z formami ochrony przyrody występującymi na tym terenie. Rycina została przygotowana w programie QGIS.

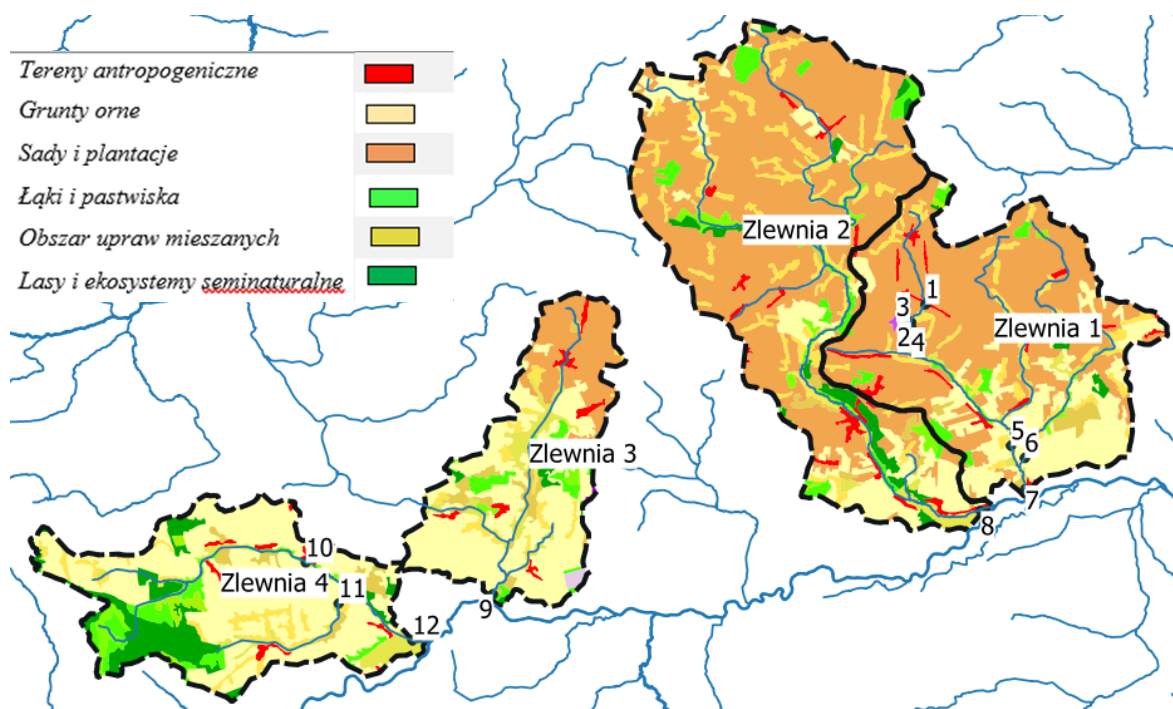
Na terenie zlewni pierwszej, nie występują formy ochrony przyrody, za wyjątkiem pomnika przyrody. Na północo-wschodnim obszarze zlewni drugiej znajduje się rezerwat przyrody w postaci modrzewiny o powierzchni 3,25 km². Z kolei dolny odcinek rzeki Mogielanki (zlewnia druga) o powierzchni 6,33 km² jest zaklasyfikowany jako Zespół Przyrodniczo Krajobrazowy „Dolina Rzeki Mogielanki”. W obrębie zlewni drugiej znajduje się również kilka stanowisk Pomników Przyrody. Na terenie zlewni trzeciej, podobnie jak w przypadku pierwszej, występują jedynie stanowiska Pomników Przyrody. Zachodnie tereny zlewni czwartej przecina Korytarz ekologiczny „Dolina Wisły – Dolina Pilicy). Z kolei na wschodnim obszarze znajduje

się Obszar Specjalnej Ochrony „Dolina Dolnej Pilicy”. Duży obszar po stronie południowej, jest pokryty przez otulinę Spalskiego Parku Krajobrazowego (**Rycina 4**). Litologia terenu wszystkich badanych zlewni posiada zbliżoną charakterystykę. Jest to dominacja glin zwałowych, ich zwietrzelin oraz piasków i żwirów lodowcowych jak również piasków i żwirów sandrowych. Rzadziej spotkać można żwiry, piaski, głązy i gliny moren czołowych oraz piaski, muły i żwiry ozów. Doliny rzeczne w większości charakteryzowane są jako piaski, żwiry, mady rzeczne oraz torfy i namuły (Państwowy Instytut Geologiczny).

Tabela 1. Udział poszczególnych klas pokrycia terenu wg. danych Corine Land Cover (2018¹) wyrażony w procentach na obszarach badanych zlewni.

	<i>zlewnia 1</i>	<i>zlewnia 2</i>	<i>zlewnia 3</i>	<i>zlewnia 4</i>	<i>kolor</i>
<i>Tereny antropogeniczne</i>	3,45	2,72	3,9	2,47	
<i>Grunty orne</i>	21,89	11,68	50,5	57,25	
<i>Sady i plantacje</i>	58,72	62,88	20,73	0,07	
<i>Łąki i pastwiska</i>	3,19	2,51	7,52	6,16	
<i>Obszar upraw mieszanych</i>	8,54	10,23	10,34	8,74	
<i>Lasy i ekosystemy seminaturalne</i>	4,15	9,92	7,04	25,35	

¹ Projekt Corine Land Cover 2018 w Polsce został zrealizowany przez Instytut Geodezji i Kartografii i sfinansowany ze środków Unii Europejskiej. Wyniki projektu zostały pozyskane ze strony internetowej Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska clc.gios.gov.pl.



Rycina 5. Mapa przedstawia zróżnicowanie badanych zlewni pod względem charakterystyki użytkowania powierzchni wg. danych Corine Land Cover (2018). Cyframi zaznaczono punkty monitoringu zlewni od 1 do 12.

Wyznaczono 12 stanowisk monitoringowych (**Rycina 5**), z których 7 obejmowało zlewnię 1, po jednym przyporządkowano dla odpływów zlewni 2 i 3 oraz 3 stanowiska dla zlewni 4. Zlewnia pierwsza została poddana najdokładniejszemu monitoringowi w celu określenia dynamiki przemieszczania się zanieczyszczeń w zlewni o wysokiej homogenności krajobrazu (duży udział sadów, brak stref buforowych). Każda ze zlewni była monitorowana na stanowisku odpływu do rzeki Pilicy, w celu określenia ładunku zanieczyszczeń wnoszonych do Pilicy oraz porównania zlewni użytkowanych w różny sposób. Stanowisko nr 1 zlokalizowano w górnej zlewni rzeki Rykolanki, która jest określana również w niektórych dokumentacjach jako Dylówka. Stanowisko numer 2 jest położone ok. 1200 m poniżej pierwszego. Rzeka w tym miejscu przepływa w ok. 70% przez obszar o rozbudowanej drzewiastej strefie ekotonowej. W sąsiedztwie cieką znajdują się trzy stawy, lecz brak informacji o ewentualnym zarybianiu. Poniżej st. 2 (ok. 5 m) znajduje się dopływ – kanał (st. 3), o długości ok. 600m, który odprowadza podczyszczone ścieki z zakładu zajmującego się przetwórstwem owoców i warzyw. Punkt ten stanowi źródło zanieczyszczeń dla rzeki, dlatego w celu określenia jego wpływu wyznaczono kolejne stanowisko (4) 250 metrów poniżej. St. 5 jest wyznaczone 10 000 metrów poniżej. Na tym odcinku rzeka przez ok. 20% biegu prezentuje charakter naturalny, z wyraźnie zarysowaną doliną o niskim stopniu zdegradowania. Ok. 1 300 m poniżej st. 5 następuje dopływ rzeki Borówki, której długość całkowita to ok. 8 500 metrów. Ostatnie stanowisko zlewni pierwszej (7) znajduje się w odległości ok. 600 m od ujścia do Pilicy i 5 000 m poniżej st. 6. Tu również

dolina rzeczna miejscami przybiera naturalny charakter, na zdjęciach satelitarnych dostrzec można ślady po dawnym meandrowaniu rzeki oraz starorzecza. Stanowisko 8 (rzeka Mogielanka) i 9 (rzeka Rokitna) znajdują się w dolnych odcinkach rzek, odpowiednio 1 400 i 350 metrów powyżej ujścia do Pilicy. St. 10 położone jest w górnej części rzeki Luboczanki. Następnie po ok 3 700 m łączy się ze swoim prawobrzeżnym dopływem (st. 11). Stanowisko zamykające zlewnię (12) jest zlokalizowane 4 300 m poniżej, zaś ujście do Pilicy znajduje się 850 metrów poniżej. Na ostatnim odcinku (ok. 2 500 m.) rzeka jest skanalizowana i pozbawiona stref ekotonowych. Wszystkie porównywane rzeki mają zbliżony charakter (tabela 2) i są klasyfikowane jako typ 17, czyli potok nizinny piaszczysty na utworach starogłacialnych, zgodnie z typologią wód powierzchniowych przedstawioną w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 lipca 2009 r. Typ 17 charakteryzuje się spadkiem koryta w zakresie 1-5 promili, długimi odcinkami o spokojnym nurcie z krótkimi bystrzynami. Substrat dna to przede wszystkim piasek i żwir, w obszarach plos łą, zaś na bystrzynach mogą pojawić się kamienie. Przewodnictwo określono w zakresie 350 – 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$, zaś pH 6 – 8,2 (Błachuta i wsp., 2010).

Należy podkreślić, że ogólny stan wybranych do monitoringu rzek jest określany przez Państwowy Monitoring Środowiska jako zły. Stan chemiczny we wszystkich rzekach został określony jako poniżej dobrego, zaś stan ekologiczny w rzekach Rykolance i Mogielance jako słaby, a Rokitnie i Luboczance jako umiarkowany (**Tabela 3**).

Tabela 2. Podstawowe dane na temat powierzchni zlewni oraz długości głównych cieków. Opracowane na podstawie danych Państwowego Monitoringu Środowiska, prowadzonego przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.

	Punktów poboru	Powierzchnia zlewni [km ²]	Kod JCWP	Główny ciek	Długość [km]
Zlewnia 1	7	162,0	PLRW2000172549329	Rykolanka	58,0
Zlewnia 2	1	225,4	PLRW200017254929	Mogielanka	73,8
Zlewnia 3	1	92,3	PLRW200017254789	Rokitna	27,1
Zlewnia 4	3	114,3	PLRW200017254769	Luboczanka	37,9

Tabela 3. Jakość wód analizowanych zlewni w świetle Ramowej Dyrektywy Wodnej. Tabela została opracowana na podstawie danych Państwowego Monitoringu Środowiska, prowadzonego przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.

		Klasa elementów biologicznych		Obserwacje hydromorfologiczne			Klasa elementów fizykochemicznych	Klasyfikacja stanu / potencjału ekologicznego		Klasyfikacja stanu chemicznego		Ocena stanu JCWP
Badane zlewnie	Główny ciek	Rok	Klasa	Indeks	Wk	Klasa	Klasa	Klasa	Stan / potencjał ekologiczny	Rok	Stan chemiczny	Ocena
Zlewnia 1	Rykolanka	2018	4	0,197	0,634	2	>2	4	Słaby	2018	poniżej dobrego	zły stan wód
Zlewnia 2	Mogielanka	2018	4	0,717	0,613	1	>2	4	Słaby	2018	poniżej dobrego	zły stan wód
Zlewnia 3	Rokitna	2019	3	0,614	0,53	3	>2	3	Umiarkowany	2019	poniżej dobrego	zły stan wód
Zlewnia 4	Luboczanka	2019	3	0,598	0,53	3	2	3	Umiarkowany	2019	poniżej dobrego	zły stan wód



Zdjęcie 1. Stanowisko 1 zlokalizowane w zlewni rzeki Rykolanki. Na zdjęciach widać uprawy sadownicze, głównie jabłonie, które dominują w krajobrazie zlewni.



Zdjęcie 2. Stanowisko 2 (prawe górne zdjęcie) oraz 3 (zdjęcie po lewo). Na zdjęciu (prawe dolne) pokazującym połączenie obydwu cieków można dostrzec różnicę w kolorystyce. St. 3 znajduje się w kanale transportującym podczyszczone ścieki z zakładu przetwórstwa owocowo-warzywnego.



Zdjęcie 3. Stanowisko 4 zlokalizowane w rzece Rykolance, ok. 100 metrów poniżej punktu dopływu punktowego zanieczyszczenia.



Zdjęcie 4. Stanowisko 5 jest zlokalizowane w rzece Rykolance 10 km poniżej punktu 4. Zlewnia bezpośrednia w tym miejscu ma charakter mieszany i obejmuje oprócz sadów również rośliny okopowe i zbożowe.



Zdjęcie 5. Stanowisko 6 to pierwszy znaczący dopływ rzeki Rykolanki - Borówka.



Zdjęcie 6. Stanowisko 7 to ostatni punkt monitoringowy na rzece Rykonalce, położony ok. 600 m od ujścia do Pilicy. Dodatkową formą presji w tym obszarze jest nieużytkowana konstrukcja piętrząca, która funkcjonowała dla potrzeb młyna wodnego.



Zdjęcie 7. Stanowisko 8 jest zlokalizowane na ujściu rzeki Mogielanki, ok. 1 400 m od Pilicy. Jest to kolejna monitorowana zlewnia położona na zachód od poprzedniej.



Zdjęcie 8. Stanowisko 9 jest zlokalizowane na rzece Rokitnie ok. 350 m od ujścia do Pilicy. Jest to kolejna monitorowana zlewnia.



Zdjęcie 9. Stanowisko 10 jest zlokalizowane na rzece Luboczance, w zlewni użytkowanej rolniczo a zdominowanej przez rośliny zbożowe i okopowe.



Zdjęcie 10. Stanowisko 11 to prawobrzeżny dopływ rzeki Luboczanki, rzeka Rzczyca.



Zdjęcie 11. Stanowisko 12 jest zlokalizowane ok. 850 m od ujścia rzeki Luboczanki do Pilicy.

4. Materiały i metody

Monitoring analizowanych systemów rzecznych był prowadzony w okresie od kwietnia 2018 roku do lipca 2019 roku. Łącznie przeprowadzono 12 wyjazdów terenowych. Dane meteorologiczne dla badanego obszaru uzyskano z portalu Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej, korzystając ze stacji Dąbrówka Stara (251200270), która jest położona na terenie zlewni rzeki Rykolanki.

Realizując monitoring *in situ* analizowano parametry fizyko-chemiczne wody oraz przepływ w korycie rzecznym. W celu analizy ilościowej zanieczyszczeń próbki wody pobierano i transportowano do laboratorium. Pobór próbek wody do analizy substancji pestycydowych odbywał się z wykorzystaniem czystych, zakręcanych, szklanych butelek o objętości 1000 ml. Przed poborem docelowym, próbki były trzykrotnie płukane z użyciem wody z miejsca poboru. Następnie umieszczając butelkę ok. 10 cm pod powierzchnią lustra wody otworem skierowanym w stronę kierunku spływu rzeki dokonywano poboru. Oddzielnie pobierano wodę do butelki z tworzywa sztucznego (PET) o objętości 1000 ml, do wykonania analiz substancji rozpuszczonych i form całkowitych związków biogenych, a także zawiesiny. Próbki transportowane do laboratorium były przechowywane w temperaturze od 4°C do 6°C, następnie w ciągu 24 godzin poddawane analizie.

4.1. Pomiar parametrów fizyko-chemicznych

Parametry fizyko-chemiczne, takie jak temperatura (°C), poziom tlenu rozpuszczonego ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), przewodnictwo elektrolityczne (SPC – *Specific Conductance*, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pH oraz zasolenie analizowano *in situ* z wykorzystaniem miernika YSI Professional Plus (Xylem Inc., Yellow Springs, Stany Zjednoczone). Pomiar prowadzone były w przypowierzchniowej warstwie wody, około 20-30 cm poniżej lustra wody, w godzinach 9 -14, na wszystkich stanowiskach badawczych.

4.2. Pomiar parametrów hydrologicznych

Pomiar przepływu wykonano na stanowiskach 1, 2, 3, 4, 6 i 7 w zlewni rzeki Rykolanki (zlewnia 1). Zastosowano miernik dopplerowski Flow Tracker Acoustic Doppler Velocimeter (Sontek, Stany Zjednoczone). W miejscach gdzie warunki nie umożliwiały przeprowadzenia analizy z wykorzystaniem miernika, przepływy mierzone były metodą pływakową, gdzie za długość odcinka pomiarowego przyjmowano czterokrotność szerokości koryta. Pomiaru dokonywano w pięciu powtórzeniach i uśredniano.

4.3. Zawiesina ogólna i zawieszony węgiel organiczny

Próbki wody, o znanej objętości, filtrowane były przy użyciu pompy membranowej, na sączkach z bibuły szklanej Whatman typu GF/C (średnica porów $\varnothing 1.2 \mu\text{m}$), które następnie były suszone w temperaturze 105°C przez 4 h w celu oznaczenia zawartości zawiesiny ogólnej

(rumowisko unoszone). W celu analizy zawartości Zawieszonoego Węgla Organicznego (ZWO), sączki były poddane procesowi zwęglania w temperaturze 500°C, również w czasie 4 h, a następnie ważone.

4.4. Analiza substancji pestycydowych

Badania pozostałości pestycydów przeprowadzono przy współpracy z Zakładem Badania Bezpieczeństwa Żywności Instytutu Ogrodnictwa-Państwowy Instytut Badawczy w Skierniewicach, który posiada certyfikat akredytacji laboratorium badawczego nr AB 757 nadany przez Polskie Centrum Akredytacji, potwierdzający spełnienie wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Analiza ilościowa pozostałości ŚOR w wodzie została wykonana akredytowaną metodą PB-02, polegającą na bezpośrednim nastrzyku próbki wody przy użyciu techniki chromatografii cieczowej, sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Procedura walidacyjna i kontrola jakości zastosowanej metody analitycznej spełniały wymagania dokumentów SANTE/11813/2017, SANTE/12682/2019 (SANTE, 2017; 2019). Próbki wody analizowano przy użyciu: chromatografu cieczowego Agilent Technologies 1200 HPLC Series wyposażonego w detektor masowy 6410 Triple Quad LC/MS, autosampler 1200 Series, rozdział następował na kolumnie Eclipse Plus C18, 100 mm x 2,1 mm, 1,8 µm i chromatografu cieczowego Agilent Technologies 1260 HPLC Infinity Series wyposażonego w detektor masowy 6460 Triple Quad LC/MS, autosampler 1200 Series, rozdział następował na kolumnie Eclipse Plus C18, 100 mm x 2,1 mm, 1,8 µm, dla detekcji specyficznych herbicydów. Wykorzystywana metoda nie ma zastosowania dla osadów i gleb, gdzie wymaganym etapem jest ekstrakcja z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych. Łącznie analizowano 95 substancji czynnych ŚOR.

Dane na temat toksyczności substancji pestycydowych oraz ich właściwości fizykochemicznych pozyskano z takich baz danych jak:

- PPDB – IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>),
- PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>),
- Europejską Agencję ds. Chemii (ECHA - <https://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals>) o
- Baza danych Unii Europejskiej (https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-db_en)
- ECOTOX – bazę danych Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>).

4.5. Oznaczenie azotu i fosforu ogólnego

Oznaczanie form ogólnych wykonywano na próbkach niefiltrowanej wody. Oznaczenie ilościowe fosforu ogólnego (P_{og}) zostało wykonane zmodyfikowaną metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym (Golterman, 2007). Mineralizację prowadzono przy użyciu preparatu Oxisolve (Merck, Darmstadt, Niemcy) w mineralizatorze (Merck MV 500 Microwave Digestion System) w czasie 60 sekund. Pomiaru absorbancji dokonywano w spektrofotometrze (Thermo Scientific BioMate 3S UV/Vis) przy długości fali 690 nm. W odniesieniu do krzywej kalibracyjnej określono wartości fosforu ogólnego w próbce. Azot ogólny (N_{og}) oznaczano metodą mineralizacji nadsiarczaniem oraz wytworzeniem barwnego kompleksu z kwasem chromotropowym, którego absorbancja była mierzona na spektrofotometrze przy długości fali 410 nm (DRB200, Hach, Stany Zjednoczone). Wykorzystano gotowy zestaw odczynników do oznaczania N_{og} w przedziale 0-25 $mg \cdot dm^{-3}$. W przypadku przekroczenia wartości granicznej dla odczytu, rozcieńczano próbę i procedurę powtarzano, zgodnie z protokołem metody 10071 (dostępna na stronie internetowej firmy Hach).

4.6. Analiza form jonowych

W wodzie filtrowanej oznaczano zawartość rozpuszczonych jonów, w tym jonów amonowych (NH_4), azotynowych (NO_2), azotanowych (NO_3), fosforanowych (PO_4) za pomocą chromatografii cieczowej przy użyciu chromatografu Dionex ISC-1000 (DIONEX). Aniony analizowano na kolumnie JonPac AS22 2x250 mm, zaś kationy na kolumnie Dionex JonPac CS16 5x250 mm. System był wyposażony w kolumny ochronne (CG18 dla kationów i AG22 dla anionów) oraz supresor CSRS-ULTRA II dla kationów i ASRS-ULTRA II dla anionów. Jako eluenty zastosowano 16 mM kwas metylosulfonowy dla analizy kationów oraz mieszaninę 4,5 mM węgla sodu i 1,4 mM wodorowęglanu sodu dla anionów. Elucja izokratyczna była prowadzona w temperaturze 30 °C przy prędkości przepływu 1 $ml \cdot min^{-1}$ dla anionów i w temperaturze 40 °C dla kationów, zgodnie z zaleceniami producenta kolumn chromatograficznych. W celu wyznaczenia krzywej kalibracyjnej stosowano standardy dla anionów i kationów (DIONEX). Limit detekcji wynosił 1 $\mu g \cdot dm^{-3}$ zaś limit kwantyfikacji 10 $\mu g \cdot dm^{-3}$ dla badanych anionów i kationów.

4.7. Analiza efektywności sorpcyjnej, pojemności sorpcyjnej oraz kinetyki reakcji

W celu analizy procesów sorpcji testowanych materiałów, wykonano testy naczyniowe w kolbach Elemayera o objętości 300 ml przy ustalonym stężeniu wyjściowym $P-PO_4$ 1 i 2 $mg \cdot dm^{-3}$. Stężenia te przygotowano z roztworu fosforanu diwodoropotasu (KH_2PO_4 ; $M=136,09 g \cdot mol^{-1}$) w wodzie dejonizowanej ($v = 200 ml$). Dla zanieczyszczeń pestycydowych, reprezentowanych przez związek MCPA (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy) 50 $\mu g \cdot dm^{-3}$.

Do przygotowanego roztworu dodawano odważone sorbenty, przy czym materiały sypkie, w formie proszku testowano w masie 3 g zaś materiały o średnicy powyżej 1 cm w masie ok. 10 g. Wśród badanych materiałów sorpcyjnych wykorzystywano skały dolomitowe (z różnych kopalni, **tabela 4**), kalcyt, zeolit, biowęgiel oraz węgiel aktywny. Dolomity pozyskano bezpośrednio od producentów, kalcyt uzyskano od firmy APRS sp. z o.o., zaś pozostałe materiały zakupiono jako preparaty komercyjne.

Tabela 4. Charakterystyka zastosowanych dolomitów w badaniu efektywności sorpcyjnej.

Pochodzenie dolomitu	Odmiana	CaO	MgO	gęstość nasypowa [Mg m ⁻³]	uziarnienie
Kopalnia Rędziny	5	30	20,5	---	0,5 - 2 mm
Kopalnia Józefinka	5	33	19,1	1,61	0,5 - 2 mm
Kopalnia Laskowice	5	30	20	---	0,5 - 2 mm

Następnie, roztwór wraz z testowanym sorbentem inkubowano w czasach od 24 do 48 godzin jednocześnie wytrząsając (ok. 120 rpm). Jako kontrolę stosowano materiały sterylizowane w celu wykluczenia funkcji mikroorganizmów w usuwaniu fosforanów, kontrolę negatywną przeprowadzoną z wodą destylowaną oraz kontrolę pozytywną, z obecnym stężeniem fosforanów zaś bez materiału sorpcyjnego. Utrzymywano jednorodne warunki inkubacji tj. temperatura 22 °C i brak dostępu światła słonecznego. Dla fosforanów, oprócz testów w wodzie destylowanej, przeprowadzono również testy z wykorzystaniem sztucznej wody jeziornej, przygotowanej zgodnie z przepisem Smith i wsp. (2002). Przeprowadzono 16 testów sorpcyjnych, zaś uśrednione parametry fizykochemiczne uzyskiwanej wody przedstawiono w **tabeli 5**.

Tabela 5. Zestawienie podstawowych parametrów przygotowywanych roztworów, które służyły do testowania efektywności sorpcyjnej preparatu BioKer.

Rodzaj roztworu	pH	Temperatura [°C]	Alkaliczność [mmol·dm ⁻³]	Zawartość Ca [mg·dm ⁻³]	Absorbancja	Stężenie PO ₄ [mg dm ⁻³]	obj. HCl [ml]
Sztuczna woda jeziorna	7,51	21,6	2,6	90	1,099	0,971	0,095
Roztwór fosforanów	5,36	21,20	0,3	0	1,064	0,940	-

Do analizy kinetyki reakcji wykorzystano preparat BioKer modyfikowany kalcytem, ponieważ był to materiał o największej efektywności względem P-PO₄. Skład chemiczny użytego

kalcytu kształtował się następująco: CaCO₃ 96%, Fe₂O₃ 0,5%, SiO₂ 1,5%. Powierzchnia właściwa kalcytu wynosiła ok. 7,5 – 8 m² g⁻¹. Opis preparatu BioKer został przedstawiony w rozdziale poświęconym wynikom.

Po pobraniu, próbki roztworu były filtrowane z użyciem filtra strzykawkowego, w którym umieszczano filtry z bibuły szklanej Whatman typu GF/C (średnica porów ø 1.2 µm), Procent usuniętego fosforu (R%) oraz stan równowagi w pojemności sorpcyjnej (q_e , mg P·g⁻¹) określono na podstawie wzorów:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V$$

Gdzie C_0 stanowi początkowe stężenie P, C_e pozostałe stężenie fosforu w roztworze (g P·dm⁻³), V to objętość roztworu (dm³) a m to masa użytego sorbentu (g).

Analizując kinetykę reakcji poszczególne pomiary stężenia P-PO₄ w roztworze były wykonywane po 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h i 48 h. W przypadku określania efektywności preparatu, pomiaru dokonywano po 24 h inkubacji. Wyniki kinetyki reakcji zostały dopasowane do modeli procesu adsorpcji, takich jak pseudo-pierwszorzędowa reakcja i pseudo-drugorzędowa reakcja. W celu określenia czy wewnątrzcząsteczkowa dyfuzja jest zaangażowana w proces adsorpcji w preparacie BioKer zastosowano model dyfuzji Weber-Morris (1963). Model ten dodatkowo pozwala na wykrycie reakcji, które mają wieloetapowy charakter.

Wykorzystane równania opisujące reakcję pseudo-pierwszego rzędu:

$$q_t = q_1(1 - e^{-k_1 t})$$

Gdzie:

q_t – ilość zaadsorbowanych jonów ortofosforanowych po czasie t [mg·g⁻¹]

q_1 – ilość zaadsorbowanych jonów ortofosforanów w stanie równowagi [mg·g⁻¹]

k – stała szybkości reakcji [min⁻¹]

Dla równania pseudo-drugiego rzędu, które łączy zależność stałej szybkości reakcji od ilości zaadsorbowanych jonów na powierzchni adsorbentu:

$$q_t = q_e \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t}$$

Dla modelu dyfuzji Weber-Morris:

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C$$

Gdzie:

K_{int} – stała szybkości wewnątrzcząsteczkowej dyfuzji

C – grubość warstwy granicznej [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]

Parametry zostały obliczone wykorzystując narzędzie SOLVER w aplikacji Microsoft Excel poprzez metodę najmniejszych kwadratów zgodnie z powyżej przedstawionymi równaniami kinetyki reakcji. Następnie oceniano zgodność dopasowania, obliczając współczynnik determinacji (R^2) i średni błąd kwadratowy (ang. *Root Mean Square Error*, RMSE), gdzie R^2 reprezentuje względną miarę dopasowania (przewidywanie trendu), podczas gdy RMSE jest bezwzględną miarą dopasowania, czyli świadczy o dokładności modelu.

4.8. Analiza efektywności sorpcyjnej preparatu BioKer wobec P-PO4 w mezoskali

Celem zadania była weryfikacja zachowania oraz określenie efektywności preparatu BioKer w warunkach rzeczywistych tj. w formie barier wykonanych z koszy siatkowych posadowionych bezpośrednio w korycie ciek. Weryfikacja polegała na określeniu wpływu barier na parametry fizykochemiczne wody, przepływ w korycie oraz na efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń fosforanowych. Na układ badawczy wybrano ciek przepływający przez Stację Terenową Uniwersytetu Łódzkiego w Treście Rządowej k. Tomaszowa Mazowieckiego. Wybrano odcinek kanału zasilającego Stację, o strukturze trapezoidalnej. Jednocześnie ciek ten jest wybetonowany, dzięki czemu przygotowane kosze zostały wpasowane dokładnie w przekrój koryta i nie zachodziło zjawisko wymywania dna. Tam gdzie, dopasowanie nie było kompletne, umieszczano maty z włókna kokosowego. Źródłem wody dla sztucznego strumienia jest strumień I-rzędowy rzeki Strugi znajdujący swoje ujście w zatoce Zbiornika Sulejowskiego (woj. łódzkie, pow. piotrkowski).

Każda z barier była dopasowana kształtem do przekroju koryta (wymiary: $a = 0,5 \text{ m}$; $b = 1 \text{ m}$; $h = 0,2 \text{ m}$). Krawędź podłużna względem koryta była określona na $0,4 \text{ m}$ co nadawało im objętość ok. 60 dm^3 . Łącznie 4 bariery posiadały objętość ok. 240 dm^3 i były w całości wypełnione preparatem BioKer wzbogaconym kalcytem w stężeniu 500 g dm^{-3} . Mocowanie barier na cieku odbywało się stopniowo, tak aby określić zarówno efektywność pojedynczych barier jak i wzrost oporu hydraulicznego wraz z rozbudowywaniem barier.

Efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń była liczona wg. wzoru:

$$Eff \% = (1 - C_{out} - C_{in}) * 100\%$$

Gdzie C_{out} oznacza stężenie za barierą, a C_{in} stężenie przed barierą.

Czas kontaktu w złożu adsorpcyjnym określono jako stosunek objętości pustego filtra do przepływu wody przez złożo.

$$\text{czas kontaktu [h]} = \frac{\text{objętość pustego filtra [m}^3\text{]}}{\text{przepływ} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right]}$$

4.9. Statystyka

Dla wszystkich analizowanych punktów oraz parametrów ilościowych przygotowano podstawowe wartości statystyczne, takie jak średnie wraz z odchyleniem standardowym, medianę, minimum oraz maksimum. Przy użyciu testu Shapiro-Wilka analizowano rozkład normalności dla badanych zmiennych przy założeniu poziomu istotności $p < 0,05$. W przypadku potwierdzenia hipotezy o rozkładzie normalnym, stosowano testy parametryczne, zaś w sytuacji odwrotnej, testy nieparametryczne. Analizując histogramy zmiennych określano możliwość transformacji danych poprzez ich normalizację lub logarytmowanie w celu uzyskania możliwości stosowania testów parametrycznych, posiadających większą moc. Jeśli transformacja danych nie przynosiła rezultatu stosowano testy nieparametryczne. Dla porównania dwóch grup stosowano test t-studenta oraz jego nieparametryczną odmianę test U-Mann-Whitneya. Dla porównania większej ilości grup stosowano jednokierunkową ANOVĘ oraz jej nieparametryczny odpowiednik, test Kruskal-Wallisa. W celu identyfikacji, które z grup różnią się od siebie stosowano test post-hoc Tukeya dla prób parametrycznych oraz test post-hoc Dunna dla nieparametrycznych z poprawką Bonferroni. W przypadku złamania założenia o równości wariancji grupowych, którą potwierdzano testem Levene'a, stosowano korektę Welcha. Korelację wykazano przy użyciu testu Spearmana dla prób nieparametrycznych, zaś Pearsona dla prób parametrycznych. Zastosowano również analizę regresji wielorakiej w formie analizy głównych składowych (PCA, ang. *Principal Component Analysis*) w celu redukcji liczby zmiennych oraz klasyfikacji i opisu obiektów obserwowanych w przestrzeni zdefiniowanej zmiennymi. Dane, które podlegały analizie PCA w pierwszej kolejności transformowano poprzez logarytmowanie. Wyniki, które znajdowały się poniżej progu wykrywalności, co szczególnie dotyczyło substancji pestycydowych, przyjęto wartość równą połowie wartości progu oznaczalności (np. Przybyła i wsp., 2015). PCA pozwala również na prezentację zbioru danych przy pomocy małej liczby czynników, co ułatwia ocenę dystrybucji badanych zmiennych. PCA zostało wykorzystane dla analizy danych zawierających informacje środowiskowe, takie jak wyniki monitoringu fizykochemicznego, stężenie pestycydów i innych zanieczyszczeń w celu porównania badanych punktów w ujęciu czasowo-przestrzennym. Wykorzystywano te składowe, których wartości własne (eigenvalue) były większe od 1. Zastosowano macierz korelacji ze względu na różnorodność analizowanych danych. Wszystkie analizy statystyczne przeprowadzono w programie Past (wersja 3.20) (Hammer i wsp., 2001).

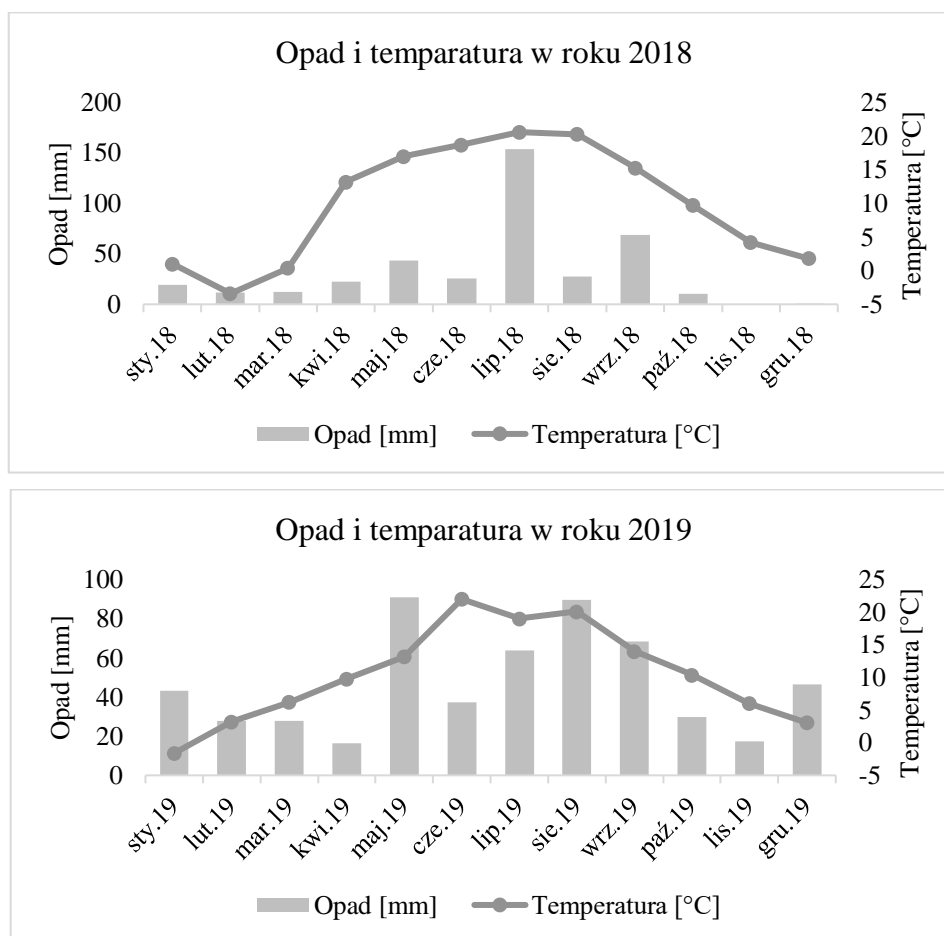
5. Wyniki

Realizowane badania podzielono na dwa etapy. W pierwszej kolejności prowadzono monitoring systemów rzecznych pod względem czasoprzestrzennej dynamiki występowania zanieczyszczeń i procesów kontrolujących ich przemieszczanie w kontinuum rzecznym. Następnie, opracowano i testowano, w skali laboratoryjnej jak również w mezoskali (Stacja Terenowa Katedry UNESCO Ekohydrologii i Ekologii Stosowanej w Treście), materiał zdolny do usuwania zanieczyszczeń fosforanowych i pestycydowych z wody.

5.1. Badania terenowe

5.1.1. Warunki klimatyczne

W roku 2018 sumaryczny opad dla analizowanego regionu wyniósł 394,7 mm, zaś w roku 2019 - 559,2 mm (**wykres 2**). W badaniach dynamiki czasowo-przestrzennego występowania zanieczyszczeń zastosowano dobowy zapis opadów, co jest powszechną praktyką w badaniach tego typu (np. Urlich i wsp., 2018). Średnia temperatura w roku 2018 wyniosła 10,45 °C zaś w 2019 - 9,90 °C.



Wykres 2. Sumaryczny opad miesięczny oraz średnia temperatura w okresie prowadzonych badań, dla stacji meteorologicznej Dąbrówka Stara (251200270), zlokalizowanej w zlewni 1. Dane pozyskane z portalu Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej.

Dynamikę przemieszczania się zanieczyszczeń ze zlewni do systemów rzecznych, określono na podstawie intensywności opadu, obliczonego jako sumaryczna wartość opadu [mm] dla różnych przedziałów czasu poprzedzających datę monitoringu. Charakterystyka opadów została przedstawiona w **tabeli 6**. Dodatkowo, podzielono okresy monitoringu na miesiące zimne i ciepłe stosując jako kryterium podziału medianę temperatury w skali całego monitoringu (14,25 °C). Podział na miesiące ciepłe i zimne wykorzystano w dalszych analizach.

Tabela 6. Przedstawiono intensywność opadu [mm] w przedziałach czasowych poprzedzających daty wyjazdów monitoringowych. Przedział czasowy został wyrażony w dniach i przedstawiony w pierwszym wierszu. Dane pochodzą z otwartych danych archiwalnych IMGW i dotyczą stacji Dąbrówka Stara.

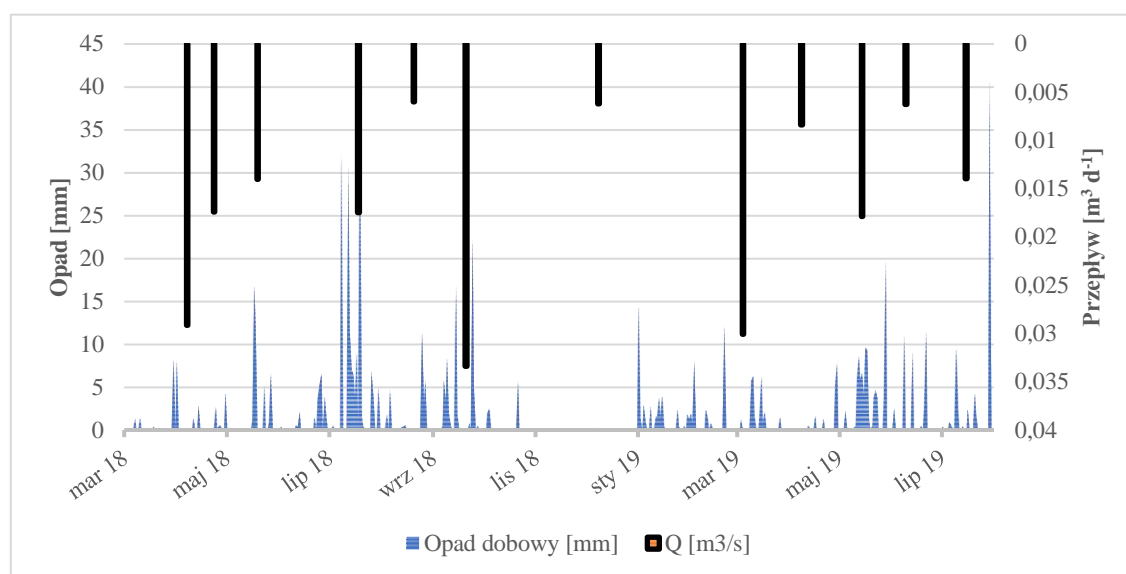
	Opad [mm]					
	1 d	2-3 d	4-7 d	8-14 d	15 – 21 d	22-30 d
07.04.2018	0,3	0	8,6	8,4	0,8	1,7
23.04.2018	0	0	0,3	4,5	0,8	16,6
19.05.2018	12,3	18,1	0,1	0	4,5	4
18.07.2018	9	10,3	49,3	32,4	6	17,1
20.08.2018	0	0	0,6	6,6	15,8	45
20.09.2018	0	0,1	18,8	20,7	0,1	20,3
08.12.2018	0	0,3	0	0	0	0
04.03.2019	1,2	0	0	12,4	2,4	11,2
08.04.2019	0	0	0	1,5	0	24,9
14.05.2019	5,9	14,6	0,8	2,3	19,5	3
09.06.2019	11	0	2,5	23,5	12,8	52
14.07.2019	0,5	0,1	12	1,9	0	14,9

5.1.2. Analiza hydrologiczna zlewni rzeki Rykolanki

W trakcie prowadzonego monitoringu, we wszystkich analizowanych punktach odnotowano całoroczny przepływ wody. Szczegółowy monitoring przepływu był prowadzony w zlewni rzeki Rykolanki (zlewnia 1), na stanowiskach 1, 2, 3, 4, 6 i 7. Wyniki pomiarowe zostały przedstawione w **tabeli 7**. Najwyższe przepływy w monitorowanych punktach rzecznych zaobserwowano podczas poborów w kwietniu 2018, wrześniu 2018 oraz marcu 2019 roku. Z kolei najniższe przepływy występowały w sierpniu 2018, grudniu 2018 oraz czerwcu 2019 roku. Przykładowe zestawienie opadu i przepływu rzeczego dla stanowiska 1 zostało przedstawione na **wykresie 3**.

Tabela 7. Podsumowanie wyników pomiarowych przepływu na wybranych stanowiskach. Przepływ [Q] jest podany w jednostkach $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Wartość OD oznacza odchylenie standardowe. Przedstawiono również wartości maksymalne i minimalne dla przepływu w trakcie prowadzonego monitoringu. Stanowisko nr 5 nie podlegało monitoringowi przepływu.

	1	2	3	4	6	7
Średni Q	0,017	0,020	0,041	0,062	0,046	0,249
OD	0,010	0,011	0,022	0,032	0,029	0,127
Min.	0,006	0,007	0,015	0,022	0,017	0,089
Maks.	0,033	0,039	0,084	0,124	0,093	0,499



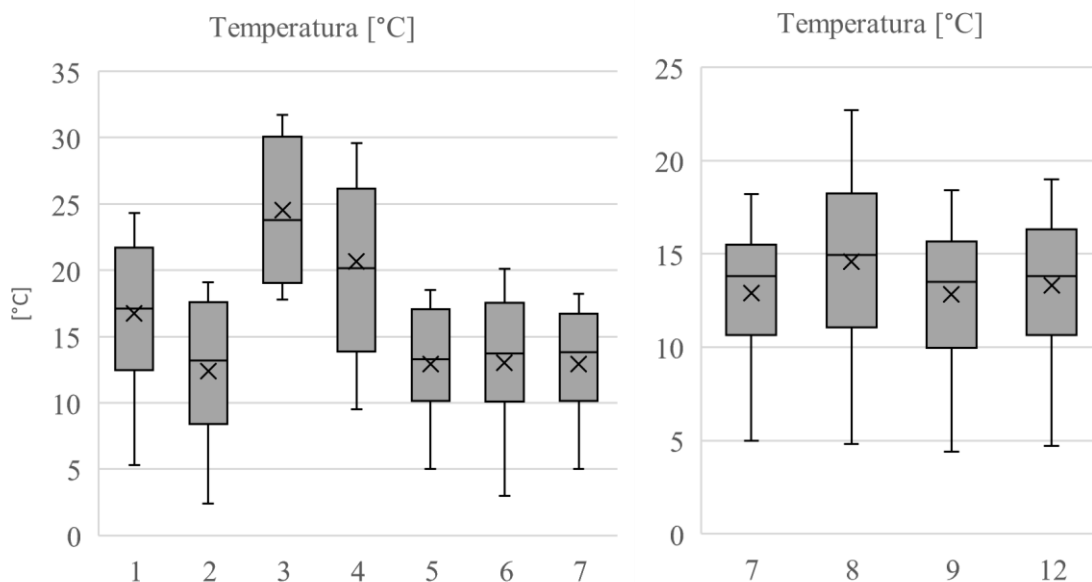
Wykres 3. Wykres przedstawia opad dobowy [mm] występujący na terenie zlewni 1 w okresie realizowanych badań oraz przepływ (oś odwrócona) na stanowisku 1 [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] mierzony podczas prowadzonego monitoringu z wykorzystaniem miernika hydroakustycznego. Dane opadowe pochodzą ze stacji meteorologicznej Dąbrówka Stara, z zasobów publicznych IMGW.

5.1.3. Monitoring fizykochemiczny wód

5.1.3.1. Temperatura

Na analizowanych stanowiskach zakres temperatury wody wahał się od 2,4 do 31,7 °C. Najwyższa średnia temperatura w całym okresie prowadzonego monitoringu wystąpiła na stanowisku 3, czyli dopływie z oczyszczalni i wyniosła 24,5 °C \pm 5,2. Stanowisko 3 miało wyraźnie podwyższoną temperaturę w całym okresie prowadzonego monitoringu. Najniższa średnia temperatura, 12,4 °C \pm 5,2 dotyczyła stanowiska nr 2, powyżej dopływu z oczyszczalni. Rozpatrując wpływ punktowego zanieczyszczenia w zlewni 1 (st. 3), rozkład temperatur dla stanowisk 2 i 4 znajduje się w zakresie rozkładu normalnego i jest istotnie różny (test t-studenta,

$p < 0,01$). Temperatura na stanowisku 4, była średnio wyższa o 8,2 °C. Dla stanowiska 5 nie odnotowano istotnej różnicy względem st. 2. Zakres zmian dla temperatury w punkcie 3 wynosił od 17,8 do 31,7 °C. Mierzone temperatury w punktach ujściowych badanych rzek (**Wykres 4**) charakteryzują się rozkładem normalnym. Nie wykazano istotnych różnic pomiędzy badanymi zlewniami (ANOVA; $F = 0,3719$; $p = 0,7708$).



Wykres 4. Wykresy przedstawiają zakres temperatur na badanych stanowiskach w zlewni pierwszej (wykres po lewo) oraz porównując badane odpływy do Pilicy (wykres po prawo). Na wykresach przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy oraz trzeci kwartył, wartość minimalną oraz maksymalną. Przedstawiono również wartości odstające.

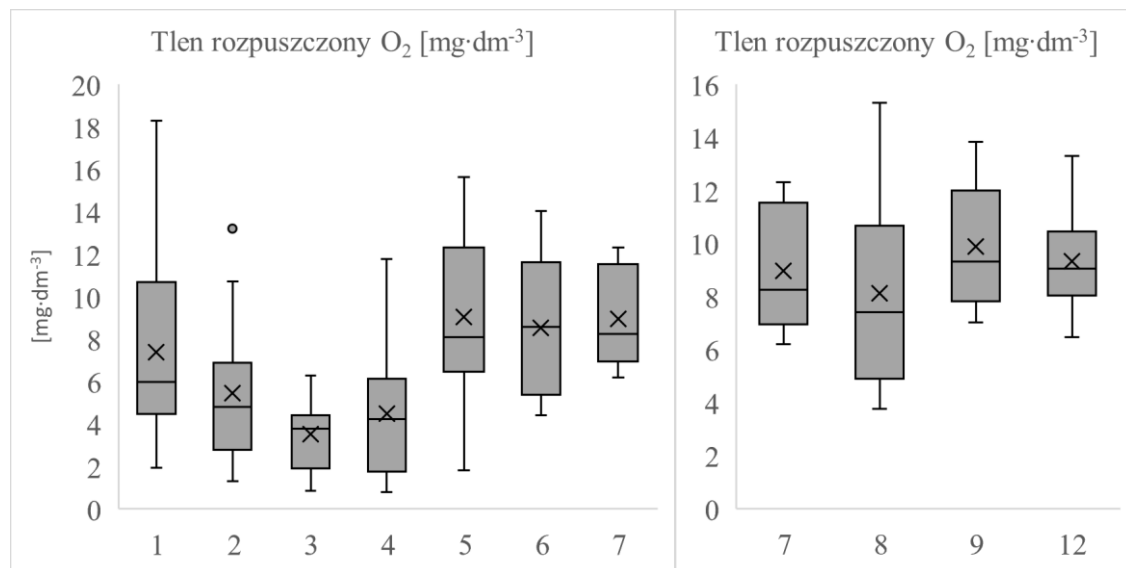
5.1.3.2. Odczyn (pH)

Odczyn pH monitorowanych punktów mieścił się w zakresie od 7,5 do 9,4. Obydwie wartości określające przedział dotyczą punktu pomiarowego nr 2. Najwyższa średnia wartość pH wyniosła 8,4 i dotyczyła zarówno punktu nr 1 jak i punktu 3 (dla obydwu $SD = 0,2$). Najniższa średnia, 8,0, również dotyczyła dwóch punktów, tym razem zlokalizowanych w zlewni numer 4, nr 10 i 11 (dla obydwu $SD = 0,3$). Rozpatrując wpływ punktowego źródła zanieczyszczeń (St. 3) określono rozkład wartości pH w punktach 2 i 4 jako normalny, zaś różnice między punktami nie były istotne statystycznie. Średnie pH dla punktu 3 wynosiło $8,4 \pm 0,2$. W punktach ujściowych badanych rzek pH charakteryzowało się rozkładem normalnym i nie wykazano istotnych różnic pomiędzy badanymi zlewniami (ANOVA; $F = 0,8253$; $p = 0,4854$).

5.1.3.3. Tlen rozpuszczony

Zakres tlenu rozpuszczonego w monitorowanych stanowiskach mieścił się w zakresie od 0,8 do 15,63 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Najwyższe średnie stężenie wyniosło $9,89 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \pm 2,30$ i dotyczyło st. 9 (zlewnia 3). Najniższa średnia zawartość tlenu została obliczona dla st. 3 i wyniosła $3,52 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$^3 \pm 1,70$. Rozkład stężenia tlenu w punktach 2 i 4 znajdował się w zakresie rozkładu normalnego i nie był istotnie różny. Może mieć to związek z niskimi stężeniami tlenu notowanymi w górnej części zlewni 1 (**Wykres 5**). Średnia dla stanowisk 1, 2, 3, 4 wynosiła odpowiednio 7,13, 5,45, 3,52 i 4,38 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Stężenie tlenu dla odpływów badanych rzek charakteryzował się rozkładem normalnym. Nie wykazano istotnych różnic pomiędzy badanymi zlewniami (ANOVA; $F = 1,023$; $p = 0,3929$).



Wykres 5. Wykresy przedstawiają zakres tlenu rozpuszczonego w analizowanych punktach. Po lewo wykres dla zlewni 1. Po prawo wykres dla punktów ujściowych dla badanych zlewni. Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy oraz trzeci kwartył, wartość minimalną oraz maksymalną. Przedstawiono również wartości odstające.

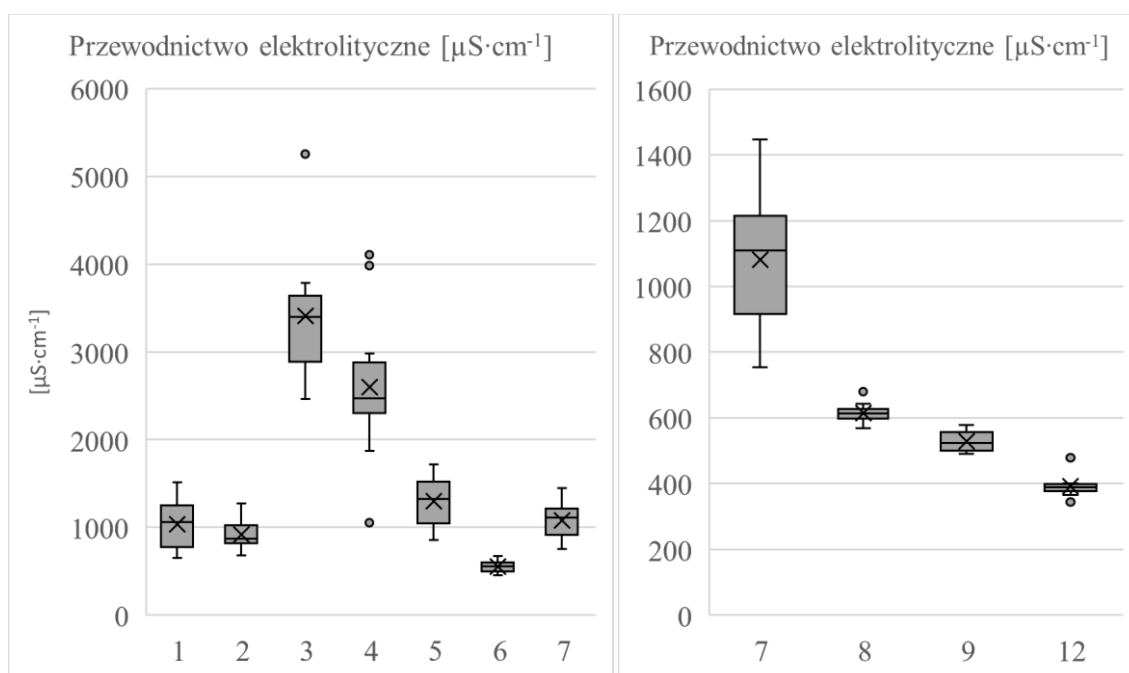
5.1.3.4. Przewodnictwo elektrolityczne (SPC)

Zakres przewodnictwa elektrolitycznego monitorowanych stanowisk mieścił się w zakresie od 257,4 do 5255 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (**Wykres 6**). Najwyższa średnia wartość wyniosła 3409 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 703,29$ dla st. 3. Najniższa średnia konduktywność dotyczyła st. 10 - 338,48 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 44,78$ (zlewnia 4). Na st. 4 rozkład wartości SPC był pozbawiony normalności, dlatego w celu porównania punktów świadczących o wpływie st. 3 na rzekę Rykolanę (2 i 4), zastosowano test U-Mann-Whitneya, który wykazał istotną różnicę ($p < 0,01$). Uzyskiwane wartości SPC dla st. 4 były średnio wyższe o 1678,25 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w porównaniu do st. 2. SPC pozostało podwyższone do st. 5, położonego 10 000 m poniżej dopływu zanieczyszczenia punktowego ($p < 0,001$), gdzie średnie stężenie było wyższe o 381,92 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Podwyższoną wartość SPC ($p < 0,05$) notowano jeszcze na st. 7 (odpływ do Pilicy, 16,3 km poniżej zrzutu, średnio wyższe o 162,92 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), pomimo rościężającego charakteru dopływającej rzeki Borówki (st. 6), gdzie średnia wartość SPC wyniosła 554,59 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1} \pm 62,34$. SPC w analizowanych punktach zamykających zlewnie charakteryzowała się rozkładem normalnym. Wykazano istotną statystycznie różnicę pomiędzy

badanymi zlewniami (ANOVA; $F = 92,92$; $p < 0,001$). W **tabeli 8** przedstawiono wyniki testu post-hoc Tukeya, które wskazują na istotną różnicę pomiędzy zlewniami.

Tabela 8. Wyniki testu post-hoc Tukeya dla porównywanych zlewni. W tabeli przedstawiono wartości prawdopodobieństwa (p). Na czerwono zaznaczono wyniki wskazujące poziom istotności statystycznej ($p < 0,05$).

	8	9	12
7	1,47E-12	8,31E-13	8,24E-13
8		0,2133	4,02E-05
9			0,01602



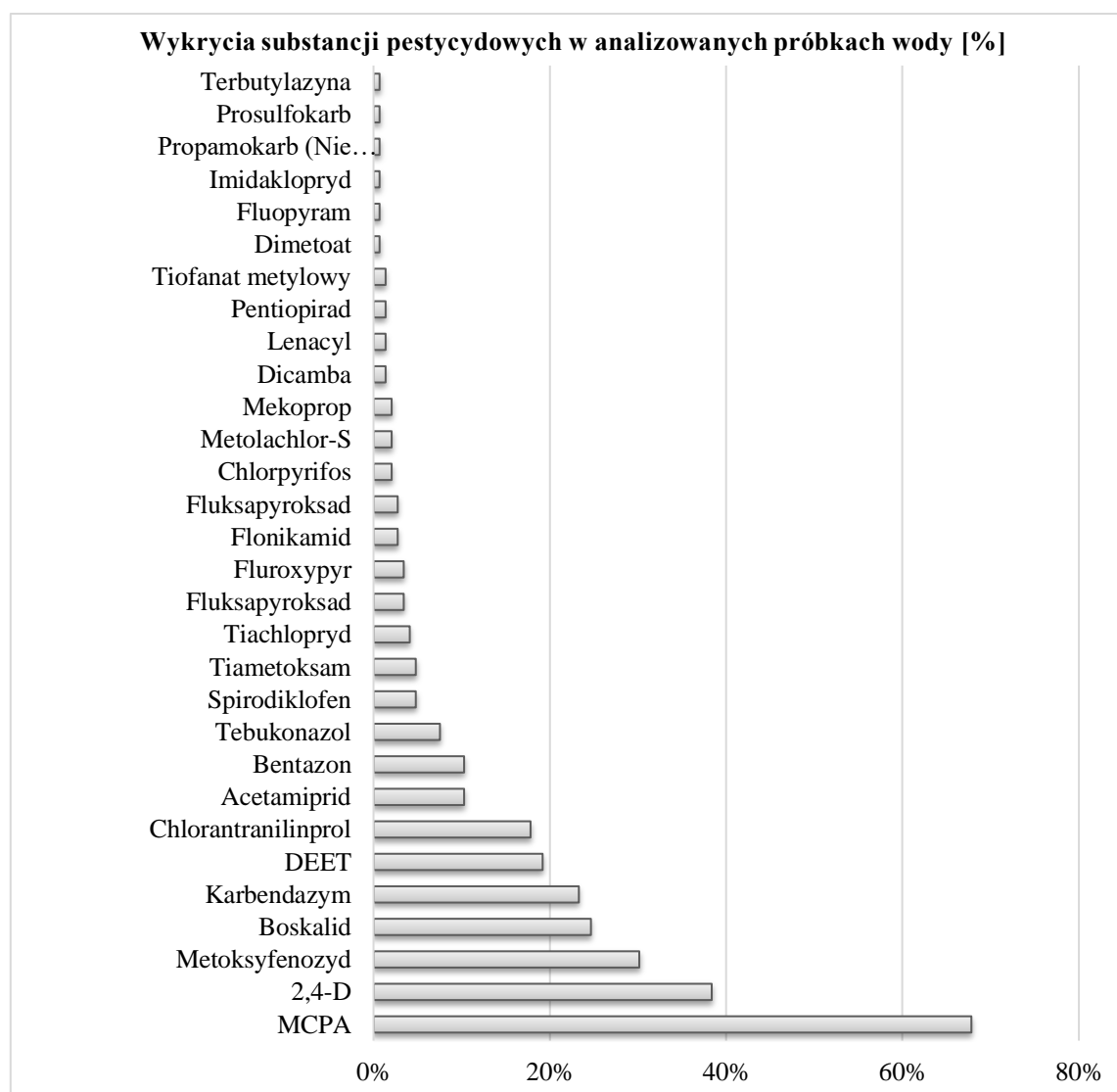
Wykres 6. Wykres przedstawia zakres wartości przewodnictwa elektrolitycznego dla badanych stanowisk zlewni 1 (po lewo) oraz jako porównanie odpływów z badanych zlewni (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną oraz maksymalną i punkty odstające.

5.1.4. Monitoring zanieczyszczeń pestycydowych, biogenych oraz wybranych jonów

5.1.4.1. Analiza substancji pestycydowych

Łącznie w trakcie prowadzonego monitoringu przeanalizowano 144 próbek wody, zaś obecność substancji pestycydowych stwierdzono w 82% z nich. W zlewni 1 wykrywalność sięgała 90% zaś w zlewni 4, 47%. Wykryto 30 różnych substancji pestycydowych w stężeniach od 0,003 (bentazon - herbicyd) do 6,290 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA - herbicyd). Najwyższe jednokrotne sumaryczne stężenie pestycydów (ΣSOR) wyniosło 10,873

$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (stanowisko 2), przy czym średnia wartość z analizowanego okresu, dla wszystkich stanowisk wyniosła $0,673 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 1,312$. Najczęściej wykrywaną substancją było MCPA, którego pozostałości zostały stwierdzone w 68% analizowanych prób. Drugim najczęściej wykrywanym był również herbicyd z grupy kwasów fenoksyoctowych, kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), który został zidentyfikowany w 38% próbek. Na trzecim miejscu znalazł się metoksyfenozyd, insektycyd z grupy hydroidów, który pojawił się w 30% próbek (**Wykres 7; Tabela 9**). Najwyższe średnie stężenie ΣSOR stwierdzono dla st. 2 (górna część zlewni 1), gdzie wyniosło $2,431 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3} (\pm 3,045)$, z kolei najniższe odnotowano na st. 11 (górna część zlewni 4), $0,033 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3} (\pm 0,053)$ (**Tabela 10**).



Wykres 7. Wśród przeanalizowanych 144 prób wody z badanych zlewni wykryto pozostałości 30 związków pestycydowych. Na wykresie przedstawiono procentową wykrywalność tych związków w stosunku do wszystkich próbek.

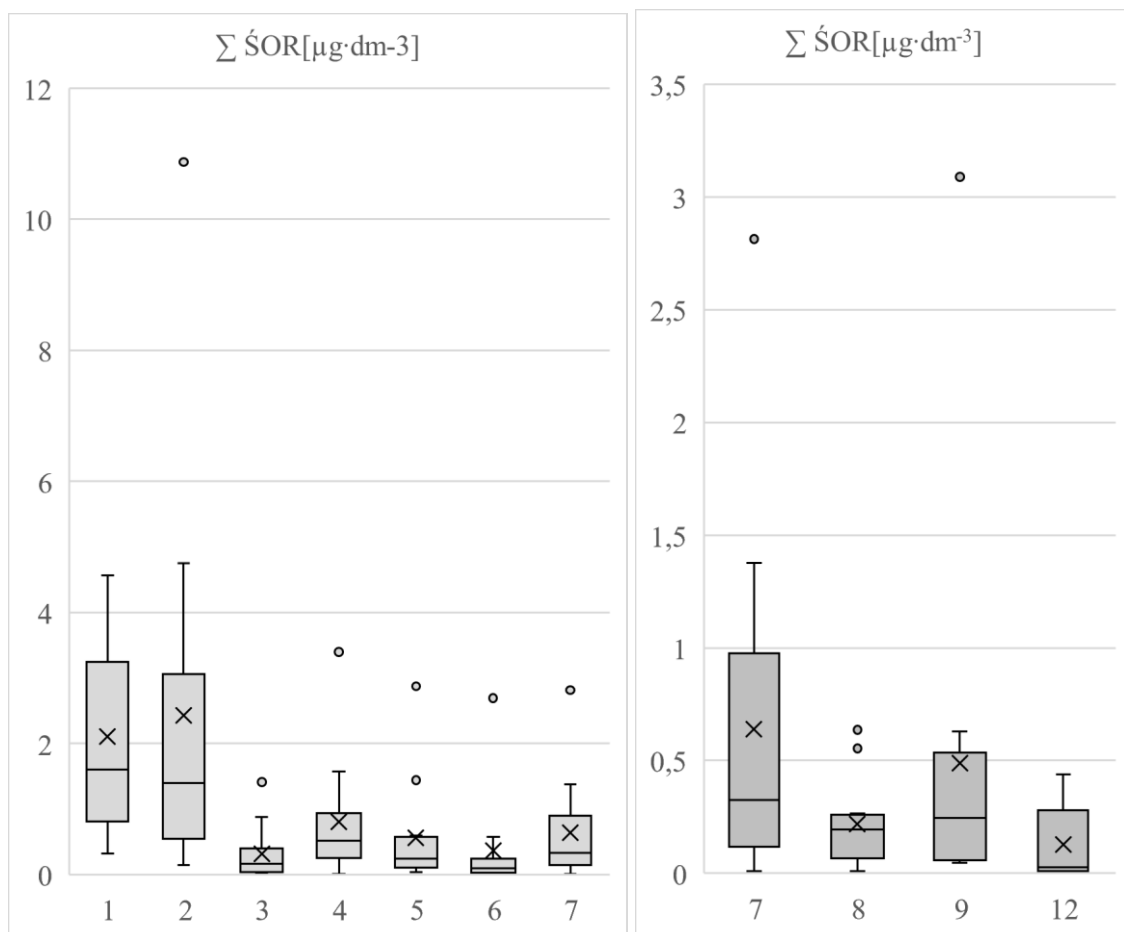
Tabela 9. W tabeli przedstawiono 10 najczęściej pojawiających się w próbkach pestycydów.

	Pestycyd	Liczba próbek z detekcją	% wykryć
1	MCPA	99	67,8%
2	2,4-D	56	38,4%
3	Metoksyfenozyd	44	30,1%
4	Boskalid	36	24,7%
5	Karbendazym	34	23,3%
6	DEET	28	19,2%
7	Chlorantranilinprol	26	17,8%
8	Acetamiprid	15	10,3%
9	Bentazon	15	10,3%
10	Tebukonazol	11	7,5%

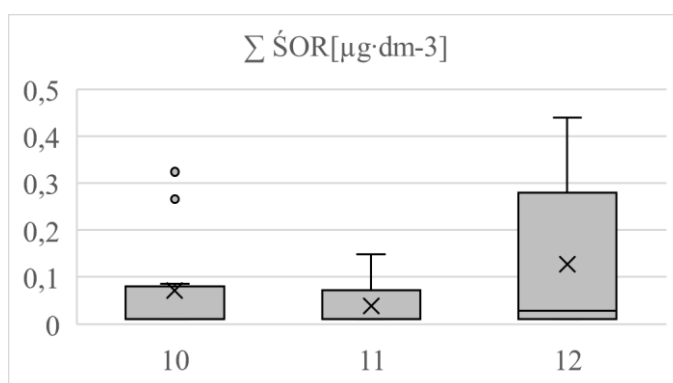
Tabela 10. Średnie sumaryczne stężenie ŚOR w monitorowanych stanowiskach z odchyleniem standardowym (SD). Podano również medianę.

		Sumaryczne stężenie ŚOR $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		
		średnia	SD	Mediana
Zlewnia 1	1	2,101	1,528	1,597
	2	2,431	3,045	1,397
	3	0,316	0,428	0,160
	4	0,800	0,934	0,515
	5	0,561	0,826	0,240
	6	0,357	0,756	0,093
	7	0,639	0,808	0,326
Zlewnia 2	8	0,218	0,197	0,194
Zlewnia 3	9	0,489	0,844	0,246
Zlewnia 4	10	0,065	0,112	0,000
	11	0,033	0,053	0,000
	12	0,123	0,159	0,028

Zaobserwować można odmienną strukturę występowania zanieczyszczeń pestycydowych w badanych zlewniach 1 i 4, a więc o skrajnie odmiennej strukturze zagospodarowania zlewni. Rzeka Rykolanka (zlewnia 1) charakteryzuje się wyższym poziomem zanieczyszczenia w obszarze górnej zlewni (**Wykres 8**), zaś w rzece Luboczance (zlewnia 4) zanieczyszczenie wzrasta wraz z wraz kontinuum rzeczny (**Wykres 9**). Porównując sumaryczne stężenia ŚOR dla stanowisk odpływowych wszystkich badanych rzek wykorzystano test Kruskal-Wallisa, ze względu na brak rozkładu normalnego. Zaobserwowano istotną statystycznie różnicę ($H = 8,79$; $p < 0,05$), zaś wykonując test post-hoc Dunna stwierdzono różnice pomiędzy parami: Zlewnia 4 – Zlewnia 1 ($p < 0,01$) oraz Zlewnia 4 – Zlewnia 3 ($p < 0,05$).



Wykres 8. Zakres wykrywanych wartości stężeń $\Sigma \dot{S}OR$ w analizowanych stanowiskach zlewni 1 (po lewo) oraz w stanowiskach ujściowych badanych zlewni (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.



Wykres 9. Zakres wykrywanych stężeń $\Sigma \dot{S}OR$ w zlewni 4. Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające. Wartości minimalne we wszystkich stanowiskach osiągały wartość 0, oznaczającą brak wykryć substancji pestycydowych.

Rozpatrując wykryte substancje pod względem modelu działania zidentyfikowano 9 substancji o charakterze fungicydowym, 10 o charakterze herbicydowym, 9 o charakterze insektydowym, 1 akrycyd oraz 1 repelent na insekty. Porównując ich toksyczność dla organizmów wodnych, wykorzystano dostępne bazy danych na temat stężenia efektywnego dla organizmu modelowego jakim jest *Daphnia magna* (rozwiłtka wielka). Posługując się parametrem EC50 (ang. *Effective Concentration*) tj. stężeniem, które wywołuje badany efekt u 50% populacji, określono, że do najbardziej toksycznych pestycydów ($EC_{50} \leq 50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), można zaklasyfikować substancje takie jak tebukonazol (fungicyd), boskalid (fungicyd), fluopyram (fungicyd), metolachlor-S (herbicyd) oraz chloropiryfos (insektycyd) (wartości zaznaczone pogrubieniem w **tabeli 11**). Z kolei w przypadku modelowego organizmu ssaczego, jakim jest szczur laboratoryjny, analizowano dawkę skuteczną tj. LD50 (ang. *Lethal Dose*) czyli dawkę wywołującą śmierć u 50% badanych organizmów. W tej grupie najbardziej toksycznymi pestycydami ($LD_{50} \leq 1000 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) okazały się MCPA (herbicyd), mekoprop (herbicyd), 2,4-D (herbicyd), dimetoat (herbicyd), chloropiryfos (insektycyd), acetamiprid (insektycyd), imidaklopid (insektycyd), tiachlopryd (insektycyd) oraz flonikamid (insektycyd) (wartości zaznaczone pogrubieniem w **tabeli 11**).

Tabela 11. Wykryte substancje pestycydowe w trakcie prowadzonego monitoringu przedstawione wraz z kategorią zastosowania. W tabeli uwzględniono dane na temat toksyczności dla modelowego organizmu wodnego (*Daphnia magna*) oraz modelu ssaczego. W tabeli uwzględniono również podstawowe parametry fizykochemiczne wykrytych substancji istotne z punktu widzenia ich przemieszczania w środowisku. MCPA - (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, 2,4-D - (Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy); DEET - (N,N-Diethyl-3-methylbenzamide). LogP/logKow – współczynnik podziału oktanol woda. pKa. Dane pochodzą z dostępnych baz danych określonych w rozdziale na temat metodyki.

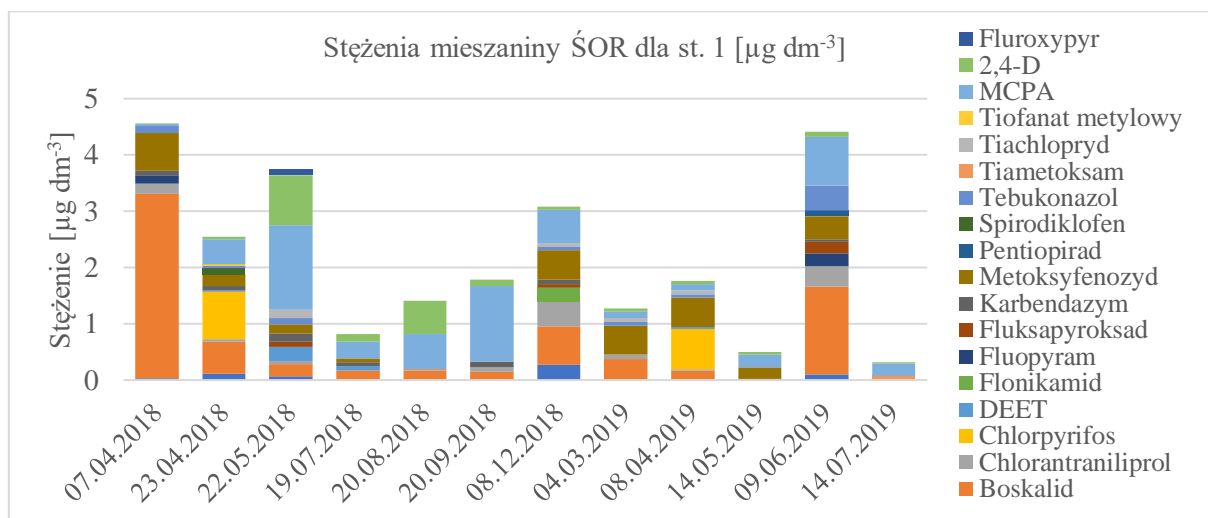
	Substancja pestycydowa	Model działania	EC50 <i>Daphnia magna</i> (immobilizacja)	LD50 (Szczur) mg kg ⁻¹	LogP / Log K _{ow}	pKa	Rozpuszczalność w wodzie 25°C
1	Spirodiklofen	Akracyd (roztoczebójczy)	-	2500 mg kg ⁻¹	5,8	-	0,190 mg dm ⁻³
2	Fluopikolid	Fungicyd	1,7 mg dm ⁻³ przez 24 h	2000 mg kg ⁻¹	3,26	-	2,8 mg dm ⁻³
3	Karbendazym	Fungicyd	0,27 mg dm ⁻³	6400 mg kg ⁻¹	1,52	4,29	29 mg dm ⁻³
4	Propamokarb	Fungicyd	-	2000 mg kg ⁻¹	1,12	9,5	900 g dm ⁻³

5	Tebukonazol	Fungicyd	0,004 mg dm⁻³ przez 48 h	3352 mg kg ⁻¹	3,7	2,3	36 mg dm ⁻³
6	Boskalid	Fungicyd	0,00263 mg dm⁻³ przez 21 dni	>5000 mg dm ⁻³	2,96	Nie dysocjuje	4,6 mg dm ⁻³
7	Tiofanat metylowy	Fungicyd	5,4 mg dm ⁻³ przez 48 h	6640 mg kg ⁻¹	1,4	7,28	26,6 mg dm ⁻³
8	Fluksapyroksad	Fungicyd	0,104 mg dm ⁻³ przez 24 h	-	-	-	-
9	Pentiopirad	Fungicyd	-	-	-	-	-
10	Fluopyram	Fungicyd	0,002996 mg dm⁻³ przez 21 dni	-	-	-	-
11	MCPA	Herbicyd	0,180 mg dm ⁻³ przez 48 h	700 mg kg⁻¹	3,25	3,13	630 mg dm ⁻³
12	Mekoprop	Herbicyd	100 mg dm ⁻³ przez 48 h	650 mg kg⁻¹	3,13	3,21	880 mg dm ⁻³
13	Lenacyl	Herbicyd	-	11000 mg kg ⁻¹	-	-	-
14	Fluoksypyr	Herbicyd	0,11 mg dm ⁻³ przez 48 h	2405 mg kg ⁻¹	2,2	2,94	5700 mg dm ⁻³
15	Metolachlor-S	Herbicyd	0,010 mg dm⁻³ przez 21 dni	-	3,13	-	-
16	Bentazon	Herbicyd	-	1100 mg kg ⁻¹	2,34	3,3	500 mg dm ⁻³
17	Prosulfokarb	Herbicyd	-	1820 mg kg ⁻¹	4,65	-	-
18	2,4-D	Herbicyd	25 mg dm ⁻³ przez 48 h	375 mg kg⁻¹	2,81	2,73	310 mg dm ⁻³
19	Dikamba	Herbicyd	100 mg dm ⁻³ przez 48 h	1039 mg kg ⁻¹	2,21	1,97	8310 mg dm ⁻³

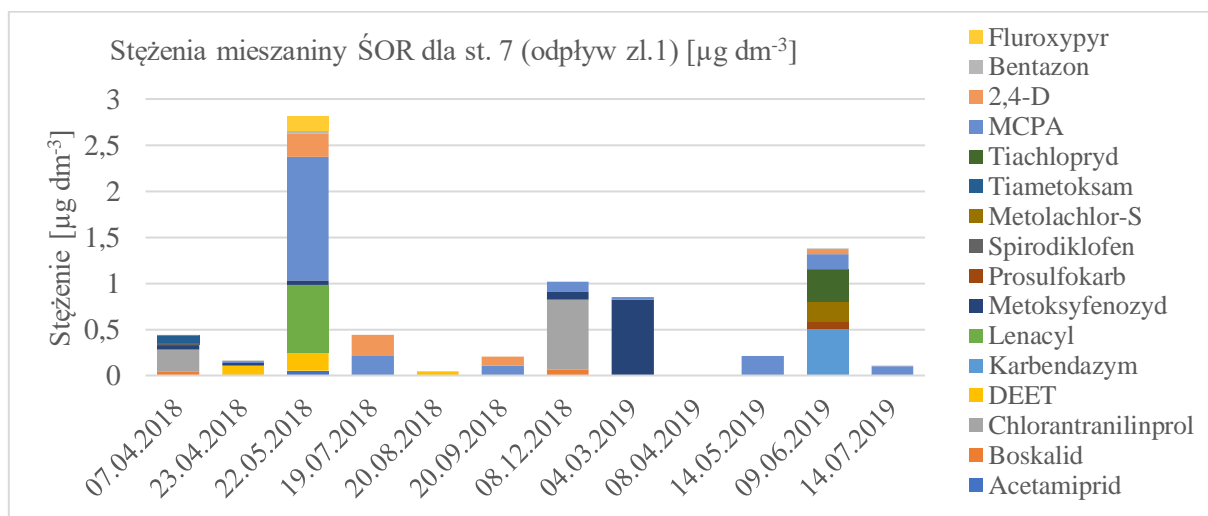
20	Terbutylazyna	Herbicyd	21,2 mg dm ⁻³ przez 48 h	1845 mg kg ⁻¹	3,4	2	9 mg dm ⁻³
21	Dimetoat	Insektycyd	0,56 mg dm ⁻³ przez	60 mg kg⁻¹	0,78	-	5000 mg dm ⁻³
22	Chlorpyrifos	Insektycyd	0,00024 mg dm⁻³ przez 48 h	82 mg kg⁻¹	4,96	nie dysocju- je	1,4 mg dm ⁻³
23	Acetamiprid	Insektycyd	50 mg dm ⁻³ przez 96 h	146 mg kg⁻¹	0,8	0,7	4250 mg dm ⁻³
24	Chlorantranilin -prol	Insektycyd	0,0116 mg dm ⁻³ przez 48 h	>5000 mg dm ⁻³	2,76	10,88	1 mg dm ⁻³
25	Metoksyfeno- zyd	Insektycyd	3,7 mg dm ⁻³ przez 96 h	5000 mg kg ⁻¹	3,7		3,3 mg dm ⁻³
26	Imidaklopyrid	Insektycyd	6 mg dm ⁻³ przez 24 h	410 mg kg⁻¹	0,57	11,12	610 mg dm ⁻³
27	Tiametoksam	Insektycyd	-	2000 mg kg ⁻¹	-0,13	-	4100 mg dm ⁻³
28	Tiachlopyrid	Insektycyd	2,45 mg dm ⁻³ przez 21 dni	444 mg kg⁻¹	1,26	-	185 mg dm ⁻³
29	Flonikamid	Insektycyd	100 mg dm ⁻³ przez 48 h	884 mg kg⁻¹	0,3	11,6	5200 mg dm ⁻³
30	DEET	Repelent	24 mg dm ⁻³ przez 21 dni	1950 mg kg ⁻¹	2,02	-	912 mg dm ⁻³

Występowanie substancji pestycydowych w analizowanych zlewniach podlegało zróżnicowaniu czasoprzestrzennemu. Analizowano zarówno stężenia substancji, ich sumaryczne stężenie jak również liczbę wykrywanych związków. Na St. 1, które podlegało największej presji ze strony zlewni (brak zidentyfikowanych stref buforowych, dominacja sadów), najwyższe stężenia ΣŚOR wykryto w kwietniu 2018 r. (4,563 µg·dm⁻³) oraz czerwcu 2019 r. (4,413 µg·dm⁻³). Najniższe stężenia notowano w lipcu 2018 r. (0,815 µg·dm⁻³) oraz lipcu 2019 r. (0,320 µg·dm⁻³) (Wykres 10). Kompozycja mieszaniny związków również ulegała zróżnicowaniu czasowemu. Pestycydami, które były wykrywane praktycznie w całym okresie prowadzonego monitoringu na stanowisku 1 były boskalid (fungicyd), stosowany w uprawie jabłoni do zwalczania gorzkiej zgnilizny, chlorantraniliprol i metoksyfenozyd (insektycydy), stosowane m.in. do zwalczania owocówki jabłkówekzki (*Cydia pomonella*), a także MCPA i 2,4-D stosowane do zwalczania

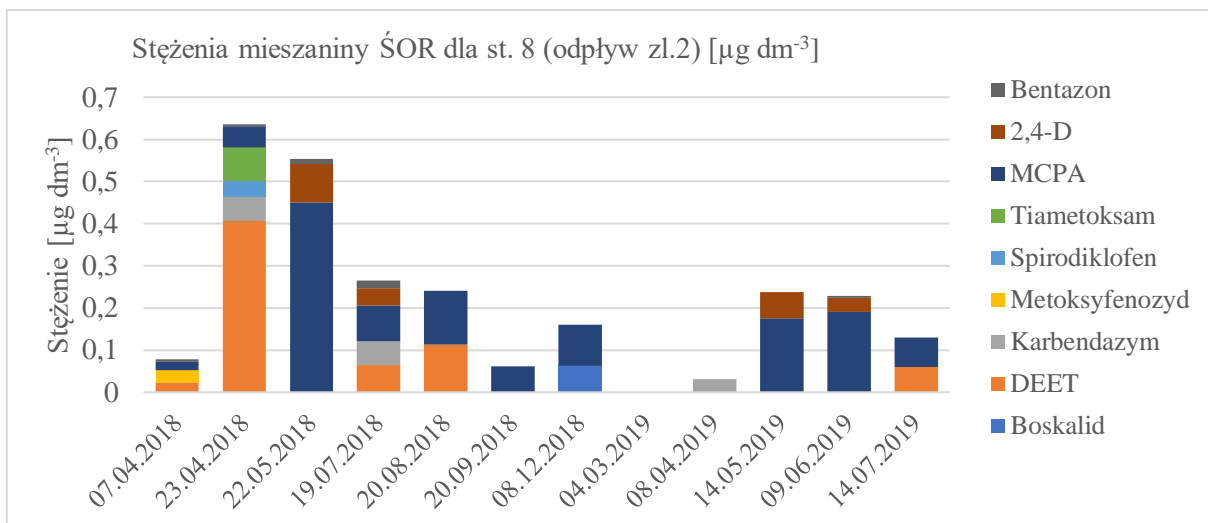
chwastów. Zróznicowane występowanie ŚOR, zarówno pod względem stężeń jak i ilości związków, zaobserwowano również porównując odpływy badanych rzek (**Wykresy od 11 do 14**).



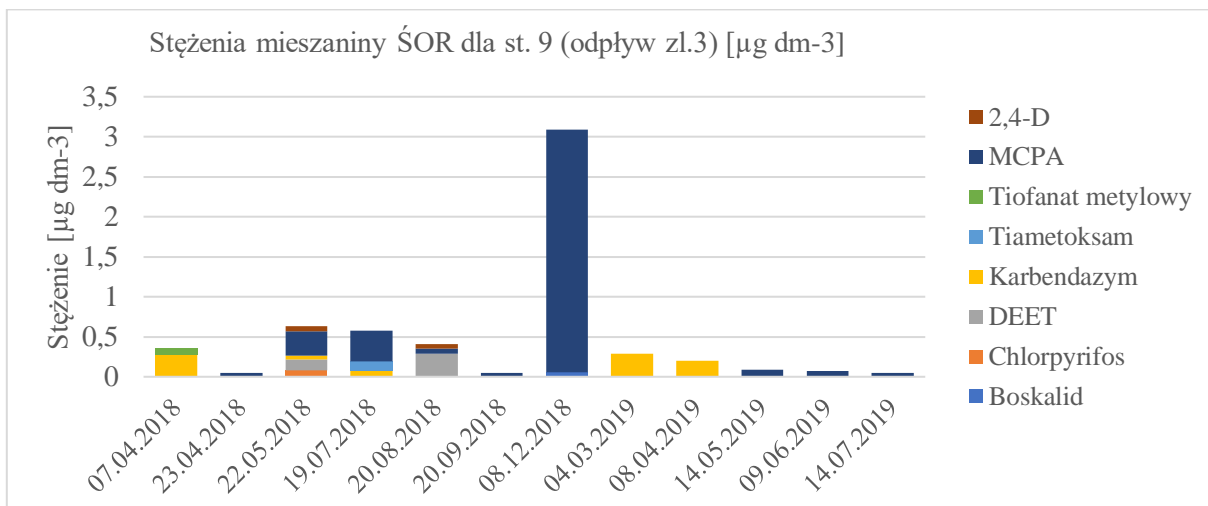
Wykres 10. Dynamika czasowa występowania mieszaniny ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] na stanowisku 1, w górnej części zlewni rzeki Rykolanki (zlewnia 1).



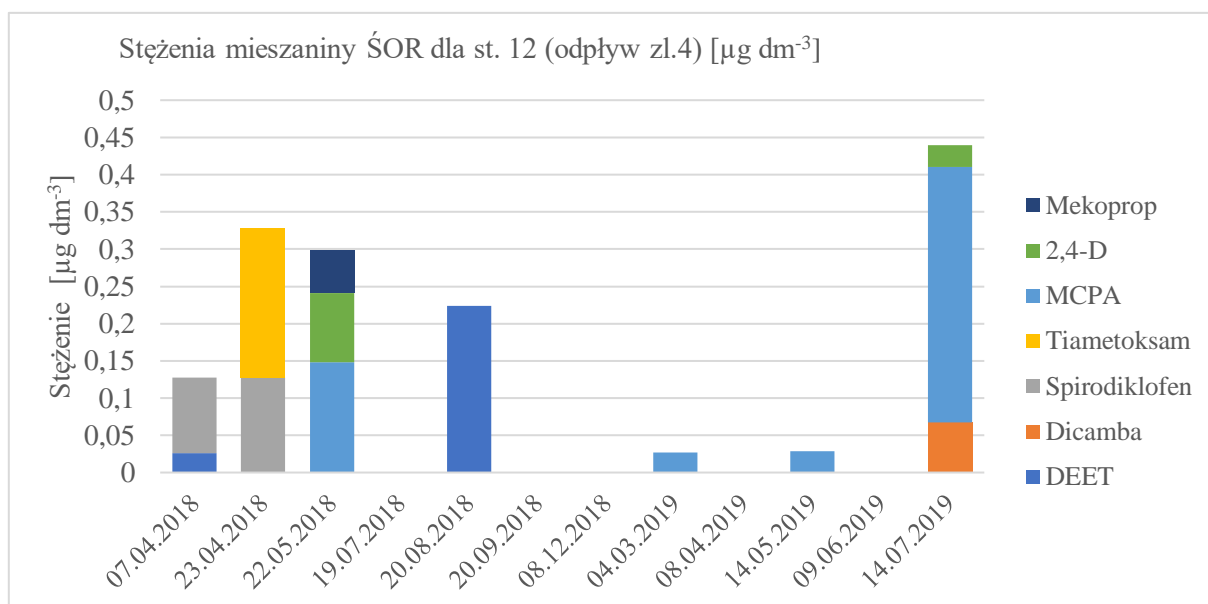
Wykres 11. Dynamika czasowa występowania mieszaniny ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] na stanowisku 7, odpływ rzeki Rykolanki (zlewnia 1).



Wykres 12. Dynamika czasowa występowania mieszaniny ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] na stanowisku 8, odpływie rzeki Mogielanki (zlewnia 2).

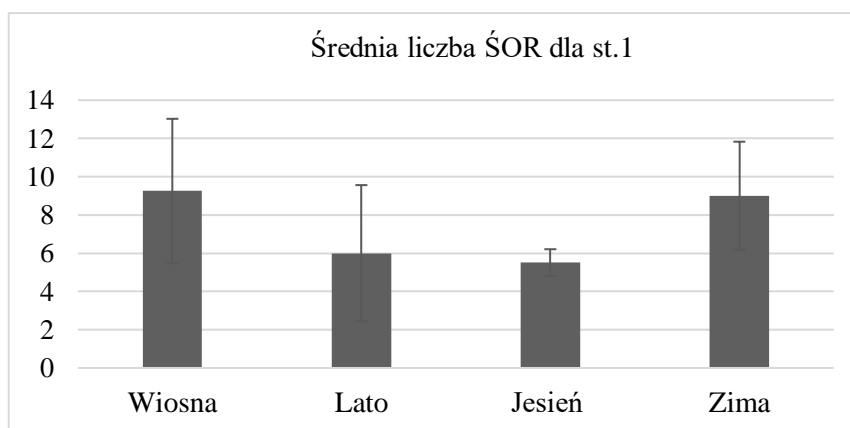


Wykres 13. Dynamika czasowa występowania mieszaniny ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] na stanowisku 9, odpływie rzeki Rokitny (zlewnia 3).



Wykres 14. Dynamika czasowa występowania mieszaniny ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] na stanowisku 12, odpływie rzeki Luboczanki (zlewnia 4).

Stosowanym wyznacznikiem w analizie związków pestycydowych w rzekach jest również suma wykrywanych związków. W przypadku tej analizy zróżnicowanie czasowe dla stanowiska 1 zaprezentowano na **wykresie 15**, jednak analiza statystyczna nie wykazała istotnej różnicy.



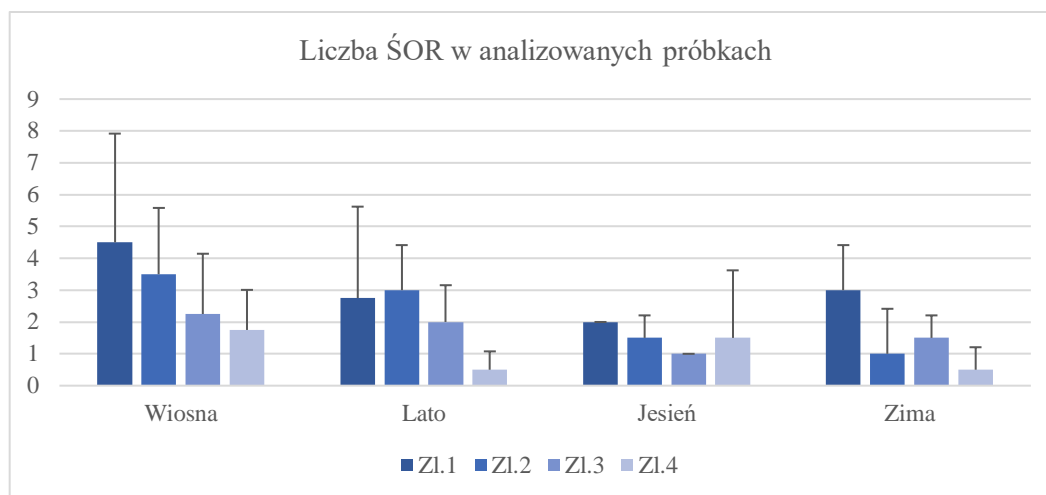
Wykres 15. Wykres przedstawia średnią liczbę wykrytych ŚOR w górnej części zlewni 1 (stanowisko nr 1) w zależności od sezonu. Słupek błędowy oznacza odchylenie standardowe.

Porównując liczbę wykrytych pestycydów pomiędzy stanowiskami zamykającymi badane zlewnie (analiza przestrzenna) wykryto istotną statystycznie różnicę ($n = 12$; Kruskal-Wallis; $H = 7,978$, $p < 0,05$). Stosując test post-hoc Dunn'a istotną statystycznie różnicę wskazano pomiędzy zlewnią 1 i 4 oraz pomiędzy zlewnią 2 i 4 (**tabela 12**).

Tabela 12. Wyniki testu post-hoc Dunn'a dla odpływów analizowanych zlewni w zakresie liczby wykrywanych substancji pestycydowych.

	Zl.2	Zl.3	Zl.4
Zl.1	0,771	0,1675	0,009412
Zl.2		0,276	0,02113
Zl.3			0,2239

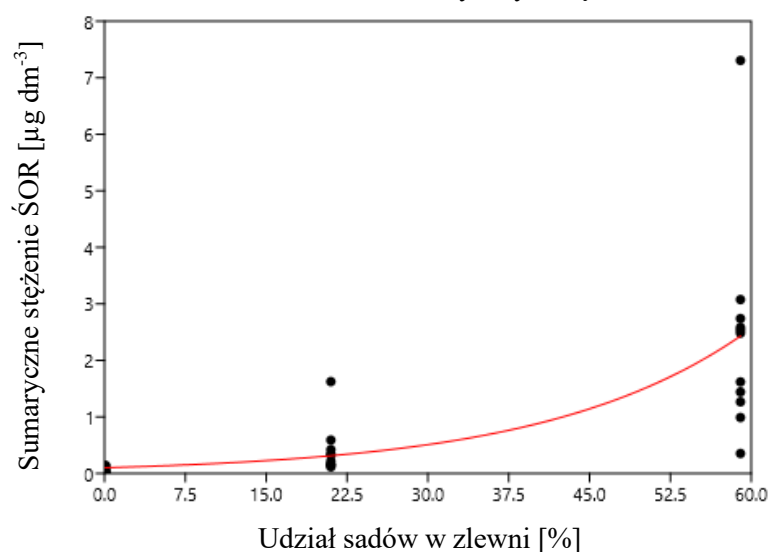
Wiosną, największą liczbę pestycydów wykrywano w odpływie zlewni 1, średnio 4,5 (\pm 3,4). Z kolei latem, najczęściej pestycydów notowano w zlewni nr 2, średnio 3 (\pm 1,8) (**Wykres 16**). Nie odnotowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy stanowiskami w analizowanych sezonach, prawdopodobnie na skutek ograniczonej liczby powtórzeń.



Wykres 16. Wykres przedstawia średnią liczbę wykrytych ŚOR w analizowanych zlewniach (stanowiska 7, 8, 9 i 12) w zależności od sezonu. Słupek błędny oznacza odchylenie standardowe.

W celu oszacowania korelacji pomiędzy procentowym udziałem sadów w strukturze badanych zlewni oraz sumaryczną zawartością ŚOR w rzekach zastosowano korelację Spearmana i wykazano istotną statystycznie relację pomiędzy dwoma zmiennymi ($r = 0,91$; $p < 0,001$) w przypadku gdy do analizy wybrano zlewnie 1, 3 i 4. Z kolei gdy pod uwagę brano wszystkie zlewnie, korelacja była mniej wyraźna, ale nadal zachowywała istotność statystyczną ($r = 0,36$, $p < 0,05$). Pomimo zbliżonego udziału procentowego sadów w strukturze zlewni, zlewnia 2 cechowała się wyższym udziałem stref buforowych, co obniżało stężenia substancji pestycydowych w wodach rzeki Mogielanki, jednak liczba wykrywanych związków pozostała na zbliżonym poziomie (**Wykres 16**). W celu wizualizacji danych, wyłączając zlewnię 2, zastosowano uogólniony model liniowy (**Wykres 17**).

Wykres zależności pomiędzy udziałem sadów w strukturze zlewni a sumarycznym stężeniem ŚOR



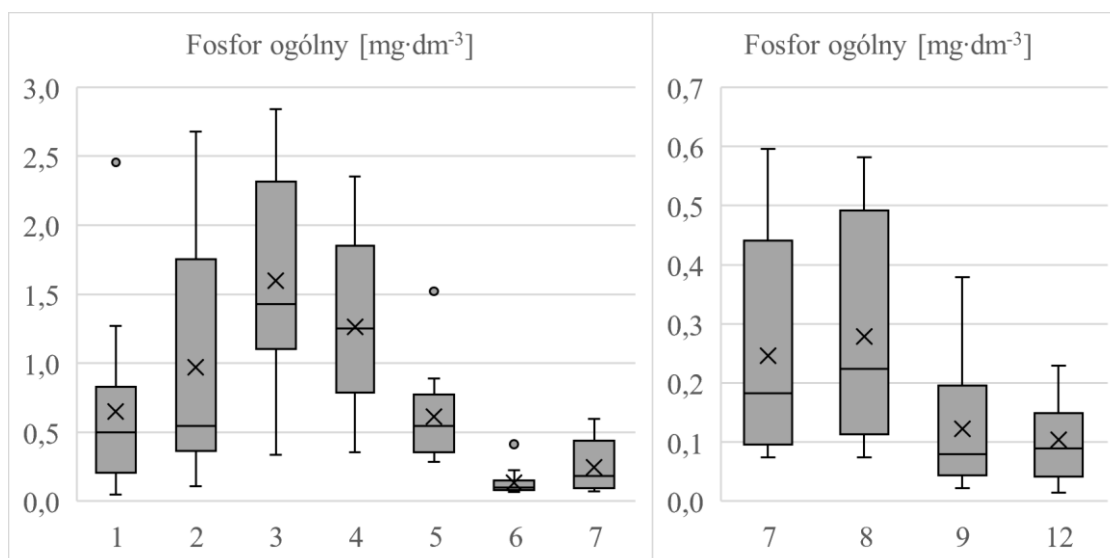
Wykres 17. Wykres przedstawia zależność pomiędzy procentowym udziałem sadów w badanych zlewniach oraz sumarycznym stężeniem ŚOR [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]. Zastosowany został uogólniony model liniowy, zaś jako funkcję wiążącą zastosowano funkcję logarymiczną ($p < 0,001$).

5.1.4.2. Fosfor ogólny (P_{og})

Stężenia P_{og} monitorowanych stanowisk mieściły się w zakresie od 0,011 do 2,840 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Najwyższa średnia wyniosła $1,596 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 0,821$ na st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 12 i wyniosła $0,105 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 0,072$. Rozpatrując wpływ punktowego zanieczyszczenia (st 3) nie wykazano istotnej statystycznie różnicy pomiędzy stanowiskami 2 i 4. Górna część zlewni 1 była wyraźnie zanieczyszczona P_{og} (**Wykres 18**). St. 1 cechowało się średnim stężeniem $0,651 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 0,664$ zaś St. 2 to średnie stężenie $0,971 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 0,825$. Rozkład stężenia P_{og} nie przedstawiał normalności dla st. 7 i 9, dlatego zastosowano nieparametryczny odpowiednik testu ANOVA w celu porównania odpływów. Wykazano istotną statystycznie różnicę pomiędzy badanymi zlewniami (Kruskal-Wallis; $H = 11,73$; $p < 0,01$). W **tabeli 13** przedstawiono wyniki testu post-hoc Dunn'a.

Tabela 13. Wyniki testu post-hoc Dunn'a dla porównywanych zlewni. W tabeli przedstawiono wartości prawdopodobieństwa (p). Na czerwono zaznaczono wyniki wskazujące poziom istotności statystycznej ($p < 0,05$).

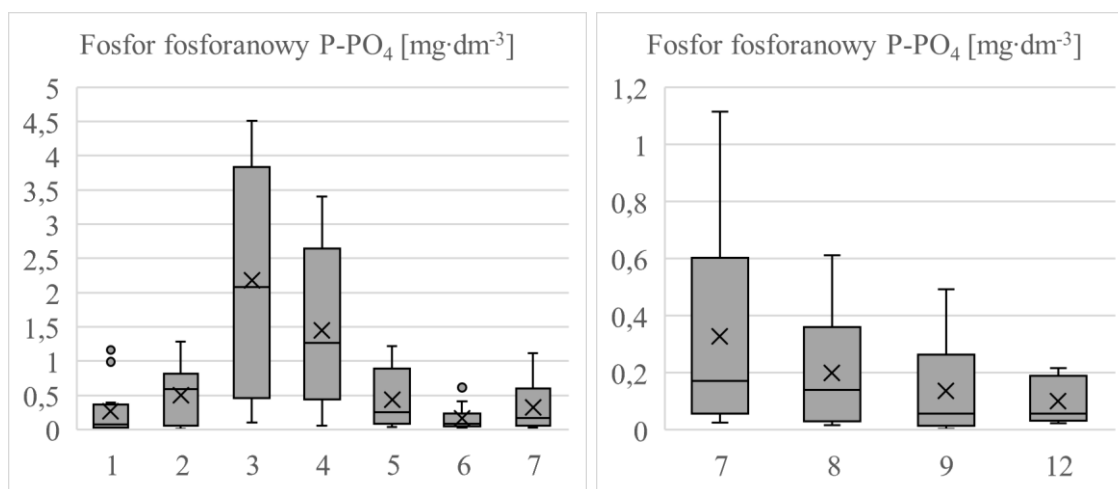
	ZL2	ZL3	ZL4
ZL1	0,5996	0,03909	0,0282
ZL2		0,009648	0,006539
ZL3			0,8956



Wykres 18. Wykresy zakresu występowania stężeń fosforu ogólnego w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.

5.1.4.3. Fosfor fosforanowy (P-PO₄)

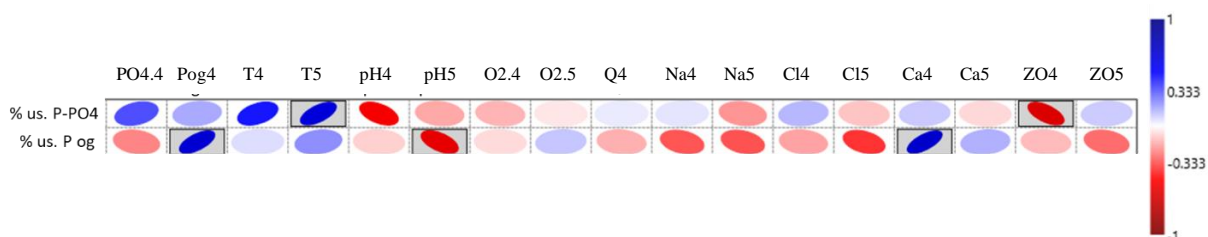
Stężenia P-PO₄ w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,003 do 4,508 mg·dm⁻³ (**Wykres 19**). Najwyższa średnia wyniosła 2,183 mg·dm⁻³ ± 1,633 w st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 10 i wyniosła 0,078 mg·dm⁻³ ± 0,088. Rozpatrując wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia, analizowano stanowiska 2 i 4. Stężenia P-PO₄ w obydwu stanowiskach posiadały rozkład normalny i wykazano między nimi istotną statystycznie różnicę ($p < 0,05$). W punkcie 4, średnie stężenie P-PO₄ było o 0,941 mg·dm⁻³ wyższe od st. 2. W st. 5 nie obserwowano już różnicy wobec st. 2. Nie wykazano istotnej statystycznie różnicy pomiędzy analizowanymi zlewniami (Kruskal-Wallis; $H = 4,549$; $p = 0,2079$). Nie rozpoznano również istotnej statystycznie różnicy pomiędzy stężeniami P-PO₄ w badanych rzekach w ujęciu sezonowym (Kruskal-Wallis, $H = 2,917$; $p = 0,405$).



Wykres 19. Wykresy zakresu występowania stężeń fosforu fosforanowego w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.

5.1.4.4. Analiza procesów kontrolujących dynamikę występowania fosforu w korycie rzecznym

W celu określenia potencjału samooczyszczania w rzece Rykolance, wykonano analizę efektywności usuwania zanieczyszczeń fosforu w korycie rzecznym. Pod uwagę wzięto st. 4 i oddalone o ok. 10 000 m poniżej st. 5. W pierwszej kolejności oszacowano efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń P-PO₄ i P_{og}, które wyniosły odpowiednio 63,42 i 42,39%. Dodatkowo korelację wykazano dla efektywności w usuwaniu P-PO₄ oraz temperatury w st. 5 ($r = 0,65$), zaś ujemną dla zawartości zawiesiny w st. 4 ($r = -0,55$). Usuwanie P_{og} było dodatnio skorelowane ze stężeniem P_{og} w punkcie początkowym (st. 4) ($r = 0,67$) oraz stężeniem wapnia w tym samym punkcie ($r = 0,70$). Negatywną korelację zaobserwowano dla efektywności w usuwaniu P_{og} i pH w st. 5 ($r = -0,59$) (**Rycina 6**).



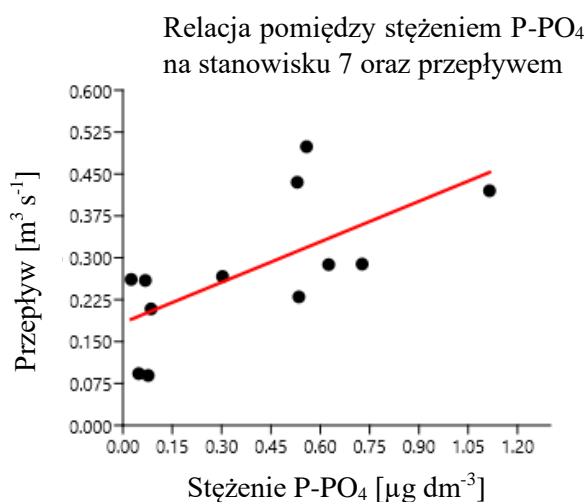
Rycina 6. Macierz korelacji Pearsona dla efektywności usuwania zanieczyszczeń (P-PO₄ oraz P_{og}) z innymi zmiennymi, na odcinku 10 000 m w rzece Rykolance (zlewnia 1). Fosfor fosforanowy – PO₄, fosfor ogólny – P_{og}, T4, T5 – temperatura w st. 4 i 5, O2.4 i O2.5 – zawartość tlenu rozpuszczonego, Na4 i Na5 – stężenie jonów sodu, Cl4 i Cl5 – stężenie jonów chlorkowych, Ca4 i Ca5 – stężenie jonów wapnia, ZO4 i ZO5 – zawiesina ogólna.

Zaobserwowano zróżnicowanie sezonowe w efektywności usuwania zanieczyszczeń, które przedstawiono w **tabeli 14**.

Tabela 14. W tabeli przedstawiono efektywność usuwania zanieczyszczeń fosforu fosforanowego (P-PO₄) oraz fosforu ogólnego (P_{og}) w całym okresie monitoringu, w podziale na pory roku i w podziale na miesiące ciepłe i zimne.

	Efektywność w całym okresie [%]	Eff. w podziale na pory roku [%]				Eff. w podziale na Ciepłe / Zimne [%]	
		Wiosna	Lato	Jesień	Zima	Ciepłe	Zimne
P-PO₄	63,42	60,6	84,02	44,22	38,82	72,48	54,35
P_{og}	42,39	46,36	46,97	29,90	29,55	50,48	34,30

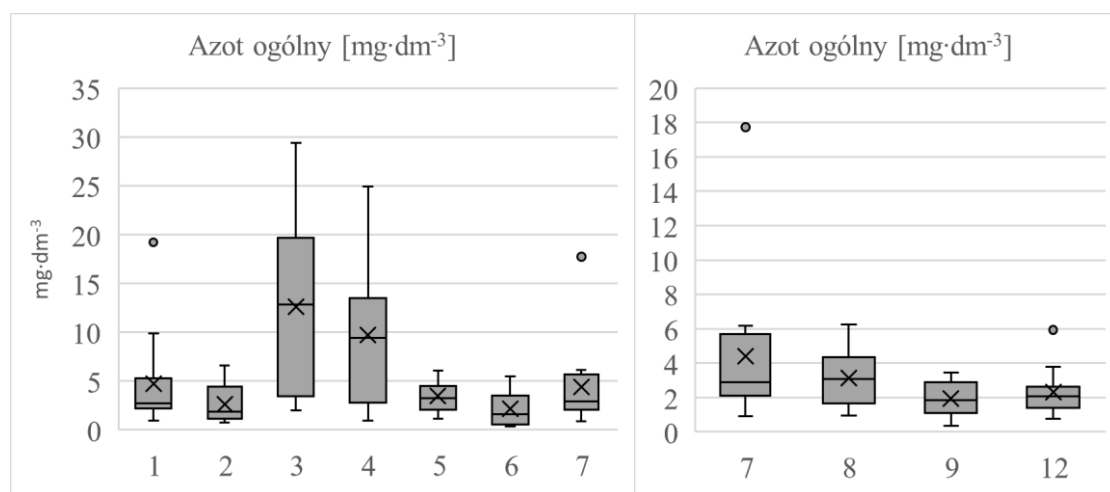
Inaczej kształtuje się mechanizm mobilizacji P-PO₄ w kontinuum rzecznym. Proces ten szczególnie uwidocznił się w górnej części zlewni 1 (st. 1 i st. 2). Ze względu na brak rozkładu normalnego niektórych ze zmiennych, wykorzystano macierz korelacji Spearmana. Wykazano, że zmiana stężenia P-PO₄ pomiędzy st. 1 i st. 2 jest skorelowana ujemnie ze zmianą zawartości tlenu ($r = -0,67$; $p < 0,05$), zaś dodatnio ze zmianą temperatury pomiędzy stanowiskami ($r = 0,70$; $p < 0,05$). Wykazano również ujemną korelację ze stężeniem tlenu na stanowisku 2 ($r = -0,61$; $p < 0,05$). Średnio pomiędzy stanowiskami stężenie P-PO₄ wzrastało o 388%. Ponieważ przemieszczanie się zanieczyszczeń fosforu w korycie rzecznym może być powiązane z czynnikami hydrologicznymi (Wagner i Zalewski, 2000) zastosowano korelację pomiędzy przepływem w st.7 a stężeniem P-PO₄ (Pearson; $r = 0,67$; $p < 0,05$), która ujawniła dodatnią relację między zmiennymi. Na **wykresie 20** przedstawiono model liniowej zależności pomiędzy zmiennymi.



Wykres 20. Model liniowej zależności pomiędzy stężeniem P-PO₄ [µg dm⁻³] i przepływem [m³ s⁻¹] dla stanowiska 7, zamykającym zlewnię rzeki Rykolanki.

5.1.4.5. Azot ogólny (N_{og}) i mineralne formy azotu

Stężenie N_{og} w monitorowanych stanowiskach mieściło się w przedziale od 0,2 do 29,4 $mg \cdot dm^{-3}$ (Wykres 21). Najwyższa średnia wyniosła 12,6 $mg \cdot dm^{-3} \pm 9,8$ dla st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 9 i st. 11 i wyniosła 1,9 $mg \cdot dm^{-3}$ z odchyleniem standardowym, odpowiednio 1,1 i 1,5. Stężenie N_{og} w monitorowanym st. 2 nie posiadało rozkładu normalnego. Porównując obydwa stanowiska (2 i 4) wykazano istotną statystycznie różnicę (U-Mann-Whitney, $p < 0,01$). W st. 4 średnie stężenie N_{og} było o 7,1 $mg \cdot dm^{-3}$ wyższe od st. 2. W st. 5 nie obserwowano już różnicy. Jednocześnie nie wykazano istotnej statystycznie różnicy pomiędzy analizowanymi zlewniami względem N_{og} (Kruskal-Wallis; $H = 5,766$; $p = 0,1233$).



Wykres 21. Wykresy zakresu występowania stężeń azotu ogólnego w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.

Azot azotanowy ($N-NO_3$)

Stężenia azotu azotanowego w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,031 do 31,826 $mg \cdot dm^{-3}$. Najwyższa średnia wyniosła 10,287 $mg \cdot dm^{-3} \pm 12,468$ w st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 6 i wyniosła 0,556 $mg \cdot dm^{-3} \pm 0,552$. Stężenia $N-NO_3$ w st. 2 i 4 nie posiadały rozkładu normalnego. Dlatego, w celu oszacowania wpływu zanieczyszczenia punktowego wykorzystano test U-Mann-Whitneya, wykazując istotną różnicę ($p < 0,01$). Na st. 4, średnie stężenie $N-NO_3$ było o 5,463 $mg \cdot dm^{-3}$ wyższe od st. 2. W st. 5 również zaobserwowano istotną statystycznie różnicę ($p < 0,01$). Stężenie było średnio wyższe o 1,217 $mg \cdot dm^{-3}$ w porównaniu do st. 2. Stężenia $N-NO_3$ w analizowanych odpływach przyjmowały rozkład normalny. Wykazano istotną statystycznie różnicę pomiędzy analizowanymi zlewniami (ANOVA z poprawką Welcha; $F = 3,089$; $p < 0,05$). Wyniki testu post-hoc Tukeya wskazują na istotną różnicę pomiędzy zlewnią 1 i 3.

Azot azotynowy (N-NO₂)

Stężenia azotu azotynowego w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,00003 do 1,199 mg·dm⁻³. Najwyższa średnia wyniosła 0,268 mg·dm⁻³ ± 0,401 w st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 11 i wyniosła 0,003 mg·dm⁻³ ± 0,004. Stężenia N-NO₂ w st. 2 i 4 nie posiadały rozkładu normalnego. Po zastosowaniu logarytmowania w celu transformacji danych, uzyskano rozkład normalny. Wykazano istotną statystycznie różnicę, między obydwoma stanowiskami (p < 0,05). St. 4 charakteryzowało się stężeniem N-NO₂ wyższym średnio o 0,165 mg·dm⁻³. Pomędzy st. 5 i st. 2 nie wykryto istotnej statystycznie różnicy. Stężenia N-NO₂ w analizowanych zlewniach nie różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallice, H = 2,669; p = 0,4455).

Azot amonowy (N-NH₃)

Stężenia azotu amonowego w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,0002 do 1,797 mg·dm⁻³. Najwyższa średnia wyniosła 0,296 mg·dm⁻³ ± 0,508 w st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 11 i wyniosła 0,032 mg·dm⁻³ ± 0,031. Stężenia N-NH₃ w st. 2 i 4 nie różniły się istotnie od siebie. Średnie stężenie było wyższe w rzece (0,296 mg·dm⁻³) niż w dopływie z oczyszczalni (0,131 mg·dm⁻³). Stężenia N-NH₃ w analizowanych zlewniach nie różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallice, H = 3,348; p = 0,341).

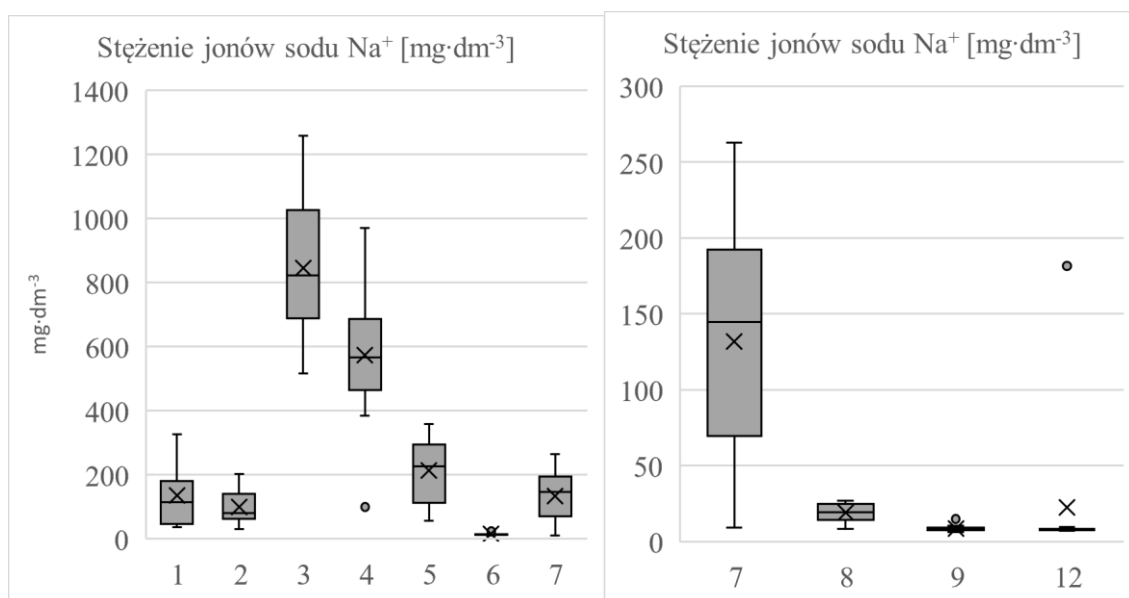
Tabela 15. Stężenia ogólnych i mineralnych form monitorowanych zanieczyszczeń biogenych [mg·dm⁻³]. x oznacza średnią, SD odchylenie standardowe.

		P _{og}		P-PO ₄		N _{og}		N-NO ₃		N-NO ₂		N-NH ₃	
		x	SD	x	SD	x	SD	x	SD	x	SD	X	SD
Zlewnia 1	1	0,651	0,664	0,269	0,396	4,7	5,1	1,743	2,336	0,035	0,054	0,211	0,268
	2	0,971	0,825	0,499	0,432	2,6	2,0	0,645	1,360	0,009	0,010	0,296	0,508
	3	1,596	0,821	2,183	1,633	12,6	9,8	10,287	12,468	0,269	0,401	0,131	0,143
	4	1,265	0,602	1,446	1,158	9,7	7,4	6,108	7,989	0,174	0,290	0,142	0,136
	5	0,614	0,343	0,438	0,416	3,5	1,6	1,862	1,053	0,038	0,060	0,143	0,145
	6	0,135	0,098	0,162	0,182	2,2	1,9	0,556	0,552	0,018	0,032	0,115	0,126
	7	0,246	0,182	0,327	0,350	4,4	4,5	1,675	0,868	0,017	0,021	0,128	0,138
Zlewnia 2	8	0,279	0,184	0,200	0,191	3,1	1,7	1,325	0,635	0,031	0,044	0,089	0,097
Zlewnia 3	9	0,122	0,105	0,135	0,163	1,9	1,1	0,985	0,337	0,021	0,044	0,051	0,050
Zlewnia 4	10	0,114	0,071	0,078	0,088	2,1	0,7	0,865	0,246	0,007	0,007	0,073	0,084
	11	0,118	0,064	0,134	0,177	1,9	1,5	0,742	0,377	0,003	0,004	0,032	0,031
	12	0,105	0,072	0,102	0,080	2,3	1,4	1,314	0,421	0,008	0,009	0,036	0,047

5.1.4.6. Wybrane jony

Jony sodu (Na^+)

Stężenia jonów sodu w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 6,09 do 1258,10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (**Wykres 22**). Najwyższa średnia wyniosła 844,73 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 219,26$ dla st. 3, najniższa zaś dotyczyła st.10 i wyniosła 7,69 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 2,15$. Rozpatrując wpływ punktowego zanieczyszczenia (3), stężenia jonów sodu w st. 2 i 4 różniły się istotnie (t-student; $p < 0,001$). Średnie stężenie w punkcie 4 było wyższe o 473,73 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ niż w st. 2. Pomiędzy stężeniami dla st. 5 i 2 również wykryto istotną statystycznie różnicę (t-student; $p < 0,01$). Na st. 5 stężenie było średnio wyższe o 112,87 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W przypadku st. 7 już nie odnotowano istotnej statystycznie różnicy. Na stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek, stężenia jonów sodu różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallice, $H = 41,16$; $p < 0,001$). Wyniki testu post-hoc Dunn'a wskazały na istotną statystycznie różnicę między zlewniami 1 i 3, 1 i 4 oraz 2 i 4.

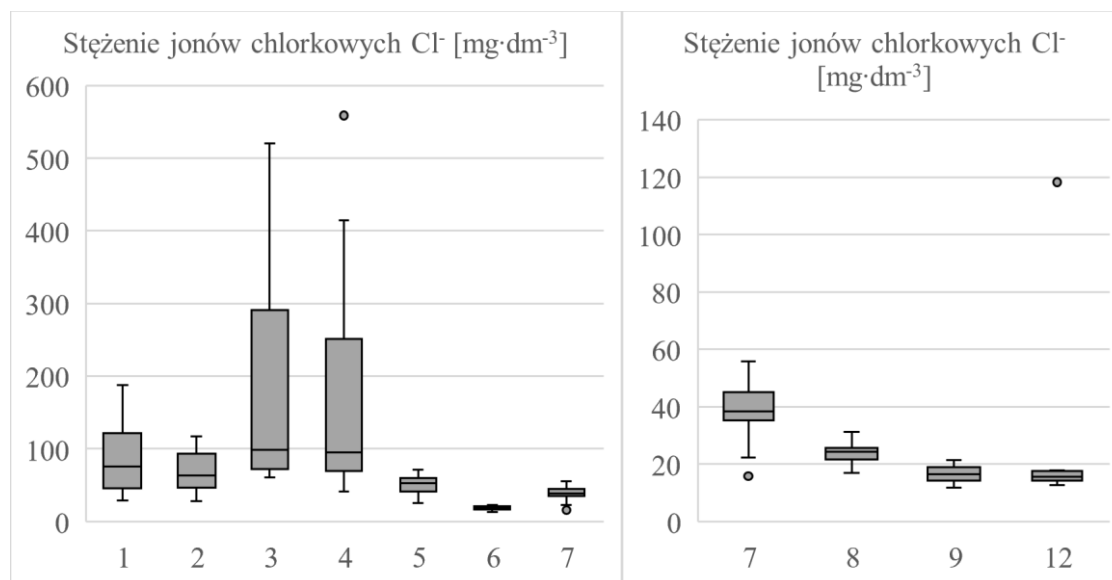


Wykres 22. Wykresy zakresu występowania stężeń jonów sodu w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.

Jony chlorkowe (Cl^-)

Stężenia jonów chlorkowych w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 10,45 do 558,67 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (**Wykres 23**). Najwyższa średnia wyniosła 185,41 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 163,23$ w st. 4, zaś najniższa dotyczyła st. 10 i wyniosła 14,78 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 3,96$. Stężenia jonów chlorkowych w st. 2 i 4 cechowały się rozkładem normalnym i różniły się istotnie (t-student; $p < 0,05$), co wskazuje wpływ punktowego źródła zanieczyszczeń (3). Średnie stężenie w st. 4 było wyższe o 115,46 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (o 165%) niż w st.2. Pomiędzy stężeniami chlorków dla st. 5 i 2 również wykryto istotną statystycznie różnicę (t-student; $p < 0,05$). W st. 5 stężenie było średnio niższe

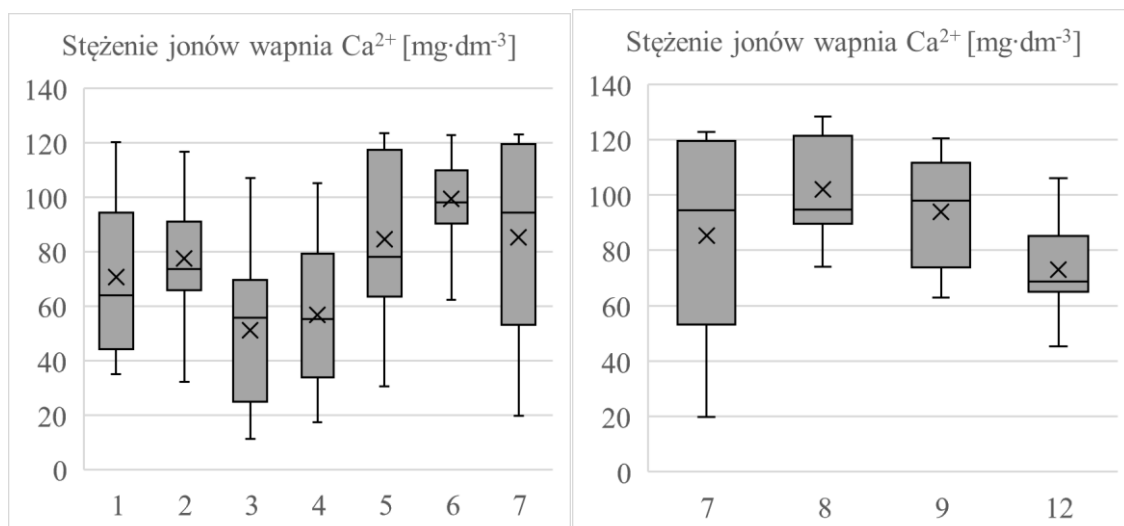
o $19,60 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ niż w st. 2. Stężenia jonów chlorkowych w stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallice, $H = 26,4$; $p < 0,001$). Wyniki testu post-hoc Dunn'a wykazały istotność ($p < 0,001$) pomiędzy zlewnią 1 i 3 oraz 1 i 4, a także istotność ($p < 0,05$) pomiędzy zlewnią 2 i 3 oraz 2 i 4.



Wykres 23. Wykresy zakresu występowania stężeń jonów chlorkowych w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną i wartości odstające.

Jony wapnia (Ca^{2+})

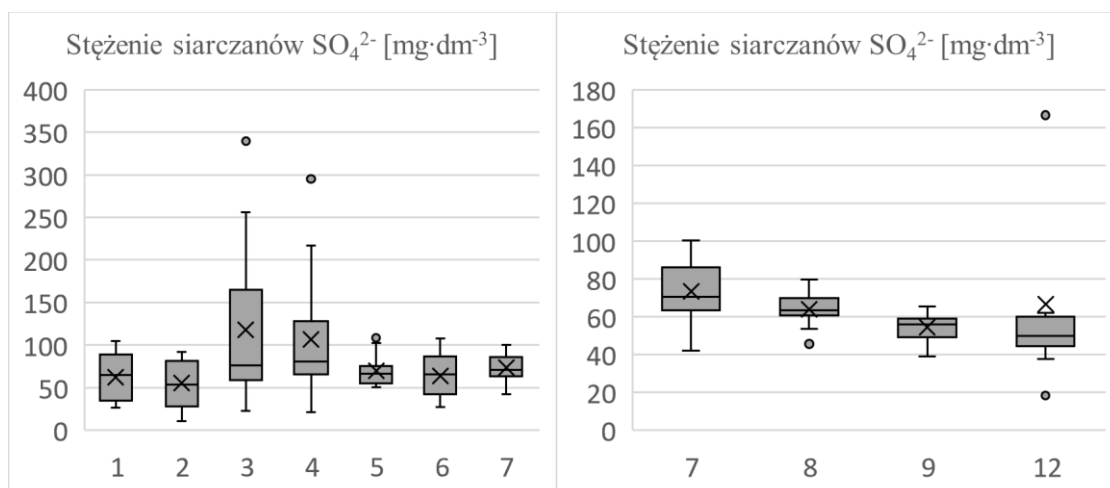
Stężenia jonów wapnia w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od $11,29$ do $145,97 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (**Wykres 24**). Najwyższa średnia wyniosła $102,10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 17,98$ w st. 8. Najniższa zaś dotyczyła st. 3 i wyniosła $51,24 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 28,07$. Wpływ punktowego dopływu nie wykazał istotnego zaburzenia w składzie chemicznym badanej rzeki. Dopływ z oczyszczalni transportuje średnio o 34% mniejsze stężenie jonów wapnia niż rzeka-odbiornik. Stężenia jonów wapnia na stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek różniły się od siebie istotnie (ANOVA z poprawką Welcha, $F = 5,944$; $p < 0,01$). Wyniki testu post-hoc Tukeya wskazał na różnicę pomiędzy zlewnią 2 i 4 ($p < 0,05$).



Wykres 24. Wykresy zakresu występowania stężeń jonów wapnia w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną i maksymalną.

Siarczany (SO⁴⁻)

Stężenia siarczanów w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 10,74 do 339,57 mg·dm⁻³ (**Wykres 25**). Najwyższa średnia wyniosła 117,97 mg·dm⁻³ ± 94,97 w st. 3. Najniższa zaś dotyczyła st. 9 i wyniosła 54,45 mg·dm⁻³ ± 7,17. Stężenia w st. 2 i 4 cechowały się rozkładem normalnym i różniły się istotnie ($p < 0,05$). Stężenie w st. 4 było średnio o 51,65 mg·dm⁻³ (ok. 93%) wyższe niż w st. 2. Porównując st. 5 i 2 nie odnotowano różnicy istotnej statystycznie. Stężenia siarczanów na stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallis, $H = 14,46$; $p < 0,01$). Wyniki testu post-hoc Dunn'a wskazały na różnicę pomiędzy zlewnią 1 i 3 oraz 1 i 4 ($p < 0,01$) oraz zlewnią 2 i 3 oraz 2 i 4 ($p < 0,05$).

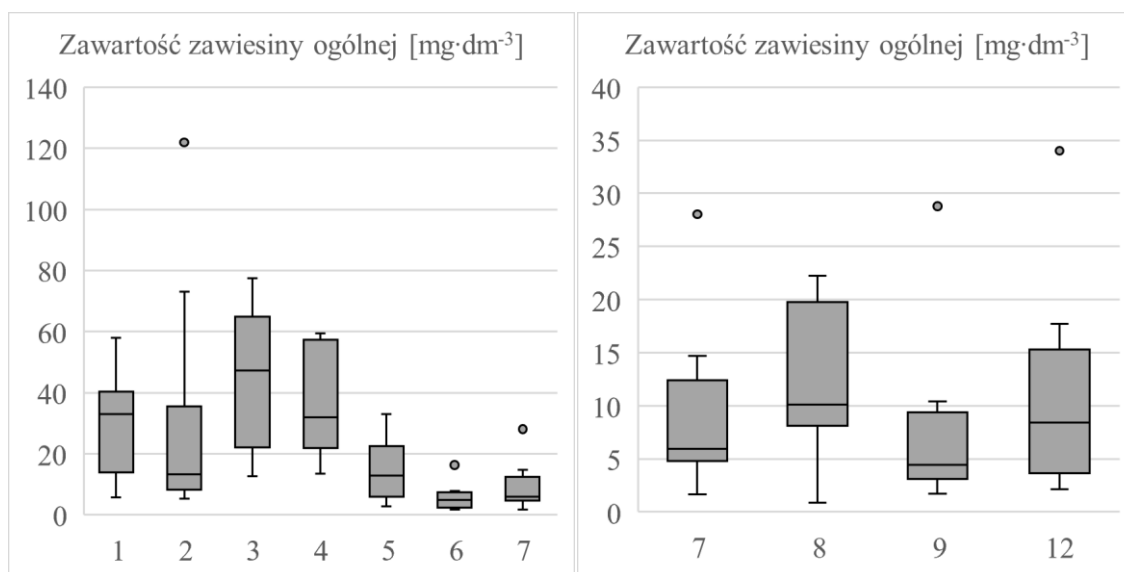


Wykres 25. Wykresy zakresu występowania stężeń siarczanów w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy oraz trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną oraz wartości odstające.

5.1.5. Analiza zawiesiny i zawieszzonego węgla organicznego

Zawiesina ogólna (ZO)

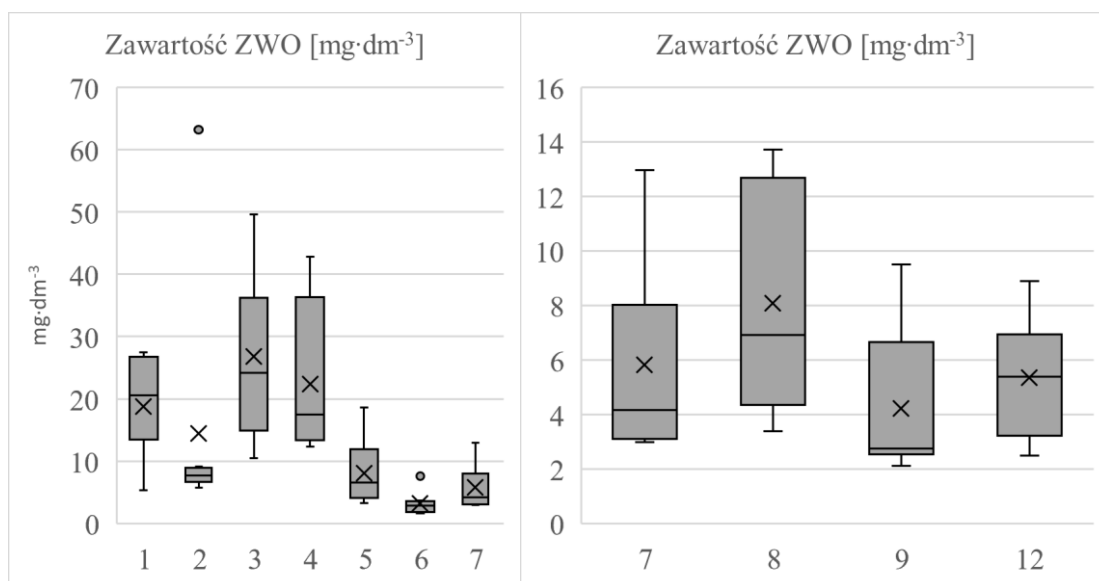
Stężenia ZO w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,39 do 339,50 mg·dm⁻³ (**wykres 26**). Najwyższa średnia wyniosła 55,88 mg·dm⁻³ ± 90,49 w st. 1. Najniższa zaś dotyczyła st. 11 i wyniosła 3,81 mg·dm⁻³ ± 4,37. Stężenia ZO w st. 2 i 4 cechowały się rozkładem normalnym po przeprowadzeniu logarytmowania i różniły się istotnie statystycznie ($p < 0,05$) potwierdzając wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia. Stężenie w st. 4 było średnio o 14,22 mg·dm⁻³ (ok. 50%) wyższe niż w st. 2. Porównując st. 5 i 2 nie odnotowano różnicy istotnej statystycznie. Stężenia ZO na stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek nie różniły się od siebie istotnie (ANOVA, $F = 1,249$; $p = 0,3033$).



Wykres 26. Wykresy zakresu występowania stężeń zawiesiny ogólnej w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartyl, wartość minimalną, maksymalną oraz wartości odstające.

Zawieszony węgiel organiczny (ZWO)

Stężenia ZWO w monitorowanych stanowiskach mieściły się w zakresie od 0,96 do 178,50 mg·dm⁻³ (**Wykres 27**). Najwyższa średnia wyniosła 38,76 mg·dm⁻³ ± 56,92 w st. 1. Najniższa zaś dotyczyła st. 11 i wyniosła 2,79 mg·dm⁻³ ± 2,55. Stężenia ZWO w st. 2 i 4 cechowały się brakiem rozkładu normalnego. Mediany różniły się istotnie statystycznie ($p < 0,01$). Stężenie w st. 4 było średnio o 7,89 mg·dm⁻³ (ok. 55%) wyższe niż w st. 2. Porównując st. 5 i 2 nie odnotowano różnicy istotnej statystycznie. Stężenia ZWO na stanowiskach ujściowych monitorowanych rzek nie różniły się od siebie istotnie (Kruskal-Wallis, $H = 6,39$; $p = 0,09401$).



Wykres 27. Wykresy zakresu występowania stężeń zawieszonoego węgla organicznego w zlewni 1 (po lewo) oraz porównując stanowiska na odpływach badanych rzek (po prawo). Na wykresie przedstawiono medianę (linia pozioma), średnią (x), pierwszy, trzeci kwartył, wartość minimalną, maksymalną oraz wartości odstające.

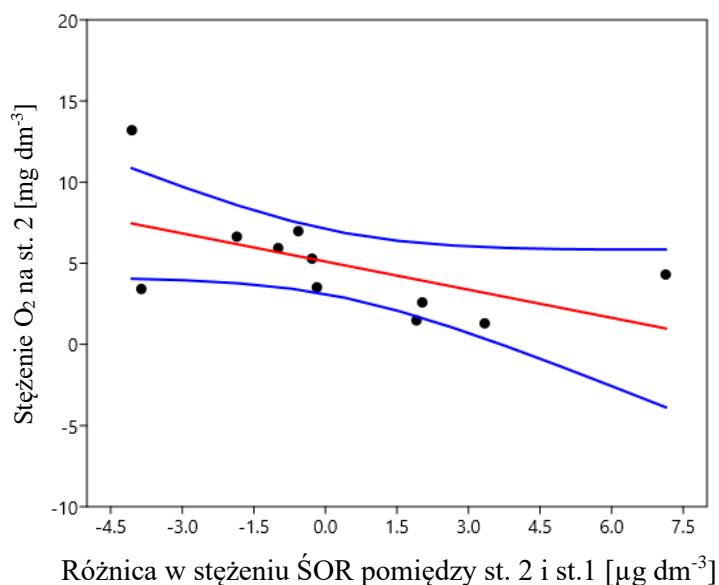
Tabela 16. Stężenia zawiesiny [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] i Zawieszonoego Węgla Organicznego (ZWO) [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] w monitorowanych stanowiskach. Przedstawiono średnie oraz odchylenie standardowe (SD) dla $n = 12$.

		Zawiesina ogólna		ZWO	
		średnia	SD	średnia	SD
Zlewnia 1	1	55,88	90,49	38,76	56,92
	2	28,67	35,13	14,43	19,74
	3	44,41	22,56	26,82	13,02
	4	42,89	29,57	22,32	12,68
	5	14,65	10,33	8,08	5,32
	6	6,25	5,15	3,22	1,93
	7	8,76	7,28	5,82	3,56
Zlewnia 2	8	12,67	6,89	8,08	4,16
Zlewnia 3	9	7,25	7,35	4,23	2,75
Zlewnia 4	10	5,67	3,77	4,93	2,67
	11	3,81	4,37	2,79	2,55
	12	10,70	9,01	5,34	2,14

5.1.6. Przestrzenna dynamika występowania substancji pestycydowych

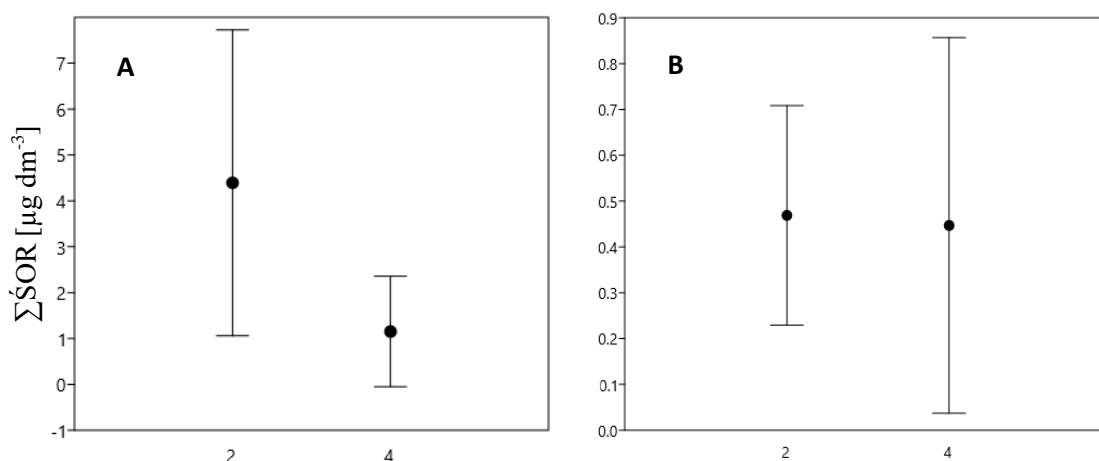
Dynamika zmian występowania substancji pestycydowych w systemie rzeczonym została poddana analizie w kontinuum rzeczonym Rykolanki, w której notowano najwyższe stężenia zanieczyszczeń. Dla st. 1, określono wpływ intensywności opadów na wymywanie substancji pestycydowych. Dodatnią korelację ($p > 0,05$) stwierdzono dla substancji takich jak DEET ($r = 0,25$ dla opadu 1 d), fluopyram ($r = 0,40$ dla opadu 8-14 d), fluksapyroks ($r = 0,44$ dla opadu 1 d), karbedazym ($r = 0,45$ dla opadu 2-3 d), MCPA ($r = 0,33$ dla opadu 2-3 d) i 2,4-D ($r = 0,47$ dla opadu 22-30 d). Istotną statystycznie korelację ($p < 0,05$) odnotowano dla 2,4-D i sumarycznego opadu 30-dniowego ($r = 0,66$).

Pomiędzy st. 1 i 2 następował średni wzrost stężenia $\Sigma\dot{S}OR$ o 16%. Z analizy korelacji wynika, że decydującą rolę w tym miejscu odgrywa obecność tlenu rozpuszczonego. Współczynnik korelacji dla wartości tlenu rozpuszczonego w punkcie 2 oraz różnicy między $\Sigma\dot{S}OR$ na obydwu stanowisk przyjmuje wartość ujemną ($r = -0,65$) i jest istotny statystycznie (Spearman, $p < 0,05$) (wykres 28).



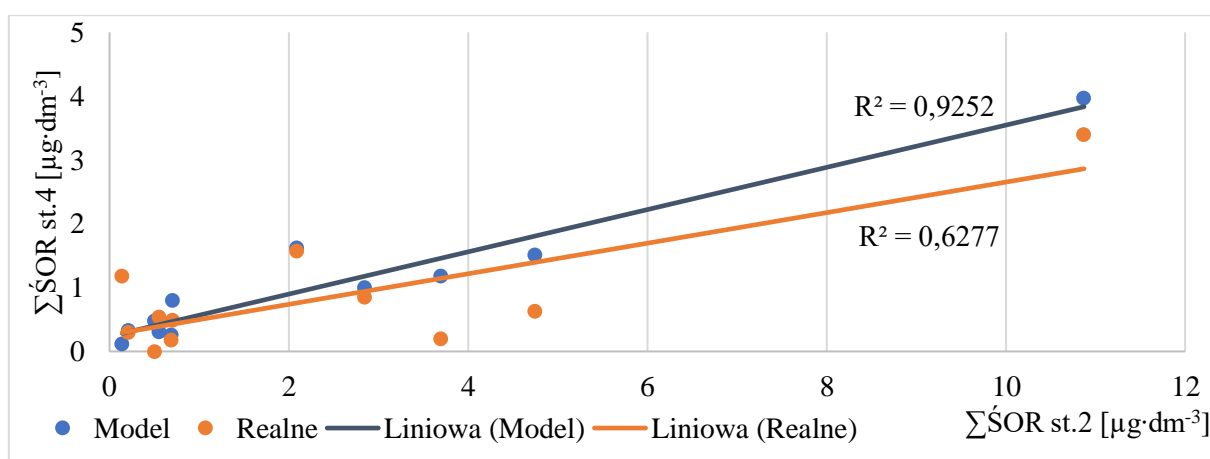
Wykres 28. Relacja pomiędzy zawartością tlenu rozpuszczonego na st. 2 a różnicą w stężeniu $\Sigma\dot{S}OR$ pomiędzy st. 2 i 1. Czerwoną linią zaznaczono zależność między zmiennymi, zaś niebieskimi 95% przedział ufności.

Podążając wzdłuż kontinuum rzeczonym, pomiędzy stanowiskami 2 i 4 następuje redukcja $\Sigma\dot{S}OR$ o 67% na odcinku 250 m. Wyraźnie rysuje się różnica pomiędzy stanowiskami gdy na st. 2 dopływają niskie stężenia ($\Sigma\dot{S}OR < 1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz gdy stężenia są wyższe niż $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Wykres 29).



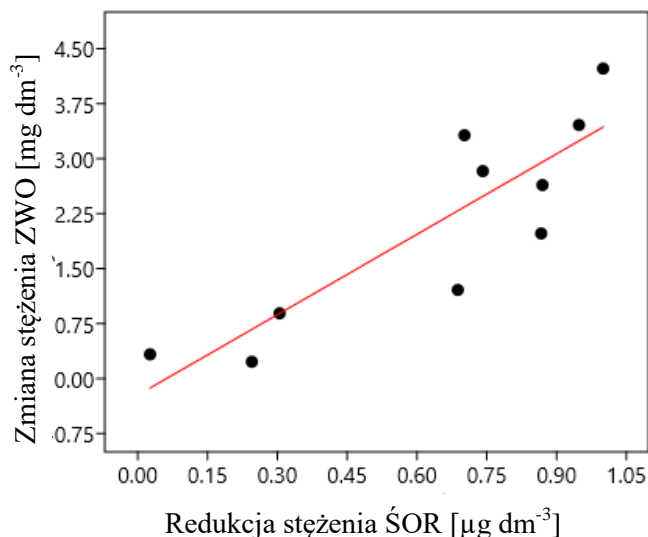
Wykres 29. Porównanie sumy stężeń pestycydów dla stanowisk 2 i 4. A – dla stężeń powyżej 1 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz B – dla stężeń poniżej 1 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na wykresach przedstawiono średnią i odchylenie standardowe.

Dla pierwszej pary uzyskano istotność statystyczną (t-student; $p < 0,05$), zaś w przypadku niskich stężeń ŚOR istotność nie została wykryta. Korzystając ze znajomości sumarycznych stężeń pestycydów oraz przepływów w st. 2 i 3, zastosowano modelowanie na podstawie mieszania roztworów o znanym stężeniu i objętości, w celu oszacowania przewidywanego stężenia $\Sigma\dot{S}OR$ w punkcie nr 4 (**Wykres 30**). Korzystając z korelacji Spearmana zidentyfikowano istotną statystycznie zależność pomiędzy symulowanym stężeniem w punkcie 4 a stężeniem pestycydów w punkcie 2 ($r = 0,86$, $p < 0,001$) zaś brak istotności statystycznej pomiędzy rzeczywistym stężeniem w st. 2 a stężeniem w st. 4 ($r = 0,45$; $p = 0,271$). Świadczy to o wystąpieniu innych niż rozcieńczenie czynników regulujących stężenie pestycydów.



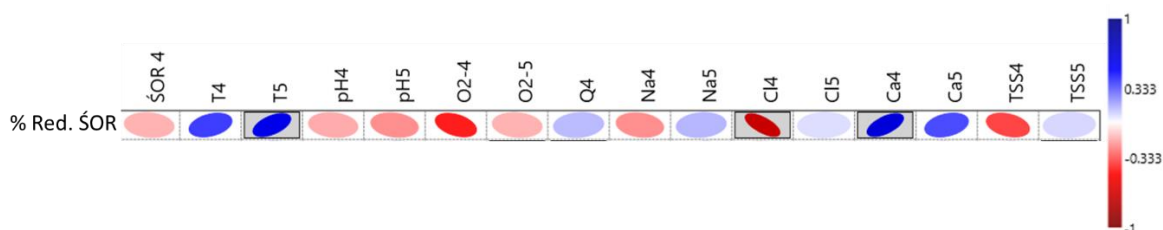
Wykres 30. Wykres przedstawia zależność pomiędzy stężeniem substancji pestycydowych w punkcie nr 2 a stężeniem w punkcie nr 4 (pomarańczowy kolor, realne) oraz stężeniem wyliczonym na podstawie modelu (niebieski kolor, model).

Poszukując czynników determinujących zwiększoną efektywność usuwania ŚOR na tym odcinku rzeki, przeanalizowano parametry fizyko-chemiczne oraz skład chemiczny wód dopływających do systemu rzeki Rykolanki z zanieczyszczenia punkowego. Istotną statystycznie korelację (Pearson; $r = 0,87$; $p < 0,01$) wykryto dla przyrostu zawartości ZWO oraz spadku stężenia ŚOR w st. 4 w stosunku do st. 2 (**Wykres 31**).



Wykres 31. Wykres przedstawiający zależność pomiędzy zmianą stężenia ŚOR ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) pomiędzy st. 2 i 4 oraz zmianą stężenia ZWO ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) również pomiędzy nimi.

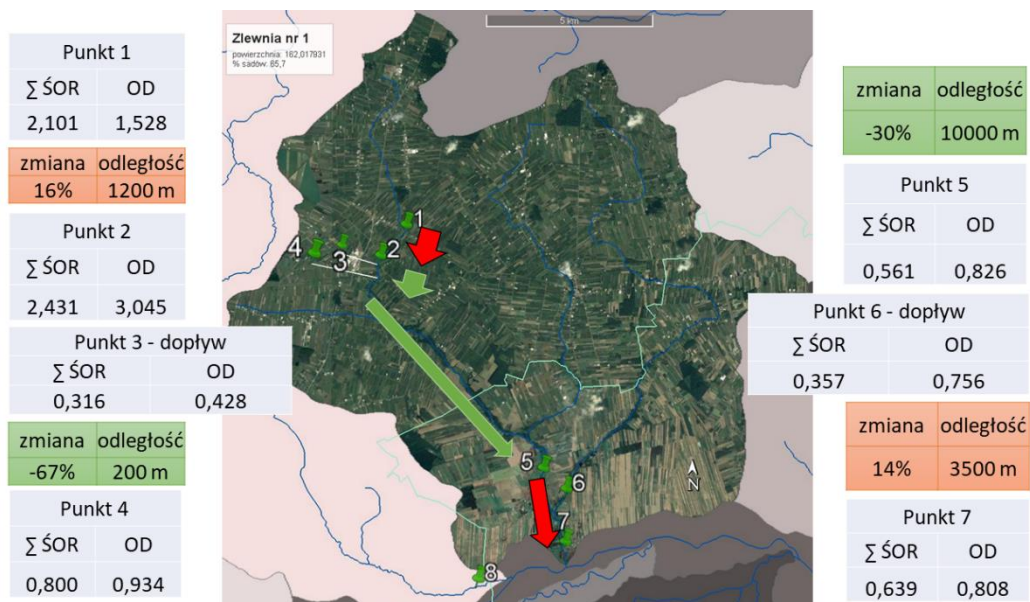
Następnie, spadek stężenia $\Sigma\text{ŚOR}$ średnio o 30%, pomiędzy st. 4 i st. 5 (10 000 m) był skorelowany dodatnio z temperaturą na st. 5 oraz zawartością jonów wapnia w st. 4 ($p < 0,05$). Z kolei negatywna korelacja została wykryta dla jonów chlorkowych ($p < 0,01$). Na tym odcinku nie wystąpiła już korelacja pomiędzy zawartością ZWO a redukcją ŚOR (**Rycina 7**). Nie wykryto istotnej różnicy porównując efektywność w miesiącach ciepłych i zimowych.



Rycina 7. Macierz korelacji Spearmana, ukazująca relację pomiędzy % zredukowanych zanieczyszczeń pestycydowych w kontinuum rzeczonym Rykolanki, pomiędzy *stanowiskami* 4 i 5 oraz parametrami fizyko-chemicznymi.

Następnie na st.7, poniżej dopływu rzeki Borówki (st.6) stężenie wzrastało średnio o 14%, pomimo mniejszych stężeń $\Sigma\text{ŚOR}$ w st.6. Dynamikę zmian przestrzennych przedstawiono na rysunku poglądowym (**Rycina 8**). Nie wykryto istotnej korelacji, która mogłaby wyjaśnić wzrost zanieczyszczenia na ostatnim odcinku rzeki, natomiast wyraźnie zaobserwowano różnicę

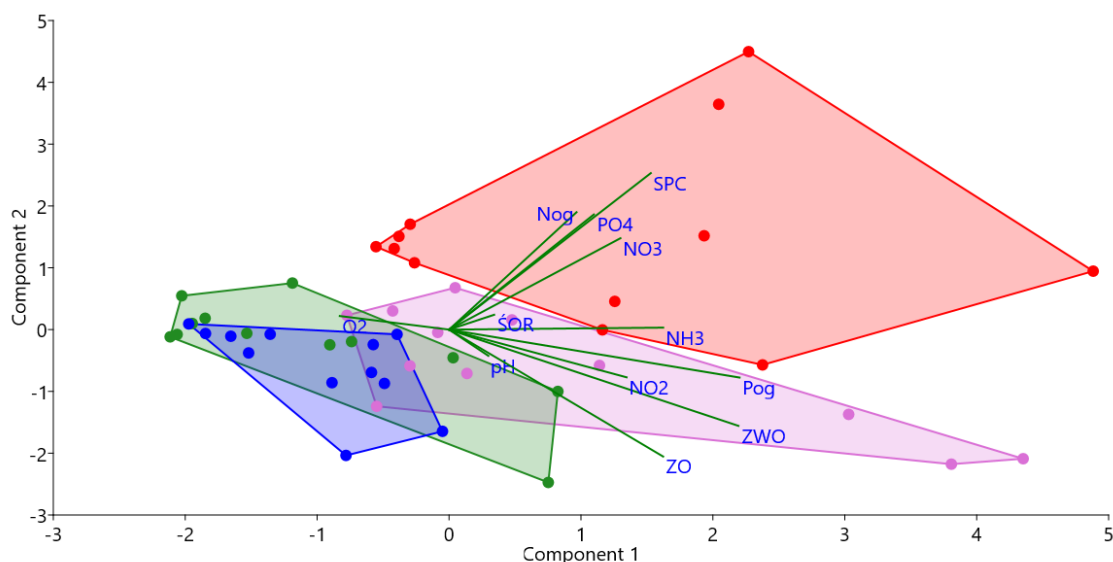
między miesiącami ciepłymi i zimnymi. W okresie ciepłym, $\Sigma\acute{S}OR$ było redukowane o 24% zaś w okresie zimnym, wzrastało średnio o 199%. Rozpatrując cały analizowany okres, nie zaobserwowano istotnej statystycznie korelacji pomiędzy temperaturą a redukcją $\acute{S}OR$, ale porównując wyniki dla okresu ciepłego i zimnego wykryto istotną statystycznie różnicę (U-Mann-Whitney; $p < 0,001$). Na tym odcinku nie wykazano korelacji z zawartością tlenu rozpuszczonego.



Rycina 8. Mapa przedstawia zmianę stężenia sumarycznego $\acute{S}OR$. Kolorem czerwonym zaznaczono przyrost stężenia $\acute{S}OR$ w kontinuum rzecznej, zaś zielonymi spadek.

5.1.7. Analizy wielowymiarowe i korelacje

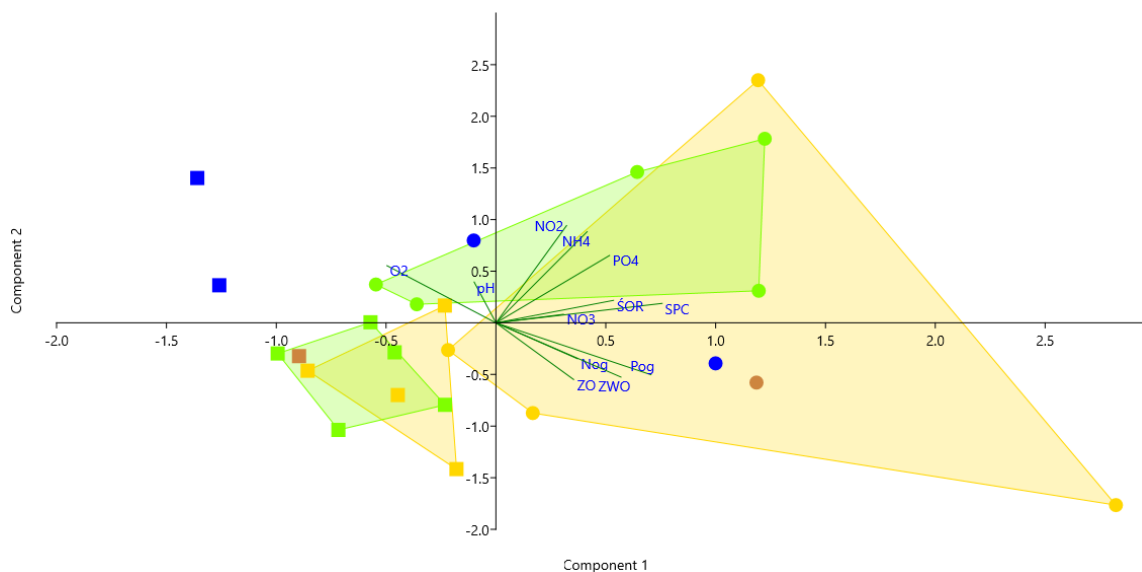
W celu redukcji liczby zmiennych oraz wykrycia struktury w związkach między zmiennymi zastosowano metodę głównych składowych (ang. *Principal Component Analysis* PCA) dla wszystkich parametrów jakościowych wyznaczonych dla monitorowanych stanowisk ujściowych rzek. Analiza wykazała, że zmienność w badanych zlewniach była głównie wyjaśniana przez pierwszą składową, PC1 – 23,9 %, zaś PC2, na poziomie 14,0 %. Na potrzeby zobrazowania uzyskanych wyników, zdecydowano się wybrać pierwsze dwie składowe. PC1 była dodatnio skorelowana z P_{og} ($r = 0,76$), ZWO ($r = 0,76$) oraz SPC ($r = 0,53$), ZO ($r = 0,56$), NH_4 ($r = 0,56$). Parametry te mają największy udział w wielocechowym zróżnicowaniu badanych zlewni. Jedynie zawartość tlenu wykazywała ujemną korelację wobec pierwszej składowej ($r = -0,28$). Z drugą składową najmocniej był skorelowany SPC, N_{og} oraz ZO (odpowiednio $r = 0,67$; $r = 0,50$ i $r = 0,54$) (**Tabela 18**). Na wykresie można zaobserwować, że zlewnie różnicują się na osi współrzędnych z wyraźnym przesunięciem zlewni 1 (**Wykres 32**).



Wykres 32. Wykres głównych zmiennych składowych, w którym uwzględniono podstawowe parametry jakościowe. Porównano stanowiska zamykające badane zlewnie. Kolory zostały przyporządkowane w następujący sposób: czerwony – zlewnia 1 (st. 7), fioletowy – zlewnia 2 (st. 8), zielony – zlewnia 3 (st. 9), niebieski – zlewnia 4 (st. 12).

Tabela 17. Ładunki czynnikowe obrazujące wpływ parametrów fizyko-chemicznych i zanieczyszczeń na dwie główne zmienne składowe.

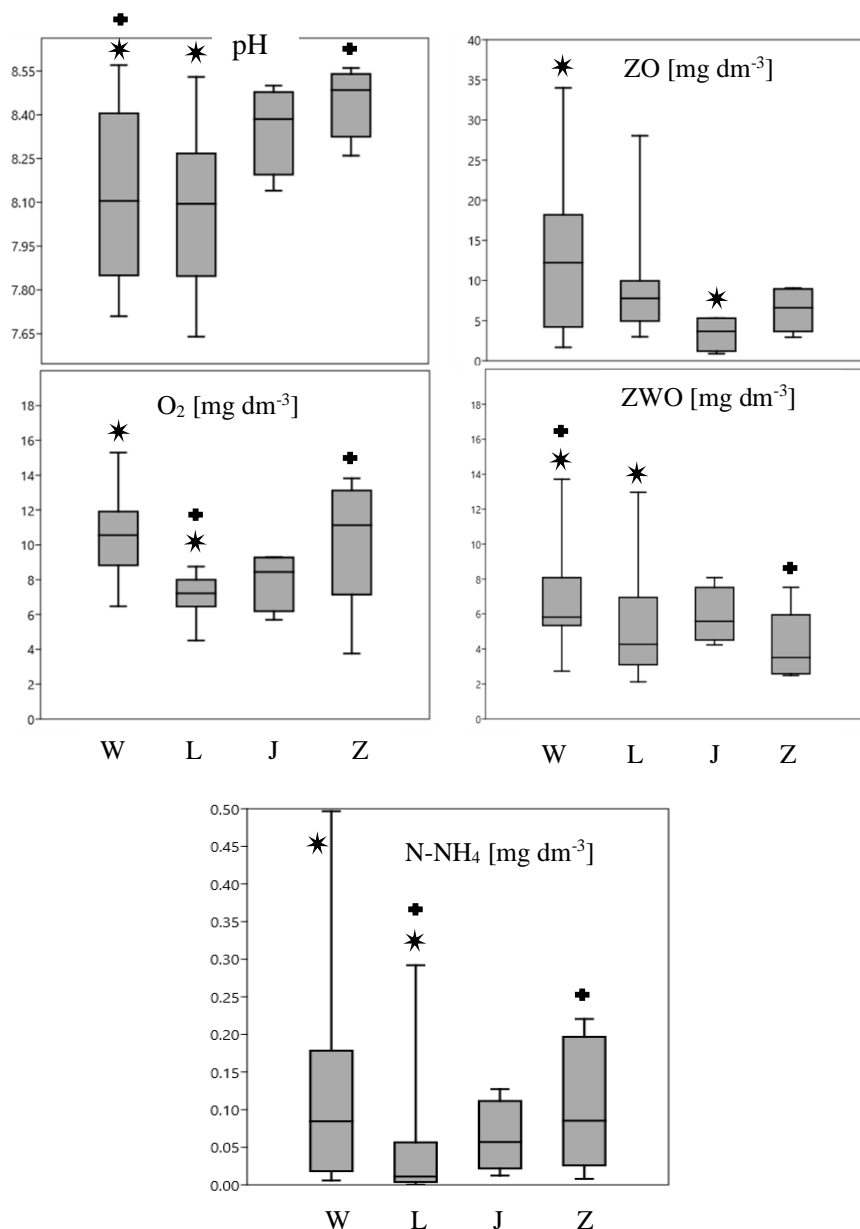
	PC 1	PC 2
pH	0,10	-0,11
O2	-0,29	0,06
SPC	0,53	0,67
Pog	0,76	-0,21
Nog	0,34	0,50
ZO	0,56	-0,55
ZWO	0,76	-0,41
NH3	0,56	0,01
NO2	0,47	-0,21
NO3	0,45	0,39
PO4	0,38	0,49
ŚOR	0,12	0,06



Wykres 33. Analiza głównych składowych dla stanowisk 7 i 12 (odpływy ze zlewni nr 1 i 4). Kółka reprezentują zlewnię 1 zaś kwadraty zlewnię 2. Dodatkowo, wykres prezentuje zmienność sezonową. Zielony kolor oznacza wiosnę, żółty lato, brązowy jesień zaś niebieski zimę. Do analizy wykorzystano zmienne związane z zanieczyszczeniami biogennymi i ŚOR, jak również dwa podstawowe parametry fizykochemiczne: tlen rozpuszczony (O_2) i pH.

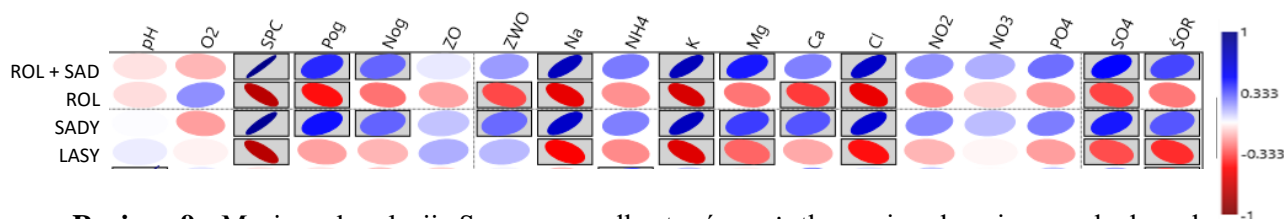
Rozpatrując wyniki PCA dla zmiennych opisujących stanowiska zamykające zlewnie 1 i 4 w ujęciu sezonowym rysuje się granica pomiędzy obydwoma zlewniami (**Wykres 33**). Można zauważyć, że rozkład punktów reprezentujących sezon letni i wiosenny jest bardziej skupiony w przypadku zlewni 4, co może świadczyć o bardziej stabilnych warunkach, związanych z badanymi zmiennymi. Dynamika sezonowa nie była wyraźna dla zlewni 1, zaś dla zlewni 4 zauważyć można przemieszczenie punktów reprezentujących pobory zimowe w stronę ujemnych wartości PC1, co koreluje przede wszystkim ze wzrostem zawartości O_2 . Rozpatrując dystrybucję zmiennych można zauważyć, że wyraźnie grupują się zmienne związane z zawiesiną (ZO, ZWO, N_{og} , P_{og}).

W dalszej kolejności, aby lepiej zrozumieć dynamikę procesów zachodzących w ujęciu sezonowym, przeprowadzono analizy wariancji przy pomocy testu ANOVA oraz Kruskal-Wallisa, w zależności od rozkładu normalności analizowanych danych. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, zróżnicowaniu sezonowemu, w stanowiskach ujścia badanych zlewni do Pilicy, podlegają: pH, O_2 , ZO, ZWO oraz NH_4 ($p < 0,05$). Zakres zmienności wraz z oznaczeniem istotnej statystycznie różnicy przedstawiono na **wykresie 34**.



Wykres 34. Zakres zmiennych, który był istotnie statystycznie ($p < 0,05$) zróżnicowany w zależności od sezonów, dla wszystkich badanych odpływów. Istotne różnice pomiędzy sezonami oznaczano gwiazdkami lub krzyżkami. W – Wiosna, L – Lato, J – Jesień, Z – Zima.

W celu identyfikacji zależności pomiędzy użytkowaniem zlewni a analizowanymi zmiennymi w systemach rzecznych przygotowano macierz korelacji (**Rycina 9**). Ponieważ zmienne nie miały rozkładu normalnego zastosowano korelację Spearmana. Oddzielnie analizowano całość użytkowania rolniczego (grunty orne + sady i plantacje – SAD+ROL), sady i plantacje (SAD), grunty orne (ROL) oraz lasy i ekosystemy seminaturalne (LASZ). Wartości korelacji pomiędzy zmiennymi przedstawiono w **tabeli 18**.

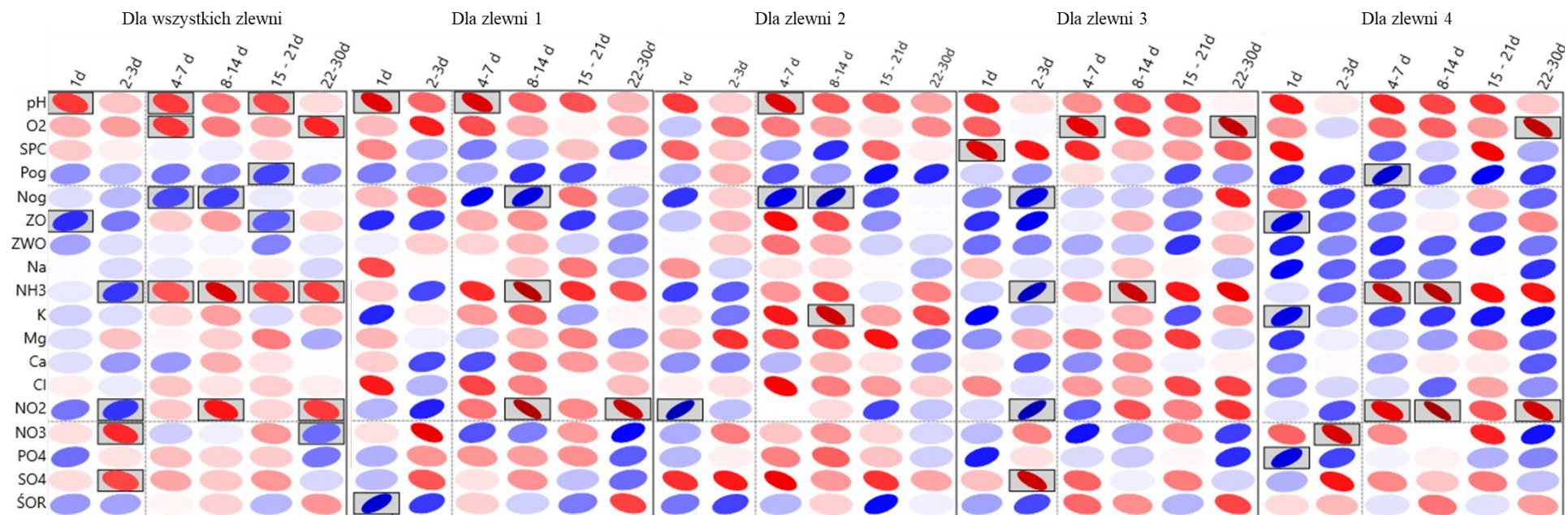


Rycina 9. Macierz korelacji Spearmana dla typów użytkowania zlewni oraz badanych zmiennych. Ciemniejszym tłem zaznaczone korelacje istotne statystycznie ($p < 0,05$). Niebieski kolor oznacza wartość dodatnią, czerwony ujemną.

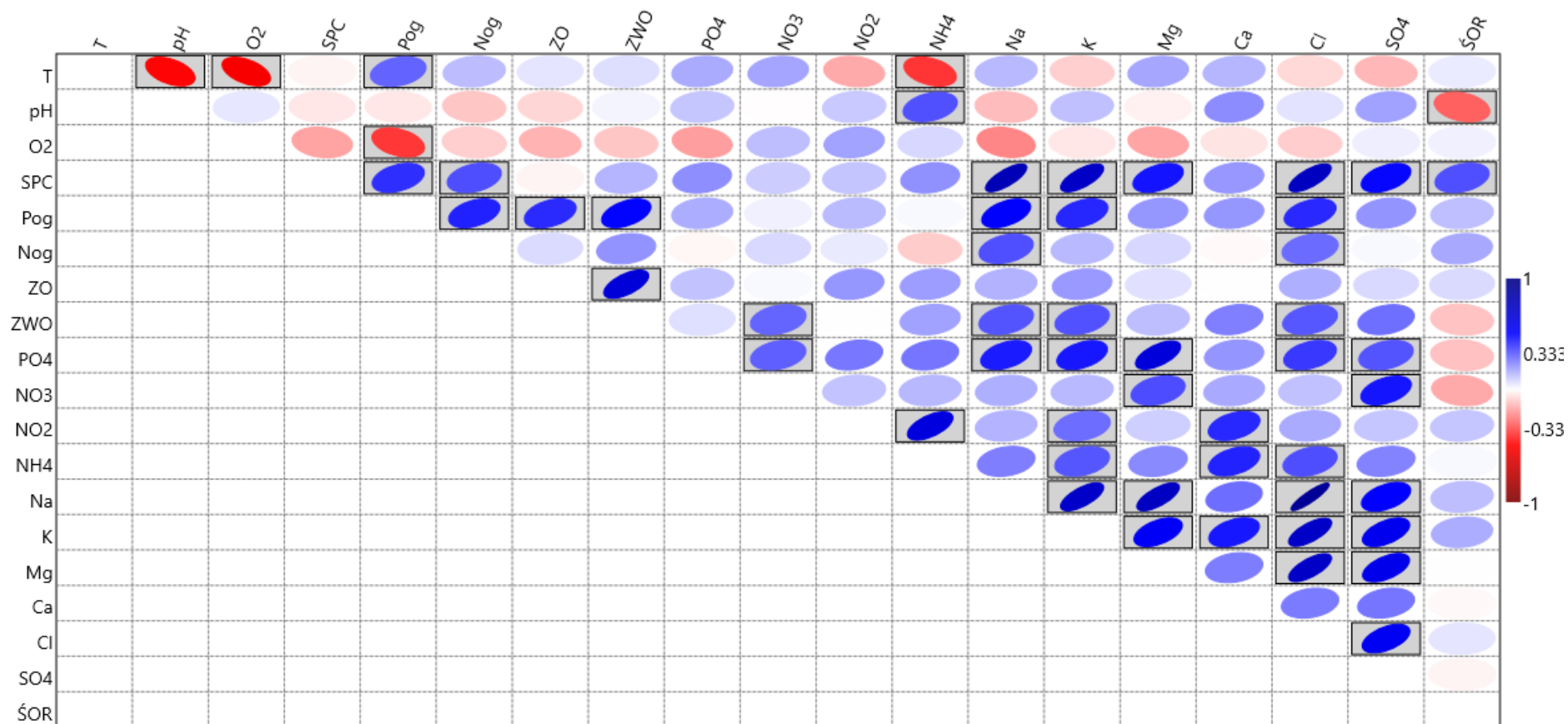
Tabela 18. Wartości korelacji Spearmana pomiędzy analizowanymi zmiennymi oraz różnymi formami użytkowania zlewni. Pogrubieniem zaznaczono wartości istotne statystycznie ($p < 0,05$).

	Sad+Rol	ROL	SADY	LASY
pH	-0,06	-0,07	0,01	0,04
O₂	-0,14	0,22	-0,19	-0,02
SPC	0,97	-0,77	0,92	-0,78
Pog	0,42	-0,47	0,47	-0,18
Nog	0,30	-0,28	0,30	-0,14
ZO	0,04	-0,18	0,12	0,16
ZWO	0,20	-0,36	0,29	0,14
Na	0,77	-0,59	0,71	-0,51
NH₄	0,26	-0,22	0,25	-0,23
K	0,77	-0,65	0,75	-0,62
Mg	0,45	-0,27	0,38	-0,30
Ca	0,25	-0,39	0,33	-0,17
Cl	0,72	-0,58	0,68	-0,47
NO₂	0,21	-0,23	0,23	-0,14
NO₃	0,16	-0,09	0,13	-0,02
PO₄	0,28	-0,20	0,25	-0,19
SO₄	0,49	-0,37	0,45	-0,35
ŚOR	0,36	-0,26	0,33	-0,41

Analizowano również korelację pomiędzy opadami a obecnością zanieczyszczeń w systemach rzecznych (**Rycina 10**). W ogólnym ujęciu opady korelowały ujemnie z wartością pH jak również z O_2 . Dodatnio korelowały z zanieczyszczeniami cząsteczkowymi (P_{og} , N_{og} , ZO). ŚOR były istotnie powiązane z opadem jedynie w zlewni 1, zaś P- PO_4 w zlewni 4.



Rycina 10. Analiza korelacji Spearmana dynamiki występowania opadów oraz badanych zmiennych jakościowych, dla stanowisk stanowiących odpływy do rzeki Pilicy. Ciemniejszym polem zaznaczono korelacje istotne statystycznie ($p < 0,05$). Zastosowano wybrane przedziały czasowe poprzedzające monitoring, co warunkuje precyzyjne określenie oddziaływania opadu na zmianę parametrów w systemach rzecznych, odpowiednio 1-dniowy, 2-3-dniowy, 4-7-dniowy, 8-14-dniowy, 15-21-dniowy i 22-30-dniowy. Przedstawiono korelację w ujęciu globalnym dla wszystkich zlewni, jak również oddzielnie dla każdej z nich.



Rycina 11. Macierz korelacji Spearmana dla parametrów jakościowych dla wszystkich badanych rzek w stanowiskach odpływu do Pilicy. Ciemniejszym polem zaznaczono korelacje istotne statystycznie ($p < 0,05$).

Analizę korelacji wykonano również dla wszystkich mierzonych parametrów na stanowiskach odpływu do Pilicy, celem identyfikacji zależności występujących wewnątrz badanych rzek (**Rycina 11**). Przeprowadzono również analizę korelacji dla każdej zlewni indywidualnie, wyniki przedstawiono w **Załączniku 1**.

5.2. Lekkie kruszywo ceramiczne opłaszczone wielowarstwowym biopolimerem. Preparat BioKer dla optymalizacji biotechnologii ekohydrologicznych.

W ramach niniejszej rozprawy sformułowano koncepcję preparatu BioKer - lekkiego kruszywa opłaszczonego biopolimerem, którego podstawowym zadaniem jest usuwanie zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie, a w szczególności zanieczyszczeń fosforanowych i pestycydowych. (Jarosiewicz i Zalewski, zgłoszenie patentowe nr P.420265).

Na podstawie analizy funkcjonowania EH-RBN oraz wyników uzyskanych w trakcie monitoringu zlewni, jako podstawę do opracowania preparatu przyjęto następujące założenia:

- a) Masa Przepuszczalnych Barrier Reaktywnych (PBR) w EH-RBN musi zostać obniżona, aby ułatwić ich wymianę po wyczerpaniu potencjału sorpcyjnego;
- b) Zastosowany materiał musi posiadać wysoką efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń fosforanowych i potencjał do usuwania zanieczyszczeń pestycydowych;

W celu obniżenia masy barier zdecydowano się na zastosowanie keramzytu (ang. *Light Expanded Clay Aggregate*, LECA). Jest to lekkie kruszywo uzyskiwane z gliny ilastej w wyniku spalania w temperaturze do 1300°C. Uzyskany w ten sposób materiał cechuje się niską gęstością nasypową, od 200 do 1000 kg·m⁻³ oraz wysoką porowatością, nawet do 80%. Gęstość nasypowa zaś przy średnicy materiału 10 – 20 mm wynosi ok. 290 kg·m⁻³. Kruszywo keramzytowe nie jest materiałem reaktywnym i nie wpływa na otaczające środowisko negatywnie. Jednocześnie keramzyt był stosowany w systemach doczyszczania wód (Mliń i wsp., 2020). To czy keramzyt posiada pojemność sorpcyjną zależy od materiału z którego jest wykonany (Karczmarczyk i wsp., 2014; Vohla i wsp., 2011). W celu zwiększenia efektywności sorpcyjnej postanowiono zmienić właściwości powierzchni keramzytu, poprzez naniesienie warstwy biopolimeru z dodatkiem składnika wymiennego. W literaturze znane są przykłady modyfikacji biopolimerów w celu uzyskania określonych cech m.in. wytworzenia warunków antybakteryjnych (Ly i wsp., 2019) lub polepszenia efektywności sorpcyjnej wobec zanieczyszczeń (Siwek i wsp., 2019; Pap i wsp., 2020b). Wykorzystanie biopolimerów do usuwania zanieczyszczeń wpisuje się w dynamicznie rozwijającą się w ostatnich latach dziedzinę jaką jest biosorpcja (Gadd, 2009; Benettayeb i wsp., 2017; Pap i wsp., 2020a). Co prawda termin ten jest znacznie szerszy i obejmuje usuwanie substancji z roztworu z wykorzystaniem materiałów pochodzenia biologicznego (Gadd 2009), jednak biopolimery zdecydowanie wpisują się w ten trend, czego dowodzą liczne prace

wykorzystujące m.in. alginiany (Benettayeb i wsp. 2017) i chitozan (Pap i wsp., 2020a; 2020b; Zhang i wsp., 2019) czy nawet egzopolisacharydy bakteryjne (Dobrowolski i wsp., 2017).

W preparacie BioKer, jako stosunkowo tani i dostępny biopolimer wybrano agar. W nim sieciuje się składnik wymienny, który nadaje ostateczne cechy i zwiększa potencjał adsorpcyjny (**Zdjęcie 12**). Warunkiem użycia wymiennego składnika oraz biopolimeru jest rozpuszczalność formowanie żeli w swojej obecności. Jako pierwsze w procesie optymalizacji BioKer, zdecydowano się wykorzystać związki na bazie wapnia o udowodnionej efektywności w usuwaniu P-PO₄, takie jak dolomit CaMg(CO₃)₂ (Izydorczyk i wsp., 2013) czy też kalcyt – CaCO₃ (Liu i wsp., 2012). Dodatkowo, sorpcja i precypitacja z jonami wapnia tworzy znacznie stabilniejsze kompleksy, niż wiązania z jonami żelaza czy glinu, zależnymi w dużej mierze od właściwości redoks otoczenia (Zhou i wsp., 2005). Wykorzystanie biopolimeru w otocze umożliwia szybkie modyfikowanie właściwości kruszywa w zależności od potrzeb danego środowiska. Możliwe jest m.in. dozowanie innych składników zwiększających efektywność, takich jak tlenki lantanu (La₂O₃), które są powszechnie stosowane w optymalizacji sorbentów (Dong i wsp., 2017). Ponieważ usieciowane w biopolimerze jony wapnia mogą uwalniać się do środowiska na łączną efektywność procesu usuwania P-PO₄ wpływa zarówno proces adsorpcji jak i precypitacji do otoczenia.



Zdjęcie 12. Przykładowe materiały sorpcyjne uzupełniające preparat BioKer w zależności od użytego składnika wymiennego. 1 – z dolomitom, 2 – z kalcytem, 3 – bez dodatku, sam biopolimer, 4 – z biowęgłem, 5 – z zeolitem.

W 2018 roku preparat BioKer otrzymał złoty medal na Międzynarodowych Targach Innowacyjności Concours Lepine w Paryżu oraz srebrny medal na Międzynarodowych Targach Innowacyjności InTarg w Katowicach. W tym samym roku nawiązano współpracę

z przedsiębiorstwem APRS sp. z o.o. (Advanced Pro-environmental Remediation Solutions) i zawarto umowę licencyjną dnia 03.09.2018 r. pomiędzy APRS sp. z o.o. a Uniwersytetem Łódzkim. W ramach współpracy z przedsiębiorstwem, zrealizowano wspólny projekt mający na celu przeskalowanie procesu produkcji z poziomu laboratorium, gdzie uzyskiwano ok. 3 dm³ na dobę do skali półprzemysłowej. Przygotowano prototyp urządzenia (**Zdjęcie 13**), który produkuje dziennie do 100 dm³. Dzięki temu, BioKer znajduje się już w ofercie handlowej (<http://aprs.com.pl/kompleksowa-uslug-a-redukcji-biogenow-w-wodach-powierzchniowych/>) i może być stosowany na rynku. Bariera geochemiczna zastosowana w SSSB na rzece Sokołowce w Łodzi (Zalewski i wsp., 2012) ma objętość ok. 40 m³.



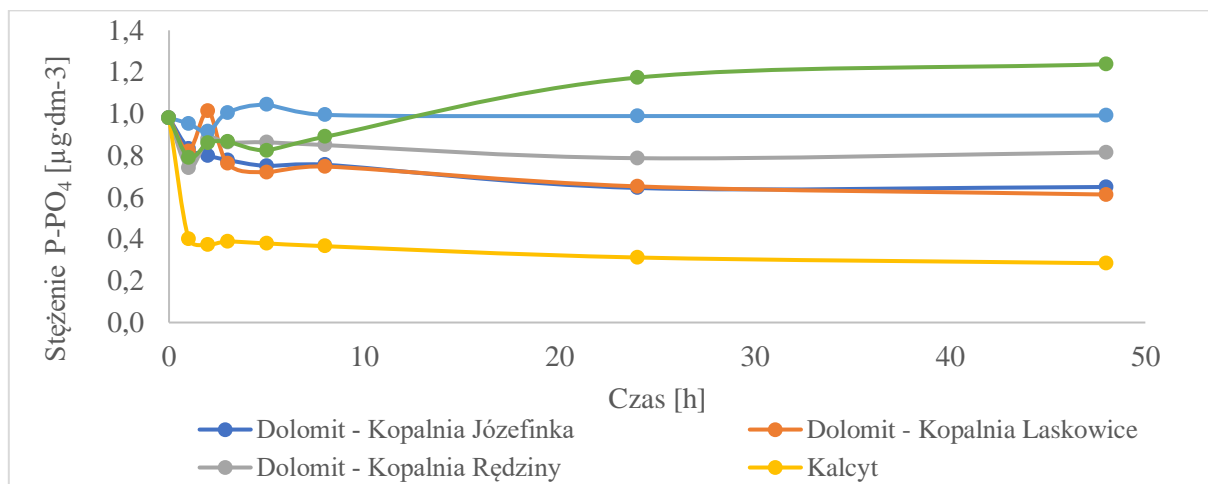
Zdjęcie 13. Od lewej, zaprezentowano urządzenie do produkcji preparatu BioKer, które powstało w ramach projektu Bon na Innowacje. Od przodu widać szafę sterowniczą oraz mieszadło z płaszczem grzewczym na stelażu. Drugie zdjęcie to widok z góry na komorę mieszalnika w trakcie procesu. Kształt mieszadła został specjalnie zaprojektowany dla materiału jakim jest keramzyt. Trzecie zdjęcie to BioKer po procesie produkcji, w trakcie procesu osuszania.

5.3. Badania laboratoryjne

5.3.1. Analiza efektywności sorpcyjnej skał dolomitowych

Poszukując efektywnych sorbentów, które mogą mieć zastosowanie w rozwiązaniach ekohydrologicznych, w pierwszej kolejności wytypowano już stosowane skały dolomitowe i wapienne (Izydorzycyk i wsp., 2014; Zalewski i wsp., 2012). Pozyskano trzy dolomity, z różnych kopalni zlokalizowanych na terenie Polski. Dodatkowo, jako jeden z potwierdzonych w literaturze wapieni o skuteczności wobec usuwania jonów fosforanowych, wybrano kalcyt.

Oprócz powyższych w analizie wykorzystano zeolit i chalcedonit, jako nowe adsorbenty, zdobywające popularność.

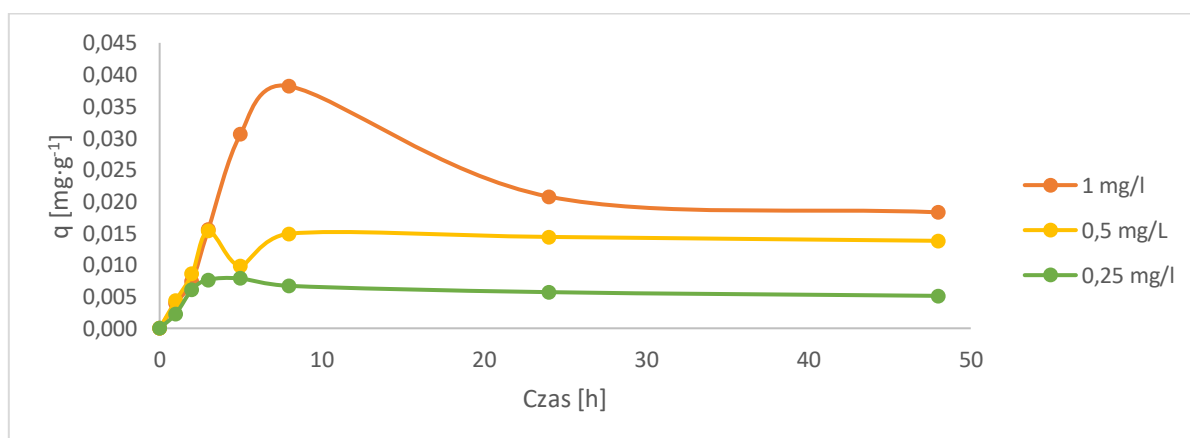


Wykres 35. Efektywność badanych materiałów do usuwania P-PO₄ w czasie. Zaprezentowano zmianę stężenia P-PO₄ w roztworze w trakcie inkubacji połączonej z wytrząsaniem (120 RPM).

W badaniach wstępnych najwyższą efektywność osiągnął kalcyt, który był w stanie usunąć 71% P-PO₄ z wyjściowego stężenia 1 mg P-PO₄ dm⁻³, co odpowiadało masie 139,32 mg P-PO₄ kg⁻¹. Kalcyt był również materiałem, który najszybciej usunął fosforany z roztworu, gdyż już po czasie 1 h jego efektywność wynosiła 59%. Kolejne w efektywności były dolomity z kopalni Laskowice i Józefinka, które usunęły ok. 35% wyjściowego stężenia fosforanów (Wykres 35).

5.3.2. Analiza efektywności keramzytu

Keramzyt poddano analizie, jako lżejszy zamiennik dla obecnie używanych skał dolomitowych. Badano sorpcję P-PO₄ przez keramzyt, wykorzystując materiał w niezmienionej formie w celu wyznaczenia jego zachowania w obecności jonów fosforanowych.

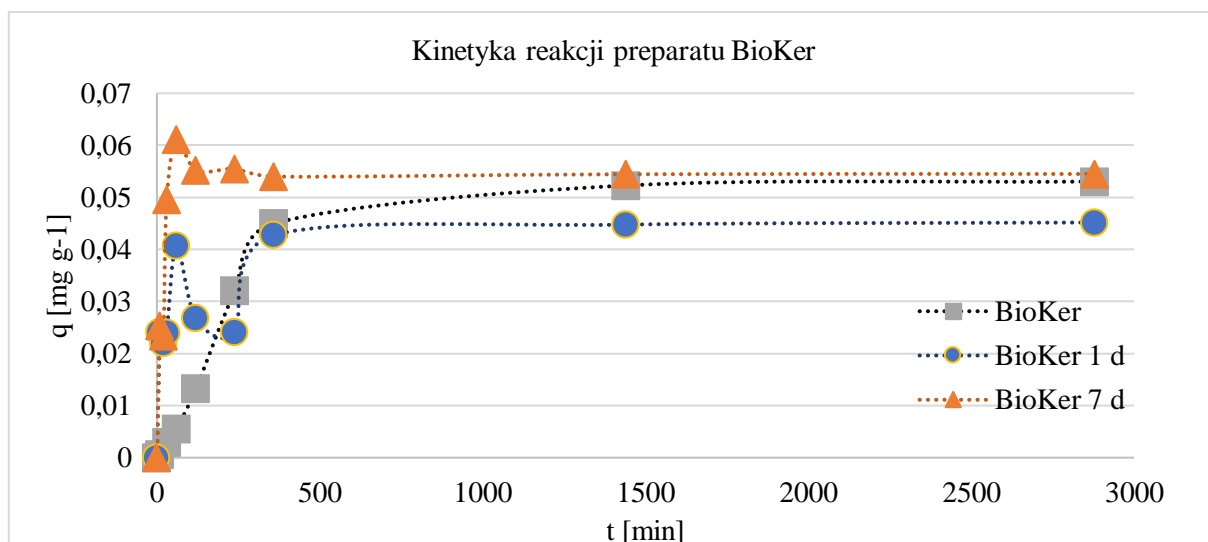


Wykres 36. Izotermy sorpcji P-PO₄ dla trzech wariantów stężenia początkowego, pH = 7. Pojemność sorpcyjna oznaczona q [mg g⁻¹].

Analizując izotermę sorpcji dla keramzytu, można zauważyć, że w przypadku zastosowania wyższego stężenia P-PO₄, dochodzi do gwałtownej adsorpcji w ciągu pierwszych godzin kontaktu z roztworem, zaś następnie, do stopniowego uwalniania, aż do ustalenia stanu *plateau*. Im wyższe stężenie, tym osiągnięcie równowagi następowało później oraz następowały większe wahania w początkowej fazie adsorpcji. Równowaga sorpcyjna dla stężenia 1 mg dm⁻³ wyniosła 0,018 mg·g⁻¹, zaś dla stężenia 0,25 mg·dm⁻³ 0,005 mg·g⁻¹ (**Wykres 36**).

5.3.3. Analiza efektywności sorpcyjnej preparatu BioKer wobec P-PO₄

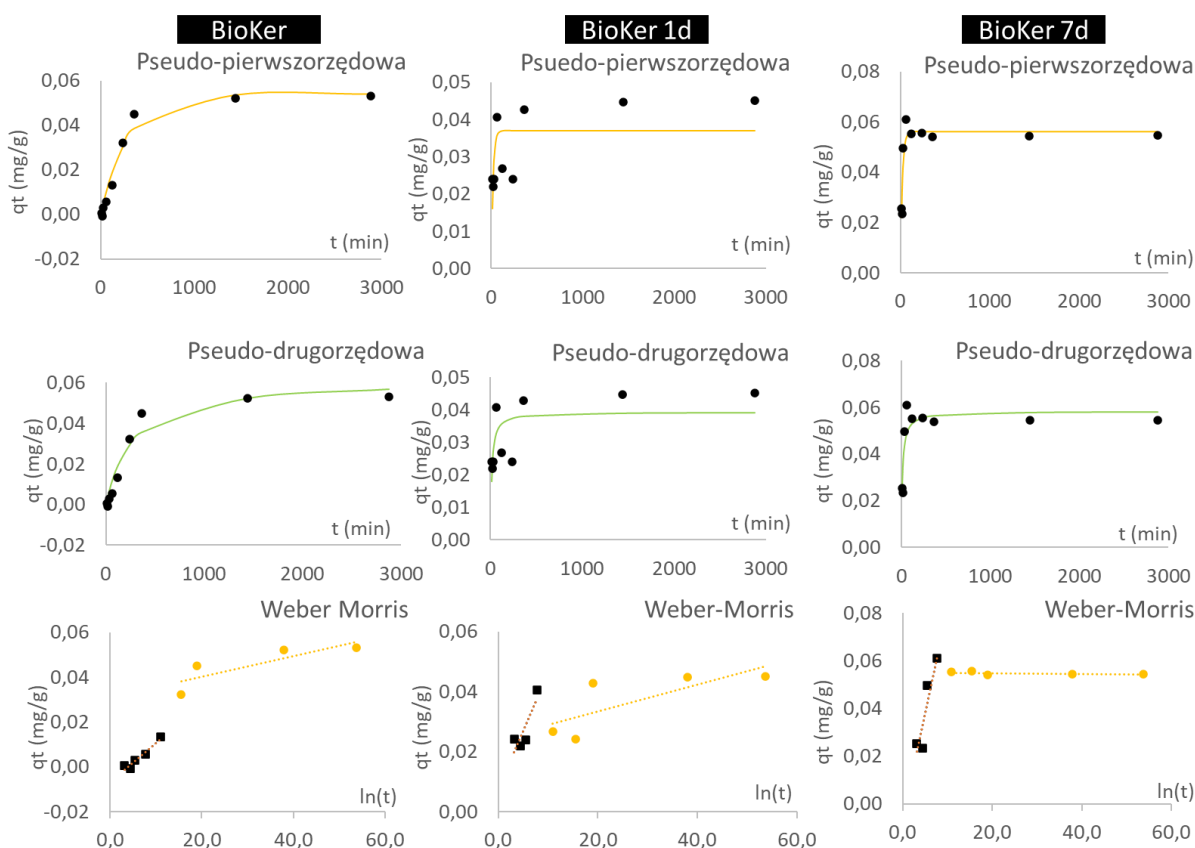
Aby określić kinetykę adsorpcji dla BioKer, zastosowano trzy warianty eksperymentu, w pierwszym preparat był wstępnie płukany przez czas jednego tygodnia (7 dni), w drugim przez 1 dzień w wodzie destylowanej przed rozpoczęciem analizy procesu kinetyki. Trzecim wariantem był preparat BioKer nie poddany procesowi płukania. Zabieg ten miał na celu zidentyfikować jak BioKer będzie zachowywać się pod wpływem długotrwałego przebywania w środowisku wodnym, gdyż struktura biopolimeru może zwiększać swoją objętość pod wpływem wody, a co za tym idzie zmieniać swoją strukturę powierzchniową tworząc nowe miejsca adsorpcji lub ograniczając ich dostępną ilość. Również w związku z powyższym nie zastosowano w analizie tradycyjnej metody wyznaczania modeli adsorpcji, których zastosowanie jest powszechne dla tradycyjnych sorbentów, lecz nie sprawdza się w przypadku tych na bazie biopolimerów. Wykonano trzy powtórzenia dla każdego wariantu i przedstawiono średnią.



Wykres 37. Izotermę adsorpcji P-PO₄ dla różnych wariantów preparatu BioKer. Użytego bezpośrednio (BioKer) lub po 1 d lub 7 d płukania w wodzie dejonizowanej. Na wykresie nie przedstawiono odchylenia standardowego (SD), ze względu na niską czytelność. Wartości SD nie przekraczały 10% wartości średniej.

W zależności od zastosowanej metody przygotowania preparatu BioKer, obserwowano inny proces adsorpcji P-PO₄ w czasie trwania eksperymentu (**Wykres 37**). Różnice można zaobserwować w pierwszych 6 godzinach kontaktu adsorbentu z roztworem. Płukany przez 7 dni

BioKer w najkrótszym czasie osiągał maksimum pojemności sorpcyjnej, po czym następowało stopniowe uwalnianie P-PO₄ do roztworu aż do osiągnięcia stanu równowagi. Podobny mechanizm wystąpił w przypadku jednodniowego płukania, jednak maksimum sorpcyjne, osiągnięte już po 1 h czasu reakcji odpowiadało stanowi równowagi z 24 godziny. Pomiedzy tymi czasami, dochodziło do ponownego uwolnienia i zaadsorbowania jonów P-PO₄. BioKer nie płukany przed inkubacją osiągnął stan równowagi dopiero po 24 godzinach, zaś przyrost sorpcji można określić jako stabilny. Analizując proces kinetyki adsorpcji odniesiono się do trzech najpowszechniejszych modeli kinetycznych (**Wykres 38**).



Wykres 38. Zestawienie modeli kinetyki reakcji dla BioKer, BioKer po 1 dniowym płukaniu w wodzie destylowanej i w wariacie po 7 dniach. Zastosowano trzy modele opisujący kinetykę adsorpcji: model pseudo-pierwszorzędowy, model pseudo-drugorzędowy i model dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Weber-Morris. q oznacza masę zaadsorbowanego P-PO₄. Zastosowano podstawowy wariant BioKer z 1,5% agarem (m/v) i kalcytem w stężeniu 500 g·dm⁻³.

Wariant BioKeru nie poddanego płukaniu cechował się wysoką wartością R^2 zarówno dla modelu pseudo-pierwszego rzędu (PFO), jak i pseudo-drugiego rzędu (PSO), przy czym nieznacznie lepiej wyjaśniany był przez model PFO. Jednocześnie kinetyka reakcji była dobrze opisywana przez model Weber-Morris. W przypadku wariantów płukanych 1 d i 7 d, zaobserwowano większe znaczenie procesu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej wraz ze wzrostem

czasu płukania. Jednocześnie sorpcja prowadzona przez BioKer po 7 dniach płukania, była znacznie lepiej wyjaśniana przez model PFO, co może świadczyć o przewadze procesu adsorpcji odwracalnej, czyli fizycznej. BioKer po 1 dniu płukania nie dał jednoznacznych wyników dla żadnego z modeli (Tabela 19).

Tabela 19. W tabeli przedstawiono podstawowe parametry związane z zastosowanymi modelami kinetyki adsorpcji. q oznacza pojemność sorpcyjną ustaloną eksperymentalnie, zaś pozostałe q pojemność obliczoną przy pomocy modeli. k to współczynniki charakterystyczne dla danego modelu kinetycznego, R^2 to współczynnik determinacji zaś RMSE to średni błąd kwadratowy (ang. *Root Mean Square Error*).

Model	Zmienna	BK	BK 1d	BK 7d
Empiryczny	q [mg P g ⁻¹]	0,053	0,045	0,054
Pseudo-pierwszorzędowa	q [mg P g ⁻¹]	0,054	0,037	0,056
	k_1 [min ⁻¹]	0,003	0,06	0,05
	R^2	0,96	0,18	0,83
	RMSE	0,004	0,008	0,005
Pseudo-drugorzędowa	q [mg P g ⁻¹]	0,062	0,039	0,058
	k_1 [min ⁻¹]	0,06	2,14	1,44
	R^2	0,93	0,32	0,71
	RMSE	0,005	0,007	0,007
Weber-Morris	k_{int1}	0,001	0,004	0,008
	C_1	0,000	0,007	0,000
	R^2_1	0,93	0,74	0,84
	RMSE ₁	0,002	0,003	0,005
	k_{int2}	0,000	0,000	0,000
	C_2	0,003	0,003	0,003
	R^2_2	0,70	0,20	0,20
	RMSE ₂	0,012	0,071	0,150

Ustalając czas osiągnięcia równowagi sorpcyjnej na ok. 24 godziny, wykonano analizy efektywności preparatu BioKer poddanego modyfikacjom wobec stężenia 2 mg P-PO₄ dm⁻³. W celu podwyższenia efektywności sorpcyjnej, zastosowano dodatek tlenku lantanu (LaO) w stężeniu masowo-objętościowym 0,5%, wodorotlenku wapnia Ca(OH)₂ - 5% lub podwyższenie pH otoczki BioKer do wartości 10 z zastosowaniem wodorotlenku sodu (NaOH). Modyfikacje dotyczyły preparatu zawierającego 1,5% agar i kalcyt w stężeniu 500 g·dm⁻³. Dodatek lantanu

spowodował wzrost efektywności sorpcji do poziomu 94,74 mg P-PO₄ kg⁻¹. Zmiana pH do wartości 10 spowodowała wzrost efektywności sorpcji do poziomu 74,57 mg P-PO₄ kg⁻¹. Najefektywniejsza okazała się modyfikacja z dodatkiem wodorotlenku wapnia, która spowodowała wzrost efektywności do poziomu 113,43 mg P-PO₄ kg⁻¹. Skąła dolomitowa, o zbliżonych rozmiarach do BioKer usuwała 14,07 mg P-PO₄ kg⁻¹ (**Tabela 20**).

Tabela 20. Wyniki eksperymentu porównawczego dla różnego typu modyfikacji (lantan, wodorotlenek wapnia, modyfikowane pH) w preparacie BioKer zawierającym kalcyt w stężeniu 500g·dm⁻³ oraz zbliżonej objętości dolomitu.

Badana próbka	Masa sorbentów [g]	Objętość [ml]	Efektywność sorpcji [mg g ⁻¹]	Efektywność sorpcji [mg kg ⁻¹]
1,5% agar	10,13	200	0,051	51,29
1,5% + 0,5% LaO	10,34	200	0,094	94,74
1,5% + 5% Ca(OH) ₂	10,26	200	0,113	113,43
1,5% + pH 10	10,30	200	0,074	74,57
Dolomit	21,31	200	0,014	14,07

W celu weryfikacji powtarzalności procesu produkcji preparatu Bioker w skali półprzemysłowej, przy współpracy z firmą APRS sp. z o.o. wykonano 16 testów sorpcyjnych z zastosowaniem zarówno sztucznych wód jeziornych (SZWJ) jak i roztworu P-PO₄ w wodzie destylowanej. Wykorzystano produkt pochodzący z 16 różnych cykli produkcyjnych. Dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów na SZWJ średnia efektywność wyniosła 47,99 mg P-PO₄ kg⁻¹, zaś w przypadku roztworu fosforanów w wodzie destylowanej 40,23 mg P-PO₄ kg⁻¹ (**Tabela 21**).

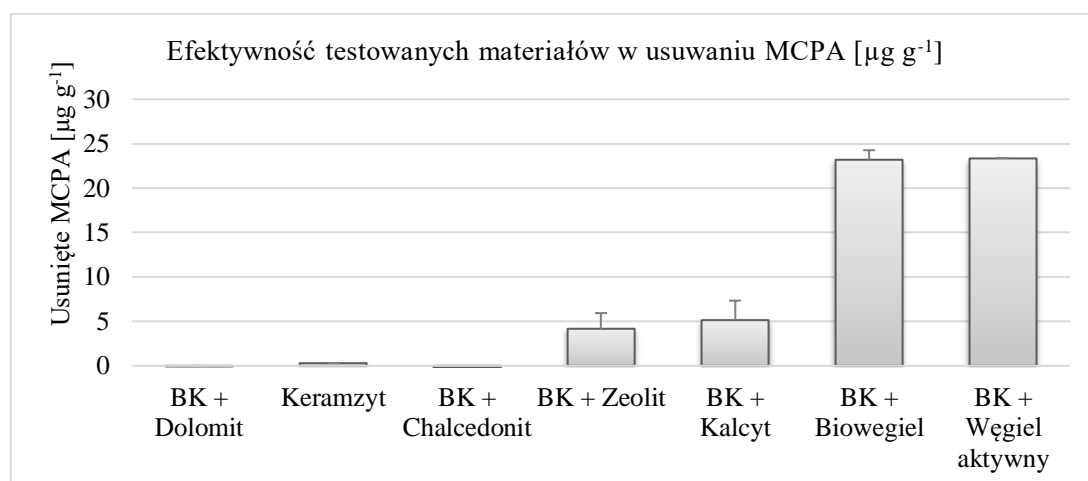
Tabela 21. Tabela przedstawia wyniki efektywności w badaniu sorpcji dla preparatu BioKer oraz czystego keramzytu wobec roztworu P-PO₄ w sztucznej wodzie jeziornej lub wodzie destylowanej. SD oznacza odchylenie standardowe. C₀ oznacza stężenie początkowe.

	BioKer		Keramzyt	
	SZWJ	Roztwór P-PO ₄	SZWJ	Roztwór P-PO ₄
C ₀ P-PO ₄	1 mg·dm ⁻³			
Średnia [mg kg ⁻¹]	47,99	40,23	3,15	8,21
SD	6,23	5,99	0,91	3,34

5.3.4. Usuwanie zanieczyszczeń pestycydowych

Ponieważ herbicyd MCPA (kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy) był najczęściej pojawiającym się w wodach monitorowanych systemów rzecznych (68% wykryć) oraz był jednym z najbardziej toksycznych związków (LD₅₀ = 700 mg·kg⁻¹), został on wybrany do przeprowadzenia analiz związanych z efektywnością preparatu BioKer w usuwaniu

zanieczyszczeń. W celu przeprowadzenia eksperymentu przygotowano różne warianty preparatu BioKer, wykorzystując jako składnik uzupełniający chalcedonit z kopalni położonej w pobliżu miejscowości Inowłódz ($500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), kalcyt ($500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), zeolit ($500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), dolomit z kopalni Rędziny ($500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), biowęgiel oraz węgiel aktywny (obydwa w stężeniu $100 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), które dodano do 200 ml roztworu zawierającego MCPA w stężeniu $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Po 24 godzinach wytrząsania (120 RPM) w warunkach laboratoryjnych, bez dostępu światła, określono stężenie MCPA w roztworach. Efektywność preparatu BioKer była zróżnicowana, zaś najlepsze efekty uzyskano przy zastosowaniu węgla aktywnego jako domieszki do otoczki biopolimerowej, który spowodował całkowite usunięcie pestycydu MCPA z próby. Przeliczając efektywność na 1 g zastosowanego preparatu, można stwierdzić, że BioKer z węglem aktywnym może zaadsorbować co najmniej (nie ustalono górnej granicy) $23,3 \mu\text{g MCPA g}^{-1}$. Drugim pod względem efektywności okazał się BioKer z biowęgłem, który był w stanie usunąć $23,2 \mu\text{g MCPA g}^{-1} \pm 0,1$. Uzupełnienie preparatu BioKer kalcytem lub zeolitem dało odpowiednio efektywność na poziomie $5,1 \mu\text{g MCPA g}^{-1} \pm 1,1$ i $4,2 \mu\text{g MCPA g}^{-1} \pm 2,2$. Pozostałe warianty nie wykazały efektywności wobec związku herbicydowego MCPA (**Wykres 39**).



Wykres 39. Efektywność sorpcji dla MCPA ($\mu\text{g g}^{-1}$) testowanych materiałów. Testowano BioKer z dodatkiem składników: chalcedonit, dolomit, zeolit, kalcyt, biowęgiel i węgiel aktywny. Oddzielnie testowano również czysty keramzyt.

5.3.5. Efektywność BioKer w formie Przepuszczalnych Barier Reaktywnych (PBR)

Testowanie preparatu BioKer wykonano również w mezoskali, wykorzystując w tym celu infrastrukturę Stacji Terenowej Katedry UNESCO Ekohydrologii i Ekologii Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego. Ponieważ docelową formą stosowania BioKer są kosze gabionowe, wykonano eksperyment w którym testowano efektywność PBR wykonanych z BioKer. Łącznie w okresie 4 tygodni trwania eksperymentu, dokonano 30 analiz parametrów fizykochemicznych oraz poboru prób, w których następnie analizowano stężenie jonów fosforanowych. Uśrednione parametry fizykochemiczne z okresu trwania eksperymentu przedstawiono w **tabeli 22**.

Tabela 22. W tabeli przedstawiono podstawowe parametry fizykochemiczne badanego ciekłu powyżej i poniżej barier. Zaprezentowano średnią z 30 pomiarów.

	Temp. [°C]	O ₂ [mg dm ⁻³]	O ₂ %	Q [m ³ s ⁻¹]	V [m s ⁻¹]
średnia powyżej	6,74	9,30	76,08	0,006	0,042
średnia poniżej	6,85	9,25	75,90	-	-

Mocowanie barier w cieklu odbywało się z wykorzystaniem neutralnych chemicznie kamieni polnych, które dociężyły konstrukcję jak również mat kokosowych, które uszczelniały bariery w miejscach kontaktu z betonowym korytem (**zdjęcie 14**). Bariery wykonane zostały w kształcie koszy trapezoidalnych dopasowanych do kanału zasilającego Stację. Sekwencja wykonywania analiz była następująca: 1 bariera: 15 min, 1 h, 2 h, 3 h, 24 h, po czym następowało zainstalowanie drugiej bariery i ten sam schemat poboru prób. Po zamocowaniu trzeciej bariery po 24 h nie instalowano kolejnej bariery, lecz wydłużono czas analizy do 6 dni monitorując ciek co 24 h. Montaż czwartej bariery nastąpił po 6 dniu i prowadzono analizę po czasie: 15 min, 1 h, 3 h, 5 h, 1 dzień, 3 dni, 7 dzień, 14 dzień, 21 dzień, 28 dzień. Ponieważ odstępy czasowe nie wskazywały na wyraźne trendy, na wykresie 40 i 41 przedstawiono pobory w liczbach całkowitych od 1 do 30.



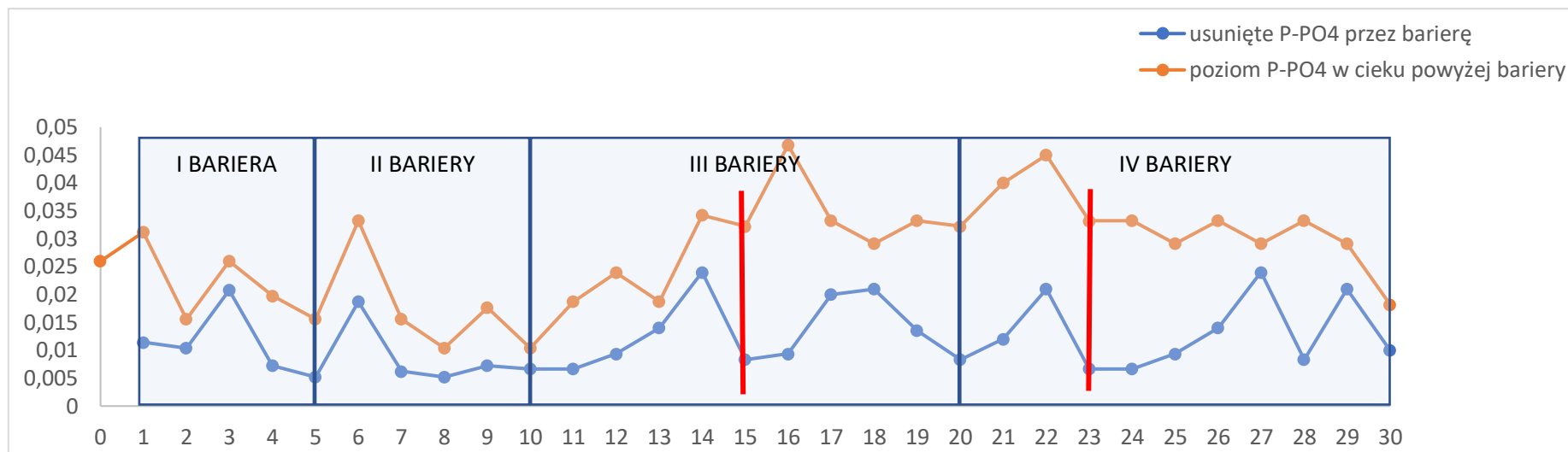
Zdjęcie 14. Na zdjęciu przedstawiono trzy bariery zamontowane w cieklu. Dociężenie barier okazało się niezbędne, ze względu na wysoką wyporność preparatu BioKer.

Średnie stężenie P-PO₄ w cieklu wyniosło 0,274 mg·dm⁻³, zaś średni poziom usuwania w barierach 0,122 mg·dm⁻³. Średnia efektywność wyrażona w procentach wyniosła 46,5%. Dla etapów uzupełniania systemu o nowe bariery efektywność kształtowała się następująco: 50,7% dla pierwszej, 50,3% dla drugiej, 46,4% dla trzeciej oraz 42,6% po dostawieniu czwartej bariery. Wyjaśnienie spadku efektywności wraz ze wzrostem ilości barier można wytłumaczyć wzrostem

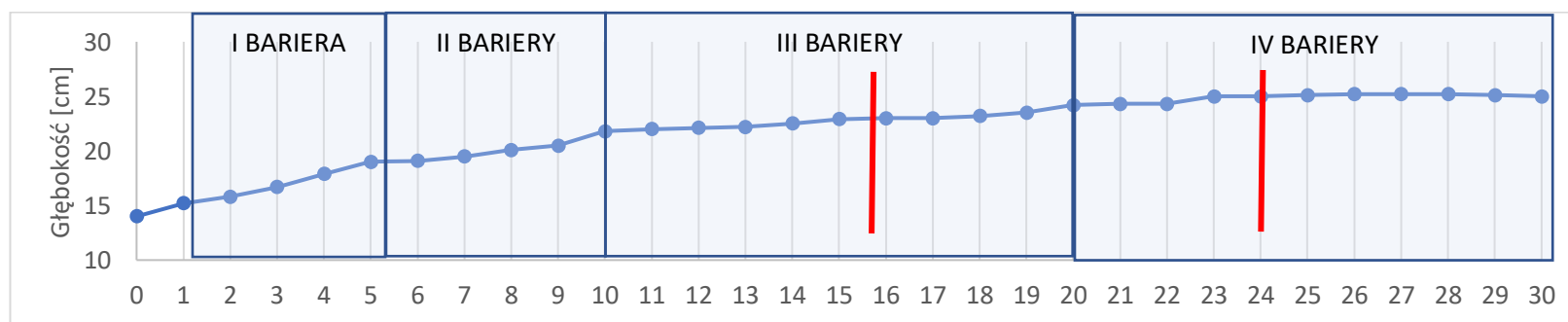
oporu hydraulicznego tworzonego przez bariery w cieku, co zostało zaprezentowane na **wykresach 40 i 41**. Część wody mogła przedostawać się przez układ barier bez kontaktu ze złożem poprzez powstałe spiętrzenie (**zdjęcie 15**), które postępowało stopniowo przez cały czas trwania eksperymentu. Przelewu górnego nie zaobserwowano dla bariery pierwszej i drugiej, jednak prawdopodobne jest, że gdyby eksperyment trwał dłużej z wykorzystaniem tylko dwóch barier a nawet tylko jednej, również doszłoby do wzrostu oporu hydraulicznego. Do bezpośrednich przyczyn powstania piętrzenia należy zaliczyć kolmatację barier przez rumowisko unoszone jak również wysoką prędkość przepływu (średnio: $0,042 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Warto podkreślić, że efektywność barier utrzymywała się na zbliżonym poziomie (nie licząc zjawiska przelewu górnego), co prawdopodobnie jest powiązane z podwójnym charakterem BioKeru, który nie tylko adsorbuje zanieczyszczenia na swojej powierzchni ale również uwalnia jony wapnia do otoczenia, skutecznie intensyfikując proces precypitacji. Teoretyczny czas kontaktu w złożu adsorpcyjnym obliczono na 11 godzin, jednak należy podkreślić, że przez wystąpienie przelewu górnego wartość ta została zdecydowanie skrócona. Łącznie w trakcie trwania eksperymentu bariery przechwyciły ok. 282 g P-PO₄, który był transportowany wraz z wodami Strugi Karolinów. Po przeliczeniu na objętość barier uzyskano efektywność rzędu 1,175 g P-PO₄ na 1 dm³ BioKer. Wartość ta odpowiada 411 mg P-PO₄ kg⁻¹ co stanowi prawie 6-krotnie wyższą efektywność niż uzyskaną w warunkach laboratoryjnych.



Zdjęcie 15. Po umieszczeniu 3 barier po raz pierwszy zaobserwowano istotną zmianę w charakterystyce przepływu i uruchomienie przelewu górnego przez bariery (po ok. 5 godzinach od wstawienia). Po wstawieniu czwartej bariery zaobserwowano to samo zjawisko szybciej (ok. 3 godzin od wstawienia).



Wykres 40. Na wykresie przedstawiono zmienność stężenia fosforanów w cieku oraz efektywności bariery w czasie. Wykonano łącznie 30 pomiarów. Zaznaczono okresy funkcjonowania odpowiednio 1,2,3 i 4 barier w cieku. Pionowymi, czerwonymi liniami zaznaczono momenty przełamania oporu hydraulicznego i rozpoczęcie przepływu wody ponad barierami.



Wykres 41. Wykres przedstawia głębokość wody w korycie powyżej montowanych barier. Analiza odbywała się w punkcie położonym 0,1 m powyżej I bariery.

6. Dyskusja

Presja rolnictwa na środowisko, w tym ekosystemy wodne jest powszechnie rozpoznana i stanowi *status quo* dla obecnego modelu produkcji żywności (Carson, 1962; Krebs i wsp., 1999; Piniewski i wsp., 2015; Levia i wsp., 2020). Około 60,7% powierzchni Polski jest użytkowane rolniczo i szacuje się, że zanieczyszczenia obszarowe są odpowiedzialne za 50% ładunku związków biogennych trafiających do Morza Bałtyckiego (HELCOM, 2018a). Analiza czasoprzestrzennej dynamiki występowania zanieczyszczeń oraz czynników determinujących procesy samooczyszczania w systemach rzecznych, obejmowała dwa województwa: mazowieckie i łódzkie. Zgodnie z raportem na temat stanu środowiska w Województwie Łódzkim, w dorzeczu Wisły, na przebadane 60 jednolitych części wód powierzchniowych (JCWP), tylko w dwóch ustalono dobry stan chemiczny (GIOŚ, 2020a). Z kolei w województwie mazowieckim, na 81 przebadanych JCWP, dobry stan chemiczny stwierdzono dla 12 (GIOŚ, 2020b). W obliczu stresu związanego ze zmianą klimatu, który szczególnie oddziałuje na zasoby wodne w paśmie Polski centralnej (Pińskwar i wsp., 2020), zrozumienie interakcji pomiędzy procesami hydrologicznymi, dynamiką występowania zanieczyszczeń oraz dynamiką procesów biogeochemicznych w zlewniach rolniczych stanowi klucz do tworzenia efektywnych rozwiązań dla zwiększania odporności ekosystemów wodnych i adaptacji do zmiany klimatu (Zalewski i wsp., 2020).

6.1. Wpływ użytkowania zlewni na występowanie zanieczyszczeń w systemach rzecznych

Nie ulega wątpliwości, że systemy lądowe silnie oddziałują na małe ekosystemy wodne, szczególnie ciekii niskiego rzędu (Vannote i wsp., 1980; Wagner i Zalewski, 2000). Przy obecnym stopniu degradacji środowiska przez człowieka, relacja pomiędzy zagospodarowaniem zlewni a jakością ekosystemów wodnych jest szeroko dyskutowanym zagadnieniem naukowym (Rimer i wsp., 1978; Wang i wsp., 2016; Piniewski i wsp., 2015; Mello i wsp., 2018). Presja ta jest szczególnie wyraźna w zakresie początkowych odcinków systemów rzecznych, do III rzędu (Strahler, 1957). Ich wrażliwość na zmiany zachodzące w skali zlewni, ma związek z relatywnie dużym wpływem obszaru lądowego w porównaniu do małej objętości wody w korycie (McGarrigle, 2014). W kontinuum rzeczonym małe ciekii są najczęściej zdegradowane na skutek działalności człowieka (Meybeck, 2002), a warto dodać, że według estymacji mogą stanowić nawet 89% łącznej długości globalnych systemów rzecznych (Downing i wsp., 2012). Przy braku potencjału buforującego w zlewni, jakość małych cieków ulega dynamicznym zmianom w zależności od dopływu zanieczyszczeń, najczęściej wypłukiwanych wraz z opadami (Wagner i Zalewski, 2000; Wohl, 2017). Znaczenie cieków o niskiej rzędowości jest również duże w kontekście bioróżnorodności (Finn i wsp., 2011; Biggs i wsp., 2017) na skutek wysokiej

heterogenności siedlisk (Callanan i wsp., 2014), w warunkach zachowanej łączności poprzecznej i podłużnej doliny rzecznej (Obolewski i wsp., 2009; Obolewski, 2011).

Dlatego, w niniejszej pracy do analizy dynamiki występowania zanieczyszczeń w systemach rzecznych wybrano cztery zlewnie, których litologia posiada zbliżoną charakterystykę, a badane cieki ten sam typ abiotyczny. Tereny zurbanizowane zajmują we wszystkich zlewniach ok. 3% powierzchni, z kolei łąki i pastwiska oraz uprawy mieszane stanowią łącznie średnio ok. 14% powierzchni zlewni. Gradient zróżnicowania występuje w przypadku kategorii „grunty orne” i „sady i plantacje”, jak również „las i ekosystemy semi-naturalne”, co umożliwiło porównanie wpływu tych form zagospodarowania, na parametry jakościowe badanych rzek i ich dynamikę czasoprzestrzenną. Łączny udział form presji związanych z sadownictwem i gruntami ornymi układał się w gradiencie od 57,3 do 80,6%, natomiast w samej kategorii sadów od 0,1 do 62,9%.

Dynamika przestrzenna parametrów jakości wody w badanych zlewniach

W celu identyfikacji czynników decydujących o zróżnicowaniu jakościowym badanych rzek, przeprowadzono analizę głównych zmiennych składowych (PCA). Zlewnie zgrupowały się w odrębne obszary co wskazuje na zróżnicowanie ich jakości na podstawie analizowanych zmiennych. Szczególnie zlewnia 1 zajęła osobną przestrzeń na wykresie, zajmując zdecydowanie większy obszar, co również wskazuje na duże zróżnicowanie jakości w ujęciu czasowym. Dystrybucja punktów zlewni 2, również wskazywała na przesunięcie w stronę wektorów zmiennych związanych z zanieczyszczeniem, szczególnie cząsteczkowym (P_{og} , ZWO, ZO). Jak można zauważyć, wskazuje to na możliwość transportu fosforu w formie cząsteczkowej wraz z zawiesiną. W przypadku cząstek stałych, materii organicznej oraz form ogólnych azotu i fosforu dominującą rolę odgrywa spływ powierzchniowy oraz erozja (Allan i wsp., 1997), podczas gdy zanieczyszczenia w formie rozpuszczonej, mogą trafiać do ekosystemów wodnych zarówno ze spływem powierzchniowym jak i podpowierzchniowym (Hubbard i wsp., 1989). Pomimo zbliżonej powierzchni upraw sadowniczych do zlewni 1, zlewnia 2 zajmowała bardziej centralną pozycję na wykresie, częściowo zajmując nawet ten sam obszar co zlewnie 3 i 4. Przyczyną tego zjawiska może być zwiększony udział stref ekotonowych w dolinie rzecznej Mogielanki, co zostanie opisane w późniejszym rozdziale. Zdecydowanie mniejszy wpływ zanieczyszczeń obserwuje się dla zlewni 3 i 4, których pozycja na wykresie korelowała tylko ze stężeniem tlenu rozpuszczonego, co również potwierdza ich lepszy stan chemiczny. Zanieczyszczenia w formie stałej i rozpuszczone mają odmienne mechanizmy transportu ze zlewni do systemu rzecznej. Uzyskane obserwacje wskazują na większą intensywność transportu zanieczyszczeń z obydwu zlewni z dominującym udziałem sadów. Jak wskazują niedawno opublikowane badania Yang i wsp. (2020), sady owocowe wpływają negatywnie na poziom zwierciadła wód gruntowych,

prowadząc do przesuszania wierzchniej warstwy gleby, co w konsekwencji prowadzi do zintensyfikowanej erozji.

Ponieważ jednym z podstawowych mechanizmów erodowania cząsteczek gleby jest spływ powierzchniowy, formujący się na skutek opadów, przeanalizowano wpływ tego czynnika na jakość badanych rzek. Zaobserwowano negatywną korelacją pomiędzy pH i większością okresów opadu poprzedzających pobór, co może świadczyć o uwalnianiu ze zlewni, pod wpływem wypłukiwania, substancji zakwaszających odczyn wód. Obserwacja ta była istotna dla zlewni z dominującym udziałem sadów (1 i 2). Podobne obserwacje przedstawili Chen i Lu (2014) dla rzek wyżynnych, użytkowanych rolniczo we wschodnich Chinach. Należy podkreślić, że zakwaszenie gleb jest problemem powszechnym (Sumner i Noble, 2003), który dotyka takich zjawisk jak dostępność substancji odżywczych dla upraw rolniczych oraz ogólnej degradacji gleb (Ulrich, 1986). Na poziom zakwaszenia systemów rzecznych w zlewniach rolniczych, wpływają w największym stopniu takie jony jak NO_3 , SO_4 i organiczne substancje rozpuszczone (Ulrich, 1986; De Vries i Breeuwsma, 1987). Okresowe obniżanie pH w systemach rzecznych może również wpłynąć na obieg innych zanieczyszczeń np. związków fosforu (Zhou i wsp., 2005; Temporetti i wsp., 2019). Ujemną korelację w badanych zlewniach wykazano pomiędzy stężeniem tlenu w wodzie a opadem, co było obserwowane również przez innych autorów (Chen i Lu, 2014). Przyczyną tego zjawiska może być przedostawanie się do wód materii organicznej, zawiesiny oraz składników odżywczych, które zwiększają tempo metabolizmu heterotroficznych bakterii tlenowych (Harremoes, 1982). Dodatnią korelację dla zawartości ZWO, ZO, P_{og} i N_{og} stwierdzono dla wszystkich kategorii opadu w ujęciu wszystkich zlewni. Warto jednak podkreślić, że dla zlewni sadowniczych korelacja ta była wyraźna tylko dla ZO. Inaczej sytuacja prezentowała się dla zlewni z mniejszym udziałem sadownictwa, gdzie wypłukiwaniu podlegały jednocześnie ZO i ZWO. Świadczy to o zróżnicowaniu w sposobie użytkowania powierzchni. Istotną statystycznie korelację obserwowano dla P_{og} i opadu, który wystąpił w krótkim odstępie czasu, do 3 dni, co świadczyć może o przedostawaniu się tych zanieczyszczeń na drodze spływu powierzchniowego, co obserwowano również w przypadku innych zlewni użytkowanych rolniczo i sadowniczo (Niu i wsp., 2020). N_{og} również był skorelowany z opadem, który wystąpił od 4 do 14 dni przed pomiarem. W górnej części zlewni 1, użytkowanej sadowniczo (ok. 58% zlewni) stwierdzono duże ilości zawiesiny ogólnej i organicznej, których średnie wartości kształtowały się na poziomie $39,21 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla zawiesiny ogólnej i $26,26 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla zawiesiny organicznej. Świadczy to bezpośrednio o wysokim stopniu degradacji struktury gleby i uruchomieniu procesów erozji. Występowanie zanieczyszczeń takich jak N_{og} , N-NO_3 oraz P_{og} było skorelowane z występowaniem terenów uprawnych i sadów w górnej zlewni rzeki Dongjiang w Chinach (Ding i wsp., 2016). Z kolei Mello i wsp. (2018) wykazali korelacje udziału rolnictwa w powierzchni zlewni z cząsteczkami stałymi, P_{og} i N_{og} w systemach rzecznych. Istotna,

dodatnia korelacja dla ŚOR wystąpiła tylko w przypadku opadu, który wystąpił w ciągu 1 dnia przed poborem, na terenie zlewni 1. Porównując ze sobą odpływy analizowanych zlewni, nie stwierdzono wpływu zróżnicowanego użytkowania terenu na wstępowanie N_{og} , ZO i ZWO. Może mieć to związek ze stosunkowo dobrze zachowaną strukturą doliny rzecznej Rykolanki w jej dolnym odcinku, co sprzyja procesom samooczyszczania w kontinuum rzeczonym. Istotna różnica pojawiła się jednak dla P_{og} , pomiędzy zlewniami z dominacją sadów a tymi z dominacją obszarów ornych. Świadczyć to może o intensywniejszym procesie erozji cząsteczek bogatych w fosfor, który następnie w korycie rzeczonym podlega naprzemiennej mobilizacji i retencji.

W celu potwierdzenia wyników analizy PCA, zastosowano analizę korelacji poszczególnych zmiennych. Z uzyskanych wartości korelacji wyraźnie wynika, że to uprawy sadownicze w większym stopniu wyjaśniają ogólną presję na badanym obszarze. Mineralne formy azotu i fosforu, pomimo dodatniej korelacji wobec użytkowania rolniczego i sadowniczego, oraz ujemnej korelacji z systemami leśnymi, nie były istotne statystycznie. Możliwą przyczyną jest znaczący udziałem rolnictwa i sadownictwa we wszystkich badanych zlewniach (od 57 do 80%), gdzie poziom oddziaływania jest już na tyle wysoki, że nie obserwuje się wyraźnych różnic w systemach rzecznych. Jedyną frakcją biogenów, która podlegała zróżnicowaniu przestrzennemu był P_{og} , którego większe stężenia wykrywane były na terenie zlewni sadowniczych. Sumaryczne stężenie ŚOR było skorelowane dodatnio zarówno z całkowitą powierzchnią systemów rolniczo-sadowniczych jak i samymi sadami, przy jednocześnie negatywnej korelacji z powierzchnią upraw orkowych.

Dynamika czasowa (sezonowa) jakości wód w badanych systemach rzecznych

Monitoring prowadzono we wszystkich sezonach, w celu weryfikacji czy stan chemiczny badanych systemów rzecznych jest zależna od pór roku. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, zróżnicowaniu sezonowemu, na stanowiskach ujścia badanych zlewni do Pilicy, podlegają takie parametry jak pH, O_2 , ZO, ZWO oraz NH_4 ($p < 0,05$). Sezonowe zróżnicowanie poziomu tlenu jest wypadkową zmiany temperatury w systemach rzecznych a co za tym idzie rozpuszczalności fizycznej tlenu w wodzie oraz jest powszechnie obserwowane w systemach rzecznych (Shi i wsp., 2017), jak jednak można zauważyć, korelacja ta widoczna była tylko dla zlewni 3 i 4, co sugeruje, że pod wpływem wyższej presji zanieczyszczeń, dynamika zmian tlenu jest zdominowana przez proces tlenowego rozkładu zanieczyszczeń (**załącznik 1**). Z kolei dynamika sezonowa występowania zawiesiny w wodach płynących jest wypadkową rozwoju pokrywy roślinnej oraz opadów, przy czym w sezonie zimowym w strefie umiarkowanej, na skutek spadku oddziaływania wegetacji, mniejsze opady wystarczają do uruchomienia podobnej ilości zawiesiny jak w przypadku miesięcy ciepłych, z większą sumą opadów (Steegeen i wsp., 2000). Jednocześnie dochodzi do wypłukiwania materii organicznej, której ilość w wodach

powierzchniowych wzrasta zarówno na skutek bezpośredniej działalności człowieka jak i zmian klimatycznych (Rodriguez-Murillo i wsp., 2015). Obniżona zawartość jonów NH_4 w sezonie letnim może mieć związek z większą liczebnością bakterii zdolnych do przeprowadzania procesu anammox (Yang i wsp., 2017), jak również wzrostem organizmów autotroficznych, dla których NH_4 stanowi atrakcyjniejsze źródło azotu niż inne mineralne formy (Gao i wsp., 2019).

Porównując skrajnie użytkowane zlewnie 1 i 4, w analizie PCA dane dla odpływów pogrupowano sezonowo (**Wykres 33**). Wykres głównych zmiennych składowych uwypuklił różnice pomiędzy zlewniami, których punkty zajęły przeciwległe obszary wykresu, a dodatkowo zaobserwowano duży rozrzut wyników wiosennych i letnich dla odpływu rzeki Rykolanki, co świadczy o wysokiej dynamice występowania zanieczyszczeń oraz zwiększonej presji. Przyczyną tej rozpiętości nie może być wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia (st. 3), które generuje zbliżony poziom zanieczyszczeń w ujęciu całorocznym (Zhou i wsp., 2016), a większy wpływ mogą mieć procesy związane z użytkowaniem zlewni, hydrologią lub związane z przemieszczaniem zanieczyszczeń w kontinuum rzeczonym. Wpływ punktowego zanieczyszczenia, na jakość odpływu do Pilicy w zlewni uwidaczniał się jedynie w przypadku SPC ($p < 0,05$). W obliczu mniejszej presji zanieczyszczeń, w zlewni 4, obserwowano wyraźne przesunięcie wyników z monitoringu zimowego w stosunku do reszty obserwacji. Zależność ta nie wystąpiła w przypadku zlewni 1, prawdopodobnie na skutek zbyt dalego posuniętej degradacji jakości systemu rzeczego Rykolanki.

6.1.1. Występowanie zanieczyszczeń pestycydowych w systemach rzecznych

Zużycie ŚOR dla poszczególnych rodzajów upraw jest bardzo zróżnicowane, przy czym najczęściej na jednostkę powierzchni stosuje się w uprawach sadowniczych (Vymazal i Brezinova, 2015; GUS, 2018). Szczególnie duże ilości ŚOR zużywa się w uprawach jabłoni gdzie zużycie może wynosić nawet $10,464 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. W województwie mazowieckim 45,6% sadów jest zajmowane przez uprawę jabłoni, zaś w województwie łódzkim 12,7%. Są to dwa dominujące województwa pod względem uprawy jabłoni (GUS, 2018). Warto podkreślić, że zanieczyszczenie pestycydami notowano w tym regionie w przeszłości w zakresie wód gruntowych (Badach i wsp., 2007). Zanieczyszczenia pestycydowe w systemach rzecznych sąsiadujących z uprawami jabłoni wykrywano w Nowej Zelandii (Suckling i wsp., 1999), Portugalii (Cerejeira i wsp., 2003) oraz RPA (Schultz 2001a; Dabrowski i wsp., 2002). W badanych zlewniach pozostałości co najmniej jednego pestycydu wykryto w 82% pobranych próbek wody ($n = 144$). Dla porównania, Smiley Jr i wsp. (2014) wykryli mieszaninę w 63,8%, zaś pojedynczy pestycyd w 19,1% próbek analizowanych w małych zlewniach na terenie Ohio (USA). Odnosząc się do tych wyników, pojedynczy związek w analizowanych próbach wykryto w 20%, zaś mieszaninę co najmniej dwóch substancji w 62%, więc uzyskano bardzo zbliżone wyniki. Łącznie zidentyfikowano 12 substancji o charakterze insektycydowym (wliczając

akracyd i repelent na insekty), 10 o charakterze herbicydowym i 9 fungicydów. Odwrotna kolejność pod względem występowania została zidentyfikowana w Republice Południowej Afryki, gdzie Curchod i wsp. (2020) zidentyfikowali 13 fungicydów, 12 herbicydów i 9 insektycydów.

Należy podkreślić, że presja substancji pestycydowych na systemy rzeczne w Polsce jest stosunkowo słabo rozpoznana. Pierwsze doniesienia o obecności związków pestycydowych dotyczyły dolnego odcinka Wisły (Taylor i Bogacka, 1979). Obecności pestycydów w osadach Wisły na odcinku od Krakowa do Gdańska była identyfikowana również przez Dmitruk i wsp. (2008), zaś w wodach Odry m.in. przez Tomza-Marciniaka i wsp. (2010). Część badań dotyczyła również bioakumulacji w organizmach takich jak węgorz europejski (*Anguilla anguilla* L.) (Szlinger-Richert i wsp., 2010) czy okoń (*Perca fluviatilis*) (Falandysz i wsp., 2004), wpływu na litoral jeziorny (Lew i wsp., 2013) oraz akumulacji w osadach (Niewiadowska i wsp., 2015), co świadczy o powszechnej obecności substancji pestycydowych w wodach płynących. Część opracowań na temat zanieczyszczeń pestycydowych dotyczy również obszaru morza Bałtyckiego, gdzie badano akumulację w ichtiofaunie (Waszak i wsp., 2014). W Polsce prowadzono również badania na temat zawartości substancji pestycydowych w opadach (Polkowska i wsp., 2000). Łącznie 10 substancji pestycydowych wykryli Dragon i wsp., (2019) badając punktowe ujęcie wody na rzece Warcie. Analiza była prowadzona w ujęciu sezonowym i wykazała najwyższe stężenia pestycydów w okresie jesiennym. Badania wód powierzchniowych prowadzili również Barchańska i wsp. (2017) oznaczając stężenie wybranych, wycofanych z użycia herbicydów na terenie Polski. Dotychczas, najobszerniejszą analizę oddziaływania ŚOR na wody powierzchniowe Polsce, przedstawili Casado i wsp. (2019), prezentując dane dla trzech rzek (Drwęca – woj. Warmińsko-Mazurskie, Wkra – woj. Mazowieckie, Mławka – woj. Mazowieckie), gdzie stwierdzono obecność od 16 do 34 substancji pestycydowych, co stanowi wynik zbliżony do obserwowanego w niniejszej pracy. W regionie grójeckim (teren zlewni 1), w przeszłości wykrywano substancje pestycydowe w źródłach wody pitnej co również zostało powiązane z obszarami sadowniczymi (Badach i wsp., 2007). Zanieczyszczenie wykryto wtedy prawie w 100% badanych prób. Niniejsza praca to prawdopodobnie pierwsza próba czasoprzestrzennego wyjaśnienia dynamiki występowania dużej grupy pestycydów (screening w kierunku 95 substancji) w systemach rzecznych na terenie Polski.

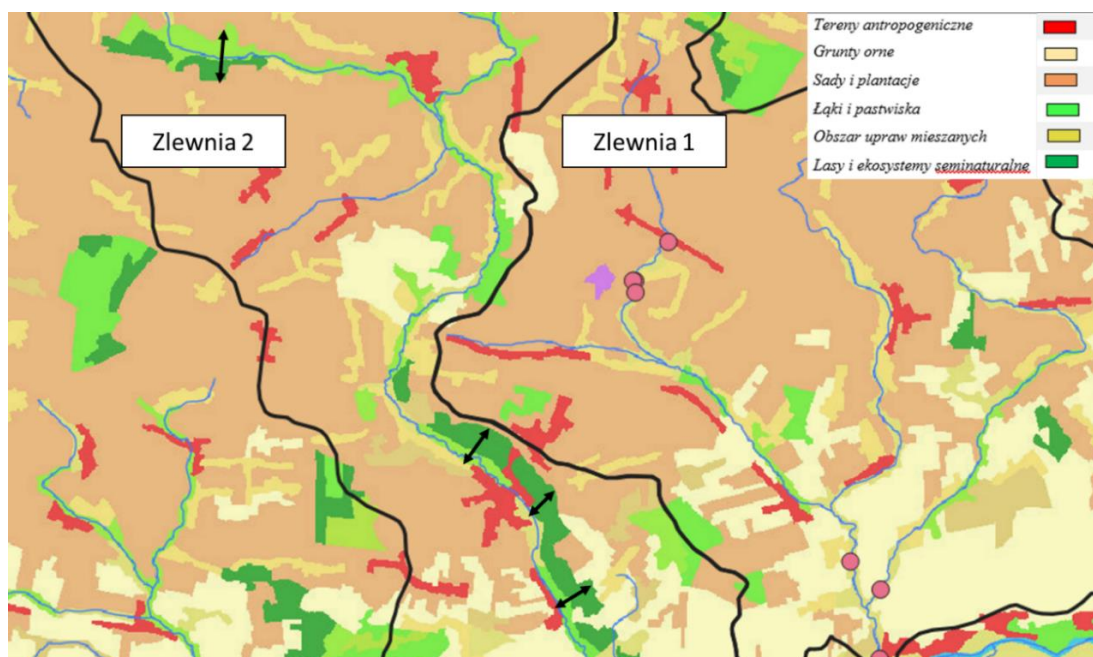
Zjawisko czasowego rozkładu występowania pestycydów w systemach rzecznych jest coraz częściej poruszane w badaniach (Smiley Jr. i wsp., 2014; Cui i wsp., 2020; Curchod i wsp., 2020). Przyczyną dystrybucji czasowej jest m.in. uzależnienie terminów aplikacji określonych środków ochronnych, od etapów rozwoju roślinności lub okresów wylęgania insektów. Fungicydy i insektycydy są zazwyczaj aplikowane zapobiegawczo-ochronnie, kilkakrotnie w ciągu roku. Z kolei herbicydy, są aplikowane zarówno przedwschodowo jak i po wschodzie

roślinności niepożądaney, w zależności od typu upraw. Największy udział herbicydów w wykrywanych próbkach oraz fakt, że dwie najczęściej wykrywane substancje (MCPA, 2,4-D) posiadają charakter herbicydowy, może świadczyć o dużym zanieczyszczeniu zlewni tymi związkami i powszechnym narażeniu. Herbicydy, w tym MCPA i 2,4-D, są również stosowane w zwalczaniu chwastów w sadownictwie (Program Ochrony Jabłoni, 2020).

W punkcie 1, który podlega największej presji ze strony sadownictwa, podwyższone stężenia ŚOR wykryto 07 kwietnia 2018 r. ($4,563 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) oraz 09 czerwca 2019 r. ($4,413 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), co poniekąd koreluje z terminami intensywnej aplikacji ŚOR w rolnictwie i sadownictwie (Program Ochrony Jabłoni, 2020). Kompozycja substancji pestycydowych ulegała zróżnicowaniu czasowemu, jednak nie odnotowano istotnej statystycznie różnicy pomiędzy sezonami zarówno w zakresie sumarycznego stężenia jak i liczby wykrywanych substancji. Sezonowe występowanie substancji pestycydowych w systemach rzecznych może być powiązane zarówno z kalendarzem praktyk rolniczych, procesami meteorologicznymi oraz charakterystyką stosowanych substancji (np. rozpuszczalność). Cui i wsp. (2020) w analizowanej zlewni rzeki Ugie, w Szkocji, wykryli najwyższe stężenia pestycydów w wodzie w okresie zimy lub jesieni w zależności od wybranego punktu pomiaru. Istotną statystycznie różnicę w występowaniu pestycydów sezonowo wskazali Smiley Jr. i wsp. (2014), jednak w przypadku analizowanej przez nich rzeki w Ohio, największy procent próbek z wykrytymi substancjami pestycydowymi dotyczył lata i jesieni dla roku 2007, ale już dla 2008 i 2010 najwięcej próbek pozytywnych przypadło na wiosnę, zaś w 2009 na lato. W 2011 autorzy nie znaleźli różnic istotnych statystycznie pomiędzy sezonami. Powyższe wyniki, jak również uzyskany brak istotności pomiędzy sezonami w niniejszej pracy, wskazują, że dynamika występowania pestycydów podlega regulacji przez wiele czynników, nie do końca związanych z praktyką rolniczą, a wysokie zanieczyszczenia mogą pojawiać się w systemach rzecznych w ciągu całego roku. Dodatkowo, analizowane ŚOR stanowiły jedynie substancje rozpuszczone, co może świadczyć, że za dynamikę ich występowania odpowiada nie tylko mechanizm wymywania ze zlewni lecz inne procesy, np. związane z wtórnym uwalnianiem z osadów, co obserwował również Schultz (2001b). Pestycydami, które były wykrywane praktycznie w całym okresie prowadzonego monitoringu w górnej części zlewni 1 były boskalid (fungicyd), stosowany w uprawie jabłoni do zwalczania gorzkiej zgnilizny (*Neofabraea spp.*), choć w zaleceniach Programu Ochrony Jabłoni (2020), wskazane jest jego stosowanie jednokrotne, a maksymalnie dwukrotne w trakcie sezonu wegetacyjnego. Równie często wykrywano chlorantraniliprol i metoksyfenozyd (insektocydy), stosowane m.in. do zwalczania owocówki jabłkóweczki (*Cydia pomonella*), a także MCPA i 2,4-D (herbicydy) stosowane do zwalczania chwastów. Jak można zauważyć, związki te w większości są charakterystyczne dla upraw jabłoni, które dominowały w kompozycji sadów na terenie zlewni 1 i zlewni 2. Relacja pomiędzy rodzajem upraw w zlewni, a specyficznymi dla danych upraw związkami pestycydowymi wykrywanymi w rzekach były odnotowywane również przez innych autorów

(Cui i wsp., 2020; Curchod i wsp., 2020). Jednocześnie analizowano wpływ intensywności opadów na wymywanie substancji pestycydowych i dodatnią korelację ($p > 0,05$) stwierdzono dla substancji takich jak DEET, fluopyram, fluksapyroks, karbedazym, MCPA i 2,4-D. Istotną statystycznie korelację ($p < 0,05$) odnotowano dla 2,4-D i sumarycznego opadu 30-dniowego ($r = 0,66$). Transport substancji pestycydowych jest złożony, ze względu na odmienny charakter fizykochemiczny każdej z substancji.

Przestrzenna dynamika występowania pestycydów w systemach rzecznych jest uwarunkowana głównie poprzez zagospodarowanie zlewni. Zaobserwowano istotną różnicę pomiędzy sumarycznym stężeniem pestycydów pomiędzy zlewniami 1 i 4 oraz zlewniami 3 i 4. Brak obserwowanych różnic dla zlewni nr 2, wiąże się z niższym stężeniem sumarycznym ŚOR, pomimo podobnej presji ze strony użytkowania zlewni. Jednocześnie w wodach rzeki Mogielanki (zlewnia 2) wykrywano zbliżoną, a nawet większą w okresie letnim, liczbę substancji pestycydowych niż w przypadku zlewni 1. Poszukując przyczyn tego zjawiska, zauważyć należy, że rzeka Mogielanka posiada znacznie lepiej zachowaną strukturę doliny rzecznej ze strefami buforowymi dochodzącymi nawet do 1 km szerokości, a wielu miejscach wynoszącymi ok. 500 m (**Rycina 12**). Niektórzy autorzy, jak Petersen i wsp. (1992) podają szerokość w zakresie 10-30 m, inni zaś wskazują, że dopiero strefa buforowa o szerokości 100 m jest w stanie w większości zredukować negatywny wpływ rolnictwa na ekosystemy wodne (Shen i wsp. 2015).



Rycina 12. Zróżnicowanie stref ekotonowych pomiędzy zlewnią rzeki Rykolanki (Zlewnia 1) oraz zlewnią rzeki Mogielanki (Zlewnia 2), gdzie udział sadów w powierzchni zlewni wynosi odpowiednio 58 i 63%. Czarnymi strzałkami zaznaczono miejsca, gdzie strefa buforowa przekracza 500 metrów. Nie stwierdzono takich miejsc w zlewni 1.

Strefy ekotonowe pełnią kluczową rolę dla sterowania jakością ekosystemów wodnych, nie tylko poprzez buforowanie dopływających ze zlewni zanieczyszczeń, ale również stymulując

procesy samooczyszczania w korycie rzeczonym (Zalewski, 1993; Naiman i wsp., 2005; Dosskey i wsp., 2010). Efektywność oddziaływania stref buforowych jest potwierdzone wobec zanieczyszczeń biogenicznych (Ding i wsp., 2016; Izydorczyk i wsp., 2018) jak również wobec substancji pestycydowych (Niu i wsp., 2020). Niektórzy autorzy, wręcz wskazują na większe znaczenie występowania oraz struktury stref buforowych w kształtowaniu jakości wód w systemach rzecznych, niż struktury zagospodarowania całej zlewni (Shen i wsp., 2015; Shi i wsp., 2017). Badania te wymagają jednak dalszego rozwijania, gdyż uzyskiwane rozbieżności mogą wynikać z różnych metod modelowania przestrzennego (Ding i wsp., 2016).

Mniejsze zlewnie cechują się większym dynamizmem w zmianach jakościowych i ilościowych wykrywanych pestycydów (Crawdord, 2001). Badania Smiley Jr. i wsp. (2014) wskazują, że wielkość analizowanej zlewni nie wpływa na występowanie pestycydów w rzekach, jednak należy zwrócić uwagę, na małą różnicę wielkości pomiędzy analizowanymi w pracy zlewiami (średnio 1,3 i 4,1 km²). Schulz (2004) analizował wpływ wielkości zlewni na występowanie pestycydów (z grupy insektycydów) w pracy przeglądowej i wykazał, że ryzyko wzrasta wraz z malejącą powierzchnią zlewni. Również Szöcs i wsp. (2017) wskazali, że ryzyko występowania pestycydów w systemach lotycznych istotnie wzrasta dla zlewni mniejszych niż 30 km². Analizowane w niniejszej pracy zlewnie miały powierzchnię od 92,3 do 225,4 km². W przypadku pestycydów, uważa się, że maksimum koncentracji następuje w obszarach cieków o niskiej rzędowości, położonych na terenach rolniczych w okresie pierwszych deszczy po wiosennej aplikacji (Meybeck, 2002). Następnie stężenie maleje wraz ze wzrostem rzędowości rzeki, niemniej jednak, nie należy zapominać o tym, że zanieczyszczenia te mogą podlegać bioakumulacji w określonych grupach biotycznych (Clasen i wsp., 2018). Rozpatrując wyniki uzyskane dla rzeki Rykolanki, zaobserwowano opisany model występowania związków pestycydowych. Stanowiska górnej zlewni, st. 1 i st. 2, to odpowiednio średnie sumaryczne stężenie ŚOR na poziomie 2,222 μg·dm⁻³ i 2,431 μg·dm⁻³, podczas gdy stężenie notowane na odpływie było niższe i wynosiło średnio 0,639 μg·dm⁻³. Najwyższe zidentyfikowane stężenie sumaryczne ŚOR wyniosło 10,873 μg·dm⁻³ dla st.2 podczas monitoringu przeprowadzonego 22.05.2018 r. Wtedy też dokonano obserwacji najwyższego stężenia dla pojedynczego związku, którym było MCPA w stężeniu 6,290 μg·dm⁻³. Pobór ten był poprzedzony opadem o sumarycznej wartości 30,4 mm, który mógł wpłynąć na wypłukiwanie tych związków ze zlewni lub ich mobilizacji z puli zakumulowanej w korycie rzeczonym. W pracy opublikowanej przez Casado i wsp., (2019), w trzech badanych na terytorium Polski rzekach, wykryto sumaryczne stężenia substancji pestycydowych od 0,013 do 0,454 μg·dm⁻³. Warto również dodać, że użytkowanie zlewni wpływa na liczbę wykrywanych w wodach rzecznych substancji pestycydowych, co potwierdzono w niniejszej pracy uzyskując większą liczbę wykrytych substancji w zlewniach użytkowanych sadowniczo.

Pestycydy mogą migrować do wód gruntowych, gdzie wykrywa się ich obecność (Cerejeira i wsp., 2003), co potwierdzono również na terytorium Polski (Badach i wsp., 2007; Cabalska i in. 2015). Do zagrożeń związanych z obecnością pestycydów w wodach rzecznych należy również zaliczyć nawadnianie terenów rolniczych z wykorzystaniem zanieczyszczonej wody (Estevez i wsp., 2016). Tego typu praktykę zaobserwowano w kilku miejscach w badanych rzekach w trakcie prowadzonego monitoringu. Dostarczanie substancji pestycydowych w niższych dawkach niż te zalecane przez producentów w oprysku, mogą prowadzić do sytuacji nabycia odporności przez gatunki zagrażające plonom oraz zanieczyszczać wtórnie gleby i zbiory roślinne substancjami dodatkowymi, które są stosowane w górnej zlewni przy kompletnie innym typie upraw.

Zgodnie z publikacją Głównego Urzędu Statystycznego (2020), sady i plantacje jabłoni koncentrują się na Mazowszu (rejon grójecki), w województwie lubelskim, w okolicach Sandomierza, a także w Wielkopolsce i województwie łódzkim. W związku z uzyskanymi wynikami w niniejszej pracy, regiony te powinny zostać objęte szczególnym nadzorem w zakresie substancji pestycydowych. Jednocześnie, podkreślić należy fakt, że w niniejszej pracy analizowano jedynie pestycydy rozpuszczone w wodzie, nie zaś te, które w kontinuum rzeczonym wędrowały wraz z cząsteczkami stałymi lub znajdowały się w osadach. Dlatego, możliwa obecność pestycydów w systemach rzecznych może być niedoszacowana. Porównanie uzyskanych wyników dla rzeki Rykolanki z wybranymi pracami naukowymi przedstawiono w **tabeli 23**.

Tabela 23. Porównanie wybranych prac na temat występowania pestycydów w systemach rzecznych z uzyskanymi wynikami dla rzeki Rykolanki. B/D oznacza brak danych.

Badana rzeka	Charakterystyka zlewni	Teren badań	Warunki klimatyczne	Liczba wykrytych pestycydów / liczba poszukiwanych	Procent próbek zawierających co najmniej jeden pestycyd	Wykryte maksymalne stężenie sumaryczne	Maksymalne wykryte stężenie dla pojedynczego związku / sumarycznie	Literatura
Walnut Creek	Przewaga rolnictwa, głównie uprawy soi i kukurydzy	Ohio, USA	Od 903 do 1334 mm	13 na 13	82,9%	B/D	B/D	Smiley Jr. i wsp. 2014
Rzeka Ugie	335 km ² Przewaga rolnictwa	Północno-wschodnia Szkocja	B/D	9 na 9	B/D	4,5 – 45,6 ng·dm ⁻³	31,1 ng·dm ⁻³	Cui i wsp. 2020
Rzeka Douro	98 000 km ²	Półwysep Iberyjski	Approx. 1100 mm	54 na 56	79%	16 300 ng·dm ⁻³	1 265 ng·dm ⁻³	Cruzeiro i wsp., 2017
Badano trzy rzeki: Grabouw, Hex, Piketberg	Owoce ziarnkowe, w tym jabłka (81% zlewni); winogrona (98%); zboża (56%)	RPA	Od 51 do 179 mm w ciągu 7 miesięcy	34 na 248	B/D	B/D	2300 ng·dm ⁻³ obliczone na podstawie próbki pasywnej	Curchod i wsp., 2020
Rzeka Jiulong	14 741 km ² , rolnictwo stanowi 10,4%	Chiny	B/D	82 na 102	>90%	6 524 ng dm ³	3 904 ng dm ⁻³	Zheng i wsp., 2016
Rzeka Rykolanka	162 km ² Sady i plantacje: 59%, grunty orne 22%	Centralna Polska	394,7 mm w 2018 i 559,2 mm w 2019	30 na 95	81%	10 873 ng dm ⁻³	6 290 ng dm ⁻³	

6.1.2. Fosfor – występowanie w systemach rzecznych oraz wpływ zanieczyszczeń obszarowych i punktowych

Analizując zanieczyszczenia biogenne w polskich rzekach można zauważyć pozytywny trend związany ze spadkiem ładunku zanieczyszczeń azotu i fosforu odpływających z terenu Polski do Morza Bałtyckiego. Trend ten jest mocniej zarysowany w zakresie azotu ($r = 0,51$) i mniej w przypadku fosforu ($r = 0,30$) (GIOŚ, 2018; HELCOM, 2018b). Zgodnie z najnowszymi szacunkami Komisji Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku (HELCOM, 2018a) całkowity ładunek fosforu trafiającego z terenu Polski do Morza Bałtyckiego to 13 883 ton, zaś azotu to 194 680 ton rocznie. W przypadku obydwu grup zanieczyszczeń, dominują źródła rozproszone, stanowiąc 59,8% i 50,4% odpowiednio dla azotu i fosforu² (HELCOM, 2018a). Analizując ładunek odprowadzanego fosforu do rzeki Pilicy ze zlewni rzeki Rykolanki, oszacowano roczny ładunek fosforu na 1,937 tony. Na obszarze monitorowanym, ładunek transportowany przez Pilicę wzrasta o ok. 30 ton (Kiedrzyńska i wsp., 2014), więc udział samej zlewni rzeki Rykolanki może odpowiadać za ok. 7% tego przyrostu. W ostatnich latach, na skutek podejmowanych działań, na terenie Państw UE udało się ograniczyć zanieczyszczenie azotu o ok. 18%, lecz zanieczyszczenia związane z fosforem wzrosły o 14% (EEA-SOER, 2020).

Analizując wpływ struktury zlewni na występowanie zanieczyszczeń fosforu nie odnotowano istotnej statystycznie różnicy pomiędzy zawartością P-PO₄ a strukturą zagospodarowania zlewni. Prawdopodobnie na skutek zbliżonych powierzchni upraw wszystkich kategorii, które stanowiły od ok. 60 do 80% powierzchni zlewni, a także większych ilości aplikowanego fosforu w uprawach zbożowych, niż w sadach (Mekonnen i Hoekstra, 2018). W przypadku P_{og}, zlewnie 1 i 2 cechowały się wyższymi stężeniami, niż zlewnie 3 i 4 ($p < 0,05$). Dla P_{og} wystąpiła istotna dodatnia korelacja, nieco wyższa dla powierzchni sadów niż ogólnych form presji rolniczej w zlewni. P_{og} oraz ZO były również dodatnio skorelowane z opadem, co świadczy o występowaniu zasilania analizowanych rzek przez spływ powierzchniowy, wynoszący cząsteczki stałe z powierzchni zlewni. Powyższe obserwacje mają związek z wpływem upraw sadowniczych na intensyfikację procesu erozji (Yang i wsp., 2020). W systemach rolniczych, cząsteczki stałe mogą transportować duże ilości fosforu, aplikowanego w przeszłości w formie nawozów (Withers i wsp., 2001; Perks i wsp., 2015) a intensywność tego procesu jest bezpośrednio powiązana z procesami hydrologicznymi (Wagner i Zalewski, 2000; Zieliński i Jekatierynczuk-Rudczyk, 2015). W przypadku formy rozpuszczonej, pomimo braku korelacji z opadami, zaobserwowano korelację pomiędzy przepływem w st. 7 a stężeniem P-PO₄ ($r = 0,67$; $p < 0,05$). Jest to korelacja zbliżona do tej uzyskanej przez Wagner i Zalewskiego (2000) dla rzeki Luciąży ($r = 0,73$), położonej również w dorzeczu Pilicy. Przepuszczalnym

² Dane pochodzą z roku 2012.

wyjaśnieniem tego zjawiska są zmiany hydrologiczne w korycie rzeczonym, które mobilizują rozpuszczalną frakcję fosforu zakumulowaną w osadach dennych (House, 2003). Odmienne obserwacje uzyskuje się w zlewniach poddanych mniejszej presji ze strony rolnictwa, gdzie stężenie fosforu jest skorelowane ujemnie z przepływem (Banaszuk i Wysocka-Czubaszek, 2005; Zieliński i Jaketierynczuk-Rudczyk, 2015). Jako mechanizm tego oddziaływania autorzy wskazują efekt rozcieńczenia, niwelujący oddziaływanie punktowych źródeł zanieczyszczenia, tak więc rysuje się wyraźna granica pomiędzy dominującą formą presji (rolnictwo a ścieki komunalne) a relacją z cyklem hydrologicznym. W zlewniach zdominowanych rolniczo fosfor w większości trafia do systemów rzecznych na drodze spływu powierzchniowego, wraz z erodowanymi cząsteczkami gleby, stąd jego długotrwałe występowanie w osadach rzecznych i możliwe wtórne uwalnianie (Ouyang i wsp., 2019), podczas gdy w oczyszczonych ściekach dominuje mineralna forma fosforu (Mekonnen i Hoekstra, 2018).

Rozpatrując presję związaną z występowaniem wysokich zanieczyszczeń fosforu w analizowanych zlewniach centralnej Polski, porównano inne prace dotyczące tego obszaru oraz zlewni o podobnym obszarze. Zlewnię rzeki Raszynki (72,42 km²), położonej na obszarze województwa mazowieckiego, analizowała Burzyńska (2015). Zlewania ta posiada zbliżony udział gruntów ornych, które stanowią 74,7% terenu zlewni, zaś stężenia w dolnym odcinku rzeki wyniosły średnio 0,587 mg PO₄·dm⁻³ a w górnym odcinku 2,037 mg PO₄ dm⁻³. Brysiewicz i wsp. (2019) uzyskali wyniki zbliżone w zakresie stężeń P-PO₄ dla małych rzek (Molnicy i Kraski) które są dopływami rzeki Jeziorki i stanowią typ abiotyczny 17, więc ten sam co w przypadku analizowanych w niniejszej pracy, a dodatkowo ich zlewnie są zdominowane przez rolnictwo (ok. 88%). Średnie stężenia dla fosforanów wyniosły 0,503 i 2,023 mg P-PO₄ dm⁻³, odpowiednio dla Kraski i Molnicy. Stężenie P-PO₄ w rzece Molnicy odpowiada średniemu stężeniu w st. 3, a więc w badanym odpływie z oczyszczalni zakładu przetwórstwa owocowo-warzywnego. Poziom fosforanów w rzece Krasce, odpowiada stężeniom które notowane były w górnej części zlewni rzeki Rykolanki (st. 2 średnio 0,499 mg P-PO₄ dm⁻³). Maksymalne stężenia wykrywane w górnej części rzeki Rykolanki były zbliżone do tych wykrytych przez Brysiewicza i wsp. (2019), co może sugerować, że różnica w średnich stężeniach wynika z dłuższego okresu monitoringu w przypadku niniejszej pracy. Z kolei Wojtkowska i Bojanowski (2018) analizując podobne morfologicznie rzeki, położone ok 50 km na północny wschód od terenu badań, określili stężenia fosforu ogólnego w przedziale 0,93 – 8,11 mgP·dm⁻³, przy średnim stężeniu 2,8 mgP·dm⁻³ w rzece Długiej. Stężenie ortofosforanów wyniosło średnio 0,23 mg P-PO₄·dm⁻³, zaś w mniejszym dopływie wyniosło 0,45 mg P-PO₄·dm⁻³. Są to wyniki zbliżone do obserwowanych w trakcie realizacji niniejszej pracy, co świadczy o ogólnym, wysokim zanieczyszczeniu fosforem w rzekach centralnej Polski.

Należy podkreślić, że uzyskane relacje pomiędzy zmiennymi mogą nie w pełni obrazować procesów zachodzących w badanych systemach rzecznych co jest immanentną cechą monitoringu skokowego. Pomimo, znacznej przewagi monitoringu ciągłego w określaniu dynamiki procesów w systemach rzecznych (Meyer i wsp., 2019), powyższe wyniki mogą stanowić wstęp dla dalszej analizy procesów w badanych zlewniach, również w skali rytmu dobowego.

6.1.3. Wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia na jakość systemu rzecznego zlewni rzeki Rykolanki

Pomimo znacznego postępu technologicznego oraz realizacji programów takich jak Krajowy Program Oczyszczania Ścieków Komunalnych, oczyszczalnie ścieków w wielu przypadkach nie funkcjonują w sposób zapewniający dobrej jakości ekosystemów wodnych, będących ich odbiornikami (Kiedrzyńska i wsp., 2014). Obszary wiejskie, są skanalizowane w znacznie mniejszym stopniu niż obszary miejskie, co oczywiście powoduje dodatkową presję na ekosystemy wodne, wywołaną przez nieszczelne zbiorniki bezodpływowe i przydomowe oczyszczalnie, których efektywność jest dyskusyjna (FDPA, 2017). Uważa się, że w państwach ekonomicznie rozwiniętych, rolnictwo posiada dominującą rolę w formowaniu zanieczyszczeń, gdyż problem zagospodarowania ścieków został rozwiązany (UN WWDR, 2018), jak jednak pokazują wyniki uzyskane w zlewni rzeki Rykolanki oraz obserwacje innych autorów (m.in. Kiedrzyńska i wsp., 2014; Harnisz i wsp., 2020) presja zanieczyszczeń punktowych nie może być pomijana w rozpatrywaniu problemów środowiska nawet państw rozwiniętych. Jak wynika z obserwacji prowadzonych przez Haygarth i wsp. (2005) wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia na stężenie fosforu w systemach rzecznych przestaje być istotny dopiero w wyniku przepływu burzowego, który powoduje wzrost znaczenia zanieczyszczenia pochodzącego z terenów rozproszonych. Warto jednak nadmienić, że powyższe obserwacje miały miejsce dla zlewni gdzie dominujący charakter miały łąki i mogą nie mieć zastosowania dla zlewni miejskich czy silnie przekształconych zlewni rolniczych, co wykazano w poprzednim rozdziale porównując relację pomiędzy hydrologią koryta rzecznego a stężeniem P-PO₄.

Rozpatrując analizowany zrzut ścieków podczyszczonych z zakładu zajmującego się przetwórstwem owocowo-warzywnym, zauważyć można, że w przypadku 5 poborów przekroczono wartość 2 mg P_{og} dm⁻³, w przypadku pozostałych 5 poborów przekroczono wartość 1 mg dm⁻³ P_{og}, zaś zaledwie dwa pobory posiadały stężenie poniżej 0,5 mg P_{og} dm⁻³. W przypadku N_{og} wartość 15 mg N_{og} dm⁻³ została przekroczona czterokrotnie, wartość 10 mg N_{og} dm⁻³ trzykrotnie, zaś podczas pozostałych 5 wyjazdów monitoringowych wykrywano stężenia poniżej 5 mg N_{og} dm⁻³. Maksymalne zanotowane stężenia to 29,4 mg N_{og} dm⁻³ oraz 2,840 mg P_{og} dm⁻³. Potencjalnym źródłem form ogólnych jest zawiesina, która w ściekach pochodzących z produkcji owocowo-warzywnej może sięgać nawet 120 000 mg dm⁻³. Z kolei wysoki poziom fosforu może

pojawiać się gdy kwas fosforowy jest wykorzystywany w procesach mycia (JRC, 2018). Przyjmuje się, że zawartość N_{og} i P_{og} w surowych ściekach pochodzących z przetwórstwa jabłek jest na poziomie, odpowiednio $26,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $21 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (JRC, 2018). Sądząc po wykrytym jednokrotnie stężeniu N_{og} w dopływie, tego dnia do rzeki Rykolanki trafiały nieoczyszczone ścieki. Oprócz zanieczyszczeń biogenicznych, ścieki pochodzące z procesu mycia oraz płukania warzyw i owoców mogą zawierać substancje pestycydowe (JRC, 2018). W dopływie średnie stężenie ŚOR wynosiło $0,316 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i wykryto łącznie 12 związków pestycydowych. Dopływ z oczyszczalni w sposób istotny wpływał na podwyższenie stężenia P_{og} i $P\text{-PO}_4$ w badanej rzece, odpowiednio o 30% ($p > 0,05$) i 190% ($p < 0,001$). Na uwagę zasługuje również poziom konduktywności w dopływie, gdyż średnia wartość SPC w tym punkcie wyniosła $3409 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Wpływ dopływu z oczyszczalni utrzymywał się nawet 10 000 m poniżej, w st. 5 ($p < 0,001$) oraz w samym odpływie do Pilicy, 16,3 km poniżej ($p < 0,05$). Wykorzystując wyniki analizy chromatograficznej, jako jony odpowiedzialne za wzrost konduktywności należy wskazać kationy Na, których średnie stężenie na dopływie ze st. 3 wyniosło $844,73 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz aniony Cl, których stężenie wyniosło $170,97 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Maksymalna wartość Na w dopływie z oczyszczalni wyniosła $1258,10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, zaś Cl $520,87 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Chlor jest stosowany w przetwórstwie owocowo-warzywnym w procesie mycia oraz w celu ograniczania populacji bakterii. Zdarza się, że w produkcji stosuje się mierniki gęstości zawierające inne stężenia solanki, która może wpływać na zasolenie dopływu (JRC 2018). Jednocześnie, w zlewni 1, powyżej dopływu ze st. 3, konduktywność utrzymywała się na bardzo wysokim poziomie, odpowiednio $1032,28$ i $917,33 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Badając ten sam typ abiotyczny rzek, również w centralnej Polsce, Brysiewicz i wsp. (2019) zidentyfikowali konduktywność na poziomie 813 i $739 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$, co jest niższą wartością, niż w górnej części rzeki Rykolanki oraz na odpływie. Zlewnia 4, gdzie wykryto najniższe wartości konduktywności (średnia $391,55 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) cechowała się najwyższą lesistością (23,35%). Korelacja pomiędzy procentowym udziałem lasów w badanych zlewniach a SPC była ujemna i wynosiła $r = -0,78$ ($p < 0,001$). Konduktywność była wyraźnie skorelowana z całością przekształceń rolniczych ($r = 0,97$) i obecnością sadów ($r = 0,92$), co wpływa na ilość wypłukiwanych substancji rozpuszczonych z gleb, szczególnie pochodzenia nawozowego.

Zagrożeniem dla jakości wód jest również temperatura wprowadzanych ścieków. Średnia temperatura w st. 3 wynosiła $24,5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5,2$ i zdecydowanie podwyższała temperaturę rzeki, gdyż temperatura w punkcie 4, była średnio wyższa o $8,2 \text{ }^\circ\text{C}$ w stosunku do st.2 ($p < 0,01$). Wpływ nie był już zauważalny w st. 5. Wysoka temperatura w st. 3 może mieć związek z procesem pasteryzacji lub termicznego obierania lub termicznego blanszowania, które są stosowane w produkcji przetworów rolno-spożywczych (JRC, 2018) Ponadto, w procesie produkcji przetworów owocowo-warzywnych, w ściekach można wykrywać duże ilości cukrów i pektyn (Konieczny i Szymański, 2007), które nie były badane w niniejszej pracy, lecz mogą przyczyniać

się bezpośrednio do zaburzania składu mikroflory w rzece Rykolance, pomiędzy stanowiskiem 2 i 4. Zawartość tlenu w dopływie z oczyszczalni wynosiła średnio $3,52 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \pm 1,70$, co wskazuje na intensywne wykorzystywanie tlenu w procesie rozkładu materii organicznej i związków chemicznych, jednak nie wpłynęło to istotnie na rzekę Rykolankę, która powyżej dopływu z oczyszczalni również cechowała się niską zawartością tlenu.

Zła jakość ścieków podczyszczanych przez zakład przetwórstwa owocowo-warzywnego w negatywny sposób oddziałuje na system rzeczny. Według danych szacunkowych, segment przetwórstwa owoców i warzyw w Polsce produkuje rocznie ok. 18,3 mln m^3 ścieków (Konieczny i Szymański, 2007).

6.2. Czynniki ograniczające transport fosforu i pestycydów w kontinuum rzeczny

6.2.1. Mobilizacja i retencja fosforu w korycie rzeczny.

W celu identyfikacji potencjału samooczyszczania (retencji) fosforu w rzece Rykolance, do analizy wybrano st. 4, które zamyka silnie zanieczyszczoną zlewnię górną i oddalone o ok. 10 km st. 5. Na tym odcinku, ok 30% długości rzeki ma charakter naturalny z zachowaną strukturą doliny rzecznej (**Zdjęcie 16**). W pierwszej kolejności oszacowano efektywność w usuwaniu badanych związków fosforu, które dla P-PO₄ osiągnęło średni poziom 63,4%, zaś dla P_{og} 42,4%. Poszukując czynników determinujących, wykazano dodatnią korelację dla usuwania P-PO₄ oraz temperatury na st. 5 ($r = 0,65$), zaś ujemną dla zawartości zawiesiny na st. 4 ($r = -0,55$). Dodatni efekt temperatury, może mieć związek ze zwiększonym oddziaływaniem czynników biotycznych, w tym organizmów autotroficznych, które mogą asymilować P-PO₄ lub stymulować proces współstrącania z kalcytem (Reddy i wsp., 1999; House, 2003). Z kolei ujemna korelacja z zawiesiną, może wynikać z dodatkowego ładunku fosforu zaadsorbowanego na powierzchni cząstek stałych, który w systemie rzeczny może ulegać wtórnemu uwalnianiu, obniżając obserwowany efekt samooczyszczania form rozpuszczonych. Negatywną korelację zaobserwowano dla efektywności usuwania P_{og} i pH w st. 5 ($r = -0,59$), choć prawdopodobnie ma to związek z opadem, który jednocześnie wymywał zawiesinę wnoszącą duże ładunki P_{og} a także zakwaszał odczyn wód rzecznych wymywając jony NO₃ i SO₄. Wyższą efektywność usuwania P-PO₄ stwierdzono dla miesięcy ciepłych, szczególnie w okresie lata, kiedy efektywność osiągnęła średnią wartość 84,02%, w porównaniu do sezonu zimowego gdzie usuwanych było jedynie 38,82%. Efektywność poza okresem wegetacyjnym może być w większości przypisana fizyko-chemicznym mechanizmom usuwania P-PO₄, takim jak sorpcja i precypitacja (Heikkinen i wsp., 1995). Zhang i wsp. (2019) przy użyciu modelu matematycznego oszacowali efektywność małych systemów rzecznych w usuwaniu ładunku fosforu ogólnego na poziomie 31%. Efektywność retencyjna dla fosforu wzrasta zazwyczaj wraz z wielkością cieku co ma związek z powiązaniem procesu sedymentacji z usuwaniem fosforu z toni wodnej (Withers i Jarvie, 2008). Potwierdzeniem tej obserwacji jest fakt, że efektywność dla P_{og} nie była tak

zróznicowana i wyniosła latem 46,97% zaś zimą 29,55%, a więc elementy biotyczne nie odgrywały tak znaczącej roli. Zwiększone usuwanie zanieczyszczeń rozpuszczonych w sezonie wegetacyjnym jest zjawiskiem powszechnym w systemach rzecznych (Poikane i wsp., 2019a). Z kolei usuwanie P_{og} nie było tak efektywne w tym okresie, pomimo istotnej roli rozwiniętej pokrywy roślinnej w usuwaniu cząsteczkowego P i zawiesiny (Rowiński i wsp., 2018). Ponieważ stan ekologiczny rzeki Rykolanki jest „poniżej dobrego” (GIOŚ, 2020), może mieć to negatywny wpływ na efektywność procesu samooczyszczania, szczególnie przez czynniki biotyczne (Zieliński i Jaketierynczuk-Rudczyk, 2015). Regulacja rzek i ograniczanie ich łączności z terenami zalewowymi, zdecydowanie obniża ich potencjał do samooczyszczania (Wagner i wsp., 2009; Obolewski i wsp., 2009; Obolewski, 2011; Skłodowski i wsp., 2014; Zieliński i Jaketierynczuk-Rudczyk, 2015).

Transport fosforu w systemach rzecznych można określić jako przemienne występowanie fazy mobilizacji i immobilizacji, wyrażonej jako asymilacja i uwalnianie z tkanek roślinnych, adsorpcja i desorpcja, precypitacja i rozpuszczanie oraz adwekcja i dyfuzja (Reddy i wsp., 1999; Withers i Jarvie, 2008). Dynamika tych procesów jest regulowana m.in. przez procesy hydrologiczne (Haygarth i wsp., 2005, Wagner i Zalewski, 2000), pH w wodach nadosadowych, czy też stężenie tlenu rozpuszczonego (Reddy i wsp., 1999; Mistch i Gosselink, 2015) a także zmiany równowagi oksydacyjno-redukcyjnej środowiska (Gale i wsp., 1994; Klimeski i wsp., 2012), co może prowadzić do wtórnego zanieczyszczenia. Zjawisko to obserwowano pomiędzy stanowiskami 1 i 2, gdzie stężenie P- PO_4 wzrastało średnio o 388%, na odcinku 1 200 metrów, przy stosunkowo niskiej presji ze strony zlewni. Wykazano natomiast, że wraz ze spadkiem tlenu pomiędzy stanowiskami, wzrasta stężenie P- PO_4 ($r = -0,67$; $p < 0,05$) co prawdopodobnie ma związek z ich pulą w zdeponowaną w osadach. W wyniku depozycji materii organicznej w osadach może dochodzić do długo utrzymujących się deficytów tlenowych (Harremoes, 1982). Pomędzy stanowiskami 1 i 2 obserwowano również spadek temperatury, który był istotny statystycznie ($p < 0,01$), co może mieć związek z dopływem wód gruntowych. Dlatego, innym możliwym mechanizmem wyjaśniającym wzrost stężenia P- PO_4 jest wzrost dopływu zanieczyszczonych wód gruntowych o niskiej zawartości tlenu. Może to świadczyć o nieszczelnych systemach kanalizacji. W odległości od 150 do 400 m od koryta Rykolanki znajdują się 4 budynki mieszkalne, jednak są oddzielone 100-metrową strefą buforową, co powinno łagodzić oddziaływanie. Czynnikiem, który również decyduje o formie dostępnego w systemie rzeczonym fosforu jest aktywność enzymatyczna mikroorganizmów zdolnych do rozkładu organicznych form do fosforanów (LeBrun i wsp., 2018).

W rzekach klimatu umiarkowanego procesy przepływu energii i krążenia materii są warunkowane przez czynniki abiotyczne w sezonie zimowym (np. niska temperatura

spowalniająca metabolizm, zredukowana pokrywa roślinna w zlewni zwiększająca erozyjność gleb), podczas gdy w okresie letnim dominują procesy biotyczne (np. asymilacja, produkcja pierwotna) (Withers i Jarvie, 2008; Wagner i Zalewski 2016). Wzrost heterogenności koryta rzecznej powoduje zwiększenie retencyjności co przekłada się bezpośrednio na efektywność w usuwaniu zanieczyszczeń fosforanowych. Należy podkreślić, że w świetle ostatnich badań, usuwanie fosforu nie odbywa się jedynie na drodze immobilizacji w puli trudnodostępnej, lecz jest rozbudowane również o komponent fazy gazowej w postaci fosforowodoru, który może być uwalniany do atmosfery, na drodze procesu zbliżonego do denitryfikacji, a sterowanego przez potencjał oksydacyjno-redukcyjny i wyspecjalizowane mikroorganizmy (Fu i Zhang, 2020).



Zdjęcie 16. Odcinek rzeki Rykolanki, gdzie zachowany został naturalny charakter doliny rzecznej. Zdjęcie pochodzi z aplikacji Google Earth.

6.2.2. Czynniki kontrolujące czasoprzestrzenną dynamikę występowania zanieczyszczeń pestycydowych w systemach rzecznych

W transporcie substancji pestycydowych, kluczowym elementem pozostaje cykl hydrologiczny, a szczególnie procesy wymywania ze zlewni, zarówno na drodze spływu powierzchniowego jak i podpowierzchniowego (Doppler i wsp., 2012; Vymazal i Brezinowa, 2015; Curchod i wsp., 2020). Drogi transportu są najczęściej powiązane z fizyko-chemiczną charakterystyką związków pestycydowych, dla tych które cechują się wyższym powinowactwem do cząstek stałych, zarówno mineralnych jak i organicznych, główną drogą transportu pozostaje spływ powierzchniowy, zaś dla rozpuszczalnych związków, spływ podpowierzchniowy (Wu i wsp., 2004; Vymazal i Brezinowa, 2015). Poszukując czynników odpowiedzialnych za występowanie ŚOR w badanych rzekach, oprócz struktury zlewni, wzięto pod uwagę dynamikę opadów. Opady deszczu z jednej strony mogą zwiększyć ładunek zanieczyszczeń

transportowanych z terenów rolniczych do ekosystemów wodnych, zaś z drugiej strony wpływając na stopień rozcieńczenia zanieczyszczeń (Ulrich i wsp., 2018). Istotną statystycznie korelację zaobserwowano pomiędzy opadem 1-dniowym a stężeniem ŚOR, jedynie w odpływie rzeki Rykolanki. Pozostałe zlewnie i kategorie opadu nie wykazywały korelacji istotnej statystycznie. Może to świadczyć o tym, że dynamika występowania substancji pestycydowych, niejednorodnej grupy związków pod względem fizyko-chemicznym, jest kontrolowana przez większą liczbę czynników niż jedynie opad atmosferyczny i może dochodzić do wtórnego uwalniania z osadów. Zlewnia 1, cechowała się najwyższymi ładunkami pestycydów, więc można przypuszczać, że dopiero przy zwiększonym zanieczyszczeniu, wpływ opadu jest uwidoczny. Najczęściej wykrywana substancja MCPA (68% próbek) posiada współczynnik $\log K_{ow}$ 3,25, a rozpuszczalność w wodzie na poziomie $630 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, z kolei 2,4-D (38% próbek), nie jest tak dobrze rozpuszczalny z K_{ow} 2,73 i rozpuszczalnością na poziomie $310 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Przyjmuje się, że im wyższa wartość K_{ow} tym usuwanie pestycydów w środowisku zachodzi sprawniej, jednak z przeglądu literatury wykonanej przez Vymazal i Brezinova (2015) wynika, że trend ten staje się wyraźny dopiero powyżej K_{ow} wynoszącego ok. 3,5. Wśród najczęściej wykrywanych związków znalazł się również metoksyfenozyd (30% próbek), insektycyd o bardzo niskiej rozpuszczalności, $3,3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i K_{ow} 3,7. Może to świadczyć o dużych ilościach tego związku zakumulowanych w osadach i materii organicznej, co może mieć miejsce na obszarach sadów jabłoni, gdzie jest stosowany do zwalczania insektów m.in. owocówki jabłkówekzki (*Cydia pomonella*). Pomimo obserwacji tej zależności u innych badaczy (Schulz, 2001a; Niu i wsp., 2020), nie wykazano korelacji pomiędzy substancjami pestycydowymi a zawartością zawiesiny całkowitej, która była dodatnio skorelowana z opadem. Przyczyną tego zjawiska może być przyjęta metodyka analizy, która polegała na oznaczeniu substancji rozpuszczonych, a więc w analizie pominięte zostały związki transportowane z zawiesiną. W chwili kiedy zanieczyszczenia znajdują się w korycie rzeczonym, ich dynamika jest kontrolowana przez procesy biotyczne i abiotyczne, które decydują o ich retencji, uwalnianiu, a także biodegradacji.

Zaobserwowano korelację pomiędzy redukcją stężenia ŚOR w rzece Rykolance oraz temperaturą, jak również istotną różnicę w efektywności cieku porównując miesiące ciepłe i zimne na stanowiskach dolnego odcinka rzeki. Może to świadczyć o znaczeniu procesów biotycznych w ograniczaniu zanieczyszczenia w okresach ciepłych, co było również podkreślane przez innych badaczy (Elsaesser i wsp., 2011; Stehle i wsp., 2016). Korelacja efektywności z obecnością innych jonów (Ca, Cl) może mieć związek z procesami sorpcyjnymi, gdzie ujemnie naładowane jony chlorkowe konkurują z substancjami pestycydowymi o charakterze anionowym, zaś dodatnio naładowane jony wapnia zwiększają efektywność procesów sorpcyjnych, jednak badania te muszą być kontynuowane w celu pełnego wyjaśnienia procesu. W okresie miesięcy zimnych odnotowano uwalnianie ŚOR na końcowym odcinku rzeki Rykolanki, lecz ta zależność

nie uwidoczniła się na środkowym odcinku rzeki, pomiędzy st. 4 i 5. Być może skład chemiczny dopływającej rzeki Borówki, mógł wpływać na proces re-mobilizacji zanieczyszczeń, jednak nie zidentyfikowano istotnych korelacji, które mogłyby tłumaczyć to zjawisko na tym etapie prac.

Wpływ materii organicznej na przemieszczanie substancji pestycydowych w rzekach

Jak wykazali Yang i wsp. (2020), utrata materii organicznej z wierzchniej warstwy gleby jest charakterystyczna dla upraw sadowniczych m.in. na skutek obniżenia zwierciadła wód podziemnych i przesychnienia wierzchniej warstwy gleby. To zjawisko można szczególnie zaobserwować w górnej części zlewni 1 gdzie wykrywano najwyższą zawartość materii organicznej (średnio 26,26 mg dm⁻³) co dodatkowo mogło być uwydatnione, przez brak stref buforowych na tym terenie. Materia organiczna ma zdolność do silnego wiązania zanieczyszczeń złożonych, w tym substancji pestycydowych (Sorensen i wsp., 2006; Wu i wsp., 2019). Można to szczególnie zauważyć na terenach rolniczych, gdzie rozproszony transport zanieczyszczeń jest często ograniczony przez zawartość materii organicznej w glebie (Larsbo i wsp., 2013). Dynamika związana z relacją ŚOR i materii organicznej obejmuje również występowanie ŚOR w systemach rzecznych (Ding i Wu, 1993). Rozpatrując wpływ punktowego źródła zanieczyszczenia na rzekę Rykolankę zaobserwowano korelację pomiędzy wzrostem stężenia zawiesiny organicznej a spadkiem sumarycznego stężenia ŚOR. Proces samooczyszczania w tym odcinku rzeki nie był wyjaśniony przez model mieszania stężeń i objętości wód ze stanowisk 2 i 3. Powinowactwo złożonych substancji organicznych, takich jak związki pestycydowe do materii organicznej jest dobrze rozpoznany procesem, który znalazł już zastosowanie m.in. w procesach uzdatniania wody lub oczyszczania ścieków (Sophia i Lima, 2018). Proces ten, cechuje się zmienną efektywnością w zależności od struktury danego związku, jego zdolności do dysocjacji, polarności oraz hydrofobowości, dlatego obserwując zachowanie tych związków w systemach rzeczywistych, można zauważyć, że występowanie niektórych jest dodatnio skorelowane z zawartością materii organicznej w glebach i osadach, zaś u innych taka korelacja może nie występować (Cui i wsp., 2020). Również kwasy humusowe mogą adsorbować zanieczyszczenia organiczne, jednak w procesie desorpcji może dochodzić do ich ponownego uwalniania (Ćwielał-Piasecka i wsp., 2018). Powyższa obserwacja posłużyła do optymalizacji EH-RBN, co stanowiło przedmiot drugiej hipotezy w niniejszej pracy.

Uwalnianie substancji pestycydowych z osadów rzecznych.

Za dynamikę występowania substancji pestycydowych w wodzie odpowiada również zjawisko wewnętrznego zasilania, czyli zjawiska akumulacji zanieczyszczeń w puli trudnodostępnej a następnie ich uwalniania na skutek zmian środowiskowych (Ding i Wu, 1994). Całość interakcji pomiędzy osadami rzeczными a wodą w korycie rzeczonym to zbiór chemicznych, biologicznych i fizycznych zależności, których ujęcie wymaga

interdyscyplinarnego podejścia (Boudreau i Jorgensen, 2001). Przede wszystkim, proces depozycji zanieczyszczeń organicznych transportowanych korytem rzeczny, jest kontrolowany przez potencjał sorpcyjny, fizyko-chemiczne cechy cząsteczki zanieczyszczenia oraz obecny stan wysycenia osadów (Koelmans i wsp., 2010; Cui i wsp., 2020). Jak wykazano, wewnętrzne zasilanie substancji pestycydowych zakumulowanych w osadach rzecznych lub glebach w zlewni może być znaczące dla ogólnego składu tych substancji w systemach wodnych (Curchod i wsp., 2020). Uważa się, że zasilanie wewnętrzne cechuje się niższą dynamiką zmian niż zasilanie z wodami opadowymi, wymywającymi substancje ze zlewni (Cui i wsp., 2020), jednak, rozpatrując sam mechanizm wiązania cząsteczek pestycydów w procesie adsorpcji chemicznej lub fizycznej, należy przyjąć, że gwałtowna zmiana potencjału oksydacyjno-redukcyjnego może prowadzić do uwalniania się substancji pestycydowych. W górnym odcinku rzeki Rykolanki zaobserwowano wzrost zawartości ŚOR pomiędzy st. 1 i 2 o średnio 16% przy istotnej statystycznie korelacji z zawartością tlenu ($r = -0,65$). Innym mechanizmem, który może być powiązany z tym zjawiskiem jest proces biodegradacji. Wykazano, że MCPA jest związkiem podatnym na biodegradację, jednak głównie w warunkach dobrego natlenienia, podczas gdy przy obniżonym stężeniu tlenu, np. w osadach rzecznych praktycznie nie ulega rozkładowi (Soderquist i Crosby, 1975; PMRA, 2006). Ponadto, wykazano, że w okresie niskich temperatur i obniżonego dostępu światła, biodegradacja i fotoliza, przestają mieć znaczenie w procesie usuwania MCPA z systemów rzecznych (Health Canada, 2010). Podobne zjawiska mogą dotyczyć też innych związków pestycydowych. Wzrost zawartości substancji pestycydowych, średnio aż o 199% notowano w okresie miesięcy zimnych, pomiędzy st. 5 a st. 7 na rzece Rykolance, z kolei latem, stężenie było zredukowane o 24%. Powyższa obserwacja również wskazuje na istotną rolę czynników biotycznych w usuwaniu pestycydów. W okresie letnim mogą one obniżać stężenie pestycydów, zaś w okresie zimowym wzrost stężenia mógł wynikać z uwalniania związków wcześniej związanych przez biomasę lub elementy abiotyczne.

Erodowane cząsteczki gleby, które trafiają do systemów rzecznych wraz z wystąpieniem intensywnych opadów, gdy formuje się spływ powierzchniowy, mogą wprowadzać znaczące ilości zaadsorbowanych pestycydów, nawet do $12\ 082\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ podczas pojedynczego opadu a w konsekwencji, mogą uwalniać się z osadów rzecznych w okresie 3,5 miesiąca od zdarzenia (Schulz, 2001b). Dostępność tlenu w systemach rzecznych podlega wahaniom dobowym oraz jest zależne od aktywności mikroorganizmów, co może pośrednio kontrolować uwalnianie się pestycydów zdeponowanych w osadach. Osady w systemach rzecznych mogą stanowić istotne źródło uwalniania związków pestycydowych, nawet wiele lat po zaprzestaniu ich użytkowania (Cui i wsp. 2020). Biorąc pod uwagę fakt, że w Polsce analiza rzecznych osadów w latach 2011-2015 wykazała zaledwie 5,9% niezanieczyszczonych próbek, podczas gdy zanieczyszczone i silnie zanieczyszczone stanowiły 63,6% (Stan Środowiska w Polsce, 2018) oraz prace innych

autorów potwierdzające obecność pestycydów w osadach systemów wodnych (Niewiadowska i wsp., 2015), depozyt ŚOR pozostawiony z przeszłości może być istotnym czynnikiem decydującym o pojawianiu się tych związków w rzekach. Szczególnie w okresach gwałtownych opadów i wezbrań, może dochodzić do uwalniania się zakumulowanych zanieczyszczeń z osadów dennych (Cui i wsp., 2020).

6.3. Stan jakościowy badanych zlewni w świetle Ramowej Dyrektywy Wodnej i Państwowego Monitoringu Środowiska

Ramowa Dyrektywa Wodna weszła w życie dnia 22 grudnia 2000 r., i ustanowiła ramy do ochrony śródlądowych wody powierzchniowych, wód przejściowych, wód przybrzeżnych i wód gruntowych. Wśród celów RDW jest praca nad wzmocnioną ochroną oraz poprawą środowiska wodnego, również w zakresie substancji priorytetowych, określonych w RDW oraz późniejszych załącznikach. Są to substancje, które mają znaczny wpływ zdrowie środowiska wodnego. Z spośród 27 substancji priorytetowych o charakterze pestycydowym, w analizowanych zlewniach wykryto tylko jeden związek (chloropiryfos). W zakresie listy substancji obserwowanych, które mogą pojawić się na liście priorytetowych w przyszłości znajduje się wykryty w badanych zlewniach mekoprop. Jednak pozostałe 28 związków, który wykrywano nie jest ujętych w żadnych ramach monitoringowych. Duże narażenie na substancje pestycydowe w systemach rzecznych oraz potrzeby zmiany w zakresie legislacji i systemu monitoringu jest obecnie szeroko dyskutowanym wyzwaniem (Loos i wsp., 2010; Loos i wsp., 2013; Moschet i wsp., 2014; EC, 2020; Komitet Regionów, 2020). Wysokie koszty związane z analizą substancji pestycydowych zmuszają organy prowadzące monitoring do ograniczania liczby analizowanych stanowisk. Dyskutowany jest obecnie również problem związany z dystrybucją punktów monitoringowych, które mogą w pełni nie obrazować skali zagrożenia dla ekosystemów wodnych (Tsaboula i wsp., 2019). Opisane w niniejszej pracy wyniki mogą przyczynić się do wzbogacenia powyższej debaty i wzmocnienia prawa europejskiego w zakresie ochrony wód powierzchniowych.

W opublikowanym raporcie EEA (2018b) jako zanieczyszczenia pochodzenia rolniczego, które najczęściej wstępują w wodach powierzchniowych Krajów Członkowskich UE wymienia się insektycydy takie jak HCH (heksachlorocykloheksan/lindan), malation, paration oraz herbicyd, izoproturon, MCPA, metolachlor, 2,4-D, terbutylazyna. W przypadku monitorowanych zlewni, również wykrywano takie związki jak MCPA, 2,4-D, metolachlor i terbutylazyna. Wszystkie te związki to herbicydy, wśród których najbardziej rozpowszechniony to MCPA, co również odzwierciedliły prowadzone badania, gdyż związek ten był wykrywany najczęściej (w 68% badanych próbek). Jako główne efekty obecności tego związku w ekosystemach wodnych wymienia się upośledzanie procesu fotosyntezy zarówno u roślin jak jednokomórkowych autotrofów, dodatkowo wykazuje toksyczność wobec ryb. Metolachlor to

herbicyd przedwiosenny, stosowany w celu zwalczania niechcianych chwastów, z kolei terbutylazyna oddziałuje również na rośliny szerokolistne, podobnie 2,4-D.

Obecnie dostrzega się, że o ile metody biologicznej oceny jakości wód zostały rozwinięte w sposób zaawansowany, znacznie mniej uwagi przywiązano do kryteriów związanych z obecnością biogenów (Poikane i wsp., 2019b), szczególnie gdy część Państw członkowskich wyznaczyło zawyżone wartości graniczne dla biogenów w systemach wód powierzchniowych (Poikane i wsp., 2019a). Dostrzega się również stagnację w dążeniu do osiągnięcia celów RDW (EEA, 2018). Analiza dynamiki występowania zanieczyszczeń w różnych morfologicznie terenach jest niezbędna dla wdrażania RDW oraz kształtowania jej przyszłości (Marttila i wsp., 2018), co również obrazuje znaczenie niniejszych wyników w kontekście prawodawstwa europejskiego.

Analizowane parametry fizyko-chemiczne oraz stężenia substancji jonowych i form całkowitych w badanych rzekach odniesiono do wartości granicznych dla klas jakości wód powierzchniowych dla JCWP w klasie potoku lub strumienia nizinnego piaszczystego, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. (Dz. U. z 2019 r. poz. 2149). Wyniki przedstawiono w **tabeli 24**. Wyniki prowadzonego monitoringu porównano również do wyników Państwowego Monitoringu Środowiska, uzyskując zbliżone wartości (**Tabela 25**), co potwierdza skuteczność PMŚ w zakresie monitoringu stanu jakościowego wód powierzchniowych. Porównano również stan elementów biologicznych w badanych rzekach (**Tabela 26**). Wyniki wskazują na możliwe negatywne oddziaływanie zanieczyszczeń na elementy biotyczne. Badania PMŚ były prowadzone w latach 2018-2019, a więc w okresie tożsamym dla niniejszej pracy. Wyraźną różnicę, między zlewniami z dominacją sadów a pozostałymi widać na przykładzie indeksu bezkręgowców bentosowych. Może mieć to również związek z negatywnym oddziaływaniem substancji pestycydowych na bezkręgowce, co jest potwierdzone licznymi badaniami naukowymi (Barata i wsp., 2003; Tatarazako i Oda, 2007; Kretschmann i wsp., 2015; da Silva i wsp. 2016).

Tabela 24. Tabela przedstawia zestawienie uśrednionych wyników w zakresie parametrów monitoringowych wskazanych przez Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. Kolorem czerwonym oznaczono stan poniżej dobrego, kolorem żółtym stan dobry, zaś kolorem zielonym stan bardzo dobry. 3* to stanowisko, który jest dopływem z zakładu wyposażonego w oczyszczalnię ścieków i dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń i parametrów fizykochemicznych są określone w wydanym dla tego obiektu operacie wodno-prawnym. Dla ułatwienia odbioru tabeli, przyjęto parametry graniczne zgodne z Rozporządzeniem dla wszystkich stanowisk.

Nazwa wskaźnika	Jednostka	Wartość graniczna dla klasy jakości		Stanowisko monitoringowe											
		I	II	1	2	3*	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tlen rozpuszczony	mg O ₂ dm ⁻³	≥ 8,9	≥ 7,6	7,0	5,3	3,4	4,3	8,5	8,1	8,5	7,7	9,4	7,5	7,1	8,8
Przewodność elektrolityczna w 20°C	μS cm ⁻¹	≤ 420	≤ 690	1032	917	3409	2596	1299	555	1080	615	529	338	581	392
Azot amonowy	mg N-NH ₄ dm ⁻³	≤ 0,14	≤ 0,40	0,21	0,30	0,13	0,14	0,14	0,11	0,13	0,09	0,05	0,07	0,03	0,04
Azot azotanowy	mg N-NO ₃ dm ⁻³	≤ 1,10	≤ 2,00	1,74	0,64	10,29	6,11	1,86	0,56	1,68	1,33	0,98	0,87	0,74	1,31
Azot ogólny	mg N dm ⁻³	≤ 2,00	≤ 3,30	4,74	2,60	12,59	9,72	3,47	2,19	4,40	3,13	1,94	2,09	1,90	2,31
Fosfor fosforanowy (V)	mg P-PO ₄ dm ⁻³	≤ 0,06	≤ 0,09	0,27	0,50	2,18	1,45	0,44	0,16	0,33	0,20	0,14	0,08	0,13	0,10
Fosfor ogólny	mg P dm ⁻³	≤ 0,17	≤ 0,33	0,65	0,97	1,60	1,27	0,61	0,14	0,25	0,28	0,12	0,11	0,12	0,10

Tabela 25. Porównanie wyników uzyskanych w trakcie monitoringu (skrót MZ – Monitoring Zlewni) (2018-2019) z wynikami Państwowego Monitoringu Środowiska prowadzonego przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska (PMŚ) w latach 2018 i 2019. SPC oznacza przewodnictwo.

	Źródło danych	Tlen rozpuszczony	SPC w 20 °C	Azot amonowy	Azot azotanowy	Azot azotynowy	Azot ogólny	Fosfor fosforanowy (V)	Fosfor ogólny
Zlewnia 1	PMŚ	8,21	1111	0,077	1,53	0,0385	3,02	0,273	0,464
	MZ	8,5	1080	0,13	1,68	0,017	4,4	0,33	0,25
Zlewnia 2	PMŚ	7	651	0,127	1,57	0,05608	3,12	0,201	0,3
	MZ	7,7	615	0,09	1,33	0,031	3,13	0,2	0,28
Zlewnia 3	PMŚ	7,7	528	0,08	1,55	0,0327	2,38	0,039	0,13
	MZ	9,4	529	0,05	0,98	0,021	1,94	0,14	0,12
Zlewnia 4	PMŚ	8	374	0,044	1,48	0,015	2,1	0,092	0,158
	MZ	8,8	392	0,04	1,31	0,008	2,31	0,1	0,1

Tabela 26. Zestawienie elementów biologicznych oraz wyników obserwacji hydromorfologicznych prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska dla badanych zlewni.

	Fitobentos		Makrofity		Makrobezkręgowce bentosowe		Ichtiofauna		Obserwacje hydromorfologiczne			Rok
	wart. indeksu	klasa	wart. indeksu	klasa	wart. indeksu	klasa	EFI+PL/IBI_PL/ LFI+/LFI_EN	klasa	Wart. indeksu	Wk	Klasa	
Zlewnia 1	0,41	3	34,1	3	0,357	4	0,844	2	0,197	0,634	2	2018
Zlewnia 2	0,3	3	32,5	3	0,412	4	0,755	2	0,717	0,613	1	2018
Zlewnia 3	0,48	2	34,3	3	0,588	3	0,734	2	0,614	0,53	3	2019
Zlewnia 4	0,38	3	35,8	3	0,599	3	0,722	3	0,598	0,53	3	2019

6.4. Optymalizacja Ekohydrologicznych Rozwiązań Bliskich Naturze

Trzecia zasada ekohydrologii pozwala na zastosowanie transdyscyplinarnej wiedzy w celu rozwiązywania problemów środowiskowych. Poprzez zrozumienie wzajemnych relacji czynników abiotycznych i biotycznych, od skali molekularnej do skali zlewni, można kształtować jakość i dostępność zasobów wodnych m.in. wdrażając biotechnologie ekohydrologiczne (EH-RBN) (Zalewski i wsp., 1997; Zalewski 2002; Zalewski i wsp., 2020). Do najpopularniejszych metod, z zakresu RBN, do usuwania zanieczyszczeń fosforu i pestycydów, należy zaliczyć systemy takie jak oczyszczalnie hydrofitowe, sztuczne mokradła a także strefy buforowe i ekotonowe (Mitsch i wsp., 2000; Wang i Mitsch, 2000; Izydorczyk i wsp., 2013; Vymazal i Brezinova, 2015).

6.4.1. Usuwanie zanieczyszczeń fosforu w EH-RBN

Systemy doczyszczania wód podlegają procesowi starzenia co szczególnie można zaobserwować w przypadku ich efektywności wobec usuwania zanieczyszczeń fosforu. W pierwszych dwóch latach od konstrukcji w ramach projektu SWITCH (Zalewski i wsp., 2012), SSSB był w stanie usunąć 37,3% P_{og} , oraz 30,4 % $P-PO_4$. Efektywność ogólną dla $P-PO_4$ wyjaśniała przede wszystkim wysoka efektywność w strefie sedymentacji (39,1%) oraz proces uwalniania jonów $P-PO_4$ w strefie odpływu (- 17,4%). Bariera biogeochemiczna na bazie skał wapiennych, nie przyczyniała się znacząco do usuwania $P-PO_4$, osiągając efektywność na poziomie 4,4% (Szklarek i wsp., 2018). Z kolei wariant hybrydowy SSSB, po połączeniu z rozwiązaniami hydrotechnicznymi (osadniki wstępne), testował Jurczak i wsp. (2018) uzyskując całkowitą efektywność w trakcie pierwszych 2 lat na poziomie 66,7% usuniętego P_{og} i 40,7% $P-PO_4$. Jako Przepuszczalną Barierę Reaktywną (PBR) zastosowano gabion dolomitowy, pokryty dodatkowo matą kokosową w celu przeciwdziałania kolmatacji złoża, jednak nie przeprowadzono cząstkowej analizy efektywności. Ponadto system był w stanie zmniejszyć oddziaływanie hydrologiczne, łagodząc wezbrania w rzece dla opadów poniżej 9 mm dzięki zastosowanej pojemności retencyjnej (Jurczak i in., 2018). Wyższą efektywność wobec $P-PO_4$ (84,9%) uzyskał SSSB z barierą wapienną skonstruowany w 2016 na Strudze Gnieźnieńskiej (Font-Najera i wsp., 2021), jednak analizowano efektywność całego systemu, bez rozróżnienia poszczególnych stref, a średnia efektywność bazuje na trzech obserwacjach z całego roku. Jak zauważono już wcześniej w przypadku PBR na bazie dolomitu, może dochodzić do dużych wahań pomiędzy akumulacją a uwalnianiem $P-PO_4$, co potwierdzono w mezoskali, w warunkach realnego obciążenia (Srinivasan i wsp., 2008).

Prawidłowe funkcjonowanie bariery biogeochemicznej w SSSB oraz substratu w oczyszczalniach hydrofitowych ma duże znaczenie dla efektywności usuwania form rozpuszczonych fosforu i innych zanieczyszczeń. SSSBy posiadają wydzieloną strefę sedymentacji, zaś sztuczne mokradła akumulują wszystkie formy rumowiska, najczęściej

w górnej części. W tych obszarach P_{og} może podlegać mineralizacji do formy $P-PO_4$ lub same jony na skutek zmian pH lub powstania warunków redukcyjnych, mogą być uwalniane z kompleksów sorpcyjnych. Przykładowo zależność wzrostu zawartości $P-PO_4$ od spadku stężenia tlenu w części sedymentacyjnej zaobserwował Jurczak i wsp., (2018) dla SSSB.

Innym rozwijanym EH-RBN są Wysokoefektywne Strefy Ekotonowe (WSE) ukierunkowane na usuwanie fosforu i azotu w płytkich wodach gruntowych (Izydorzyc i wsp., 2013; Izydorzyc i wsp., 2015; Frątczak i wsp., 2019). W celu usunięcia $P-PO_4$ gabion stanowiący element WSE wypełniono mieszaniną dolomitów i wapieni o średnicy 5-8 cm i ustawiono poprzecznie wobec koryta cieku okresowego. W okresie 3,5 lat, średnia efektywność WSE wobec $P-PO_4$ wyniosła 12,4%. W wynikach badań wyraźnie widać wpływ wyczerpywania się dostępnych miejsc sorpcyjnych, gdyż w pierwszym roku efektywność wyniosła 58,1% (Frątczak i wsp., 2019). Wyczerpanie materiału sorpcyjnego jest powszechnie obserwowane w RBN (Dunne i Reddy, 2005; Vymazal, 2010). Innym rozwiązaniem z zakresu EH-RBN jest Sekwencyjny System Biofiltracji Ścieków, opracowany przez Kiedrzyńską i wsp. (2017), który posiada średnią efektywność na poziomie 16% wobec P_{og} i 25% wobec $P-PO_4$. System był testowany pod stosunkowo wysokim obciążeniem, gdyż średnie stężenie $P-PO_4$ wynosiło $5,33 \text{ mg } P-PO_4 \text{ dm}^{-3}$. W tym przypadku PBR wypełniona była dolomitem i stanowiła pierwszy element kontaktu z podczyszczonymi ściekami odpływającymi z oczyszczalni komunalnej. Sama bariera, również nie wykazała efektywności wobec $P-PO_4$ i pracowała ze średnią efektywnością na poziomie 4%. System pracował pod obciążeniem konduktywności na poziomie $1018 \mu\text{S cm}^{-1}$, czyli na poziomie średniej konduktywności w punkcie odpływu rzeki Rykolanki do Pilicy ($1080 \mu\text{S cm}^{-1}$). Czynnikiem, który może obniżać efektywność procesu adsorpcji i precypitacji jest wzrost mikroorganizmów w postaci biofilmu, na powierzchni stosowanego materiału. Jak zaobserwował Font-Najera i wsp., (2021) w PBR wykorzystujących wapien aktywność metaboliczna jest wyższa w stosunku do tych zbudowanych z dolomitu. Możliwa przyczyna tkwi w wyższej porowatości wapieni w stosunku do dolomitów, co ułatwia wzrost mikroorganizmów. Biofilm bakteryjny jest również cennym elementem EH-RBN, gdyż jest w stanie metabolizować zanieczyszczenia (Font-Najera i wsp., 2020).

Biorąc pod uwagę powyższe obserwacje funkcjonowania RBN oraz wyniki uzyskane w skali zlewni, jako kierunek optymalizacji obrano stworzenie barier wymiennych, które po okresie zużycia wolnych kompleksów sorpcyjnych, mogą zostać wymienione. Dodatkowo, ze względu na zidentyfikowane zanieczyszczenia pestycydowe w badanych zlewniach, zastosowany materiał powinien cechować się efektywnością nie tylko wobec $P-PO_4$ ale także ŚOR.

6.4.2. Określenie efektywności preparatu BioKer w skali laboratoryjnej

i w mezoskali

Ponieważ dopiero w formie kruszywa pokrytego biopolimerem z wymiennymi składnikami, BioKer uzyskuje swoją funkcjonalność, problematyczne staje się odniesienie do innych sorbentów dostępnych np. w formie proszków, gdzie średnica ziaren w stosunku do masy skutkuje znacznym zwiększeniem powierzchni sorpcyjnej, a co za tym idzie efektywności (Herrmann i wsp., 2012; Sellner i wsp., 2019). Ponadto, inną efektywnością cechują się sorbenty poddane oddziaływaniu wyższych stężeń P-PO₄ np. w procesie oczyszczania ścieków, zaś inaczej reagują w przypadku wód naturalnych i bezpośrednio ich porównywanie również nie jest możliwe. Dlatego, analiza maksymalnej pojemności sorpcyjnej, w oparciu o stężenia nawet stukrotnie przekraczające te występujące w ekosystemach wodnych, może prowadzić do zafałszowania obrazu skuteczności preparatu w ekosystemie (Klimeski i wsp., 2012). Analizując dostępne opracowania naukowe zauważyć można dużą rozpiętość efektywności sorpcyjnej badanych materiałów (Vohla i wsp., 2011; Klimeski i wsp., 2012).

Wśród badanych związków wapnia największą efektywność wykryto dla kalcytu, który usunął 139,32 mg P-PO₄ kg⁻¹ co pokrywa się z wynikami badań innych autorów w zakresie tej samej temperatury – np. 100 mg P-PO₄ kg⁻¹ (Sellner i wsp., 2019). Strącanie fosforanów w obecności kalcytu to dobrze rozpoznany proces w limnologii, który opiera się zarówno na koagulacji, adsorpcji (Murphy i in. 1983; Kleiner 1988) jak i precypitacji i ko-precypitacji w obecności węglanu wapnia (CaCO₃) (Holzbecher i Nutzman, 2000). Badany zeolit nie wykazał efektywności wobec P-PO₄, pomimo danych literaturowych wskazujących efektywność od 46 do nawet 2 150 mg P-PO₄ kg⁻¹ (Sellner i wsp., 2019; Gubernat i wsp., 2020). Zbadane dolomity, pochodzące z trzech różnych kopalni zlokalizowanych na terenie Polski przyniosły efekt o około połowę mniejszy niż kalcyt.

Wśród czynników ograniczających efektywność procesu adsorpcji wymienia się jony rozpuszczone. Jony węglanowe (CO₃²⁻) są w stanie ograniczyć efektywność sorpcji o nawet 33%, poprzez wytworzenie sfery oddziaływań z jonami wapnia na powierzchni chitozanu (Pap i wsp., 2020a). Szczególnie istotne dla usuwania P-PO₄ jest również stężenie takich jonów jak siarczany (SO₄) oraz pH środowiska. Jak wskazali Liu i wsp. (2012) efektywność kalcytu w usuwaniu P-PO₄ była najniższa w przedziale pH od 8,0 do 11,0. Inne wyniki badań uzyskali Gunawan i wsp. (2010), gdzie przy niskich stężeniach P-PO₄ wysokie pH odgrywało korzystną rolę w usuwaniu, a z kolei przy wysokich stężeniach P-PO₄, optimum osiągnięto w przedziale pH od 6 do 7, zaś powyżej tej wartości, efektywność malała. Z kolei Karageorgious i wsp. (2007) wykazali, że efektywność adsorpcji dla kalcytu wynosi ok. 80% przy pH 7,5 a 100% przy pH równym 12. W badanych rzekach wykrywano wartość pH w zakresie od 7,5 do 9,1, co powinno umożliwiać przebieg procesu sorpcji z kalcytem. Z kolei związki reagujące z wapniem, takie jak SO₄, mogą

interferować w proces powstawania fosforanu wapnia, np. zmieniając rozpuszczalność kalcytu, a mechanizm ten jest zależny od pH (Liu i wsp., 2012). Inne jony, które interferują w procesie adsorpcji to magnez i wapń, które mogą zwiększyć proces adsorpcji, gdyż mogą powodować powstawanie wiązań z grupami węglowymi w kalcytcie (Liu i wsp., 2012). Prawdopodobnie, właśnie to zjawisko odpowiada za zwiększoną efektywność sorpcji preparatu BioKer w sztucznej wodzie jeziornej w stosunku do roztworu P-PO₄ w wodzie destylowanej. Wyższą efektywność materiałów zastosowanych w wodach naturalnych w porównaniu do roztworu laboratoryjnego uzyskały również Siwek i Włodarczyk (2011). Atutem w stosowaniu kalcytu jest efektywność praktycznie niezależna wobec zasolenia (Millero i wsp., 2001), co może być szczególnie istotne stosując preparat w systemie podczyszczającym wody ze stanowiska 3. W tym miejscu jednak może pojawiać się wpływ innych jonów, takich jak siarczany (śr. stężenie 117,97 mg dm⁻³). Jak wskazuje Pap i wsp. (2020b), preparat na bazie wiązania kalcytu z chitozanem, usuwał P-PO₄ z roztworu na skutek tworzenia wiązań pomiędzy fosforem a grupami funkcyjnymi (głównie NH₄), oddziaływania elektrostatycznego ale również na drodze precypitacji i formowania się hydroksyapatytu (Ca₅(PO₄)₃(OH)). Istnieje więc podstawa aby przypuszczać, że w preparacie BioKer zachodzą podobne zjawiska. W procesie precypitacji, powstawać mogą różne odmiany fosforanu wapnia, apatyty i hydroksyapatyty (Vymazal, 2007; Gunawan i wsp., 2010).

Analiza kinetyki reakcji

Analizę kinetyki reakcji stosuje się w celu określenia dynamiki procesu sorpcji oraz określenia mechanizmu transferu masy na styku dwóch faz, ciekłej i stałej. Zastosowanie równań kinetycznych pomaga lepiej zidentyfikować mechanizmy adsorpcji oraz zdeterminować szybkość reakcji i przewidywany współczynnik adsorpcji. Jak wskazują Płaziński i Rudziński (2011), stosowanie równań kinetyki reakcji często prowadzi do nadinterpretacji wyników. Niemniej jednak, jest to nadal jedna z najpowszechniej stosowanych metod określenia charakterystyki procesu sorpcji, dlatego została zastosowana również dla preparatu BioKer.

Badania dotyczące procesów sorpcji fosforanów przez kalcyt wykazują wysoką efektywność i zazwyczaj wskazują na szybką adsorpcję, trwającą od kilkunastu minut do ok. 2-3 godzin z możliwością późniejszego odwrócenia procesu (Karageorgiou i wsp., 2007; Liu i wsp., 2012; Sellner i wsp., 2019). W badaniach preparatu BioKer stan równowagi ustalił się po 24 godzinach, co może świadczyć o stopniowym pojawianiu się miejsc sorpcyjnych, na skutek zmiany struktury biopolimeru przez oddziaływanie roztworu (Berendsen, 1975; Yakimets i wsp., 2007). Dłuższy czas ustalania równowagi reakcji jest charakterystyczny dla biopolimerów (Pap i wsp., 2020b), więc można przypuszczać, że to one decydują o dostępności miejsc sorpcyjnych, wydłużając czas osiągnięcia stanu wysycenia. Efektywność po tym czasie osiągnęła od 46 do 58% usuniętego P-PO₄ przy stężeniu początkowym 2 mg P-PO₄ dm⁻³. Zazwyczaj reakcja pseudo-

pierwszego rzędu oznacza odwracalny proces adsorpcji, zaś pseudo-drugiego rzędu oznacza chemisorpcję (Casentini i wsp., 2019). W świetle uzyskanych wyników, można postawić tezę, że efektywność sorpcyjna preparatu BioKer opiera się jednocześnie na obydwu procesach, gdyż zarówno względna miara dopasowania jak i dokładność modeli były na zbliżonym poziomie. Model pseudo-pierwszego rzędu tylko nieznacznie lepiej wyjaśniał zjawisko sorpcji. W przypadku badanego przez Pap i wsp. (2020b) chitozanu z domieszką kalcytu, jako model kinetyki reakcji określono reakcję pseudo-drugiego rzędu, co świadczy o większej roli kalcytu w powstawaniu wiązań chemicznych. Z kolei stosując wobec BioKer, model Weber-Morris, współczynnik determinacji (R^2) osiągał wyższe wartości dla BioKer poddanego wcześniej kontaktowi z wodą, w stosunku do R^2 innych modeli kinetyki. Może mieć to związek z wytworzeniem warstw cząsteczek wody na powierzchni sorbentu i zjawiska dyfuzji w pierwszych chwilach kontaktu z zanieczyszczeniem. Zanim zajdzie adsorpcja, zachodzi kilka procesów dyfuzji, o których wiadomo, że wpływają na proces adsorpcji. W pierwszej kolejności cząsteczki dyfundują do błony otaczającej adsorbent, a następnie do jego mikroporów. W transporcie przez sferę otaczającą sorbent występuje opór dyfuzyjny, który oczywiście zmniejsza się, jeśli występuje wystarczające mieszanie, co było zastosowane w eksperymencie, aby zmniejszyć gradient stężenia. Następnie pojawia się zewnętrzny opór przenoszenia masy, a na końcu opór wewnątrzcząsteczkowy. Kiedy ten ostatni jest etapem ograniczającym szybkość, mechanizm sorpcji jest kontrolowany przez dyfuzję wewnątrzcząsteczkową. Wskazuje to na proces adsorpcji sterowany przez obecność biopolimeru (Pap i wsp., 2020b). Nieznacznie mniejszą pojemnością sorpcyjną wobec początkowego stężenia P-PO₄ cechował się BioKer poddany jednodniowemu płukaniu wodą, co może mieć w przyszłości odzwierciedlenie w funkcjonowaniu PBR w początkowej fazie kontaktu. Co ciekawe, sorbenty na bazie biopolimerów wykazują wyższą efektywność wraz ze wzrostem temperatury (Pap i wsp., 2020a), co może mieć związek ze strukturą ulegającą rozszerzeniu, a co za tym idzie dodatkowymi miejscami adsorpcji.

Istnieje wiele publikacji dotyczących kinetyki adsorpcji P, zazwyczaj opisujących usuwanie za pomocą modeli pseudo-pierwszego lub drugiego rzędu, jednak preparat BioKer integrując trzy materiały o potencjalnie innym mechanizmie adsorpcji (keramzyt, agar, kalcyt) nie wykazuje wyraźnej korelacji z którymś z analizowanych modeli, wskazując raczej na integrację sorpcji wymiennej i chemisorpcji. Natomiast wraz z postępującym czasem kontaktu z wodą, efektywność preparatu utrzymuje się na takim samym poziomie, prawdopodobnie ze względu na nowe miejsca sorpcyjne powstałe na skutek zmiany struktury biopolimeru pod wpływem wody.

Testowanie w skali laboratoryjnej

Zastosowano dwie metody optymalizacji działania preparatu BioKer. Modyfikacja z wykorzystaniem lantanu, która jest stosowana m.in. przy produkcji preparatu Phoslock, gdzie temu procesowi poddaje się glinę bentonitową jak również ma udowodnione działanie wspierające adsorpcję wraz z innymi związkami (Dong i wsp., 2017; Wu i wsp., 2019). Lantan jest pierwiastkiem aktywnie wiążącym jony P-PO₄, gdzie przy stosunku molowym 1:1 powstaje fosforan lantanu (LaPO₄). Wśród modyfikacji testowano również dodatek Ca(OH)₂, który posiada wyższą efektywność sorpcyjną niż CaCO₃ zawarty w kalcycie (Vohla i wsp., 2011). Istotnym elementem w przypadku sorbentów jest możliwość pracy w określonych warunkach środowiska. O ile w przypadku oczyszczalni ścieków, systemy modulujące pH w podczyszczonych ściekach, tak aby zapewnić zwiększoną efektywność sorbentów jest możliwe, tak w przypadku instalacji środowiskowych, jest to zadanie praktycznie niemożliwe. Ponadto, dozowanie dodatkowych związków kształtujących odczyn środowiska, mogłoby przynieść negatywne konsekwencje dla elementów biotycznych. Dlatego, przewagą preparatu BioKer jest możliwość modyfikacji pH w otocze biopolimerowej, a co za tym idzie wytworzenie warunków faworyzujących sorpcję i strącanie na powierzchni materiału (So i wsp., 2011). Najlepsze efekty optymalizacji uzyskano dla 5% dodatku Ca(OH)₂, który umożliwił na zwiększenie efektywności z poziomu 51,29 do 113,42 mg P-PO₄ dm⁻³. Kolejne pod względem efektywności były dodatek tlenku lantanu oraz modyfikacja pH do zasadowego. Rozpatrując, koszty związane z produkcją preparatu, za 100 g tlenku lantanu należy zapłacić ok. 1 800,00 PLN, Ca(OH)₂ to koszt 40,00 PLN zaś Na(OH) stosowany do podwyższenia pH kosztuje 22,00 PLN. Jak można zauważyć, modyfikacja z wykorzystaniem Ca(OH)₂ jest kosztowo najefektywniejsza w stosunku do uzyskanych efektów.

Należy podkreślić, że badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej nie wyjaśniają w pełni mechanizmu działania preparatu BioKer, ale wskazują jego efektywność w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń oraz opisują kinetykę reakcji, która obrazuje model procesu adsorpcji. Dalsze badania nad strukturą preparatu z wykorzystaniem technik obrazowania mikroskopowego oraz analizy spektroskopii pozwolą w przyszłości na lepsze zrozumienie procesów zachodzących na powierzchni preparatu oraz umożliwią dalszą optymalizację działania.

Testowanie preparatu BioKer w mezoskali

Efektywność dla usuwania P-PO₄ w skali laboratoryjnej nie odpowiada często tej uzyskiwanej w warunkach rzeczywistych (Vohla i wsp., 2011). Przyczynami może być występowanie większej ilości zmiennych, mających wpływ na powodzenie procesów sorpcji. Bednarek i wsp. (2016) przeanalizowali materiały organiczne nasączone wodorotlenkiem wapnia (Ca(OH)₂), chlorkiem żelaza (FeCl₃) oraz siarczanem glinu (Al₂(SO₄)₃), uzyskując odpowiednio

do 90% efektywności z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i ok. 49% z pozostałymi związkami. Natomiast w skali eksperymentu terenowego, efektywność włókien nasączonych $\text{Ca}(\text{OH})_2$ malała do zaledwie 2%.

Ponieważ docelową formą aplikacji BioKer są PBR, przeprowadzono badania w mezoskali wykorzystując bariery wypełnione BioKer z otoczką agarową o stężeniu 1,5% i dodatkiem kalcytu w stężeniu $500 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. W trakcie 28 dniowego eksperymentu, średnie stężenie P- PO_4 w dopływie wynosiło $0,274 \text{ mg P-PO}_4 \text{ dm}^{-3}$. Zastosowane w trakcie eksperymentu PBR usuwały średnio $0,122 \text{ mg P-PO}_4 \text{ dm}^{-3}$ z wody przepływającej przez strukturę bariery, co stanowiło efektywność na poziomie 46,5%. Teoretyczny czas kontaktu w złożu filtracyjnym wyniósł 11 godzin, jednak na skutek piętrzenia wód dopływu i wystąpienia przelewu górnego ta wartość została skrócona. Wydłużony czas retencji (HRT) prowadzi do zwiększenia efektywności procesu sorpcji fosforu w systemach doczyszczania wód (Vohla i wsp., 2011; Herrmann i wsp., 2013), jednak w przypadku niektórych złóż wydłużony HRT może obniżać efektywność (Song i wsp., 2002; Liira i wsp., 2009). W przeprowadzonym eksperymencie, celowo zastosowano minimalny czas retencji w celu uwypuklenia potencjału adsorpcyjnego stosowanego materiału oraz odwzorowania wyników uzyskanych modeli kinetycznych.

Skonstruowane bariery w trakcie prowadzonego monitoringu (28 dni) usunęły $1,175 \text{ g P-PO}_4 \text{ dm}^{-3}$ co odpowiada $411 \text{ mg P-PO}_4 \text{ kg}^{-1}$. Przy podobnym czasie retencji, wynoszącym 10,6 h Forbes i wsp (2004) stosując jako materiał łupki ilaste i piaski, wykazali efektywność na poziomie $53,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ badając system doczyszczający ścieki, a więc pracujący pod wyższym obciążeniem. W badaniach nad kalcytem uzyskano zdecydowanie wyższą efektywność, sięgającą $3174 \text{ mg P kg}^{-1}$, jednak bariera miała długość 99 metrów a dopływ P- PO_4 wynosił $7,3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i pochodził ze ścieków. W przypadku złoża pracującego pod średnim obciążeniem (stężenie P- PO_4 na dopływie $1,27 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) efektywność odsiarczonego gipsu określono na 23 mg P kg^{-1} , przy 31 h HRT (Bryant i wsp., 2012). Zastosowany w formie kurtyn w wodzie stojącej, preparat Polonite był w stanie usunąć $166 \text{ mg P-PO}_4 \text{ kg}^{-1}$ przy stężeniu $1,439 \text{ P-PO}_4$ (Karczmarczyk i wsp., 2016). Jak można zauważyć, w warunkach rzeczywistego obciążenia w mezoskali, pracując w warunkach zbliżonych do naturalnych, preparat BioKer cechował się wysoką efektywnością wobec P- PO_4 .

W związku z uzyskaną efektywnością, preparat BioKer może być zastosowany w systemach gdzie czas kontaktu z zanieczyszczeniem jest ograniczony np. w rowach melioracyjnych, skutecznie usuwając P- PO_4 . Należy jednak uwzględnić fakt, że w przeprowadzonym eksperymencie zaobserwowano zjawisko kolmatacji złoża, co jest uważane za jedną z głównych przyczyn ograniczenia efektywności sorpcyjnej stosowanych materiałów (Vohla i wsp., 2011). W EH-RBN, gdzie PBR z preparatem BioKer mają zastosowanie, problem ten został rozwiązany przez zastosowanie strefy sedymentacji (Zalewski i wsp., 2012; Zalewski

i wsp., 2020). Stosowanie BioKer jest również możliwe w innych RBN, jak np. kurtyny filtrujące (Karczmarczyk i wsp., 2016), bezpośrednie doczyszczanie wód jeziornych (Łożyńska i wsp., 2020) czy też strefy doczyszczania wzdłuż linii brzegowej jezior (Dunalska, 2018).

6.4.3. Efektywność preparatu BioKer wobec substancji pestycydowej MCPA

Najczęściej wykrywaną substancją w monitorowanych zlewniach był herbicyd MCPA. Ponieważ związek ten jest powszechnie występującym zanieczyszczeniem wód, od lat poszukuje się materiałów sorpcyjnych zdolnych do jego usuwania z roztworów wodnych (Ćwieląg-Piasecka i wsp., 2018; Sophia A. i Lima, 2018). W badaniu różnych wariantów preparatu BioKer, najefektywniejszy wobec MCPA okazał się BioKer modyfikowany węglem aktywnym, który usunął całość substancji w trzech powtórzeniach eksperymentu. Dlatego, wartość $23,2 \mu\text{g MCPA g}^{-1}$ nie jest maksymalną pojemnością sorpcyjną preparatu. Tylko nieznacznie mniej usunął BioKer z dodatkiem biowęgla. Natomiast niską efektywność wykazał BioKer z kalcytem i zeolitem, zaś pozostałe badane materiały nie usuwały MCPA. Efekt ten pokrywa się z danymi literaturowymi, przeanalizowanymi podczas przygotowywania substratów, gdzie najczęściej wskazuje się węgiel aktywny oraz biowęgiel jako naturalne materiały zdolne do usuwania zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego (Essandoh i wsp., 2017; Bis i wsp., 2018; Sophia A. i Lima, 2018). Niestety, niepożądanym efektem materiałów pochodzenia organicznego jest uwalnianie fosforu, gdyż jak okazało się w trakcie badań, w procesie spalania materii organicznej w celu pozyskania biowęgla lub węgla aktywnego, frakcje fosforu pozostają w produkcie końcowym i mogą być uwalniane do środowiska wodnego, szczególnie P-PO₄. Podobnych obserwacji można dokonać analizując pracę SBS^Ś, gdzie stężenie P-PO₄ wzrastało z poziomu $5,20$ do $5,64 \text{ mg P-PO}_4 \text{ dm}^{-3}$ po przejściu przez złożę węglowe (Kiedrzyńska i wsp., 2017). Charakter biowęgla, jako adsorbenta lub potencjalne źródło fosforu w dużej mierze zależy od zastosowanej w produkcji biomasy (Jung i wsp., 2015). Rozwiązaniem tego problemu, może być zastosowanie odpowiedniej sekwencji PBR w EH-RBN lub modyfikacja BioKer z wykorzystaniem biowęgla wzbogacanego kalcytem. Tego typu produkt posiada udowodnioną efektywność wobec usuwania P-PO₄ na poziomie $28,18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ przy pH 4,5 (Li i wsp., 2019). Znane są również przykłady modyfikacji biowęgla innymi związkami np. żelaza z maksymalną pojemnością określoną na $111,0 \text{ mg P g}^{-1}$ (Yang i wsp., 2018). Efektywność wobec substancji pestycydowych powinna być testowana również wobec innych związków oraz w celu ustalenia kinetyki reakcji, jak również w celu ustalenia czynników mogących obniżać efektywność PBR wykonanych z BioKer wzbogacanego biowęgłem lub węglem aktywnym.

Pestycydy o wysokim współczynniku K_{ow} i niskiej rozpuszczalności są z reguły skutecznie usuwane przez mokradłowe systemy doczyszczania, jednak istnieją od tej reguły wyjątki i jednym z nich jest herbicyd MCPA (Vymazal i Brezinova, 2015). Dlatego, w miejscach gdzie występuje on w znacznych stężeniach, jak np. zlewnia rzeki Rykolanki, zastosowanie

preparatu BioKer może wzmocnić potencjał samooczyszczania, blokując pestycyd w puli trudnodostępnej, gdzie w obecności tlenu metabolizm bakteryjny może prowadzić do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń (Sørensen i wsp., 2006). Drugi najczęściej wykrywany herbicyd, również z grupy kwasów fenoksyoctowych, 2,4-D również posiada udowodnione powinowactwo do węgla aktywnych (Wawrzyniak i Stępiak, 2016), jednak dalsze badania z preparatem BioKer są niezbędne w celu potwierdzenia utrzymania potencjału sorpcyjnego węgla aktywnego i biowęgla po sieciowaniu w strukturze otoczki biopolimerowej.

6.4.4. Preparat BioKer a rynek adsorbentów w Polsce

Wśród dostępnych na rynku produktów komercyjnych można wymienić preparaty sorpcyjne, takie jak PhosBinder i PhosSorbent firmy Hydroidea, które występują w formie sypkiej o drobnym uziarnieniu (nawet ok. 0,1 – 0,2 mm). Brak dostępnych opracowań naukowych dla preparatów PhosBinder oraz PhosSorb. W przypadku drugiego materiału dostępny funkcjonuje certyfikat nieakredytowanego laboratorium, które określiło sorpcję na 199 g P kg⁻¹ przy stężeniu wyjściowym 16,315 mg P dm⁻³. Inne dostępne na rynku materiały to Pollytag o efektywności 32,24 g P kg⁻¹ (Bus i wsp., 2014) lub apatyt 4,76 g P kg⁻¹ (Molle i wsp., 2005). Jako zbliżony do BioKer pod względem rozmiaru, można określić produkt Polonite, szwedzkiej firmy Ecofiltration, który powstaje podczas prażenia opoki w temperaturze ok. 900°C, gdy formują się tlenki wapnia (CaO) (Brogowski i Renman, 2004; Gubernat i wsp., 2020). Docelowa granulacja tego preparatu to 2 – 6 mm, zaś gęstość określana jest jako 730 kg·m⁻³ (Karczmarczyk i wsp., 2017). W związku z powyższym, jest to lżejsza alternatywa niż bariery dolomitowe (masa nasypowa nawet do 2080 kg·m⁻³), zaś cięższa niż preparat BioKer (ok. 350 kg·m⁻³). Badania dla preparatu BioKer prowadzono przy stężeniu 2 mg P-PO₄ dm⁻³, co odpowiada stężeniom występującym w środowisku do którego będzie aplikowany produkt. Karczmarczyk i Bus (2014) określiły efektywność Polonite na poziomie 0,1 g P-PO₄ kg⁻¹ przy wyjściowym stężeniu 1 mg P-PO₄ dm⁻³, zaś Nilsson i wsp. (2013) wyznaczyli efektywność sorpcyjną jako 1,14 g PO₄ kg⁻¹ przy stężeniu wyjściowym 8,95 mg PO₄ dm⁻³. W przypadku BioKer wartość ta wynosi 0,05 g PO₄ kg⁻¹ przy stężeniu wyjściowym 2 mg PO₄ dm⁻³ (dane dla preparatu bez optymalizacji). W związku z tym, można zaobserwować, że przy zbliżonym poziomie stężenia jonów fosforanowych efektywność preparatu Polonite jest ok. 2-krotnie wyższa niż preparatu BioKer. O ile jednak preparat Polonite istnieje na rynku od ponad 10 lat i nie podlega dalszym modyfikacjom, technologia BioKer znajduje się w dynamicznej fazie rozwoju. Dalsze podnoszenie efektywności preparatu BioKer może podlegać na modyfikacji pH otoczki biopolimerowej, dodatku innych związków sorpcyjnych np. soli lantanu, co wykazano również w niniejszej pracy. Porównując preparat BioKer do dolomitu, przy zachowaniu zbliżonej objętości materiału i stężeniu wyjściowym 2 mg P-PO₄ dm⁻³ preparat BioKer modyfikowany Ca(OH)₂ osiągnął pojemność sorpcyjną 113,42 mg P-PO₄ kg⁻¹ zaś dolomit 14,07 mg P-PO₄ kg⁻¹.

7. Podsumowanie

Podejście ekohydrologiczne do zarządzania zasobami wodnymi umożliwia tworzenie rozwiązań na płaszczyźnie systemowej, ujętej w ramy terytorialne wyznaczone przez jednostkę hydrologiczną jaką jest zlewnia. Jak wykazano, presja wynikająca z użytkowania zlewni może być szczególnie wyraźna w małych ciekach, które na całym świecie są degradowane na skutek działalności człowieka (Meybeck, 2002). Stanowiąc 89% łącznej długości globalnych systemów rzecznych (Downing i wsp., 2012), cieki te odgrywają istotną rolę w regulacji obiegu biogenów i innych zanieczyszczeń w środowisku. Dlatego też, w niniejszej pracy, podjęto próbę przełożenia badań podstawowych na temat procesów ekohydrologicznych w systemach rzecznych, na proces tworzenia technologii, służącej optymalizacji Ekohydrologicznych Rozwiązań Bliskich Naturze. Preparat BioKer został opracowany dzięki uwzględnieniu dynamiki czasoprzestrzennej zanieczyszczeń w badanych zlewniach rolniczych (zasada I) oraz analizie funkcjonowania stosowanych obecnie biotechnologii ekohydrologicznych (zasada II). Uzyskany preparat posiada potencjał wdrożeniowy i znamiona innowacyjności. Optymalizacja Rozwiązań Bliskich Naturze, jest niezbędna do zwiększenia udziału tych technologii w zarządzaniu zasobami wodnymi, gdyż ich obecny poziom inwestycji wynosi zaledwie 1% finansowania sektora wodnego (UN WWDR, 2018).

W pracy udowodniono, że w zlewniach rolniczych i sadowniczych dochodzi do wypłukiwania fosforu cząsteczkowego ze zlewni wraz z deszczem, który następnie jest mobilizowany, już w formie mineralnej, podczas zmiany hydrauliki przepływu w korycie (Wagner i Zalewski, 2000). W obliczu intensyfikacji opadów w okresie ciepłym, będących elementem zmiany klimatu w centralnej Europie oraz dłuższych okresów suszy (Kundzewicz i Kowalczy, 2008), które wraz ze specyfiką upraw sadowniczych, będą intensyfikować erozję, możemy spodziewać się wzrostu presji związanej z eutrofizacją wód w centralnej Polsce. Dodatkowo, na tym obszarze występuje znaczące zanieczyszczenie substancjami pestycydowymi, które nie było do tej pory identyfikowane w tej skali na terenie Polski. Zgodnie z wiedzą ekohydrologiczną, metody ograniczania ładunku zanieczyszczeń powinny uwzględniać obniżony potencjał czynników biotycznych w okresie zimowym (Wagner i Zalewski, 2000; Wagner i Zalewski, 2016), tym bardziej w świetle wyników niniejszej pracy. Dlatego, działania związane z rozwojem i stosowaniem EH-RBN powinny dążyć w równym stopniu w kierunku optymalizacji procesów biotycznych jak i abiotycznych, takich jak adsorpcja, precypitacja, które blokują zanieczyszczenia w puli trudnodostępnej. W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono potencjał opracowanego preparatu do usuwania fosforanów i pestycydów. Przyszłe kierunki rozwoju technologii BioKer to integracja EH-RBN z koncepcją ekonomii cyrkularnej w zakresie odzyskiwania i ponownego wykorzystania fosforu oraz wspieranie mikroorganizmów w procesie biodegradacji, poprzez optymalizację składu otoczki biopolimerowej.

Należy pamiętać, że poprawa stanu jakościowego małych zlewni rolniczych powinna obejmować działania systemowe. Przykładem może być, zbudowany na podstawie ekohydrologii, program działań dla ograniczania zanieczyszczeń obszarowych w zlewni Pilicy (Frątczak i Izydorczyk, 2015). Wśród dostępnych, jako metody ograniczania emisji zanieczyszczeń z rolnictwa i sadownictwa wymienić można odbudowę struktury mikroflory glebowej poprzez zastosowanie materii organicznej i bionawozów (Malusa i wsp., 2012; Sas-Paszt i wsp., 2014; Cui i wsp., 2020), stosowanie traw jako pokrycia terenu (Niu i wsp., 2020), stosowanie nawozów o kontrolowanym czasie uwalniania oraz zintegrowane metody wykorzystujące m.in. biologiczne środki ochrony roślin (Suckling i wsp., 1999; Program Ochrony Jabłoni, 2020; Cui i wsp., 2020), jak również inne działania legislacyjne niewymienione w niniejszej pracy. Uzupełnieniem tych działań są Ekohydrologiczne Rozwiązania Bliskie Naturze, których optymalizacja w obliczu wyzwań jakimi mogą być zanieczyszczenia pestycydowe i fosforanowe w małych zlewniach rolniczych, jest konieczna.

8. Wnioski

W odniesieniu do postawionych w pracy hipotez oraz celów, na podstawie uzyskanych wyników badań podstawowych i aplikacyjnych, sformułowano następujące wnioski:

1. Przestrzenna struktura użytkowania zlewni, szczególnie pod względem występowania sadów i obecności stref buforowych, jest głównym czynnikiem decydującym o stopniu zanieczyszczenia systemów rzecznych substancjami pestycydowymi na terenie centralnej Polski.
2. Czasowe występowanie rozpuszczonych substancji pestycydowych było dodatnio skorelowane z opadem krótkoterminowym (do 3 dni przed datą poboru), jednak istotność statystyczną zaobserwowano jedynie dla zlewni rzeki Rykolanki, która była w największym stopniu zanieczyszczona pestycydami. To może świadczyć o kompleksowości procesów abiotyczno-biotycznych w kontroli przemieszczania się substancji pestycydowych w korycie rzecznym. Dopiero gdy matryca zanieczyszczeń przekracza określony poziom złożoności, można zaobserwować wpływ procesów hydrologicznych. Należy podkreślić, że w pracy analizowano rozpuszczone substancje pestycydowe, a więc transport wraz z osadami, który większym stopniu może podlegać procesom hydrologicznym nie był uwzględniony.
3. Dynamika mobilizacji i retencji substancji pestycydowych w korycie rzecznym była kontrolowana w największym stopniu przez stężenie tlenu rozpuszczonego oraz dopływ zawiesiny organicznej.
4. W zlewniach o dominującym udziale sadów wykrywano zwiększone stężenia fosforu ogólnego i azotu ogólnego, prawdopodobnie powiązane ze zjawiskiem zintensyfikowanej erozji powierzchniowej na terenach sadów, w wyniku obniżania warstwy wód podziemnych i przesuszania wierzchniej warstwy gleby. Nie zaobserwowano istotnego statystycznie przestrzennego zróżnicowania dla form rozpuszczonych zanieczyszczeń, prawdopodobnie na skutek wysokiej presji agrotechnicznej we wszystkich zlewniach.
5. Dynamika występowania fosforanów w rzece Rykolance była dodatnio skorelowana z przepływem, co świadczy o możliwości uwalniania tych zanieczyszczeń z puli zgromadzonej w osadach. Odmienną charakterystyką cechują się rzeki w zlewniach o małej presji rolniczej, gdzie dominują punktowe źródła zanieczyszczeń. Wtedy wzrost przepływu w systemach rzecznych powoduje efekt rozcieńczenia i spadek stężenia P-PO₄.
6. Uwzględniając występowanie zanieczyszczeń pestycydowych i fosforanowych w skali całego roku oraz wyraźnie obniżony potencjał systemów rzecznych do redukcji zanieczyszczeń w okresie niskich temperatur, wytypowano procesy sorpcji i precypitacji

jako podstawę dla optymalizacji biotechnologii ekohydrologicznych. Zidentyfikowano wyraźną potrzebę optymalizacji procesów sorpcji w stosowanych Przepuszczalnych Barrierach Reaktywnych.

7. Opracowany preparat BioKer, w podstawowym wariantcie usuwał 53 mg P-PO₄ kg⁻¹, zaś po optymalizacji osiągał wartość 113,42 mg P-PO₄ kg⁻¹. Wykazano też efektywność preparatu Bioker w wariantcie z biowęgłem i węglem aktywnym wobec usuwania herbicydu MCPA, który był najczęściej wykrywany w analizowanych zlewniach. W świetle powyższych wyników, uzyskano materiał 8-krotnie efektywniejszy niż dotychczas stosowany dolomit względem jonów fosforanowych, 6-krotnie lżejszy a przy tym, z potencjałem do usuwania substancji pestycydowych.
8. Testując PBR w mezoskali uzyskano efektywność na poziomie 411 mg P-PO₄ kg⁻¹ bariery. Wzrost efektywności preparatu w wodach naturalnych jest związany z obecnością innych jonów wspierających proces adsorpcji i precypitacji P-PO₄ z jonami wapnia. Podobny efekt zaobserwowano badając preparat z wykorzystaniem roztworu fosforanów w wodzie destylowanej i w sztucznej wodzie jeziornej.
9. Udowodniono, że preparat BioKer może w znaczący sposób zwiększyć efektywność EH-RBN, szczególnie w obliczu zagrożeń zidentyfikowanych na terenie małych zlewni rolniczych. Ścieżki rozwoju technologii obejmują zarówno dalszą optymalizację względem wykrywanych zanieczyszczeń jak również możliwość odzyskiwania fosforu w celach nawozowych, zgodnie z zasadami gospodarki cyrkularnej.

9. Streszczenie w języku polskim

Dostęp do dobrej jakości zasobów wodnych stanowi jeden z głównych Celów Zrównoważonego Rozwoju Organizacji Narodów Zjednoczonych, a pośrednio dotyczy co najmniej sześciu innych. W związku z rosnącym zapotrzebowaniem na żywność oraz rozwojem technologicznym rolnictwa, wzrasta presja na ekosystemy wodne, związana m.in. ze stosowaniem nawozów oraz substancji pestycydowych. Na intensywność transportu zanieczyszczeń wpływ ma również zmieniający się klimat, który destabilizuje cykl hydrologiczny. W strefie umiarkowanej, na terytorium Europy centralnej, konsekwencją ocieplenia klimatu, może być zwiększona mobilność zanieczyszczeń w sezonie zimowym oraz dłuższe okresy przesuszania gleb w okresie ciepłym, co sprzyja procesowi erozji. Szczególnie narażone na zanieczyszczenia są małe rzeki (I-III rzędowe) zlokalizowane w zlewniach sadowniczych i rolniczych. Z drugiej strony, małe cieki posiadają potencjał do samooczyszczania, kontrolowany przez kontinuum czynników abiotyczno-biotycznych, przez co mogą zdecydowanie ograniczać transfer zanieczyszczeń. W świetle rosnącej presji na zasoby wodne, niezbędne jest wprowadzenie spójnej i systemowej polityki ograniczania zanieczyszczeń przy jednoczesnym zwiększaniu odporności ekosystemów. Elementem tej strategii powinny być Ekohydrologiczne Rozwiązania Bliskie Naturze (EH-RBN), wykorzystujące naturalne procesy w celu intensyfikacji samooczyszczania w systemach rzecznych. Dalszy rozwój i optymalizacja tych technologii jest zależna od precyzyjnego rozpoznania czasoprzestrzennej dynamiki występowania zanieczyszczeń w ujęciu zlewniowym.

Realizując niniejszą pracę, analizie poddano relację pomiędzy występowaniem zanieczyszczeń w systemach rzecznych a czynnikami decydującymi o presji, takimi jak użytkowanie przestrzenne i opad. Jednocześnie badano procesy regulujące przemieszczanie zanieczyszczeń wewnątrz kontinuum rzeczno-ekologicznego. Udowodniono, że występowanie zanieczyszczeń pestycydowych jest skorelowane z udziałem sadów w strukturze zlewni, przy czym oddziaływanie to może być buforowane przez strefy ekotonowe. Wpływ sadownictwa uwypuklił się również w transporcie fosforu ogólnego, którego obecność w ciekach była dodatkowo skorelowana z opadami, co ma związek ze zwiększoną erozją. Określono również, że re-mobilizacja fosforu w korycie rzeczno-ekologicznym, w formie mineralnej, jest skorelowana z przepływem ($r = 0,67$). Zidentyfikowano łącznie 30 substancji pestycydowych o zróżnicowanym charakterze działania, których wykrycia notowano w 89% pobieranych prób, przy czym największą presję wykryto w górnej części zlewni użytkowanie sadowniczo. Efektywność usuwania zanieczyszczeń fosforanowych i pestycydowych była powiązana z temperaturą, co świadczy o znaczącej roli czynników biotycznych. Jednocześnie obserwowano niższy potencjał rzek do samooczyszczania w okresie zimowym. W świetle powyższych obserwacji, określono, że rozwój EH-RBN, na

terenach narażonych na presję sadownictwa i rolnictwa, powinien obejmować optymalizację procesów związanych z sorpcją zanieczyszczeń, posiadających efektywność również okresie zimowym.

Na tej podstawie, opracowano i przetestowano nową technologię BioKer w zakresie usuwania fosforanów i substancji pestycydowych. W badaniach laboratoryjnych, określono efektywność preparatu wobec jonów fosforanowych na poziomie 51,29 mg P-PO₄ kg⁻¹, przy efektywności tradycyjnie stosowanego dolomitu osiągającej 14,07 mg P-PO₄ kg⁻¹. Dodatkowo, określono kinetykę procesu adsorpcji wobec P-PO₄, która stanowi wypadkową procesów chemicznych i fizycznych, prawdopodobnie na skutek jednoczesnego oddziaływania biopolimeru i substancji wymiennej. Jednocześnie udowodniono, że w wyniku kontaktu z wodą, efektywność preparatu jest zachowana, a dominujące znaczenie zaczyna odgrywać sorpcja prowadzona przez biopolimer. Przeprowadzono również proces optymalizacji, z najsukuteczniejszym wariantem uzupełnianym Ca(OH)₂, który osiągnął efektywność na poziomie 113,42 mg P-PO₄ kg⁻¹. Efektywność wobec najczęściej wykrywanego w badanych zlewniach herbicydu, MCPA, wyniosła 23,3 µg MCPA g⁻¹, przy zastosowaniu modyfikacji węglem aktywnym. Materiał w wersji podstawowej, uzupełniany kalcytem, testowano w mezoskali, wykorzystując infrastrukturę badawczą Stacji Terenowej Wydziału Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytetu Łódzkiego w Treście, wykazując wysoką pojemność sorpcyjną (411 mg P-PO₄ kg⁻¹) oraz ograniczenia w stosowaniu w wodach płynących, co ma znaczenie dla przyszłych prac wdrożeniowych.

Opracowany preparat może przyczynić się do optymalizacji EH-RBN, szczególnie na obszarach małych zlewni rolniczych, przyczyniając się do ograniczania zanieczyszczeń fosforanowych i pestycydowych, a co za tym idzie przyczynić się do osiągnięcia celów Ramowej Dyrektywy Wodnej.

10. Streszczenie w języku angielskim

Access to the good quality water resources is one of the United Nations' Sustainable Development Goals and indirectly refers to at least six others. Due to the growing demand for food and agriculture industrialization, the pressure on aquatic ecosystems is increasing, and can be related to the growing consumption of fertilizers and pesticides. The intensity pollutants movement in the environment is influenced by the climate change, which alters the hydrological cycle. In the temperate zone of central Europe, climate warming will result in increased mobility of pollutants in the winter season and longer periods of soils drying out in the warm period, which is conducive to the erosion process. Small rivers (1st – 3rd order) located in rural catchments are particularly vulnerable to pollution. On the other hand, small watercourses have a self-cleaning potential, controlled by a continuum of abiotic-biotic factors, and therefore they can significantly reduce the transfer of pollutants. In light of the increasing pressure, it is necessary to introduce a coherent and systemic policy to reduce pollution while increasing the resilience of ecosystems. An element of this strategy should be Ecohydrological Nature Based Solutions (EH-NBS), using natural processes to intensify self-purification in river systems. Further development and optimization of these technologies depends on the precise recognition of the spatio-temporal dynamics of the pollutants in relation to the catchment.

Herein, the relationship between the occurrence of pollution in rivers and factors determining pressure, such as spatial use and precipitation, was analyzed. At the same time, the processes regulating the movement of pollutants within the river continuum were investigated. It has been proved that the occurrence of pesticide contamination is correlated with the participation of orchards in the catchment structure, and that the impact may be buffered by ecotones. The influence of orchards was also emphasized in the transport of total phosphorus, which was additionally correlated with rainfall, related to increased erosion. It was also determined that the re-mobilization of phosphorus in the river bed in the mineral forms is correlated with the river discharge ($r = 0.67$). A total of 30 pesticide substances with various types of action were identified, and the detection of which was recorded in 89% of the collected samples, with the highest pressure detected in the upper part of the catchment under orchard use. The efficiency of removing phosphate and pesticide pollutants was related to the temperature, which proves the significant role of biotic factors. At the same time, a lower potential of rivers for self-cleaning in winter was observed. In the light of the above observations, it was determined that the development of EH-NBS in areas exposed to the pressure of orchards and agriculture should include the optimization of processes related to the sorption mechanism, which are also effective in the winter period.

Following those results, the BioKer technology for the removal of phosphates and pesticides was developed and tested. In laboratory scale, the effectiveness of the BioKer against

phosphate ions was determined at the level of 51.29 mg P-PO₄ kg⁻¹, compared to the effectiveness of the traditionally used dolomite reaching 14.07 mg P-PO₄ kg⁻¹. In addition, the kinetics of the adsorption process towards P-PO₄, was the resultant of chemical and physical sorption, probably due to the simultaneous interaction of the biopolymer and the exchangeable factor. At the same time, it has been proven that as a result of contact with water, the effectiveness of the BioKer is maintained, and sorption carried out by the biopolymer begins to play a dominant role. The optimization process was also carried out with the most effective variant supplemented with Ca(OH)₂, which achieved efficiency at the level of 113.42 mg P-PO₄ kg⁻¹. The effectiveness against the most frequently detected herbicide in the studied catchments, MCPA, was 23.3 µg MCPA g⁻¹, with the use of activated carbon modification. The material in the basic version, supplemented with calcite, was tested at the mesoscale, using the research infrastructure of the Tresta Field Station of the Faculty of Biology and Environmental Protection, University of Łódź, showing high sorption capacity (411 mg P-PO₄ kg⁻¹). During the experiment a limitation connected to the hydraulic resistance have been found which is important for future implementation.

The BioKer may contribute to the optimization of EH-NBS, especially in the areas of small agricultural catchments, contributing to the reduction of phosphate and pesticide pollution and therefore facilitates the Water Framework Directive goals achievement.

11. Literatura

1. Accinelli, C., Screpanti, C., Dinelli, G., Vicari, A. (2002). Short-time effects of pure and formulated herbicides on soil microbial activity and biomass. *International Journal of environmental analytical chemistry*, 82(8-9), 519-527.
2. Adyari, B., Shen, D., Li, S., Zhang, L., Rashid, A., Sun, Q., Hu, A., Chen, N., Yu, C. P. (2020). Strong impact of micropollutants on prokaryotic communities at the horizontal but not vertical scales in a subtropical reservoir, China. *Science of The Total Environment*, 721, 137767.
3. Aguiar, T. R., Bortolozzo, F. R., Hansel, F. A., Rasera, K., Ferreira, M. T. (2015). Riparian buffer zones as pesticide filters of no-till crops. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 10618-10626.
4. Ajmal, Z., Muhmood, A., Usman, M., Kizito, S., Lu, J., Dong, R., Wu, S. (2018). Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of colloid and interface science*, 528, 145-155.
5. Alexandratos, N., J. Bruinsma. (2012). World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. ESA Working paper No. 12-03. Rome, FAO
6. Allan, D., Erickson, D., Fay, J. (1997). The influence of catchment land use on stream integrity across multiple spatial scales. *Freshwater biology*, 37(1), 149-161.
7. Amaral, A. F. (2014). Pesticides and asthma: challenges for epidemiology. *Frontiers in public health*, 2, 6.
8. Bailey, H. D., Infante-Rivard, C., Metayer, C., Clavel, J., Lightfoot, T., Kaatsch, P., Romano, E., Magnani, C., Spector, L. G., Petridou, E. T., Milne, E., Dockerty, J. D., Milligi, L., Armstrong, B. K., Rudant, J., Fritschi, L., Simpson, J., Zhang, L., Rondeli, R., Baka, M., Orsi, L., Moschovi, M., Kang, A. Y., Schüz, J. (2015). Home pesticide exposures and risk of childhood leukemia: Findings from the childhood leukemia international consortium. *International journal of cancer*, 137(11), 2644-2663.
9. Bain, C., Selfa, T., Dandachi, T., Velardi, S. (2017). 'Superweeds' or 'survivors'? Framing the problem of glyphosate resistant weeds and genetically engineered crops. *Journal of rural studies*, 51, 211-221.
10. Banaszuk, P., Wysocka-Czubaszek, A. (2005). Phosphorus dynamics and fluxes in a lowland river: The Narew Anastomosing River System, NE Poland. *Ecological Engineering*, 25(4), 429-441.
11. Barata, C., Baird, D. J., Nogueira, A. J. A., Soares, A. M. V. M., Riva, M. C. (2006). Toxicity of binary mixtures of metals and pyrethroid insecticides to *Daphnia magna* Straus. Implications for multi-substance risks assessment. *Aquatic Toxicology*, 78(1), 1-14.
12. Barrett, G. W., Van Dyne, G. M., Odum, E. P. (1976). Stress ecology. *BioScience*, 26(3), 192-194.
13. Bates, B., Kundzewicz, Z., Wu, S. (2008). Climate change and water. Intergovernmental Panel on Climate Change Secretariat.
14. Barchanska, H., Sajdak, M., Szczypka, K., Swientek, A., Tworek, M., Kurek, M. (2017). Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(1), 644-658.
15. Baurand, P. E., Capelli, N., de Vaufleury, A. (2015). Genotoxicity assessment of pesticides on terrestrial snail embryos by analysis of random amplified polymorphic DNA profiles. *Journal of hazardous materials*, 298, 320-327.
16. Bednarek, A., Szklarek, S., Zalewski, M. (2014). Nitrogen pollution removal from areas of intensive farming—comparison of various denitrification biotechnologies. *Ecology Hydrobiology*, 14(2), 132-141.
17. Bednarek, A., Szklarek, S., Dziedziczak, K., Kowalski, B., Zalewski, M. (2016). Using Chemically Treated Organic Recycling Materials to Enhance Freshwater Purification. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(5).
18. Benettayeb, A., Guibal, E., Morsli, A., Kessas, R. (2017). Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II). *Chemical Engineering Journal*, 316, 704-714.
19. Berendsen, H. J. (1975). Specific interactions of water with biopolymers. In *Water in Disperse Systems* (pp. 293-330). Springer, Boston, MA.
20. Biggs, J., Von Fumetti, S., Kelly-Quinn, M. (2017). The importance of small waterbodies for biodiversity and ecosystem services: implications for policy makers. *Hydrobiologia*, 793(1), 3-39.

21. Bis, Z., Kobyłecki, R., Ścisłowska, M., Zarzycki, R. (2018). Biochar–Potential tool to combat climate change and drought. *Ecohydrology Hydrobiology*, 18(4), 441-453.
22. Błachuta, J., Picińska-Fałtynowicz, J., Czocho, K., Kulesza, K. (2010). Abiotyczne typy wód płynących w Polsce. *Gospodarka Wodna*, 181-191.
23. Boatman, N. D., Brickle, N. W., Hart, J. D., Milsom, T. P., Morris, A. J., Murray, A. W., Murray, K. A., Robertson, P. A. (2004). Evidence for the indirect effects of pesticides on farmland birds. *Ibis*, 146, 131-143.
24. Bony, S., Gillet, C., Bouchez, A., Margoum, C., Devaux, A. (2008). Genotoxic pressure of vineyard pesticides in fish: field and mesocosm surveys. *Aquatic toxicology*, 89(3), 197-203.
25. Boudreau, B. P., Jorgensen, B. B. (Eds.). (2001). *The benthic boundary layer: Transport processes and biogeochemistry*.
26. Bratieres, K., Fletcher, T. D., Deletic, A., Zinger, Y. A. R. O. N. (2008). Nutrient and sediment removal by stormwater biofilters: A large-scale design optimisation study. *Water research*, 42(14), 3930-3940.
27. Bridi, D., Altenhofen, S., Gonzalez, J. B., Reolon, G. K., Bonan, C. D. (2017). Glyphosate and Roundup® alter morphology and behavior in zebrafish. *Toxicology*, 392, 32-39.
28. Brogowski, Z., Renman, G. (2004). Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(1), 15-20.
29. Bryant, R. B., Buda, A. R., Kleinman, P. J., Church, C. D., Saporito, L. S., Folmar, G. J., Allen, A. L. (2012). Using flue gas desulfurization gypsum to remove dissolved phosphorus from agricultural drainage waters. *Journal of Environmental Quality*, 41(3), 664-671.
30. Brysiewicz, A., Bonisławska, M., Czerniejewski, P., Kierasiński, B. (2019). Quality Analysis of Waters from Selected Small Watercourses within the River Basins of Odra River and Wisła River. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 21, 1202-1216.
31. Bui, T. H., Hong, S. P., Yoon, J. (2018). Development of nanoscale zirconium molybdate embedded anion exchange resin for selective removal of phosphate. *Water research*, 134, 22-31.
32. Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M. T., Scherzer, A., Tramberend, S., Hanasaki, N. (2016). *Water futures and solution-fast track initiative*
33. Burzyńska, I. (2015). Zmiany stężeń fosforanów w wodach rolniczej zlewni rzeki Raszynki. *Polish Journal of Agronomy*, 23, 24-30.
34. Cabalska, J., Mikołajczyk, A., Palak-Mazur, D., Wołkiewicz, W. (2015). Wyniki oznaczeń pestycydów w punktach pomiarowych monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych. *Przegląd Geologiczny*, 63(10/1), 635-638.
35. Callanan, M., Baars, J. R., Kelly-Quinn, M. (2014). Macroinvertebrate communities of Irish headwater streams: contribution to catchment biodiversity. In *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy* (Vol. 114, No. 3, pp. 143-162). Royal Irish Academy.
36. Carson, R. (1962). *Silent spring*. Houghton Mifflin Harcourt.
37. Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and Energy Security*, 6(2), 48-60.
38. Casado, J., Brigden, K., Santillo, D., Johnston, P. (2019). Screening of pesticides and veterinary drugs in small streams in the European Union by liquid chromatography high resolution mass spectrometry. *Science of the total environment*, 670, 1204-1225.
39. Casentini, B., Gallo, M., Baldi, F. (2019). Arsenate and arsenite removal from contaminated water by iron oxides nanoparticles formed inside a bacterial exopolysaccharide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102908.
40. Cedergreen, N. (2014). Quantifying synergy: a systematic review of mixture toxicity studies within environmental toxicology. *PloS one*, 9(5), e96580.
41. Cerejeira, M. J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valério, M. J., Silva, A., Ferreira, M., Silva-Fernandes, A. M. (2003). Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water research*, 37(5), 1055-1063.
42. Chen, J., Lu, J. (2014). Effects of land use, topography and socio-economic factors on river water quality in a mountainous watershed with intensive agricultural production in East China. *PloS one*, 9(8), e102714.

43. Chen, Y., Wen, Y., Zhou, Q., Vymazal, J., (2014). Effects of plant biomass on nitrogen transformation in subsurface-batch constructed wetlands: a stable isotope and mass balance assessment. *Water Res.* 63, 158e167.
44. Clasen, B., Loro, V. L., Murussi, C. R., Tiecher, T. L., Moraes, B., Zanella, R. (2018). Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in *Cyprinus carpio* reared in a rice-fish system. *Science of the total environment*, 626, 737-743.
45. Cohen-Shacham, E., Walters, G., Janzen, C. and Maginnis, S. (eds.) (2016) *Nature-based Solutions to address global societal challenges*. Gland, Switzerland: IUCN. xiii + 97pp
46. Cordell, D., Drangert, J. O., White, S. (2009). The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global environmental change*, 19(2), 292-305.
47. Correll, D. L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of environmental quality*, 27(2), 261-266.
48. Crawford, C. G. (2001). FACTORS AFFECTING PESTICIDE OCCURRENCE AND TRANSPORT IN A LARGE MIDWESTERN RIVER BASIN I. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 37(1), 1-15.
49. Cruzeiro, C., Rocha, E., Pardal, M. Â., Rocha, M. J. (2016). Environmental assessment of pesticides in the Mondego River Estuary (Portugal). *Marine pollution bulletin*, 103(1-2), 240-246.
50. Cui, M., Zeng, L., Qin, W., Feng, J. (2020). Measures for reducing nitrate leaching in orchards: A review. *Environmental Pollution*, 114553.
51. Curchod, L., Oltramare, C., Junghans, M., Stamm, C., Dalvie, M. A., Röööli, M., Fuhrimann, S. (2020). Temporal variation of pesticide mixtures in rivers of three agricultural watersheds during a major drought in the Western Cape, South Africa. *Water research X*, 6, 100039.
52. Ćwieląg-Piasecka, I., Medyńska-Juraszek, A., Jerzykiewicz, M., Dębicka, M., Bekier, J., Jamroz, E., Kawalko, D. (2018). Humic acid and biochar as specific sorbents of pesticides. *Journal of Soils and Sediments*, 18(8), 2692-2702.
53. da Silva, M. B., Abrantes, N., Rocha-Santos, T. A. P., Duarte, A. C., Freitas, A. C., Gomes, A. M., Pereira, R. (2016). Effects of dietary exposure to herbicide and of the nutritive quality of contaminated food on the reproductive output of *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 179, 1-7.
54. Dabrowski, J. M., Peall, S. K., Van Niekerk, A., Reinecke, A. J., Day, J. A., Schulz, R. (2002). Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. *Water Research*, 36(20), 4975-4984.
55. De Vries, W., Breeuwsmá, A. (1987). The relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air, and Soil Pollution*, 35(3), 293-310.
56. Décamps, H., Naiman, R. J. (Eds.). (1990). *The ecology and management of aquatic-terrestrial ecotones* (Vol. 4). CRC Press.
57. Dias, L. D. A., Gebler, L., Niemeyer, J. C., Itako, A. T. (2020). Destination of pesticide residues on biobeds: State of the art and future perspectives in Latin America. *Chemosphere*, 248, 126038.
58. Ding, J. Y., Wu, S. C. (1993). Laboratory studies of the effects of dissolved organic material on the adsorption of organochlorine pesticides by sediments and transport in rivers. *Water Science and Technology*, 28(8-9), 199-208.
59. Ding, J., Jiang, Y., Liu, Q., Hou, Z., Liao, J., Fu, L., Peng, Q. (2016). Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: a multi-scale analysis. *Science of the total environment*, 551, 205-216.
60. Dmitruk, U., Piašcik, M., Taboryska, B., & Dojlido, J. (2008). Persistent organic pollutants (POPs) in bottom sediments of the Vistula River, Poland. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 36(2), 222-229.
61. Dobrowolski, R., Szcześ, A., Czemińska, M., Jarosz-Wikołazka, A. (2017). Studies of cadmium (II), lead (II), nickel (II), cobalt (II) and chromium (VI) sorption on extracellular polymeric substances produced by *Rhodococcus opacus* and *Rhodococcus rhodochrous*. *Bioresource technology*, 225, 113-120.
62. Dodds, W. K., Smith, V. H. (2016). Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters*, 6(2), 155-164.

63. Dong, S., Wang, Y., Zhao, Y., Zhou, X., Zheng, H. (2017). La³⁺/La (OH)₃ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: effect of lanthanum species and mechanistic study. *Water research*, 126, 433-441.
64. Doppler, T., Camenzuli, L., Hirzel, G., Krauss, M., Lück, A., Stamm, C. (2012). Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 16(7), 1947-1967.
65. Dordio, A. V., Carvalho, A. J. P. (2013). Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous materials*, 252, 272-292.
66. Dosskey, M. G., Vidon, P., Gurwick, N. P., Allan, C. J., Duval, T. P., Lowrance, R. (2010). The role of riparian vegetation in protecting and improving chemical water quality in streams 1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 46(2), 261-277.
67. Downing, J.A., Cole, J.J., Duarte, C.M., Middelburg, J.J., Melack, J.M., Prairie, Y.T., Kortelainen, P., Striegl, R.G., McDowell, W.H., Tranvik, L.J. (2012) Global abundance and size distribution of streams and rivers, *Inland Waters*, 2:4, 229-236.
68. Dragon, K., Drozdzyński, D., Gorski, J., & Kruc, R. (2019). The migration of pesticide residues in groundwater at a bank filtration site (Krajkowo well field, Poland). *Environmental Earth Sciences*, 78(20), 1-11.
69. Dunalska, J. A. (2018). Abiotic–biotic method of water treatment in a shore of lake—A new strategy for protection of urban lakes. *Ecology Hydrobiology*, 18(4), 454-458.
70. Dunne, E. J., Reddy, K. R. (2005). Phosphorus biogeochemistry of wetlands in agricultural watersheds. *Nutrient management in agricultural watersheds: a wetland solution*. Wageningen, The Netherlands: Wageningen Academic Publishers, 105-119.
71. Dz.U.UE.C.2020.324.28 - Opinia Europejskiego Komitetu Regionów - Ocena adekwatności ramowej dyrektywy wodnej, dyrektywy w sprawie ochrony wód podziemnych, dyrektywy w sprawie środowiskowych norm jakości i dyrektywy powodziowej (2020/C 324/05)
72. EASAC, (2015). *Ecosystem services, agriculture and neonicotinoids*. German National Academy of Sciences Leopoldina 2015
73. EC, (2015). European Commission. *Towards an EU Research and Innovation Policy Agenda for Nature-based Solutions Re-naturing Cities*. Final report of the Horizon 2020. ISBN: 978-92-79-46051-7.
74. EC, (2020). European Commission, 14.10.2020, Communication from the commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. *Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment*.
75. ECPA, (2010). *EU Integrated Pest Management Project e an Investment in Agricultural Technology*. <http://www.ecpa.eu/news-item/agriculture-today/11-08-2010/465/euintegrated-pest-management-project-investment-agricult> accessed January 2011.
76. EEA, (2018a), *European waters — assessment of status and pressures 2018*, EEA Report No 7/2018, European Environment Agency.
77. EEA, (2018b), *European waters — assessment of status and pressures 2018*, EEA Report No 18/2018, European Environment Agency.
78. EEA, (2019), *The European environment – state and outlook 2020*. European Environment Agency.
79. Egbe, C. C., Oyetibo, G. O., Ilori, M. O. (2021). Ecological impact of organochlorine pesticides consortium on autochthonous microbial community in agricultural soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111319.
80. Eljamal, O., Okawauchi, J., Hiramatsu, K., Harada, M. (2013). Phosphorus sorption from aqueous solution using natural materials. *Environmental earth sciences*, 68(3), 859-863.
81. Elsaesser, D., Blankenberg, A. G. B., Geist, A., Mæhlum, T., Schulz, R. (2011). Assessing the influence of vegetation on reduction of pesticide concentration in experimental surface flow constructed wetlands: Application of the toxic units approach. *Ecological Engineering*, 37(6), 955-962.
82. Engel, S. M., Wetmur, J., Chen, J., Zhu, C., Barr, D. B., Canfield, R. L., Wolff, M. S. (2011). Prenatal exposure to organophosphates, paraoxonase 1, and cognitive development in childhood. *Environmental health perspectives*, 119(8), 1182-1188.

83. Estevez, E., del Carmen Cabrera, M., Fernández-Vera, J. R., Molina-Díaz, A., Robles-Molina, J., del Pino Palacios-Díaz, M. (2016). Monitoring priority substances, other organic contaminants and heavy metals in a volcanic aquifer from different sources and hydrological processes. *Science of The Total Environment*, 551, 186-196.
84. EU, (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 327, 1–73.
85. EU, (2013), Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy (OJ L 226, 24.8.2013, pp. 1-17).
86. Falandysz, J., Wyrzykowska, B., Warzocha, J., Barska, I., Garbacik-Wesołowska, A., & Szefer, P. (2004). Organochlorine pesticides and PCBs in perch *Perca fluviatilis* from the Odra/Oder river estuary, Baltic Sea. *Food Chemistry*, 87(1), 17-23.
87. FAO, (2012). The State of World Fisheries and Aquaculture 2012 (www.fao.org/3/a-i2727e.pdf).
88. FAOSTAT, (2021), <http://www.fao.org/faostat/en/>
89. FAO-WHO, (2019). Global situation of pesticide management in agriculture and public health. Geneva: World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations
90. FDPA, 2017, Ochrona i kształtowanie zasobów wodnych na terenach wiejskich. Fundacja na Rzecz Rozwoju Polskiego Rolnictwa. K. Józwiakowski, W., Siuda (eds) (2017).
91. Fink, D. F., Mitsch, W. J. (2007). Hydrology and nutrient biogeochemistry in a created river diversion oxbow wetland. *Ecological Engineering*, 30(2), 93-102.
92. Finn, D. S., Bonada, N., Múrria, C., Hughes, J. M. (2011). Small but mighty: headwaters are vital to stream network biodiversity at two levels of organization. *Journal of the North American Benthological Society*, 30(4), 963-980.
93. Forbes, M. G., Dickson, K. R., Golden, T. D., Hudak, P., Doyle, R. D. (2004). Dissolved phosphorus retention of light-weight expanded shale and masonry sand used in subsurface flow treatment wetlands. *Environmental science technology*, 38(3), 892-898.
94. Frade, P. R., Notini, L., Santos, S. V., Moreira, R. F., Leão, M. M., Amorim, C. C. (2018). Feasibility study of the use of basic oxygen furnace sludge in a permeable reactive barrier. *Journal of hazardous materials*, 351, 188-195.
95. Frączak, W., Izydorczyk, K., (red) 2015. Program działań dla ograniczenia zanieczyszczeń obszarowych w zlewni Pilicy powyżej Zbiornika Sulejowskiego. Europejskie Regionalne Centrum Ekohydrologii PAN.
96. Frączak, W., Michalska-Hejduk, D., Zalewski, M., Izydorczyk, K. (2019). Effective phosphorus reduction by a riparian plant buffer zone enhanced with a limestone-based barrier. *Ecological Engineering*, 130, 94-100.
97. Fu, W., Zhang, X. (2020). Global phosphorus dynamics in terms of phosphine. *npj Climate and Atmospheric Science*, 3(1), 1-6.
98. Furuya, K., Hafuka, A., Kuroiwa, M., Satoh, H., Watanabe, Y., Yamamura, H. (2017). Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration. *Water research*, 124, 521-526.
99. Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology Biotechnology: International Research in Process, Environmental Clean Technology*, 84(1), 13-28.
100. Gale, P. M., Reddy, K. R., Graetz, D. A. (1994). Phosphorus retention by wetland soils used for treated wastewater disposal (Vol. 23, No. 2, pp. 370-377). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
101. Gao, Y., Yu, J., Song, Y., Zhu, G., Paerl, H. W., & Qin, B. (2019). Spatial and temporal distribution characteristics of different forms of inorganic nitrogen in three types of rivers around Lake Taihu, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7), 6898-6910.
102. Geiger, F., Bengtsson, J., Berendse, F., Weisser, W. W., Emmerson, M., Morales, M. B., Ceryngier, P., Liira, J., Tschrantke, T., Wingvist, C., Eggers, S., Bommarco, R., Part, T., Bretagnolle, V., Plantegenest, M., Clement, L. W., Dennis, C., Palmer, C., Onate, J. J., Guerrero, I., Hawro, V., Aavik,

- T., Thies, C., Flohre, A., Hanke, S., Fischer, C., Goedhart, P. W., Inchausti, P. (2010). Persistent negative effects of pesticides on biodiversity and biological control potential on European farmland. *Basic and Applied Ecology*, 11(2), 97-105.
103. Gilliom, R. J. (2007). Pesticides in US streams and groundwater. American Chemical Society. *Environmental Science Technology* 3409
104. GIOŚ, (2018), Stan Środowiska w Polsce, Raport 2018, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska
105. GIOŚ, (2020a), Raport z klasyfikacji i oceny stanu jednolitych części wód powierzchniowych wykonanej za 2019 rok na podstawie danych z lat 2014-2019. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
106. GIOŚ, (2020b), Stan środowiska w województwie łódzkim – raport 2020, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska Regionalny Wydział Monitoringu Środowiska w Łodzi.
107. GIOŚ, (2020c), Stan środowiska w województwie mazowieckim – raport 2020, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Departament Monitoringu Środowiska.
108. Golterman, H. L. (2007). The chemistry of phosphate and nitrogen compounds in sediments. Springer Science & Business Media.
109. Górniak, A., Kajak, Z. (2020) *Hydrobiologia. Limnologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA
110. Goulson, D., Nicholls, E., Botías, C., Rotheray, E. L. (2015). Bee declines driven by combined stress from parasites, pesticides, and lack of flowers. *Science*, 347(6229).
111. Gubernat, S., Masłoń, A., Czarnota, J., Koszelnik, P. (2020). Reactive Materials in the Removal of Phosphorus Compounds from Wastewater—A Review. *Materials*, 13(15), 3377.
112. Guerreño, M., Armengol, M. F. L., Luquet, C. M., Venturino, A. (2016). Comparative study of toxicity and biochemical responses induced by sublethal levels of the pesticide azinphosmethyl in two fish species from North-Patagonia, Argentina. *Aquatic Toxicology*, 177, 365-372.
113. Gunawan, E. K., Warmadewanthi, X., Liu, J. C. (2010). Removal of phosphate and fluoride from optoelectronic wastewater by calcite. *International Journal of Environmental Technology and Management*, 12(2-4), 308-321.
114. GUS, 2018, Produkcja ogrodnicza. Badanie sadów w 2017 r., Główny Urząd Statystyczny
115. GUS, 2020a, Rocznik Statystyczny Rolnictwa, Główny Urząd Statystyczny
116. GUS, 2020b, Rolnictwo w 2019 r., Główny Urząd Statystyczny
117. Hahn, M., Schotthöfer, A., Schmitz, J., Franke, L. A., Brühl, C. A. (2015). The effects of agrochemicals on Lepidoptera, with a focus on moths, and their pollination service in field margin habitats. *Agriculture, Ecosystems Environment*, 207, 153-162.
118. Halliday, F. W., Heckman, R. W., Wilfahrt, P. A., Mitchell, C. E. (2020). Eutrophication, biodiversity loss, and species invasions modify the relationship between host and parasite richness during host community assembly. *Global Change Biology*, 26(9), 4854-4867.
119. Hammer, Ø., Harper, D. A. T., Ryan, P. D. (2001). PAST-palaeontological statistics, ver. 1.89. *Palaeontol. electron*, 4(1), 1-9.
120. Hanazato, T. (2001). Pesticide effects on freshwater zooplankton: an ecological perspective. *Environmental pollution*, 112(1), 1-10.
121. Harnisz, M., Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński, M., Korzeniewska, E., Czatkowska, M., Koniuszewska, I., Zalewski, M. (2020). The impact of WWTP size and sampling season on the prevalence of antibiotic resistance genes in wastewater and the river system. *Science of The Total Environment*, 741, 140466.
122. Harremoës, P. (1982). Immediate and delayed oxygen depletion in rivers. *Water Research*, 16(7), 1093-1098.
123. Hartmann, M., Frey, B., Mayer, J., Mäder, P., Widmer, F. (2015). Distinct soil microbial diversity under long-term organic and conventional farming. *The ISME journal*, 9(5), 1177-1194.
124. Haygarth, P. M., Condon, L. M., Heathwaite, A. L., Turner, B. L., Harris, G. P. (2005). The phosphorus transfer continuum: linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach. *Science of the total environment*, 344(1-3), 5-14.

125. Haygarth, P. M., Hepworth, L., Jarvis, S. C. (1998). Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland. *European Journal of Soil Science*, 49(1), 65-72.
126. Health Canada (2010) Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document—2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic Acid (MCPA). Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.
127. Hedström, A. (2006). Wollastonite as reactive filter medium for sorption of wastewater ammonium and phosphorus. *Environmental technology*, 27(7), 801-809.
128. Heikkinen, K., Ihme, R., Osmä, A. M., Hartikainen, H. (1995). Phosphate removal by peat from peat mining drainage water during overland flow wetland treatment (Vol. 24, No. 4, pp. 597-602). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
129. HELCOM, (2018a). Sources and pathways of nutrients to the Baltic Sea. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 153*
130. HELCOM, (2018b). Input of nutrients by the seven biggest rivers in the Baltic Sea region. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 161*
131. Herrmann, I., Jourak, A., Hedström, A., Lundström, T. S., Viklander, M. (2013). The effect of hydraulic loading rate and influent source on the binding capacity of phosphorus filters. *PLoS One*, 8(8), e69017.
132. Herrmann, I., Jourak, A., Lundström, T. S., Hedström, A., Viklander, M. (2012). Phosphorus binding to Filtra P in batch tests. *Environmental technology*, 33(9), 1013-101
133. Hobbie, S. E., Finlay, J. C., Janke, B. D., Nidzgorski, D. A., Millet, D. B., Baker, L. A. (2017). Contrasting nitrogen and phosphorus budgets in urban watersheds and implications for managing urban water pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(16), 4177-4182.
134. Hobbs, R. J., Arico, S., Aronson, J., Baron, J. S., Bridgewater, P., Cramer, V. A., Epstein, P. R., Ewel, J. J., Klink, C. A., Lugo, A. E., Norton, D., Ojima D., Richardson, D. M., Sanderson, E. W., Valladares, F., Vila, M., Zamora, R., Zobel, M. (2006). Novel ecosystems: theoretical and management aspects of the new ecological world order. *Global ecology and biogeography*, 15(1), 1-7.
135. Holvoet, K. M., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P. A. (2007). Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecological modelling*, 209(1), 53-64.
136. Holzbecher, E., Nützmänn, G. (2000). Influence of the subsurface watershed on eutrophication—Lake Stechlin case study. *Ecological Engineering*, 16(1), 31-38.
137. House, W. A. (2003). Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry*, 18(5), 739-748.
138. <http://aprs.com.pl/kompleksowa-uslug-a-redukcji-biogenow-w-wodach-powierzchniowych/>
139. Hu, G., Dai, J., Mai, B., Luo, X., Cao, H., Wang, J., Li, F., Xu, M. (2010). Concentrations and accumulation features of organochlorine pesticides in the Baiyangdian Lake freshwater food web of North China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(3), 700-710.
140. Hu, Y. S., Zhao, Y. Q., Sorohan, B. (2011). Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, 271(1-3), 150-156.
141. Huang, H., Liu, J., Zhang, P., Zhang, D., Gao, F. (2017). Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 307, 696-706.
142. Hubbard, R. K., Williams, R. G., Erdman, M. D. (1989). Chemical Transport from Coastal Plain Soils Under Simulated Rainfall: L Surface Runoff, Percolation, Nitrate, and Phosphate Movement. *Transactions of the ASAE*, 32(4), 1239-1249.
143. Hvězdová, M., Kosubová, P., Košíková, M., Scherr, K. E., Šimek, Z., Brodský, L., Sudoma, M., Skulcová, L., Sanka, M., Svobodová, M., Krkosková, L., Vasicková, J., Neuvirthová, N., Bielská, L., Hofman, J. (2018). Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Science of the Total Environment*, 613, 361-370.
144. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2014). Impacts, Adaptation and Vulnerability. Working Group II Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, UK/New Yor, Cambridge University Press

145. Izydorczyk K., Michalska-Hejduk D., Frątczak W., Bednarek A., Łapińska M., Jarosiewicz P., Kosińska A., Zalewski M. (2015), Strefy buforowe i biotechnologie ekohydrologiczne w ograniczaniu zanieczyszczeń obszarowych. ERCE PAN, ISBN 978-83-928245-1-0.
146. Izydorczyk, K., Frątczak, W., Drobniwska, A., Cichowicz, E., Michalska-Hejduk, D., Gross, R., Zalewski, M. (2013). A biogeochemical barrier to enhance a buffer zone for reducing diffuse phosphorus pollution—preliminary results. *Ecohydrology Hydrobiology*, 13(2), 104-112.
147. Izydorczyk, K., Michalska-Hejduk, D., Jarosiewicz, P., Bydałek, F., Frątczak, W. (2018). Extensive grasslands as an effective measure for nitrate and phosphate reduction from highly polluted subsurface flow—Case studies from Central Poland. *Agricultural Water Management*, 203, 240-250.
148. Jaacks, L. M., Staimez, L. R. (2015). Association of persistent organic pollutants and non-persistent pesticides with diabetes and diabetes-related health outcomes in Asia: A systematic review. *Environment international*, 76, 57-70.
149. Jahn, T., Hötker, H., Oppermann, R., Bleil, R., Vele, L. (2014). Protection of biodiversity of free living birds and mammals in respect of the effects of pesticides. *Umweltbundesamt Deutschland*.
150. Jarosiewicz P., Zalewski M. Zgłoszenie patentowe nr P.420265 Kruszywo Ceramiczne opłaszczone wielowarstwowym biopolimerem, 20.01.2017
151. Jarvie, H. P., Sharpley, A. N., Withers, P. J., Scott, J. T., Haggard, B. E., Neal, C. (2013). Phosphorus mitigation to control river eutrophication: murky waters, inconvenient truths, and “postnormal” science. *Journal of Environmental Quality*, 42(2), 295-304.
152. Ji, C., Song, Q., Chen, Y., Zhou, Z., Wang, P., Liu, J., Sun, Z., Zhao, M. (2020). The potential endocrine disruption of pesticide transformation products (TPs): The blind spot of pesticide risk assessment. *Environment international*, 137, 105490.
153. Johansson, L., Gustafsson, J. P. (2000). Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Water research*, 34(1), 259-265.
154. JRC, 2018, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik (BAT) dla przemysłu spożywczego, mleczarskiego i produkcji napojów
155. Junghans, M., Backhaus, T., Faust, M., Scholze, M., Grimme, L. H. (2006). Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquatic toxicology*, 76(2), 93-110.
156. Jurczak, T., Wagner, I., Kaczkowski, Z., Szklarek, S., Zalewski, M. (2018). Hybrid system for the purification of street stormwater runoff supplying urban recreation reservoirs. *Ecological Engineering*, 110, 67-77.
157. Jurczak, T., Wagner, I., Wojtal-Frankiewicz, A., Frankiewicz, P., Bednarek, A., Łapińska, M., Kaczkowski, Z., Zalewski, M. (2019). Comprehensive approach to restoring urban recreational reservoirs. Part 1—Reduction of nutrient loading through low-cost and highly effective ecohydrological measures. *Ecological Engineering*, 131, 81-98.
158. Jurczak, T., Wagner, I., Zalewski, M. (2012). Urban aquatic ecosystems management. *Public Services Review: Europe*, 24, 178.
159. Kajak, Z. (1995). *Hydrobiologia: ekosystemy wód śródlądowych*. Dział Wydawnictw Filii UW w Białymstoku.
160. Kalwasińska, A., Kęsy, J., Wilk, I., Donderski, W. (2011). Neustonic versus epiphytic bacteria of eutrophic lake and their biodegradation ability on deltamethrin. *Biodegradation*, 22(4), 699-707.
161. Kamp-Nielsen, L. (1974). Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates. *Archiv für Hydrobiologie*, 218-237.
162. Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M. (2006). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite. *Journal of hazardous materials*, 128(2-3), 273-279.
163. Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G. N. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 447-452.
164. Karczmarczyk A., Bus A., (2014). Testing of reactive materials for phosphorus removal from water and wastewater – comparative study. *Ann. Warsaw Univ. of Life Sci. – SGGW, Land Reclam.* 46 (1)

165. Karczmarczyk, A., Bus, A., Baryła, A. (2016). Filtration curtains for phosphorus harvesting from small water bodies. *Ecological Engineering*, 86, 69-74.
166. Karczmarczyk, A., Woja, K., Bliska, P., Baryła, A., Bus, A. (2017). The efficiency of filtration materials (Polonite® and Leca®) supporting phosphorus removal in on site treatment systems with wastewater infiltration. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*.
167. Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński, M., Urbaniak, M., Magnuszewski, A., Skłodowski, M., Wyrwicka, A., Zalewski, M. (2014). Point sources of nutrient pollution in the lowland river catchment in the context of the Baltic Sea eutrophication. *Ecological engineering*, 70, 337-348.
168. Kiedrzyńska, E., Urbaniak, M., Kiedrzyński, M., Józwik, A., Bednarek, A., Gaęła, I., Zalewski, M. (2017). The use of a hybrid Sequential Biofiltration System for the improvement of nutrient removal and PCB control in municipal wastewater. *Scientific reports*, 7(1), 5477.
169. Kleiner, J. (1988). Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: a laboratory experiment modelling phosphorus removal with calcite in Lake Constance. *Water Research*, 22(10), 1259-1265.
170. Klimeski, A., Chardon, W. J., Uusitalo, R., Turtola, E. (2012). Potential and limitations of phosphate retention media in water protection: A process-based review of laboratory and field-scale tests. *Agricultural and Food Science*, 21(3), 206-223.
171. Koelmans, A. A., Poot, A., Lange, H. J. D., Velzeboer, I., Harmsen, J., Noort, P. C. V. (2010). Estimation of in situ sediment-to-water fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls and polybrominated diphenylethers. *Environmental science technology*, 44(8), 3014-3020.
172. Kolkwitz R., Marsson M., (1911), *Okologie der tierischen Saprobien*, "Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie" 2, 126-152
173. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science technology*, 36(6), 1202-1211.
174. Konieczny, P., Szymański, M. (2007). Ścieki i osady z przemysłu spożywczego-charakterystyka problemu w aspekcie zagrożeń i korzyści. *Przegląd Komunalny*, (2), 35-40.
175. Korzeniewska, E., Harnisz, M. (2020). Sources, occurrence, and environmental risk assessment of antibiotics and antimicrobial-resistant bacteria in aquatic environments of Poland. In *Polish River Basins and Lakes–Part II* (pp. 179-193). Springer, Cham.
176. Kostka, G., Urbanek-Olejniak, K., Liszewska, M. (2011). Szacowanie ryzyka dla łącznego narażenia na pozostałość pestycydów w żywności. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 62(2).
177. Koutros, S., Silverman, D. T., Alavanja, M. C., Andreotti, G., Lerro, C. C., Heltshe, S., Lynch, C. F., Sandler, D. P., Blair, A., Beane Freeman, L. E. (2016). Occupational exposure to pesticides and bladder cancer risk. *International journal of epidemiology*, 45(3), 792-805.
178. Krebs, J. R., Wilson, J. D., Bradbury, R. B., Siriwardena, G. M. (1999). The second silent spring?. *Nature*, 400(6745), 611-612.
179. Kretschmann, A., Gottardi, M., Dalhoff, K., Cedergreen, N. (2015). The synergistic potential of the azole fungicides prochloraz and propiconazole toward a short α -cypermethrin pulse increases over time in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 162, 94-101.
180. Kreuger, J., Graaf, S., Patring, J., Adielsson, S. (2010). Pesticides in surface water in areas with open ground and greenhouse horticultural crops in Sweden 2008. *Sveriges lantbruksuniversitet. Swedish University of Agricultural Sciences*
181. Kroiss, H., Rechberger, H., Egle, L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. In *Integrated Waste Management-Volume II* (pp. 181-214). IntechOpen.
182. Kundzewicz Z.W., Kowalczak P. 2008. *Zmiany klimatu i ich konsekwencje*. Poznań: Wyd. Kurpisz SA 320.
183. Kwiatkowska, M., Jarosiewicz, P., Michałowicz, J., Koter-Michalak, M., Huras, B., Bukowska, B. (2016). The impact of glyphosate, its metabolites and impurities on viability, ATP level and morphological changes in human peripheral blood mononuclear cells. *PloS one*, 11(6), e0156946.
184. Kwiatkowska, M., Michałowicz, J., Jarosiewicz, P., Pingot, D., Sicińska, P., Huras, B., Jarosiewicz M., Bukowska, B. (2020). Evaluation of apoptotic potential of glyphosate metabolites and impurities

- in human peripheral blood mononuclear cells (in vitro study). *Food and Chemical Toxicology*, 135, 110888.
185. Larsbo, M., LÖfstrand, E., de Veer, D. V. A., Ulén, B. (2013). Pesticide leaching from two Swedish topsoils of contrasting texture amended with biochar. *Journal of contaminant hydrology*, 147, 73-81.
 186. Leader, J. W., Dunne, E. J., Reddy, K. R. (2008). Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics. *Journal of environmental quality*, 37(1), 174-181.
 187. LeBrun, E. S., King, R. S., Back, J. A., Kang, S. (2018). A metagenome-based investigation of gene relationships for non-substrate-associated microbial phosphorus cycling in the water column of streams and rivers. *Microbial ecology*, 76(4), 856-865.
 188. Levia, D. F., Creed, I. F., Hannah, D. M., Nanko, K., Boyer, E. W., Carlyle-Moses, D. E., van de Giesen, N., Grasso, D., Guswa, A. J., Hudson J. E., Hudson S. A., Lida S., Jackson R. B., Katul G. G., Kumagai, T., Llorens, P., Ribeiro, F. L., Pataki, D. E., Peters, C. A., Carretero, D. S., Selker J. S., Tetzlaff, D., Zalewski, M., Bruen, M. (2020). Homogenization of the terrestrial water cycle. *Nature Geoscience*, 13(10), 656-658.
 189. Lew, S., Lew, M., Biedunkiewicz A. (2013) Impact of pesticide contamination on aquatic microorganisms population in the littoral zone. *Arch Environ. Contam. Toxicol.* 64:399-409
 190. Li, J., Li, B., Huang, H., Lv, X., Zhao, N., Guo, G., Zhang, D. (2019). Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. *Science of the total environment*, 687, 460-469.
 191. Li, Y., Lohmann, R., Zou, X., Wang, C., Zhang, L. (2020). Air-water exchange and distribution pattern of organochlorine pesticides in the atmosphere and surface water of the open Pacific ocean. *Environmental Pollution*, 265, 114956.
 192. Liira, M., Kõiv, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K. (2009). Active filtration of phosphorus on Ca-rich hydrated oil shale ash: does longer retention time improve the process?. *Environmental science technology*, 43(10), 3809-3814.
 193. Liu, T., Xu, S., Lu, S., Qin, P., Bi, B., Ding, H., Liu, X. (2019). A review on removal of organophosphorus pesticides in constructed wetland: performance, mechanism and influencing factors. *Science of the Total Environment*, 651, 2247-2268.
 194. Liu, Y., Lonappan, L., Brar, S. K., Yang, S. (2018). Impact of biochar amendment in agricultural soils on the sorption, desorption, and degradation of pesticides: a review. *Science of the Total Environment*, 645, 60-70.
 195. Liu, Y., Sheng, X., Dong, Y., Ma, Y. (2012). Removal of high-concentration phosphate by calcite: effect of sulfate and pH. *Desalination*, 289, 66-71.
 196. Loga M. (red.) (2016). Wody pod presją – praktyczny kurs oceny presji obiektów gospodarki komunalnej na wody powierzchniowe, WITKOM (Salma Press)
 197. Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R. H., Schwesig, D., Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water research*, 47(17), 6475-6487.
 198. Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental pollution*, 157(2), 561-568.
 199. Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B. M. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water research*, 44(14), 4115-4126.
 200. Łożyńska, J., Bańkowska-Sobczak, A., Popek, Z., Dunalska, J. A. (2020). Selection of P-reactive materials for treatment of hypolimnetic water withdrawn from eutrophic lakes. *Ecology and Hydrobiology*, 20(2), 276-288.
 201. Lü, J., Guo, M., Chen, S., Noland, J. E., Guo, W., Sang, W., Qi, Y., Qiu, B., Zhang, Y., Yang, C., Pan, H. (2020). Double-stranded RNA targeting vATPase B reveals a potential target for pest management of *Henosepilachna vigintioctopunctata*. *Pesticide biochemistry and physiology*, 165, 104555.

202. Ly, N. T. K., Shin, H., Gupta, K. C., Kang, I. K., & Yu, W. (2019). Bioactive antibacterial modification of orthodontic microimplants using chitosan biopolymer. *Macromolecular Research*, 27(5), 504-510.
203. Lyandres, O. (2012). Keeping Great Lakes water safe: Priorities for protecting against emerging chemical pollutants. *Alliance for the Great Lakes*.
204. Macdonald, R. W., Mackay, D., Li, Y. F., Hickie, B. (2003). How will global climate change affect risks from long-range transport of persistent organic pollutants?. *Human and Ecological Risk Assessment*, 9(3), 643-660.
205. Malusá, E., Sas-Paszt, L., Ciesielska, J. (2012). Technologies for beneficial microorganisms inocula used as biofertilizers. *The scientific world journal*, 2012.
206. Mańczak, H. (1972). *Techniczne podstawy ochrony wód przed zanieczyszczeniem*. Politechnika Wroclawska.
207. Mankiewicz-Boczek, J. (2012). Application of molecular tools in Ecohydrology. *Ecohydrology Hydrobiology*, 12(2), 165-170.
208. Mankiewicz-Boczek, J., Bednarek, A., Gągała-Borowska, I., Serwecińska, L., Zaborowski, A., Kolate, E., Pawełczyk, J., Żaczek, A., Dziadek, J., Zalewski, M. (2017). The removal of nitrogen compounds from farming wastewater—The effect of different carbon substrates and different microbial activators. *Ecological Engineering*, 105, 341-354.
209. Marttila, H., Karjalainen, S. M., Kuoppala, M., Nieminen, M. L., Ronkanen, A. K., Kløve, B., Hellsten, S. (2018). Elevated nutrient concentrations in headwaters affected by drained peatland. *Science of the total environment*, 643, 1304-1313.
210. Masiá, A., Campo, J., Navarro-Ortega, A., Barceló, D., Picó, Y. (2015). Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Science of the Total Environment*, 503, 58-68.
211. Matamoros, V., Rodriguez, Y. (2016). Batch vs continuous-feeding operational mode for the removal of pesticides from agricultural run-off by microalgae systems: A laboratory scale study. *Journal of hazardous materials*, 309, 126-132.
212. McGarrigle, M., (2014). Assessment of small water bodies in Ireland *Biology and Environment. Proceedings of the Royal Irish Academy* 114B(3): 119–128.
213. Meffe, R., de Bustamante, I. (2014). Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment*, 481, 280-295.
214. Mekonnen, M. M., Hoekstra, A. Y. (2018). Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study. *Water resources research*, 54(1), 345-358.
215. Mello, C. R., Avila, L. F., Lin, H., Terra, M. C., Chappell, N. A. (2019). Water balance in a neotropical forest catchment of southeastern Brazil. *Catena*, 173, 9-21.
216. Meybeck, M. (2002). Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. *Aquatic Sciences*, 64(4), 376-393.
217. Meybeck, M. (2003). Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 358(1440), 1935-1955.
218. Meyer, A. M., Klein, C., Fünfrocken, E., Kautenburger, R., Beck, H. P. (2019). Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers. *Science of the Total Environment*, 651, 2323-2333.
219. Millero, F., Huang, F., Zhu, X., Liu, X., Zhang, J. Z. (2001). Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. *Aquatic Geochemistry*, 7(1), 33-56.
220. Mitsch, W. J., Dorage, C. L., Wiemhoff, J. R. (1979). Ecosystem dynamics and a phosphorus budget of an alluvial cypress swamp in southern Illinois. *Ecology*, 60(6), 1116-1124.
221. Mitsch, W. J., Gosselink, J. G. (2015). *Wetlands*. John Wiley Sons.
222. Mitsch, W. J., Horne, A. J., Nairn, R. W. (2000). Nitrogen and phosphorus retention in wetlands-ecological approaches to solving excess nutrient problems. *Ecological Engineering*, 14(1/2), 1-7.
223. Mitsch, W. J., Jørgensen, S. E. (1989). *Ecological engineering: an introduction to ecotechnology*.

224. Mitsch, W. J., Jørgensen, S. E. (2003). *Ecological engineering and ecosystem restoration*. John Wiley Sons.
225. Mlih, R., Bydalek, F., Klumpp, E., Yaghi, N., Bol, R., & Wenk, J. (2020). Light-expanded clay aggregate (LECA) as a substrate in constructed wetlands—A review. *Ecological engineering*, 148, 105783.
226. Moisan, F., Spinosi, J., Delabre, L., Gourlet, V., Mazurie, J. L., Bénatru, I., Goldberg, M., Weisskopf, M. G., Imbernon, E., Tzouiro, C., Elbaz, A. (2015). Association of Parkinson's disease and its subtypes with agricultural pesticide exposures in men: a case–control study in France. *Environmental health perspectives*, 123(11), 1123-1129.
227. Molle, P., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A. (2005). Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 51(9), 193-203.
228. Morse, G. K., Brett, S. W., Guy, J. A., Lester, J. N. (1998). Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the total environment*, 212(1), 69-81.
229. Moschet, C., Wittmer, I., Simovic, J., Junghans, M., Piazzoli, A., Singer, H., Stamm, C., Leu, C., Hollender, J. (2014). How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. *Environmental Science Technology*, 48(10), 5423-5432.
230. Mulholland, P. J., Marzolf, E. R., Webster, J. R., Hart, D. R., Hendricks, S. P. (1997). Evidence that hyporheic zones increase heterotrophic metabolism and phosphorus uptake in forest streams. *Limnology and oceanography*, 42(3), 443-451.
231. Mulholland, P. J., Newbold, J. D., Elwood, J. W., Ferren, L. A., Webster, J. R. (1985). Phosphorus spiralling in a woodland stream: seasonal variations. *Ecology*, 66(3), 1012-1023.
232. Muñoz, J. P., Bleak, T. C., Calaf, G. M. (2020). Glyphosate and the key characteristics of an endocrine disruptor: A review. *Chemosphere*, 128619.
233. Murphy, T. P., Hall, K. J., Yesaki, I. (1983). Coprecipitation of phosphate with calcite in a naturally eutrophic lake. *Limnology and Oceanography*, 28(1), 58-69.
234. Naiman, R. J., Bechtold, J. S., Drake, D. C., Latterell, J. J., O'keefe, T. C., Balian, E. V. (2005). Origins, patterns, and importance of heterogeneity in riparian systems. In *Ecosystem function in heterogeneous landscapes* (pp. 279-309). Springer, New York, NY.
235. Nájera, A. F., Serwecińska, L., Szklarek, S., Mankiewicz-Boczek, J. (2020). Characterization and comparison of microbial communities in sequential sedimentation-biofiltration systems for removal of nutrients in urban rivers. *Ecological Engineering*, 149, 105796.
236. Nájera, A. F., Serwecińska, L., Szklarek, S., Mankiewicz-Boczek, J. (2021). Seasonal and spatial changes of N-transforming microbial communities in sequential sedimentation-biofiltration systems—Influence of system design and environmental conditions. *International Biodeterioration Biodegradation*, 159, 105203.
237. Nawrocki, J., Biłozor, S., Wydawnictwo Naukowe, P. W. N. (Eds.). (2000). *Uzdatnianie wody: procesy chemiczne i biologiczne: praca zbiorowa*. Wydaw. Naukowe PWN.
238. Niewiadowska, A., Kiljanek, T., Semeniuk, S. (2015). Contamination of Fish and Sediments from the Vistula River by Organochlorine Pesticides and PCBs. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(5).
239. Ndunda, E. N., Madadi, V. O., Wandiga, S. O. (2018). Organochlorine pesticide residues in sediment and water from Nairobi River, Kenya: levels, distribution, and ecological risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(34), 34510-34518.
240. Newbold, J. D., Elwood, J. W., O'Neill, R. V., Winkle, W. V. (1981). Measuring nutrient spiralling in streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 38(7), 860-863.
241. Nilsson, C., Lakshmanan, R., Renman, G., Rajarao, G. K. (2013). Efficacy of reactive mineral-based sorbents for phosphate, bacteria, nitrogen and TOC removal—column experiment in recirculation batch mode. *Water research*, 47(14), 5165-5175.
242. Niu, Y. H., Li, X., Wang, H. X., Liu, Y. J., Shi, Z. H., Wang, L. (2020). Soil erosion-related transport of neonicotinoids in new citrus orchards. *Agriculture, Ecosystems Environment*, 290, 106776.

243. Obolewski, K. (2011). Composition and density of plant-associated invertebrates in relation to environmental gradients and hydrological connectivity of wetlands. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 40(4), 52-63.
244. Obolewski, K., Glińska-Lewczuk, K., Kobus, S. (2009). Effect of hydrological connectivity on the molluscan community structure in oxbow lakes of the Łyna River. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 38(4), 75-88.
245. Odum, E. P., Barrett, G. W. (1971). *Fundamentals of ecology* (Vol. 3, p. 5). Philadelphia: Saunders.
246. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development). 2013. Comendium of Agri-Environmental Indicators. Paris, OECD Publishing
247. Osmond, D. L., Shober, A. L., Sharpley, A. N., Duncan, E. W., Hoag, D. L. K. (2019). Increasing the effectiveness and adoption of agricultural phosphorus management strategies to minimize water quality impairment. *Journal of environmental quality*, 48(5), 1204-1217.
248. Ouyang, W., Hao, X., Wang, L., Xu, Y., Tysklind, M., Gao, X., Lin, C. (2019). Watershed diffuse pollution dynamics and response to land development assessment with riverine sediments. *Science of the Total Environment*, 659, 283-292.
249. Paíga, P., Correia, M., Fernandes, M. J., Silva, A., Carvalho, M., Vieira, J., Jorge, S., Silva, J. G., Freire, C., Delerue-Matos, C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Science of the total environment*, 648, 582-600.
250. Paiga, P., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., Delerue-Matos, C. (2019). Monitoring survey of caffeine in surface waters (Lis River) and wastewaters located at Leiria Town in Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(32), 33440-33450.
251. Palma, P., Palma, V. L., Matos, C., Fernandes, R. M., Bohn, A., Soares, A. M. V. M., Barbosa, I. R. (2009). Assessment of the pesticides atrazine, endosulfan sulphate and chlorpyrifos for juvenoid-related endocrine activity using *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 76(3), 335-340.
252. Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Sekulic, M. T., Gibb, S. W., Maletic, S., Taggart, M. A. (2020a). Synthesis optimisation and characterisation of chitosan-calcite adsorbent from fishery-food waste for phosphorus removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.
253. Pap, S., Kirk, C., Bremner, B., Sekulic, M. T., Shearer, L., Gibb, S. W., Taggart, M. A. (2020b). Low-cost chitosan-calcite adsorbent development for potential phosphate removal and recovery from wastewater effluent. *Water research*, 173, 115573.
254. Pérez, S., Rial, D., Beiras, R. (2015). Acute toxicity of selected organic pollutants to saltwater (mysid *Siriella armata*) and freshwater (cladoceran *Daphnia magna*) ecotoxicological models. *Ecotoxicology*, 24(6), 1229-1238.
255. Perks, M. T., Owen, G. J., Benskin, C. M. H., Jonczyk, J., Deasy, C., Burke, S., Reaney, S. M., Haygarth, P. M. (2015). Dominant mechanisms for the delivery of fine sediment and phosphorus to fluvial networks draining grassland dominated headwater catchments. *Science of the Total Environment*, 523, 178-190.
256. Petersen Jr, R. C. (1992). The RCE: a riparian, channel, and environmental inventory for small streams in the agricultural landscape. *Freshwater biology*, 27(2), 295-306.
257. Piha, H., Dulio, V., Hanke, G., (2010). Workshop report River Basin-Specific Pollutants. Identification and Monitoring. Joint Research Centre. European Union.
258. Piniewski, M., Marcinkowski, P., Kardel, I., Giełczewski, M., Izydorczyk, K., Frątczak, W. (2015). Spatial quantification of non-point source pollution in a meso-scale catchment for an assessment of buffer zones efficiency. *Water*, 7(5), 1889-1920.
259. Pińskwar, I., Choryński, A., Kundzewicz, Z. W. (2020). Severe Drought in the Spring of 2020 in Poland—More of the Same?. *Agronomy*, 10(11), 1646.
260. Płaziński, W., Rudziński, W. (2011). Kinetyka adsorpcji na granicy faz roztwór/ciało stałe. Znaczenie równań pseudo-first order oraz pseudo-second order. *Wiadomości Chemiczne*, 1055-1067.
261. PMRA (2006). Re-evaluation of the lawn and turf uses of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA). Pest Management Regulatory Agency, Health Canada, Ottawa, Ontario, April 28 (PACR2006-05).

262. Poikane, S., Kelly, M. G., Herrero, F. S., Pitt, J. A., Jarvie, H. P., Claussen, U., Leujak, W., Solheim, A. L., Teixeira, H., Phillips, G. (2019b). Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive: Current state-of-the-art, challenges and future outlook. *Science of the Total Environment*, 695, 133888.
263. Poikane, S., Phillips, G., Birk, S., Free, G., Kelly, M. G., Willby, N. J. (2019a). Deriving nutrient criteria to support 'good' ecological status in European lakes: an empirically based approach to linking ecology and management. *Science of the Total Environment*, 650, 2074-2084.
264. Polkowska, Ż. (2000). Jakość opadów atmosferycznych jako wskaźnik zanieczyszczenia powietrza. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 7(1-2), 55-67.
265. Potapowicz, J., Lambropoulou, D., Nannou, C., Kozioł, K., Polkowska, Ż. (2020). Occurrences, sources, and transport of organochlorine pesticides in the aquatic environment of Antarctica. *Science of the Total Environment*, 735, 139475.
266. Przybyła, C., Kozdrój, P., Sojka, M. (2015). Wykorzystanie wielowymiarowych metod statystycznych w analizie stanu fizykochemicznego wód w systemie rzeka–zbiornik retencyjny na przykładzie zbiorników retencyjnych Pakosław i Jutrosin położonych w zlewni rzeki Orli. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17(cz. 2), 1125-1141
267. Ramowa Dyrektywa Wodna 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej
268. Reddy, K. R., Gale, P. M. (1994). Wetland processes and water quality: a symposium overview. *Journal of environmental quality*, 23(5), 875-877.
269. Reddy, K. R., DeBusk, W. F., DeLaune, R. D., Koch, M. S. (1993). Long-term nutrient accumulation rates in the Everglades. *Soil Science Society of America Journal*, 57(4), 1147-1155.
270. Reddy, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 29(1), 83-146.
271. Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., Frede, H. G. (2007). Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground-and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment*, 384(1-3), 1-35.
272. Rejestr środków ochrony roślin dopuszczonych do obrotu zezwoleniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi (2018; 2020).
273. Richardson, C. J., King, R. S., Qian, S. S., Vaithyanathan, P., Qualls, R. G., Stow, C. A. (2007). Estimating ecological thresholds for phosphorus in the Everglades. *Environmental science technology*, 41(23), 8084-8091.
274. Rimer, A. E., Nissen, J. A., Reynolds, D. E. (1978). Characterization and impact of stormwater runoff from various land cover types. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 252-264.
275. Rodriguez-Murillo, J. C., Zobrist, J., Filella, M. (2015). Temporal trends in organic carbon content in the main Swiss rivers, 1974–2010. *Science of the Total Environment*, 502, 206-217.
276. Rowiński, P. M., Västilä, K., Aberle, J., Järvelä, J., Kalinowska, M. B. (2018). How vegetation can aid in coping with river management challenges: A brief review. *Ecology Hydrobiology*, 18(4), 345-354.
277. Roy, N. M., Carneiro, B., Ochs, J. (2016b). Glyphosate induces neurotoxicity in zebrafish. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 42, 45-54.
278. Roy, N. M., Ochs, J., Zambrzycka, E., Anderson, A. (2016a). Glyphosate induces cardiovascular toxicity in *Danio rerio*. *Environmental toxicology and pharmacology*, 46, 292-300.
279. Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r (Dz. U. z 2019 r. poz. 2149)
280. Różanski L., (1992). Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku. Państw. Wydaw. Rolnicze i Leśne.
281. Rydin, E. (2000). Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research*, 34(7), 2037-2042.
282. Ryszkowski, L., Kędziora, A. (2007). Modification of water flows and nitrogen fluxes by shelterbelts. *Ecological engineering*, 29(4), 388-400.
283. Sahin, C., Karpuzcu, M. E. (2020). Mitigation of organophosphate pesticide pollution in agricultural watersheds. *Science of The Total Environment*, 710, 136261.

284. SANTE (2017), https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727
285. SANTE (2019), https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727
286. Sas-Paszt, L., Pruski, K., Żurawicz, E., Sumorok, B., Derkowska, E., Głuszek, S. (2014). The effect of organic mulches and mycorrhizal substrate on growth, yield and quality of Gold Milenium apples on M. 9 rootstock. *Canadian Journal of Plant Science*, 94(2), 281-291.
287. Sauv e, S., Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 15.
288. Sch affer A, Filser J, Frische T, Gessner M, K ock W, Kratz W, Liess M, Nuppenau, E-A, Ro -Nickoll M, Sch afer R, Scheringer M. (2007). The Silent Spring - On the need for sustainable plant protection. *Leopoldina Discussions No. 16*; 61.
289. Sch affer, A., K astner, M., Trapp, S. (2018). A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1-14.
290. Schr oder, J. J., Smit, A. L., Cordell, D., Rosemarin, A. (2011). Improved phosphorus use efficiency in agriculture: a key requirement for its sustainable use. *Chemosphere*, 84(6), 822-831.
291. Schueler, T. R. (1992). Design of stormwater wetland systems. *Design of stormwater wetland systems*.
292. Schulz, R. (2001a). Comparison of spray drift-and runoff-related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens River, South Africa. *Chemosphere*, 45(4-5), 543-551.
293. Schulz, R. (2001b). Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event. *Water Research*, 35(8), 1869-1876.
294. Schulz, R. (2004). Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: A review. *Journal of environmental quality*, 33(2), 419-448.
295. Sellner, B. M., Hua, G., Ahiablame, L. M., Trooien, T. P., Hay, C. H., Kjaersgaard, J. (2019). Evaluation of industrial by-products and natural minerals for phosphate adsorption from subsurface drainage. *Environmental technology*, 40(6), 756-767.
296. Sharpley, A. N., Menzel, R. G. (1987). The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. *Advances in agronomy*, 41, 297-324.
297. Sharpley, A. N., Weld, J. L., Beegle, D. B., Kleinman, P. J., Gburek, W. J., Moore, P. A., Mullins, G. (2003). Development of phosphorus indices for nutrient management planning strategies in the United States. *Journal of Soil and Water Conservation*, 58(3), 137-152.
298. Shen, Z., Hou, X., Li, W., Aini, G., Chen, L., Gong, Y. (2015). Impact of landscape pattern at multiple spatial scales on water quality: A case study in a typical urbanised watershed in China. *Ecological Indicators*, 48, 417-427.
299. Shi, P., Zhang, Y., Li, Z., Li, P., Xu, G. (2017). Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales. *Catena*, 151, 182-190.
300. Shutes, R. B. E., Ellis, J. B., Revitt, D. M., Forshaw, M., Winter, B. (2004). Urban and highway runoff treatment by constructed wetlands. In *Wetlands Ecosystems in Asia* (pp. 361-382). Elsevier.
301. Siwek, H., W łodarczyk, M. (2011). Inaktywacja jon w fosforanowych w  rodowisku wodnym z u yciem syntetycznego getytu. *Woda- rodowisko-Obszary Wiejskie*, 11, 267-276.
302. Siwek, H., Bartkowiak, A., W łodarczyk, M. (2019). Adsorption of phosphates from aqueous solutions on alginate/goethite hydrogel composite. *Water*, 11(4), 633.
303. Sk łodowski, M., Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński, M., Urbaniak, M., Zielińska, K. M., Kurowski, J. K., Zalewski, M. (2014). The role of riparian willows in phosphorus accumulation and PCB control for lotic water quality improvement. *Ecological engineering*, 70, 1-10.
304. Skrzecz, I., Szmidla, H., (red) (2021).  rodki ochrony ro lin oraz produkty biob ojcze do stosowania w le nictwie w roku 2021, Instytut Badawczy Le nictwa, Analiza i Raporty, Nr 31, cz e c A
305. Smiley Jr, P. C., King, K. W., Fausey, N. R. (2014). Annual and seasonal differences in pesticide mixtures within channelized agricultural headwater streams in central Ohio. *Agriculture, ecosystems environment*, 193, 83-95.
306. Smith, E. J., Davison, W., Hamilton-Taylor, J. (2002). Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water research*, 36(5), 1286-1296.

307. Sørensen, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., Larsen, F. (2011). Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2911-2923.
308. Soballe, D. M., Kimmel, B. L. (1987). A large-scale comparison of factors influencing phytoplankton abundance in rivers, lakes, and impoundments. *Ecology*, 68(6), 1943-1954.
309. Soderquist, C.J. and Crosby, D.G. (1975). Dissipation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) in a rice field. *Pestic. Sci.*, 6: 17–33.
310. Song, Y., Hahn, H. H., Hoffmann, E. (2002). Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. *Chemosphere*, 48(10), 1029-1034.
311. Sophia A., C., Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and environmental safety*, 150, 1-17.
312. Sørensen, S. R., Schultz, A., Jacobsen, O. S., Aamand, J. (2006). Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environmental Pollution*, 141(1), 184-194.
313. Sousa, J. C., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R., Silva, A. M. (2018). A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of hazardous materials*, 344, 146-162.
314. Srinivasan, R., Hoffman, D. W., Wolfe III, J. E., Prcin, L. J. (2008). Evaluation of removal of orthophosphate and ammonia from rainfall runoff using aboveground permeable reactive barrier composed of limestone and zeolite. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(12), 1441-1450.
315. Stahel, W. R. (2016). The circular economy. *Nature News*, 531(7595), 435.
316. Stangroom, S. J., Collins, C. D., Lester, J. N. (2000). Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. A review: II. Transformations. *Environmental technology*, 21(8), 865-882.
317. Steegen, A., Govers, G., Nachtergaele, J., Takken, I., Beuselinck, L., Poesen, J. (2000). Sediment export by water from an agricultural catchment in the Loam Belt of central Belgium. *Geomorphology*, 33(1-2), 25-36.
318. Stehle, S., Dabrowski, J. M., Bangert, U., Schulz, R. (2016). Erosion rills offset the efficacy of vegetated buffer strips to mitigate pesticide exposure in surface waters. *Science of the Total Environment*, 545, 171-183.
319. Strahler, A. N. (1957). Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 38(6), 913-920.
320. Suckling, D. M., Walker, J. T. S., Wearing, C. H. (1999). Ecological impact of three pest management systems in New Zealand apple orchards. *Agriculture, ecosystems environment*, 73(2), 129-140.
321. Sumner, M. E., Noble, A. D. (2003). Soil acidification: the world story. *Handbook of soil acidity*, 1-28.
322. Syversen, N., Bechmann, M. (2004). Vegetative buffer zones as pesticide filters for simulated surface runoff. *Ecological Engineering*, 22(3), 175-184.
323. Szklarek, S., Wagner, I., Jurczak, T., Zalewski, M. (2018). Sequential Sedimentation-Biofiltration System for the purification of a small urban river (the Sokolowka, Lodz) supplied by stormwater. *Journal of environmental management*, 205, 201-208.
324. Szlinder-Richert, J., Usydus, Z., & Pelczarski, W. (2010). Organochlorine pollutants in European eel (*Anguilla anguilla* L.) from Poland. *Chemosphere*, 80(2), 93-99.
325. Szöcs, E., Brinke, M., Karaoglan, B., Schäfer, R. B. (2017). Large scale risks from agricultural pesticides in small streams. *Environmental science technology*, 51(13), 7378-7385.
326. Tarczyńska, M., Romanowska-Duda, Z., Jurczak, T., Zalewski, M. (2001). Toxic cyanobacterial blooms in a drinking water reservoir-causes, consequences and management strategy. *Water Science and Technology: Water Supply*, 1(2), 237-246.
327. Tatarazako, N., Oda, S. (2007). The water flea *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) as a test species for screening and evaluation of chemicals with endocrine disrupting effects on crustaceans. *Ecotoxicology*, 16(1), 197-203.

328. Taylor, M. D., White, S. A., Chandler, S. L., Klaine, S. J., Whitwell, T. (2006). Nutrient management of nursery runoff water using constructed wetland systems. *HortTechnology*, 16(4), 610-614.
329. Taylor, R., Bogacka, T., (1979). Transport of pesticides to the sea by the Vistula river. *Oceanology (Oceanologia)*, 11, 129-151.
330. Temporetti, P., Beamud, G., Nichela, D., Baffico, G., Pedrozo, F. (2019). The effect of pH on phosphorus sorbed from sediments in a river with a natural pH gradient. *Chemosphere*, 228, 287-299.
331. Tomza-Marciniak, A., & Witczak, A. (2010). Distribution of endocrine-disrupting pesticides in water and fish from the Oder River, Poland. *Acta Ichthyologica et Piscatoria*, 40(1).
332. Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü. (2017). Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering*, 103, 415-425.
333. Tsaboula, A., Menexes, G., Papadakis, E. N., Vryzas, Z., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Papadopoulou-Mourkidou, E. (2019). Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part II: Optimization of pesticide monitoring networks on surface aquatic ecosystems by data analysis methods. *Science of the Total Environment*, 653, 1612-1622.
334. Ulrich, B. (1986). Natural and anthropogenic components of soil acidification. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 149(6), 702-717.
335. Ulrich, U., Hörmann, G., Unger, M., Pfannerstill, M., Steinmann, F., Fohrer, N. (2018). Lentic small water bodies: Variability of pesticide transport and transformation patterns. *Science of the Total Environment*, 618, 26-38.
336. UN WWDR, (2017). The United Nations World Water Development Report, Wastewater: the untapped resource
337. UN WWDR, (2018), The United Nations, World Water Development Report, Nature-Based Solutions for Water
338. UNDESA (United Nations Department of Economic and Social Affairs) (2017). World Urbanization Prospects: Key Findings and Advance Tables – The 2017 Revision. Working Paper No. ESA/P/WP/248, New York, UNDESA, Population Division
339. UNEP, (2005). Millennium Ecosystem Assessment Synthesis Report. Pre-publication Final Draft Approved by MA Board on March 23, 2005, The United Nations Environment Programme.
340. UNEP, (2016). A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a global assessment. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya. 162pp
341. Urbaniak, M., Kiedrzyńska, E., Kiedrzyński, M., Mendra, M., Grochowalski, A. (2014). The impact of point sources of pollution on the transport of micropollutants along the river continuum. *Hydrology Research*, 45(3), 391-410.
342. Ustawa o środkach ochrony roślin z dnia 8 marca 2013 r. (Dz.U. 2013 nr 0 poz. 455)
343. Vannote, R. L., Minshall, G. W., Cummins, K. W., Sedell, J. R., Cushing, C. E. (1980). The river continuum concept. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*, 37(1), 130-137.
344. Varjani, S., Kumar, G., Rene, E. R. (2019). Developments in biochar application for pesticide remediation: current knowledge and future research directions. *Journal of environmental management*, 232, 505-513.
345. Vogel, G. (2017). Where have all the insects gone?. *Science*
346. Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.
347. von Liebig, J. F. (1841). *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie*. Vieweg.
348. Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S. E., Sullivan, C. A., Liermann, C. R., Davies, P. M. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *nature*, 467(7315), 555-561.
349. Vymazal, J. (2007). Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the total environment*, 380(1-3), 48-65.
350. Vymazal, J. (2010). Constructed wetlands for wastewater treatment. *Water*, 2(3), 530-549.
351. Vymazal, J., Březinová, T. (2015). The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environment international*, 75, 11-20.

352. Wagner, I., Izydorczyk, K., Kiedrzyńska, E., Mankiewicz-Boczek, J., Jurczak, T., Bednarek, A., Wojtal-Frankiewicz, A., Frankiewicz, P., Ratajski, S., Kaczkowski, Z., Zalewski, M. (2009). Ecohydrological system solutions to enhance ecosystem services: the Pilica River Demonstration Project. *Ecohydrology Hydrobiology*, 9(1), 13-39.
353. Wagner, I., Zalewski, M. (2000). Effect of hydrological patterns of tributaries on biotic processes in a lowland reservoir—consequences for restoration. *Ecological Engineering*, 16(1), 79-90.
354. Wagner, I., Zalewski, M. (2016). Temporal changes in the abiotic/biotic drivers of self-purification in a temperate river. *Ecological Engineering*, 94, 275-285.
355. Wang, C. N., Wu, R. L., Li, Y. Y., Qin, Y. F., Li, Y. L., Meng, F. Q., Wang, L. G., Xu, F. L. (2020). Effects of pesticide residues on bacterial community diversity and structure in typical greenhouse soils with increasing cultivation years in Northern China. *Science of The Total Environment*, 710, 136321.
356. Wang, H., Molinos, J. G., Heino, J., Zhang, H., Zhang, P., Xu, J. (2021). Eutrophication causes invertebrate biodiversity loss and decreases cross-taxon congruence across anthropogenically-disturbed lakes. *Environment International*, 153, 106494.
357. Wang, N., Mitsch, W. J. (2000). A detailed ecosystem model of phosphorus dynamics in created riparian wetlands. *Ecological Modelling*, 126(2-3), 101-130.
358. Wang, X., Sun, D., Yao, T. (2016). Climate change and global cycling of persistent organic pollutants: a critical review. *Science China Earth Sciences*, 59(10), 1899-1911.
359. Warren, N., Allan, I. J., Carter, J. E., House, W. A., Parker, A. (2003). Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review. *Applied geochemistry*, 18(2), 159-194.
360. Waszak, I., Dabrowska, H., Komar-Szymczak, K. (2014). Comparison of common persistent organic pollutants (POPs) in flounder (*Platichthys flesus*) from the Vistula (Poland) and Douro (Portugal) River estuaries. *Marine pollution bulletin*, 81(1), 225-233.
361. Wawrzyniak, P., Stępnia, L. (2016). Usuwanie z wody herbicydu 2, 4-D na wybranym węglu aktywnym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 19.
362. Webster, J. R., Waide, J.B., Patten, B. C., (1975). Nutrient recycling and the stability of ecosystems Mineral Cycling in Southeastern Ecosystems; Proceedings of a Symposium
363. Wen, Y., Schoups, G., Van De Giesen, N. (2017). Organic pollution of rivers: Combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change. *Scientific reports*, 7(1), 1-9.
364. WHO, (2019). WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, 2019 edition. Geneva: World Health Organization
365. Withers, P. J. A., Jarvie, H. P. (2008). Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. *Science of the total environment*, 400(1-3), 379-395.
366. Withers, P. J., Edwards, A. C., Foy, R. H. (2001). Phosphorus cycling in UK agriculture and implications for phosphorus loss from soil. *Soil use and Management*, 17(3), 139-149.
367. Wohl, E. (2017). Connectivity in rivers. *Progress in Physical Geography*, 41(3), 345-362.
368. Wojtkowska, M., Bojanowski, D. (2018). Influence of Catchment Use on the Degree of River Water Pollution by Forms of Phosphorus. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 20.
369. Wu, Q., Riise, G., Lundekvam, H., Mulder, J., Haugen, L. E. (2004). Influences of suspended particles on the runoff of pesticides from an agricultural field at Askim, SE-Norway. *Environmental geochemistry and health*, 26(2), 295-302.
370. Wu, Y., Li, X., Yang, Q., Wang, D., Xu, Q., Yao, F., Huang, X. (2019). Hydrated lanthanum oxide-modified diatomite as highly efficient adsorbent for low-concentration phosphate removal from secondary effluents. *Journal of environmental management*, 231, 370-379.
371. Yadav, I. C., Devi, N. L. (2017). Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environmental science and engineering*, 6, 140-158.
372. Yakimets, I., Paes, S. S., Wellner, N., Smith, A. C., Wilson, R. H., Mitchell, J. R. (2007). Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study. *Biomacromolecules*, 8(5), 1710-1722.
373. Yang, M., Wang, S., Zhao, X., Gao, X., Liu, S. (2020). Soil properties of apple orchards on China's Loess Plateau. *Science of The Total Environment*, 723, 138041.

374. Yang, Q., Wang, X., Luo, W., Sun, J., Xu, Q., Chen, F., Zhao, J., Wang, S., Yao, F., Wang, D., Li, X., Zeng, G. (2018). Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 247, 537-544.
375. Yang, Y., Dai, Y., Li, N., Li, B., Xie, S., & Liu, Y. (2017). Temporal and spatial dynamics of sediment anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria in freshwater lakes. *Microbial ecology*, 73(2), 285-295.
376. Yavari, S., Malakahmad, A., Sapari, N. B. (2015). Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 13824-13841.
377. Zalewski M., Wiśniewski R. J. (red.) (1997). Zastosowanie biotechnologii ekosystemalnych do poprawy jakości wód. Instytut Ekologii PAN Oficyna Wydawnicza 1997, Warszawa
378. Zalewski, M. (1993). Riparian ecotones as a factor modifying fish community in rivers. *Theory and Practice of Ecological Research. Idee Ekologiczne*, 3, 75-85.
379. Zalewski, M. (2000). Ecohydrology—the scientific background to use ecosystem properties as management tools toward sustainability of water resources. *Ecological engineering*, 16(1), 1-8.
380. Zalewski, M. (2002). Ecohydrology— integrative science for sustainable water, environment and society. *International Journal of Ecohydrology Hydrobiology*, 2(1), 3-10.
381. Zalewski, M. (red) (2020). *Ekohydrologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA
382. Zalewski, M., Harper, D. M. (2001). Ecohydrology—the use of ecosystem properties as management tools for enhancement of the absorbing capacity of ecosystems against human impact. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 1, 1-2.
383. Zalewski, M., Janauer, G. A., Jolankai, G. (1997). Ecohydrology: a new paradigm for the sustainable use of aquatic resources. *Ecohydrology. A New Paradigm for the Sustainable Use of Aquatic Resources*.
384. Zalewski, M., Naiman, R. J. (1985). The regulation of riverine fish communities by a continuum of abiotic-biotic factors. [w:] *Habitat modification and freshwater fisheries*. Butterworths Scientific, red. J.S. Alabaster, London.
385. Zalewski, M., Wagner, I., Fratzczak, W., Mankiewicz-Boczek, J., Parniewki, P. (2012). Blue-green city for compensating global climate change. *The Parliament Magazine*, 350(11), 2-3.
386. Zhang, M., Liu, W., Qu, Q., Ke, M., Zhang, Z., Zhou, Z., Lu, T., Qian, H. (2020). Metabolomic modulations in a freshwater microbial community exposed to the fungicide azoxystrobin. *Journal of Environmental Sciences*, 97, 102-109.
387. Zhang, W., Pueppke, S. G., Li, H., Geng, J., Diao, Y., Hyndman, D. W. (2019). Modeling phosphorus sources and transport in a headwater catchment with rapid agricultural expansion. *Environmental Pollution*, 255, 113273.
388. Zheng, S., Chen, B., Qiu, X., Chen, M., Ma, Z., Yu, X. (2016). Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China. *Chemosphere*, 144, 1177-1192.
389. Zhou, A., Tang, H., Wang, D. (2005). Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition. *Water research*, 39(7), 1245-1254.
390. Zhou, P., Huang, J., Pontius Jr, R. G., Hong, H. (2016). New insight into the correlations between land use and water quality in a coastal watershed of China: does point source pollution weaken it?. *Science of the Total Environment*, 543, 591-600.
391. Zieliński, P., Jekatierynczuk-Rudczyk, E. (2015). Comparison of mineral and organic phosphorus forms in regulated and restored section of a small lowland river (NE Poland). *Ecohydrology Hydrobiology*, 15(3), 125-135.
392. Zipper, C., Nickel, K., Angst, W., Kohler, H. P. (1996). Complete microbial degradation of both enantiomers of the chiral herbicide mecoprop [(RS)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy) propionic acid] in an enantioselective manner by *Sphingomonas herbicidovorans* sp. nov. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(12), 4318.

10. Załączniki

Załącznik 1. Poniższy zbiór tabel prezentuje wyniki korelacji Spearmana dla badanych zmiennych w ujęciu wszystkich zlewni (Razem) oraz w podziale na indywidualne zlewnie (Zl. 1, Zl. 2, Zl. 3 i Zl. 4). Pogrubieniem zaznaczono wyniki istotne statystycznie ($p < 0,05$).

	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Temperatura [C]					pH				
pH	-0,49	-0,67	-0,67	-0,46	-0,50					
O2	-0,52	-0,39	-0,25	-0,80	-0,60	0,05	0,26	-0,08	-0,04	-0,01
SPC	-0,02	0,32	-0,12	-0,59	0,19	-0,05	0,15	0,09	-0,14	0,15
Pog	0,31	0,18	0,41	0,10	0,64	-0,05	-0,04	-0,21	-0,05	-0,17
Nog	0,13	0,15	0,16	-0,17	0,21	-0,11	-0,09	-0,46	-0,25	0,20
ZO	0,05	0,33	-0,17	0,09	0,06	-0,08	-0,16	0,21	0,15	-0,47
ZWO	0,06	0,09	-0,22	0,02	0,29	0,02	0,03	0,32	-0,21	-0,21
PO4	0,17	0,07	0,01	0,37	0,36	0,11	0,24	0,18	0,15	-0,26
NO3	0,17	0,39	0,03	0,43	0,13	0,00	-0,19	-0,17	-0,10	0,44
NO2	-0,17	-0,51	0,29	-0,03	-0,59	0,10	-0,03	-0,19	0,17	0,37
NH4	-0,40	-0,45	-0,24	-0,31	-0,60	0,34	0,37	0,30	0,35	0,51
Na	0,14	0,00	0,01	0,20	0,58	-0,13	0,41	0,51	-0,30	-0,39
K	-0,09	0,08	-0,45	-0,01	0,49	0,12	-0,05	0,48	0,07	-0,11
Mg	0,17	0,26	0,13	0,06	0,36	-0,03	0,01	0,30	-0,08	-0,17
Ca	0,14	0,04	0,24	0,10	0,29	0,22	-0,09	0,27	0,17	0,33
Cl	-0,07	-0,34	-0,41	-0,42	0,12	0,05	0,62	0,85	-0,15	0,20
SO4	-0,14	0,26	-0,66	-0,27	-0,05	0,18	-0,08	0,69	-0,09	0,23
ŚOR	0,04	-0,05	0,42	-0,08	0,07	-0,31	-0,40	-0,47	-0,27	-0,37
	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Tlen rozpuszczony [mg dm ⁻³]					Przewodnictwo elektrolityczne [μS cm ⁻¹]				
SPC	-0,18	-0,80	-0,60	0,76	-0,23					
Pog	-0,39	-0,73	-0,05	0,07	-0,57	0,41	0,61	-0,43	0,01	-0,02
Nog	-0,09	-0,45	0,31	0,44	-0,55	0,35	0,47	-0,04	0,08	0,60
ZO	-0,15	-0,55	0,42	-0,21	-0,24	-0,02	0,34	-0,66	-0,35	-0,29
ZWO	-0,11	0,13	0,38	0,05	-0,53	0,15	-0,01	-0,47	0,07	-0,33
PO4	-0,19	0,23	0,13	-0,52	-0,57	0,22	0,05	-0,28	-0,65	0,06
NO3	0,13	0,29	0,74	-0,62	-0,27	0,10	0,02	-0,64	-0,26	0,13
NO2	0,18	0,34	0,33	0,03	0,36	0,11	-0,50	-0,66	-0,29	-0,07
NH4	0,08	0,15	0,15	0,23	0,26	0,22	-0,03	-0,41	-0,29	-0,15
Na	-0,24	-0,45	-0,54	0,14	-0,49	0,78	0,85	0,27	0,22	0,22
K	-0,05	0,27	0,19	-0,01	-0,86	0,72	-0,19	-0,48	-0,30	0,01
Mg	-0,18	-0,41	0,16	-0,01	-0,51	0,46	0,71	-0,20	-0,20	0,38
Ca	-0,05	0,34	-0,06	0,01	-0,41	0,20	-0,15	-0,33	-0,18	-0,17
Cl	-0,10	-0,07	-0,17	0,66	-0,38	0,74	0,42	0,03	0,49	0,44
SO4	0,03	0,19	0,36	0,24	-0,18	0,49	-0,05	-0,09	0,37	-0,26
ŚOR	0,03	-0,32	0,01	0,25	0,27	0,34	-0,04	-0,40	0,16	-0,07

	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Fosfor ogólny [mg dm ⁻³]					Azot ogólny [mg dm ⁻³]				
Nog	0,43	0,65	0,11	0,37	0,41					
ZO	0,42	0,31	0,40	0,59	0,22	0,07	-0,10	-0,01	0,20	-0,07
ZWO	0,50	-0,19	0,43	0,71	0,69	0,21	0,06	0,02	0,22	0,31
PO4	0,16	-0,25	0,20	-0,06	0,25	-0,02	-0,25	-0,50	-0,13	0,25
NO3	0,03	-0,26	0,40	-0,15	-0,10	0,07	0,17	0,15	-0,47	-0,14
NO2	0,13	-0,60	0,51	0,08	-0,32	0,04	-0,44	0,13	0,57	-0,21
NH4	0,01	-0,53	0,36	0,01	-0,41	-0,10	-0,38	-0,13	0,30	-0,15
Na	0,51	0,35	0,13	0,66	0,34	0,34	0,29	-0,54	0,21	0,30
K	0,42	-0,22	0,03	0,23	0,71	0,14	-0,25	-0,52	0,01	0,36
Mg	0,20	0,15	-0,13	0,00	0,09	0,08	0,15	-0,33	-0,25	0,15
Ca	0,20	-0,72	0,21	0,51	0,46	-0,01	-0,10	-0,15	0,29	0,06
Cl	0,42	0,07	-0,05	0,48	0,13	0,29	-0,13	-0,39	0,47	0,24
SO4	0,21	-0,18	-0,15	-0,14	-0,06	0,01	-0,19	0,01	-0,31	-0,42
ŚOR	0,12	0,45	-0,02	-0,17	-0,03	0,17	0,14	0,22	0,29	-0,25

	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Zawiesina ogólna [mg dm ⁻³]					Zawieszony węgiel organiczny [mg dm ⁻³]				
ZWO	0,65	0,42	0,82	0,66	0,50					
PO4	0,12	0,18	-0,09	0,06	0,35	0,06	0,15	-0,08	-0,35	0,13
NO3	0,01	-0,15	0,65	0,14	-0,50	0,30	0,53	0,70	0,11	-0,15
NO2	0,20	-0,12	0,45	0,36	0,06	0,00	-0,07	0,34	0,05	-0,41
NH4	0,19	0,18	0,63	0,36	-0,12	0,18	0,29	0,75	-0,05	-0,28
Na	0,15	0,17	-0,18	0,14	0,08	0,33	0,05	0,06	0,38	0,17
K	0,20	0,29	0,17	0,15	0,37	0,34	0,40	0,06	0,29	0,62
Mg	0,06	0,22	0,17	-0,16	0,08	0,13	0,12	0,02	-0,21	0,02
Ca	0,00	-0,36	0,08	0,15	-0,08	0,25	0,08	0,26	0,24	0,19
Cl	0,16	0,04	0,27	0,00	-0,19	0,33	-0,02	0,31	0,28	0,07
SO4	0,07	0,24	0,48	-0,52	-0,01	0,28	0,26	0,42	-0,06	0,05
ŚOR	0,07	0,35	0,19	0,27	0,08	-0,12	0,03	-0,10	-0,13	-0,28

	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Fosforany [mg P-PO ₄ dm ⁻³]					Azotany [mg N-NO ₃ dm ⁻³]				
NO3	0,31	0,44	0,18	0,40	-0,10					
NO2	0,27	0,15	0,50	0,06	0,14	0,12	-0,09	0,57	0,03	0,01
NH4	0,27	0,52	0,13	0,04	0,22	0,14	0,03	0,53	-0,20	0,22
Na	0,45	0,33	0,17	0,01	0,82	0,16	0,16	-0,36	0,17	0,04
K	0,45	0,80	0,69	0,38	0,64	0,14	0,58	0,07	0,01	0,07
Mg	0,64	0,39	0,27	0,61	0,72	0,35	0,39	0,22	0,31	0,31
Ca	0,21	0,22	0,22	0,18	0,24	0,17	0,33	0,15	-0,02	0,51
Cl	0,39	-0,01	0,22	-0,20	0,36	0,12	-0,28	-0,08	-0,15	0,31
SO4	0,33	0,66	-0,07	0,16	0,06	0,46	0,61	0,23	0,20	0,79
ŚOR	-0,12	-0,23	-0,49	-0,20	-0,09	-0,17	-0,27	-0,08	-0,24	-0,04

	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4	Razem	Zl.1	Zl.2	Zl.3	Zl.4
	Azotyny [mg N-NO ₂ dm ⁻³]					Jony amonowe [mg N-NH ₄ dm ⁻³]				
NH4	0,62	0,64	0,59	0,73	0,83					
Na	0,15	-0,23	-0,13	0,19	-0,17	0,25	0,25	0,27	-0,03	0,03
K	0,28	0,29	0,26	0,02	-0,22	0,33	0,38	0,24	0,05	-0,21
Mg	0,09	-0,06	0,20	-0,13	0,02	0,23	0,27	0,09	0,17	0,19
Ca	0,42	0,38	0,40	0,51	0,05	0,43	0,46	0,50	0,27	0,13
Cl	0,17	-0,18	0,17	0,22	-0,04	0,35	0,22	0,52	0,22	0,19
SO4	0,11	0,23	-0,13	-0,52	0,28	0,24	0,14	0,17	-0,38	0,36
ŚOR	0,11	0,01	0,03	0,15	0,30	0,01	-0,11	-0,13	0,22	-0,13