

Potencjał eutrofizacyjny wód opadowych i ich wpływ na wzrost glonów słodkowodnych *Desmodesmus subspicatus*

Eutrophication potential of rainwater and its impact on the growth of freshwater algae *Desmodesmus subspicatus*.

Małgorzata Jędrzejczak, Wojciech Kotas^{*}

Słowa kluczowe: wody opadowe, spływy deszczowe z dachu, biogeny, glony słodkowodne

Streszczenie

Zanieczyszczenia atmosferyczne przedostają się do wód powierzchniowych poprzez suchą i mokrą depozycję. Może to wpływać na znaczny wzrost eutrofizacji tych wód, co z kolei przyczynia się do zachwiania równowagi ekologicznej i prowadzi do pogorszenia jakości wody i degradacji zbiorników wodnych. Celem niniejszej pracy była analiza chemiczna wód opadowych z opadu bezpośredniego, a także wody spływającej po blachodachówce pod względem zawartości biodostępnych form pierwiastków biogenych – azotu i fosforu. Określono również odczyn i ilość zawiesin w próbkach wody, w zależności od liczby dni pogody suchej poprzedzających opad. Zbadano wpływ wód opadowych na tempo wzrostu glonów *Desmodesmus subspicatus* metodą wykorzystywaną w szacowaniu toksyczności substancji chemicznych wobec glonów słodkowodnych. Stwierdzono, że wody opadowe zawierają znaczne ilości biodostępnych form azotu i niewielkie ilości fosforanów. Zarówno wody opadu bezpośredniego, jak i spływy z dachu, działają stymulująco na wzrost hodowli glonów.

Keywords: rainwater, roof runoff, nutrients, freshwater algae

Abstract

Atmospheric pollutants enter surface waters through dry and wet deposition. This can significantly increase the eutrophication of these waters, which in turn contributes to ecological imbalance and leads to the deterioration of water quality and the degradation of water bodies. The aim of this study was to conduct a chemical analysis of rainwater as well as runoff from metal roofing tiles in terms of the content of bioavailable forms of nitrogen and phosphorus. The pH and the amount of suspended solids in the water samples depending on the number of dry weather days preceding the precipitation were also determined. The effect of rainwater on the growth rate of *Desmodesmus subspicatus* algae was investigated using a method commonly employed to estimate the toxicity of chemical substances on freshwater algae. It was found that rainwater contains significant amounts of bioavailable nitrogen forms and small amounts of phosphates. Both rainwater and roof runoff stimulate the growth of algae cultures.

1. Wprowadzenie

Eutrofizacja wód powierzchniowych to proces, w którym następuje nadmierne wzbogacenie wód w składniki odżywcze. Prowadzi to do intensywnego rozwoju glonów i roślin wodnych, co początkowo może zwiększać produktywność ekosystemu. Jednak z czasem, gdy biomasa roślinna obumiera i ulega rozkładowi, zużycie tlenu w wodzie gwałtownie rośnie, co może prowadzić do deficytu tlenowego, a w konsekwencji do śmierci organizmów wodnych, takich jak ryby. Eutrofizacja skutkuje degradacją jakości wody, powstawaniem stref martwych, wzrostem toksycznych zakwitów sinic oraz utratą bioróżnorodności [1]. Gęste zakwitki glonów zmniejszają przejrzystość wody, co może ograniczać fotosyntezę roślin wodnych i wpływać na strukturę ekosystemu [4]. Oprócz niekorzystnych efektów środowiskowych eutrofizacja może powodować również poważne straty ekonomiczne [6].

Jako przyczyna eutrofizacji i główne źródło biogenów w środowisku wodnym wskazywana jest działalność człowieka. Wprawdzie eutrofizacja wód jest naturalnie występującym procesem, lecz w śro-

dowisku niezanieczyszczonym postępuje bardzo powoli. Czynniki antropogeniczne znacznie zwiększyły tempo eutrofizacji, prowadząc często do znacznej degradacji zbiorników wodnych.

Jako bezpośrednie przyczyny wzrostu żyzności wód wskazywane są głównie spływy powierzchniowe z pól uprawnych, na których stosowane są nawozy, ścieki komunalne i przemysłowe, a także odpady organiczne. Do intensyfikacji niekorzystnych procesów w wodach, w tym intensywnego zakwitki glonów, mogą przyczynić się również zrzuty wód pochlodniczych z zakładów przemysłowych, zwłaszcza przemysłu energetycznego [20].

Również atmosfera została uznana za ważny szlak transferu składników odżywczych do wód powierzchniowych. Dwa główne składniki odżywcze obecne w wodach opadowych, które mogą powodować eutrofizację przy wysokich stężeniach, to azot (N) i fosfor (P). Oba pierwiastki nie są aktywne jako składniki odżywcze w swojej elementarnej formie. Fosfor jest dostępny dla produkcji pierwotnej w rozpuszczonej fazie nieorganicznej jako fosforan ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$), natomiast azot jest dostarczany roślinom wodnym głównie w postaci amonu

^{*} Małgorzata Jędrzejczak, dr, adiunkt na Wydziale Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej. Pracownik Instytutu Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, e-mail: malgorzata.jedrzejczak@p.lodz.pl, ORCID 0000-0001-9372-4769; Wojciech Kotas, inż. student Wydziału Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska Politechniki Łódzkiej.

(Amon-N: $\text{NH}_4^+\text{-N}$; suma amonu i amoniaku), azotanów (Azotan-N: $\text{NO}_3^-\text{-N}$) oraz w mniejszym stopniu azotynów (Azotyn-N: $\text{NO}_2^-\text{-N}$). Te formy azotu są powszechnie określane jako rozpuszczony azot nieorganiczny (DIN) [7, 8]. Azot pochodzenia atmosferycznego zawiera mieszaninę biologicznie dostępnych rozpuszczonych związków nieorganicznych ($\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$; DIN) w opadach deszczu. Aby zrozumieć wpływ składników odżywczych pochodzenia atmosferycznego na eutrofizację, w ciągu ostatnich dwóch dekad przeprowadzono liczne badania mierzące poziomy składników odżywczych w wodzie deszczowej, na terenach miejskich, wiejskich w różnych częściach świata, przy użyciu różnych technik analitycznych [19, 37, 38].

Zanieczyszczenia są usuwane z atmosfery samoistnie w procesach suchego i mokrego osadzania (depozycji). Procesy te są wydajne, ponieważ tylko kilka gazów (najbardziej zauważalnie CO_2) wykazuje oznaki globalnego wzrostu, pomimo dużej emisji zanieczyszczeń zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych.

Osadzanie suche to proces, w którym zanieczyszczenia osadzają się na powierzchni ziemi, roślin, budynków, zbiorników wodnych lub innych powierzchni i są w ten sposób usuwane z atmosfery. Proces ten jest napędzany przez wiatr i grawitację, a nie przez opady deszczu czy mgłę. Może stanowić ważną drogę przenoszenia zanieczyszczeń z atmosfery do ekosystemów. Nadmiar osadzania może zmienić chemiczny skład ekosystemu i skutkować utratą gatunków lub zmianą w częstotliwości ich występowania.

Osadzanie mokre to usuwanie gazów lub aerozoli atmosferycznych przez opady. Procesy osadzania mokrego obejmują wymywanie w chmurach i przechwytywanie gazów i aerozoli przez opady poniżej chmur, a także zjawisko tworzenia się mgły. Procesy osadzania mokrego mogą efektywniej usuwać małe aerozole (o średnicy cząsteczki mniejszej niż $2,5 \mu\text{m}$) niż procesy osadzania suchego. W obszarach o dużej wilgotności osadzanie mokre może przyczyniać się do ponad połowy całkowitego osadzania składników odżywczych lub zanieczyszczeń zakwaszających do ziemi i wód powierzchniowych.

Procesy depozycji zanieczyszczeń przyczyniają się do znacznego wzrostu poziomu eutrofizacji wód powierzchniowych [24]. Stężenie azotu w zanieczyszczonym opadzie atmosferycznym może wynosić nawet 6 mg/dm^3 , a fosforu przeważnie nie przewyższa kilkudziesięciu mikrogramów na liter. Są to wartości zaobserwowane dla terenów względnie czystych, w przypadku terenu, na którym występuje przemysł, wartości te mogą być wielokrotnie wyższe. Obfity deszcz, a także nagłe roztopy wprowadzają do wód duże ilości azotu i fosforu (nawet do 1/3 ładunku rocznego podczas jednego opadu). W latach charakteryzujących się dużą ilością opadów, ładunki dostarczane do wód mogą być kilka razy większe w stosunku do „lat suchych”, zaś w całorocznym rozrachunku spływ wiosenny dostarcza największe ilości ładunków (do 60% azotu i 40% fosforu) do wód [12]. Co więcej, w wyniku kontaktu wód opadowych z powierzchnią ziemi ulegają one jeszcze większemu zanieczyszczeniu [21].

Analiza chemiczna składu wód opadowych i spływów deszczowych nie dostarcza informacji na temat efektów ekologicznych, jakie substancje zawarte w opadzie mogą wywoływać w ekosystemach wód. Do oceny wpływu zanieczyszczeń na organizmy mogą służyć testy toksykologiczne. Za ich pomocą można badać zarówno toksyczny, jak i stymulujący efekt pojedynczych substancji chemicznych, a także ich mieszanin występujących np. w ściekach. Główną zaletą metod bioindykacyjnych jest ocena jakości środowiska poprzez reakcję organizmów żywych. Pozwalają określić, jak zwierzęta i rośliny reagują na otaczającą je rzeczywistość i jakie są tendencje zmian zachodzących w ekosystemach. Metody fizyczno-chemiczne, wykrywające tylko stężenia substancji niższe niż w organizmach (w ich tkankach zachodzi bioakumulacja stężeń), nie umożliwiają miarodajnej oceny zagrożenia.

Same metody biologiczne nie pozwalają jednak kompleksowo ocenić stanu środowiska, określają tylko te jego cechy, które są

ekologicznie ważne dla danej grupy organizmów. Najlepsze efekty w ocenie stanu środowiska można więc uzyskać stosując jednocześnie metody fizyczne, chemiczne i biologiczne [31].

Ważną grupą organizmów testowych są glony, będące reprezentantem producentów. Różne odpowiedzi testowe glonów pozwalają na wykrycie, nie tylko związków toksycznych (obniżenie tempa wzrostu bądź produkcji biomasy), ale także ocenę zagrożenia substancjami biogennymi, wywołującymi stymulację wzrostu komórek [16, 22]. Ze względu na łatwość hodowli, szybki przyrost komórek i ich masy, glony są zalecane w badaniach narażenia ekosystemów wodnych na działanie różnego rodzaju zanieczyszczeń.

W niniejszej pracy określono wpływ wód opadowych z opadu bezpośredniego oraz wód spływających po powierzchni dachu pokrytego blachodachówką, na wzrost glonów słodkowodnych *Desmodesmus subspicatus* w warunkach laboratoryjnych. Dokonano również analizy chemicznej badanych próbek wody pod względem zawartości zawiesin, azotu amonowego, sumy azotu azotanowego i azotanowego (azotanowego (III) i azotanowego (V)) oraz stężenia fosforanów. Przeprowadzono analizę zależności szybkości wzrostu glonów od składu chemicznego opadów.

2. Materiał i metody

2.1. Charakterystyka punktu poboru wód opadowych

Wodę opadową do badań pobierano na terenie Politechniki Łódzkiej. Punkt pomiarowy usytuowany był na patio wydziału Budownictwa Architektury i Inżynierii Środowiska przy Aleja Politechniki w centrum miasta.

Pobierano dwa rodzaje opadów deszczowych: opad bezpośredni, a także wody opadowe spływające po blachodachówce. Dach modelowy, z którego pobierano wodę (rys. 1) mieści się w centralnej części wewnętrznego dziedzińca, dookoła otoczony jest zabudowaniami o wysokości 3 pięter. Powierzchnia spływu wynosi $4,5 \text{ m}^2$. Dach wykonany jest z blachodachówki ocynkowanej, pokrytej powłoką ochronną, z orywnowaniem stalowym malowanym proszkowo. Dach przed przystąpieniem do poboru próbek wód opadowych został umyty bez użycia substancji chemicznych i spłukany wodą destylowaną. Pobór wody deszczowej z opadu bezpośredniego odbywał się do naczynia o powierzchni $0,07 \text{ m}^2$, postawionego obok połaci dachowej. Naczynia zbierające wodę z opadu bezpośredniego, jak i ze spływu z dachu, były dokładnie myte przed każdym planowanym poborem prób.



Rys. 1. Stanowisko poboru wód opadowych

Fig. 1. Rainwater sampling site

Pobrano 11 próbek opadów atmosferycznych, w tym trzy próbki z wód roztopowych. Aby móc przeprowadzić badanie w pełnym wymiarze, wymagane było minimum 1 dm³ opadu bezpośredniego, jak i spływającego po blachodachówce.

2. 2. Warunki hodowli glonów

W badaniach wykorzystano słodkowodne glony jednokomórkowe *Desmodesmus subspicatus*. Hodowla glonów, jak i wykonanie badań wpływu wód opadowych na wzrost hodowli, było zgodne z procedurą OECD 201 [22]

Próbki wód opadowych oraz spływów deszczowych, wzbogacone składnikami pożywki, były zaszczipiane glonami, a następnie umieszczane na mieszadle magnetycznym (100 obr./min.). Stanowisko zapewniało równomierne oświetlenie próbek światłem imitującym światło naturalne (jarzeniówki DayLight) przez cały okres inkubacji. Próbki zakrywano przezroczystą folią z kilkoma otworami, w celu ograniczenia parowania wody i jednocześnie umożliwienia wymiany gazowej.

Przebieg badania

Każdy zestaw prób badanych składał się z prób kontrolnych, prób z wodami opadowymi z opadu bezpośredniego, a także prób z wód opadowych spływających po blachodachówce. Przyjęto początkową gęstość komórek w badanych hodowlach na poziomie 10⁴ komórek/cm³.

Próba kontrolna: do kolby miarowej (200 cm³) dodano zawiesinę komórek glonów z hodowli wyjściowej, w ilości zapewniającej gęstość końcową 10⁴ komórek/cm³, następnie dodano składniki podłoża (zgodnie z OECD 201 [22]) i uzupełniono wodą destylowaną do objętości 200 cm³. Całość przelano do kolby stożkowej.

Próba badana: do kolby miarowej (200 cm³) dodano komórki glonów (j.w.), następnie dodano składniki podłoża i uzupełniono wodą z opadu bezpośredniego lub spływającego po blachodachówce do objętości 200 cm³. Całość przelano do kolby stożkowej.

Wykonywano dwie próby kontrolne, dwie próby dla opadu bezpośredniego, a także dwie próby pomiaru dla opadu spływającego po blachodachówce. Uzyskane wyniki wzrostu gęstości komórek glonów uśredniono.

Całość umieszczano na mieszadle magnetycznym przy oświetleniu ciągłym DayLight. Po 24, 48 i 72 godzinach dokonywano pomiaru liczby komórek pod mikroskopem optycznym, wykorzystując komorę zliczeniową ulepszoną Neubauera.

Opracowanie wyników

Z poniższego wzoru obliczono średnią swoistą szybkość wzrostu (μ) [22]:

$$\mu = \frac{\ln N_n - \ln N_0}{t_n - t_0} \quad (1)$$

t_0 – czas rozpoczęcia próby,

t_n – czas n-tego pomiaru po rozpoczęciu próby,

N_n – liczba komórek/cm³ w czasie t_n ,

N_0 – liczba komórek/cm³ w czasie t_0 .

Do określenia zmiany swoistej szybkości wzrostu w stosunku do kontroli zastosowano wzór:

$$A = \frac{\mu_n - \mu_k}{\mu_k} \times 100\% \quad (2)$$

A – względne przyśpieszenie szybkości wzrostu glonów,

μ_n – średnia swoista szybkość wzrostu dla próby,

μ_k – średnia swoista szybkość wzrostu dla kontroli.

Zmianę szybkości wzrostu glonów w stosunku do kontroli obliczono dla 24, 48 i 72 godzin hodowli.

2.3. Analizy fizyko-chemiczne

Oznaczanie sumy jonów azotu azotynowego i azotanowego w opadach atmosferycznych

Sumę jonów azotanowych (III) (azotynowych) i azotanowych (V) (azotanowych) oznaczano według normy PN-C-04642-05:1991 [27] Metoda ta polega na redukcji jonów azotanowych (V) hydrazyną do jonów azotanowych (III) i oznaczeniu jonów azotanowych (III) w reakcji Griess-Ilsovcy'a z kwasem sulfanilowym i dwuchlorowodorkiem N-(1-naftylo)-etylenodwuaminy. Barwny produkt (barwnik dwuazowy) oznaczano na spektrofotometrze UV-Vis Hitachi U-2001, przy długości fali 545nm.

Oznaczanie azotu amonowego

Azot amonowy (NH₄⁺) oznaczano metodą bezpośredniej nessleryzacji [25]. Metoda polega na reakcji amoniaku z odczynnikiem Nesslera w środowisku winianu sodowo-potasowego i zmierzeniu absorbancji barwnego produktu przy długości fali 420nm.

Oznaczanie fosforanów

Zawartość rozpuszczonych ortofosforanów w próbach wód opadowych oszacowano kolorymetryczną metodą molibdenianową z chlorkiem cynawym jako reduktorem [26]. Barwny produkt – błękit fosfomolibdenowy oznaczono spektrofotometrycznie przy dł. fali 690 nm.

Pomiar pH w wodach opadowych

Odczyn pH w wodach opadowych i spływach z dachu był badany bezpośrednio po zebraniu próbek pH metrem Elmetron CP-401.

Określanie masy zawiesin ogólnych

Zawiesiny w wodach opadowych i spływach z dachu oznaczono metodą wagową, przesączając 100 cm³ wody przez uprzednio wysuszony w 105°C i zważony sączek. Po ponownym wysuszeniu sączka w 105°C i zważeniu, masę zawiesin obliczono odejmując masę sączka bez osadu od masy sączka po przesączeniu wody. Masę zawiesin odniesiono do 1 dm³ wody.

3. Wyniki i dyskusja

pH wód opadowych.

Średni odczyn wód opadowych z opadu bezpośredniego wynosił 6,60 i wahał się od 5,91 do 7,07 (Tab. 1). Średnia wartość pH w wodach opadowych spływających po blachodachówce była zbliżona do opadów bezpośrednich i wynosiła 6,56 (6,13 – 6,95).

Dytlenek węgla występujący w atmosferze, powoduje naturalne lekkie zakwaszenie wód opadowych. Przyjmuje się, że pH niezanieczyszczonego opadu atmosferycznego wynosi ok. 5,6 [36]. Na dalsze obniżenie wartości pH opadów ma wpływ obecność jonów, tworzących kwasy (SO₄²⁻, NO₃⁻), silnych kwasów, takich jak H₂SO₄, HNO₃ oraz kwasów organicznych. Związki te mogą być neutralizowane przez obecność związków zasadowych (NH₃, CaCO₃) [33, 35]. Proces alkalizacji zachodzi, gdy zasady, takie jak NH₃ oraz tlenki, węglany i wodorowęglany kationów zasadowych (Ca₂⁺, Mg₂⁺, K⁺ itd.) pobierają protony z H₂SO₄ i HNO₃ [5]. Czynnikiem powodującym słabo zasadowy odczyn opadu może być również rozpuszczony pył węglowy. W związku z powyższym odczyn opadu może wahać się w granicach od 4,5 do 8 [23].

Wartości pH w badanych próbkach, zebranych podczas badań, były wyższe niż wartości podane w literaturze dla opadu niezanieczyszczonego. Świadczy to o tym, że badane wody opadowe mogą zawierać zanieczyszczenia, wpływające na zwiększenie wartości pH. Podobne zakresy pH wód opadowych i spływów z dachów, jak w niniejszej pracy, uzyskali Polkowska i wsp. [28], w badaniach wód deszczowych w Gdańsku.

Tabela 1. Wartość odczynu pH wód opadowych

Table 1. The pH value of rainfall and runoff

Data poboru próbki	Opad bezpośredni	Splyw z blachodachówki
13.05.2022r	6,61	6,53
1.06. 2022r	7,07	6,68
13.06. 2022r	6,65	6,48
7.06. 2022r	6,07	6,13
11.07. 2022r	6,92	6,64
6.08. 2022r	6,69	6,95
9.10. 2022r	6,67	6,56
23.10. 2022r	5,91	6,18
25.11. 2022r	6,8	6,94
22.12. 2022r	6,86	6,75
23.01. 2023r	6,35	6,32

Zawartość zawiesin

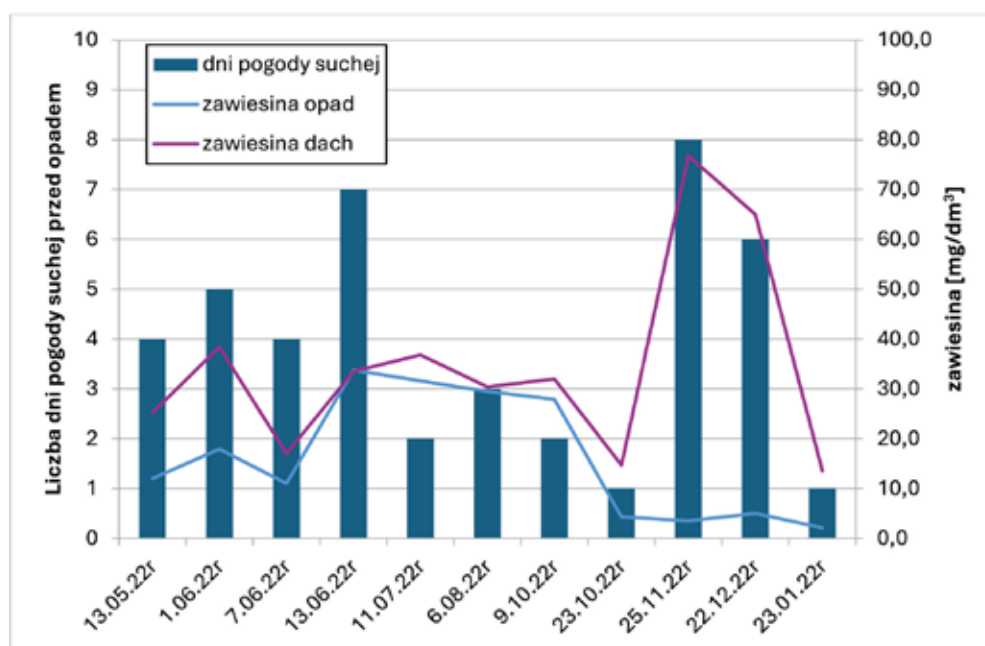
Na zawartość substancji rozpuszczonych i substancji stałych w opadzie atmosferycznym ma wpływ skład atmosfery w momencie opadu (depozycja mokra). Wody deszczowe spływające z dachu wzbogacane są dodatkowo przez substancje, które osiadają na jego powierzchni między opadami (depozycja sucha). Dlatego też spływy deszczowe zawierają zwykle wyższe stężenia różnego rodzaju zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie, a także więcej zawiesin. Na rys. 2 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości zawiesin w wodach opadu bezpośredniego oraz w spływach z dachu. Wartości te odniesiono do liczby dni pogody suchej poprzedzających opad. Zawartości zawiesin w wodzie spływającej z dachu były zwykle wyższe od stężenia zawiesin w opadzie bezpośrednim. Występowała również zależność zawartości zawiesin w spływach z dachu od liczby dni pogody suchej poprzedzających opad atmosferyczny.

Szczególnie wysokie wartości stężeń zawiesin w spływach z dachu występowały w dniach 25.11.2022 r. oraz 22.12.2022 r. Próbki zebrane w tych dniach były wodami roztopowymi, a wysokie stężenia zawiesin mogły wynikać z faktu uwięzienia zanieczyszczeń w pokrywie śniegowej, co uniemożliwiło ich usuwanie przez wiatr z powierzchni dachu. Dodatkowo na większą zawartość zawiesin mogło mieć wpływ większe stężenie pyłów zawieszonych związane z sezonem grzewczym.

Wpływ wód opadowych na wzrost glonów

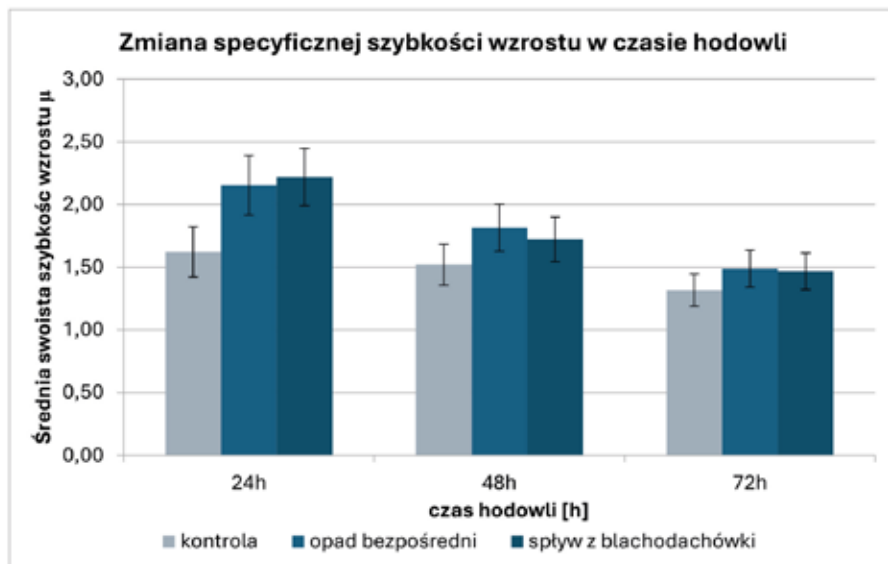
Metodą bezpośredniego liczenia pod mikroskopem optycznym, określono liczbę komórek glonów na każdym etapie hodowli w próbach kontrolnych i w próbach badanych wód opadowych. Do określenia wpływu badanych wód zastosowano test inhibicji wzrostu pod wpływem substancji toksycznych [22]. Za pomocą metody hamowania wzrostu glonów możliwa jest także identyfikacja substancji biostymulujących [11]. Zgodnie z wytycznymi dotyczącymi badań inhibicji oraz stymulacji wzrostu komórek, najbardziej miarodajne są wyniki testów po 72h hodowli w roztworach badanych. Najmniejszą liczbę komórek po 72h odnotowano dla próbek opadów z dnia 7.06.2022 r., gdzie dla opadu bezpośredniego zliczono $23,125 \cdot 10^4$ komórek/cm³, a dla opadu spływającego po blachodachówce $35,23 \cdot 10^4$ komórek/cm³, natomiast najwięcej komórek stwierdzono w próbach z dnia 6.08.2022 r., dla opadu bezpośredniego – $209,5 \cdot 10^4$ komórek/cm³, a dla opadu spływającego po blachodachówce $194,625 \cdot 10^4$ komórek/cm³. Jest to około dwustukrotny przyrost liczby komórek w czasie 72 godzin.

Parametrem charakteryzującym tempo wzrostu hodowli glonów jest średnia swoista szybkość wzrostu liczebności komórek w czasie t_n (μ_n). Na rys. 3 przedstawiono średnie wartości parametru μ dla wód opadu bezpośredniego i spływu z dachu po 24, 48 i 72h hodowli (wraz z błędem standardowym), obliczone wg wzoru (1). Z powyższego rysunku wynika, że wartości średniej swoistej szybkości wzrostu komórek były wyższe dla badanych wód opadowych, w porównaniu z hodowlą kontrolną na każdym etapie badania. Przyspieszenie wzrostu glonów było największe po 24 godzinach hodowli. W miarę upływu czasu, tempo wzrostu malało, zarówno dla kontroli jak i dla badanych wód opadowych. Jest to prawdopodobnie skutek wyczerpywania się składników odżywczych w podłożu oraz ograniczenia dostępności światła wynikającego ze wzrostu mętności prób.



Rys. 2. Zależność masy zawiesin w opadzie bezpośrednim i w spływie z dachu pokrytego blachodachówką od liczby dni pogody suchej przed opadem

Fig. 2. The relationship between the mass of suspended solids in rainfall and in runoff from a roof covered with metal roofing tiles, depending on the number of dry weather days before the rain event



Rys. 3. Zmiana specyficznej szybkości wzrostu komórek glonów *Desmodesmus subspicatus* hodowanych w wodach z opadu bezpośredniego oraz w wodach spływających po dachu pokrytego blachodachówką; porównanie z hodowlą kontrolną (tylko pożywka dla glonów)

Fig. 3. Change in the specific growth rate of *Desmodesmus subspicatus* algae cells cultured in rainwater and in runoff from a roof covered with metal roofing tiles; comparison with the control culture (algae medium only)

Ze względu na różnice w szybkości wzrostu komórek w próbach kontrolnych, w różnych dniach badania, porównanie wartości bezwzględnych parametru μ nie jest w pełni miarodajne. W tab. 2 przedstawiono względne zmiany (w %) średniej swoistej szybkości wzrostu hodowli glonów, w odniesieniu do kontroli dla wszystkich próbek badanych obliczone wg wzoru (2). Wartości te we wszystkich przypadkach były dodatnie, zarówno w próbach z wodami opadowymi jak i w próbach ze spływami z dachu, chociaż rozpiętość tych wartości była dość duża (od 3-4% dla 72 godzin hodowli do 70-80% dla hodowli 24-godzinnej). Świadczy to o stymulującym wpływie wód opadowych na wzrost glonów i o potencjale eutrofizacyjnym tych wód.

Stwierdzono niższe wartości specyficznej szybkości wzrostu komórek glonów, hodowanych w spływach deszczowych z dachu, w porównaniu do hodowli w opadzie bezpośrednim po 48 i 72 godzinach inkubacji. Może to być spowodowane uwalnianiem się cynku z mikrouszkodzeń powłoki, pokrywającej blachę ocynkowaną. Wiadomo bowiem, że cynk już w stężeniu 30 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ może wywoływać efekty toksyczne u glonów [32]. Badania nad zawartością cynku

w spływach z różnych pokryć dachowych wykazały, że powlekana blachodachówka może uwalniać do wód opadowych nawet do 1 mg Zn na 1 dm^3 wody [10].

Zawartość przyswajalnych form azotu i fosforu

Badania zawartości substancji biogennych wykazały obecność znaczących ilości przyswajalnych form azotu, zarówno w spływach z dachu, jak i w wodach z opadu bezpośredniego (tab. 3). Wartości sumy stężeń azotu azotynowego – azotanowego (III), azotanowego (V) oraz azotu amonowego wahały się w granicach 0,614 – 1,899 mg/dm^3 dla opadu bezpośredniego oraz 0,805 – 2,776 mg/dm^3 dla spływu z dachu (średnia odpowiednio 1,3 mg/dm^3 i 1,5 mg/dm^3). Są to wartości zgodne z danymi opublikowanymi przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ, 2022) oraz badaniami prowadzonymi w Polsce i na świecie [2, 13, 14, 39]. Zanieczyszczenie wód deszczowych może wynikać z emisji do atmosfery substancji pochodzenia przemysłowego na obszarach miejskich, spalania paliw kopalnych w pojazdach i budynkach oraz/lub działalności rolniczej (emisja nawozów i pestycydów) na obszarach wiejskich. Źródłami

Tabela 2. Zestawienie wyników zmian specyficznej szybkości wzrostu komórek *Desmodesmus subspicatus* hodowanych w wodach z opadu bezpośredniego oraz spływu z blachodachówki w stosunku do kontroli (hodowla w pożywce) w %

Table 2. Summary of the results of changes in the specific growth rate of *Desmodesmus subspicatus* cells cultured in rainwater and runoff from metal roofing tiles compared to the control (culture in medium) as a percentage

Data	24h		48h		72h	
	% opad	% dach	% opad	% dach	% opad	% dach
13.05.22r	56,99	76,09	19,35	9,16	11,68	6,58
01.06.22r	54,37	24,59	7,77	8,72	15,98	15,19
07.06.22r	23,29	18,25	11,88	6,22	12,06	7,74
13.06.22r	15,21	24,61	32,41	16,84	23,80	22,08
11.07.22r	71,99	84,79	14,78	10,01	9,18	5,00
06.08.22r	53,75	60,84	42,03	40,91	21,54	19,86
09.10.22r	29,25	14,27	24,37	20,95	16,10	12,51
23.10.22r	27,42	14,41	26,11	11,83	13,74	11,52
25.11.22r	33,46	1,67	19,28	10,96	18,63	18,40
22.12.22r	11,65	20,48	18,17	15,50	3,05	6,85
23.01.22r	31,08	20,63	5,47	4,03	4,38	3,19

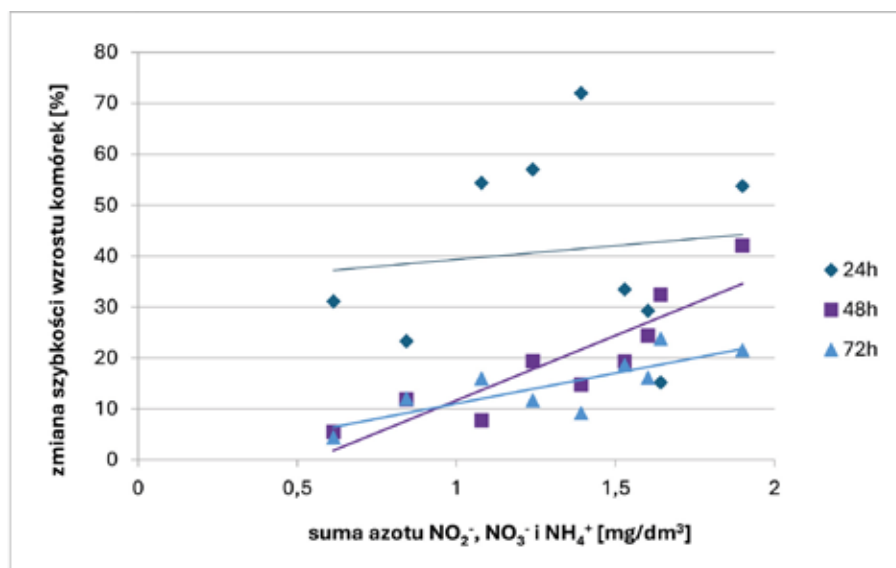
azotu w atmosferze są przede wszystkim przemysł i transport, a na terenach wiejskich działalność rolnicza. Do atmosfery emitowane są głównie amoniak oraz tlenki azotu NO_x , które mogą ulegać różnorodnym reakcjom chemicznym katalizowanym przez pyły zawieszzone w powietrzu [9, 34] i przekształcać się w biodostępne formy azotu – azot amonowy i azotanowy. Emisja tlenków azotu do atmosfery w Polsce w roku 2021 wynosiła blisko 600 tys. ton, amoniaku 290 tys. ton [29].

Obok azotu, drugim najważniejszym pierwiastkiem biogennym jest fosfor. Sam azot, bez wysokich stężeń fosforu, nie może doprowadzić do eutrofizacji wód. Fosfor jest więc głównym czynnikiem limitującym eutrofizację. Występuje on naturalnie w środowisku niemal wyłącznie w postaci reszty kwasu fosforowego jako pojedyncze ortofosforany, polifosforany oraz w połączeniu ze związkami organicznymi. Glony przyswajają fosfor w postaci ortofosforanów rozpuszczonych w wodzie. Jak wykazują badania, duże ładunki fosforanów mogą przedostawać się do wód wraz z opadem atmosferycznym [15,17].

Tabela 3. Suma stężeń azotu amonowego, azotu azotanowego (III) i (V) oraz stężenia fosforanów w próbach badanych

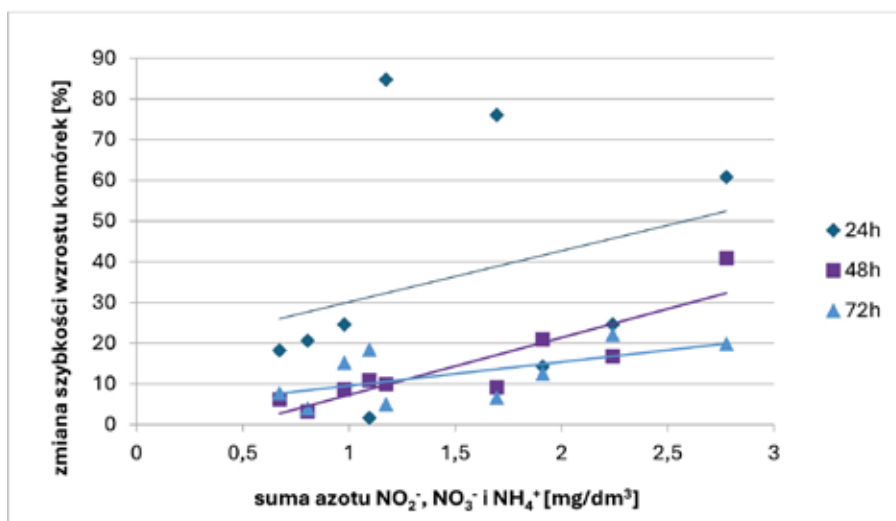
Table 3. The sum of ammonium nitrogen, nitrate nitrogen (III) and (V), and phosphate concentrations in the tested samples

data	azot suma		azot amonowy		fosforany	
	opad	dach	opad	dach	opad	dach
13.05.22r	1,240	1,695	1,216	1,671	0,49	0,67
01.06.22r	1,079	0,978	1,227	0,332	-	-
07.06.22r	0,673	0,843	0,603	0,365	0,07	0,05
13.06.22r	1,642	2,241	0,853	1,661	-	-
11.07.22r	1,392	1,174	0,779	0,656	0,04	0,05
06.08.22r	1,899	2,776	1,197	2,124	-	-
09.10.22r	1,602	1,912	0,923	1,234	0,07	0,09
23.10.22r	-	-	-	-	0,04	0,03
25.11.22r	1,529	1,096	0,892	0,589	0,03	0,03
22.12.22r	-	-	-	-	0,05	0,06
23.01.22r	0,614	0,805	0,223	0,314	0,04	0,04



Rys. 4. Wpływ stężenia przyswajalnych form azotu w opadzie bezpośrednim na specyficzną szybkość wzrostu komórek glonów *Desmodesmus subspicatus* (% wzrostu w odniesieniu do kontroli)

Fig. 4. The effect of the concentration of bioavailable forms of nitrogen in rainfall on the specific growth rate of *Desmodesmus subspicatus* algae cells (% growth relative to the control)



Rys. 5. Wpływ stężenia przyswajalnych form azotu w spływie z dachu pokrytego blachodachówką na specyficzną szybkość wzrostu komórek glonów *Desmodesmus subspicatus* (% wzrostu w odniesieniu do kontroli)

Fig. 5. The effect of the concentration of bioavailable forms of nitrogen in rainfall on the specific growth rate of *Desmodesmus subspicatus* algae cells (% growth relative to the control)

Stężenia fosforu w wodach opadowych, badane w niniejszej pracy, zawierały się najczęściej w zakresie 0,03 – 0,09 mg/dm^3 (tab. 3), co jest zgodne z danymi literaturowymi [3,18] i danymi pomiarowymi GIOŚ (GIOŚ, 2022). Wysokie stężenie fosforanów odnotowano jedynie w dniu 13.05.2022 r. zarówno w próbce opadu bezpośredniego, jak i w wodzie spływającej po blachodachówce (odpowiednio 0,49 i 0,67 mg/dm^3).

Na rys. 4 i 5 przedstawiono wpływ stężenia przyswajalnych form azotu w wodach opadowych na specyficzną szybkość wzrostu komórek glonów *Desmodesmus subspicatus* (przedstawiona jako % wzrostu parametru μ w odniesieniu do kontroli). Nie stwierdzono zależności pomiędzy sumą stężeń azotu NO_2^- , NO_3^- i NH_4^+ , a wartością względną parametru μ na początku hodowli glonów (po 24h). Zależność ta występowała jednak po dłuższym czasie hodowli (48 i 72h). Współczynniki korelacji Pearsona wskazują na dość silną współzależność zmiennych (tab. 4).

W przypadku zależności specyficznej szybkości wzrostu komórek od stężenia fosforanów zaobserwowano tendencję odwrotną – znaczny wzrost parametru μ w stosunku do kontroli na początku hodowli glonów (24 i 48h) przy wysokim stężeniu początkowym fosforanów w próbce. Przy dłuższym czasie hodowli zależność ta malała (tab. 4).

4. Podsumowanie i wnioski

- Wody deszczowe z opadu bezpośredniego i spływające po blachodachówce zawierają znaczne ilości przyswajalnego azotu, co w połączeniu z fosforanami obecnymi w wodzie działa stymulująco na szybkość wzrostu glonów.
- Spływy z dachu zawierają zwykle większe stężenia pierwiastków biogennych i zawiesin niż wody opadu

Tabela 4. Zestawienie współczynników korelacji Pearsona między stężeniem biogenów (suma form azotu przyswajalnych przez glony i fosforanów), a zmianą specyficzną szybkości wzrostu hodowli *Desmodesmus subspicatus* w wodach opadowych

	24h	48h	72h
azot			
opad bezpośredni	0,119	0,890	0,800
splyw z dachu	0,359	0,886	0,609
fosforany			
opad bezpośredni	0,835	0,793	0,556
splyw z dachu	0,961	0,912	0,608

bezpośredniego, co związane jest z suchym osadzaniem zanieczyszczeń zawartych w powietrzu podczas pogody suchej.

- Wody spływające po blachodachówce, pomimo wyższych stężeń biogenów, powodowały nieznacznie niższy efekt stymulujący wzrost glonów. Może to być spowodowane uwalnianiem z powierzchni dachu pewnych ilości toksycznego dla glonów cynku.

Eutrofizacja w wodach powierzchniowych występuje, gdy stężenia pierwiastków biogenych przekraczają w przypadku azotu ogólnego 5 mg/dm³, azotu azotanowego 2,2 mg/dm³ i fosforu ogólnego 0,1 mg/dm³ [30]. Ładunki azotu i fosforu wprowadzane do wód wraz z opadem, sięgające 3,86 kg/ha N i 0,84 kg/ha P miesięcznie [17], mogą powodować znaczne przekroczenie tych wartości. Ochrona wód przed eutrofizacją powinna zatem uwzględniać nie tylko monitoring składu chemicznego ścieków wprowadzanych do wód i ograniczania spływu powierzchniowego z pól uprawnych, ale również ograniczenie emisji związków azotu i fosforu do atmosfery.

LITERATURA

- [1] Adamczyk Wacław i Artur Jachimowski, 2013. „Wpływ składników biogenych na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących, stanowiących źródło wody pitnej Krakowa”. *ZYWNÓŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 6 (91): 175 – 190.
- [2] André Frédéric, Mathieu Jonard, and Quentin Ponette. 2007. "Influence of meteorological factors and polluting environment on rain chemistry and wet deposition in a rural area near Chimay, Belgium." *Atmospheric Environment* 41 (7): 1426-1439.
- [3] Berthold Maximilian, Rita Wulff, Volker Reif, Ulf Karsten, Günther Nausch and Rhena Schumann. 2019. "Magnitude and influence of atmospheric phosphorus deposition on the southern Baltic Sea coast over 23 years: implications for coastal waters". *Environmental Sciences Europe* 31(1): 1-11
- [4] Chislock Michael F., Enrique Doster, Rachel Zitomer, Alan E. Wilson. 2013. "Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems". *Nature Education Knowledge* 4 (4):10-18.
- [5] Das R., S.N. Das, V.N. Misra. 2005. "Chemical composition of rainwater and dust-fall at Bhubaneswar in the east coast of India". *Atmospheric Environment* 39: 5908-5916.
- [6] Dodds Walter K., Wes W. Bouska, Jeffrey L. Eitzmann, Tyler J. Pilger, Kristen L. Pitts, Alyssa J. Riley, Joshua T. Schloesser, Darren J. Thornbrugh. 2009. "Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages". *Environmental Science and Technology* 43: 12-19.
- [7] Erisman Jan Willem, Albert Bleeker, James Galloway, M.S. Sutton. 2007. "Reduced nitrogen in ecology and the environment". *Environmental Pollution* 150: 140-149.
- [8] Guildford Stephanie J., Robert E. Hecky. 2000. Total nitrogen, total phosphorus, and nutrient limitation in lakes and oceans: Is there a common relationship? *Limnology and Oceanography* 45 (6): 1213-1223.
- [9] Hall B.D. 2003. "Atmospheric removal processes". Handbook of Atmospheric Science: Principles and Applications, Blackwell Science, C.N. HEWITT, A. JACKSON (Eds.), Oxford.
- [10] Heijerick Dagobert G., Colin R. Janssen, Camilla Karlén, Inger Odnevall Wallinder, Christopher Leygraf. 2002. "Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials". *Chemosphere* 47 (10): 1073-1080.
- [11] Horning W.B., Weber C. 1985. "Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms, EPA/600/4-85/014". Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH., p. 162, in: Teodora Małgorzata Traczewska, „Biologiczne metody oceny skażenia środowiska”. 2011. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [12] Kajak Zdzisław. 2001. „Hydrobiologia-limnologia: ekosystemy wód śródlądowych”. Warszawa : Wydaw. Naukowe PWN.
- [13] Keresztesi Ágnes, Ion-Andrei Nita, Réka Boga, Marius-Victor Birsan, Zsolt Bodor, Róbert Szép. 2020. "Spatial and long-term analysis of rainwater chemistry over the conterminous United States". *Environmental Research* 188: 109872-86.
- [14] Kok Lize, Pieter G. van Zyl, Johan Paul Beukes, R. P. Burger, S. M. Ellis, M. Josipovic, K. Jaars, V. Vakkari, L. Laakso, and M. Kulmala. 2024. "Factors governing the chemical composition of rain at a regional site in South Africa." *Atmospheric Environment* 318:120246.
- [15] Koszelnik Piotr. 2007. "Atmospheric deposition as a source of nitrogen and phosphorus loads into the Rzeszów reservoir, SE Poland". *Environment Protection Engineering* 33 (2): 157-164.
- [16] Lewis Michael A. (1995). "Algae and vascular plant tests". [w]: [ed.] Rand G.M. Fundamentals of aquatic toxicology. 2nd Ed. Taylor & Francis. Washington. s.135-170.
- [17] Liana Ewa. (2023). Raport roczny z badań monitoringowych w 2022 r. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Państwowy Instytut Badawczy.
- [18] Migon Christophe, Valérie Sandroni. 1999. "Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean". *Limnology and Oceanography* 44 (4): 1160-1165.
- [19] Nadim Farhad, Michael M. Trahiotis, Snieguole Stapcinskaite, Christopher Perkins, Robert J. Carley, George E. Hoaga and Xiusheng Yang. 2001. "Estimation of wet, dry and bulk deposition of atmospheric nitrogen in Connecticut". *Journal Environmental Monitoring* 3: 671-680.
- [20] Nędzarek Arkadiusz, Agnieszka Tórz, Małgorzata Bonisławska, Arkadiusz Drost. 2013. "Influence of Spent Cooling Water on Primary Production". *Polish Journal of Environmental Studies* 22(3): 801-808.
- [21] Ociepa Ewa, Adam Kisiel, i Joanna Lach. 2010. „Zanieczyszczenia wód opadowych spływających do systemów kanalizacyjnych”, *Proceedings of ECOpole 4* (2): 465-469.
- [22] OECD 201. „OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS. Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test,” OECD, 2011.
- [23] Paukzto Andrzej. 2022. „Podstawy toksykologii środowiska”, w Repozytorium Śląskiego Uniwersytetu Medycznego (Główna biblioteka uniwersytetu Śląskiego, 2022).
- [24] Pawlik-Dobrowolski Jacek, Anna Lempicka. 2003. „Znaczenie mokrego i suchego opadu zanieczyszczeń w eutrofizacji wód w stawach na przykładzie rezerwatu „Stawy Raszyńskie”. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 3 z. specj. (6): 167-177.
- [25] PN-04576-4:1994, „Woda i ścieki. Badanie zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego w wodzie metodą bezpośredniej nesslerizacji.” 1994.
- [26] PN-C-04537-02:1989, „Woda i ścieki – Badania zawartości związków fosforu. Oznaczanie rozpuszczonych ortofosforanów kolorymetryczną metodą molibdenianową z chlorkiem cynawym jako reduktorem.” 1989.
- [27] PN-C-04642-05:1991, „Norma Woda i ścieki. Badania zanieczyszczeń opadów atmosferycznych. Oznaczanie sumy jonów azotu azotanowego i azotanowego w opadach atmosferycznych”. 1991.
- [28] Polkowska Żaneta. 2004. "Examining the Effect of the Type of Roofing on Pollutant Content in Roof Runoff Waters from Buildings in Selected Districts of the City of Gdańsk". *Polish Journal of Environmental Studies* 13 (2): 191-201.
- [29] Rocznik statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2023. Główny Urząd Statystyczny.
- [30] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych. Dz.U. 2002 nr 241 poz. 2093.
- [31] Traczewska Teodora Małgorzata. 2011. „Biologiczne metody oceny skażenia środowiska”. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.
- [32] Wong P. T. S., Y. K. Chau. 1990. "Zinc toxicity to freshwater algae". *Environmental Toxicology* 5 (2): 167-177.
- [33] Xiao Hong-Wei, Hua-Yun Xiao, Ai-Min Long, Yan-Li Wang, Cong-Qiang Liu. 2013. "Chemical composition and source apportionment of rainwater at Guiyang, SW China". *Journal of Atmospheric Chemistry* 70: 269-281.
- [34] Xin Ke, Jing Chen, Tseren-Ochir Soyol-Erdene. 2023. "Formation mechanism and source apportionment of nitrate in atmospheric aerosols". *APN Science Bulletin* 13 (1): 102-111.
- [35] Xu Zhifang, Yao Wu, Wenjing Liu, C.S. Liang, Ji Ji, T. Zhao, X. Zhang. 2015. "Chemical composition of rainwater and the acid neutralizing effect at Beijing and Chizhou city, China". *Atmospheric Research* 164-165: 278-285.
- [36] Zeng Jie, Guilin Han, QuixinWu, Yang Tang. 2020. "Effects of agricultural alkaline substances on reducing the rainwater acidification: insight from chemical compositions and calcium isotopes in a karst forests area". *Agriculture, Ecosystem and Environment* 290: 106782.
- [37] Zhang Guosen, Jing Zhang, Sumei Liu. 2007. "Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea". *Journal of Atmospheric Chemistry* 57: 41-57.
- [38] Zhang Qi, Yanan Li, Mengru Wang, Kai Wang, Fanlei Meng, Lei Liu, Yuanhong Zhao, Lin Ma, Qichao Zhu, Wen Xu, Fusuo Zhang. 2021. "Atmospheric nitrogen deposition: A review of quantification methods and its spatial pattern derived from the global monitoring networks". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 216 (15): 112180-94.
- [39] Żelazny Mirosław. 2005. „Cechy fizykochemiczne opadów atmosferycznych”. W Dynamika związków biogenych w wodach opadowych, powierzchniowych i podziemnych na Pogórzu Wiśnickim. Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ, Kraków.