

Zastosowanie modelowania matematycznego w analizie zmian stężeń biogenów w korycie rzecznym

Sebastian R. BIELAK

Panorama Doliny Dolnej Biebrzy

Mimo trwającego już kilka lat wdrażania w Polsce zapisów Ramowej dyrektywy wodnej, stan wód powierzchniowych wciąż pozostawia wiele do życzenia. Jedną z podstawowych bolączek naszych rzek jest zjawisko eutrofizacji, które polega na zwiększaniu się ilości biogenów w wodzie, co początkowo wywołuje gwałtowny rozwój fitoplanktonu, ale w ostatecznym rozrachunku prowadzi do spadku różnorodności gatunkowej, dużych deficytów tlenu oraz degradacji ekologicznej wód. Opublikowana w 2011 r. przez Inspekcję Ochrony Środowiska ocena jakości wód płynących w Polsce – wykonana na podstawie danych z ponad 3000 punktów pomiarowo-kontrolnych – wykazała, że eutrofizacja dotyczy 78% rzek i potoków. Identyczna ocena, wykonana rok wcześniej, mówiła o eutrofizacji 62% cieków w całym kraju, co oznacza, że problem nie tylko nie zniknął, ale wręcz narasta.

W eutrofizacji wód powierzchniowych najważniejszą rolę odgrywają dwa pierwiastki, tj. azot i fosfor. Ich stężenia w ciekach można kontrolować przez monitoring wsparty modelowaniem, w którym na bazie matematycznego odwzorowania geometrii oraz warunków hydraulicznych koryta symuluje się procesy fizyczno-chemiczne i biologiczne, wpływające na jakość wód powierzchniowych. W zależności od stopnia złożoności prowadzonych symulacji komputerowych, modele jakości wód powierzchniowych można podzielić na trzy grupy:

- modele jednowymiarowe – najprostsze i najczęściej stosowane w analizie zmian jakości wód płynących. Zakłada się w nich, że istotne zmiany wartości parametrów decydujących o jakości wody zachodzą jedynie wzdłuż profilu podłużnego cieku;
- modele dwuwymiarowe – bardziej zaawansowane niż jednowymiarowe, w których zakłada się, że istotne zmiany jakości wody zachodzą nie tylko wzdłuż, ale również w głąb profilu podłużnego cieku, w związku z czym konieczne jest prowadzenie analiz na różnych głębokościach koryta. Modele dwuwymiarowe stosowane są najczęściej w przypadku jezior, zbiorników zaporowych albo głębokich rzek i wymagają większej ilości danych oraz znacznie większego doświadczenia analitycznego użytkownika;
- modele trójwymiarowe – najbardziej zaawansowane modele, w których analizuje się przestrzenny rozkład symulowanych parametrów jakości wody. Modele trójwymiarowe stosowane są w przypadku zatok morskich, jezior, zbiorników zaporowych oraz głębokich rzek i wymagają ogromnej ilości danych, a także dużego doświadczenia analitycznego użytkownika. Tego typu modele stosowane są najrzadziej ze względu na dużą złożoność analizowanej problematyki oraz wysokie koszty realizacji.

Modelowanie w dolinie Biebrzy

Modelowanie jakości wód powierzchniowych stało się bardzo popularne na

świecie już w latach 90. XX w., a od kilku lat przeżywa swój renesans w Polsce. Przykładem wykorzystania jednowymiarowego modelowania w ocenie jakości fizyczno-chemicznej wód rzecznych może być model nizinnej rzeki Biebrzy, który został skonstruowany na podstawie amerykańskiego programu Qual2k – opracowanego przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska U. S. EPA. Model obejmował 50-kilometrowy odcinek Biebrzy Dolnej, od miejscowości Osowiec aż po ujście do Narwi, położonej w granicach Biebrzańskiego Parku Narodowego. Podbudowę modelu jakościowego stanowiły trzy inne modele: hydrauliczny model przepływu wody w korycie rzecznej w stanie ustalonym, model wymiany ciepła między rzeką i jej otoczeniem oraz model oddziaływania osadów dennych na jakość wody w rzece. Zastosowanie modelu jakości fizyczno-chemicznej Biebrzy zostało ograniczone do symulacji krótkich, kilkugodzinnych przedziałów czasowych, w których założono, że zarówno przepływ wody w korycie, jak również warunki meteorologiczne wpływające na wymianę ciepła, były stałe. Program Qual2k został użyty do stworzenia serii trzech symulacji stanu ustalonego (po jednej na każdy dzień pomiarów terenowych), które razem stanowiły substytut modelu dynamicznego opisującego stan fizyczno-chemiczny rzeki w dłuższym horyzoncie czasowym.

Dane niezbędne do skonstruowania i skalibrowania modelu zostały zgromadzone 29 lipca i 25 września 2007 r. oraz



Biebrza w pobliżu wsi Wroceń

23 lipca 2008 r., w trakcie prac terenowych prowadzonych w Basenie Dolnym Biebrzańskiego Parku Narodowego. Badania obejmowały:

- pobór próbek wody z pomiarem temperatury warstwy powierzchniowej Biebrzy (10 punktów kontrolnych, głębokość poboru 0,5 m) oraz z ujściowych odcinków jej dopływów punktowych, tj. Kanału Rudzkiego, Klimaszewnicy, Wissy i Kosódki (po jednym punkcie kontrolnym),
- określenie współrzędnych geograficznych punktów pomiarowych,
- oznaczenia w próbkach następujących parametrów: azot amonowy, amoniak, azot azotanowy(III), azot azotanowy(V), azot organiczny, azot Kjeldahla, azot ogólny, fosfor mineralny, fosforany(V), fosfor organiczny, fosfor ogólny, chlorofil „a”. Analizy chemiczne wykonano w dniu poboru próbek, w akredytowanym laboratorium Inspekcji Ochrony Środowiska w Białymstoku.

Kanał Kapicki w wiosennej aurze



Konstrukcja, kalibracja i weryfikacja modelu

Konstrukcja modelu Biebrzy Dolnej polegała na matematycznym odwzorowaniu różnego rodzaju procesów fizycznych, chemicznych oraz biologicznych, które zachodziły bezpośrednio w korycie rzeczny lub w jego najbliższym otoczeniu i przez to wpływały na jakość fizyczno-chemiczną wód powierzchniowych. W modelu uwzględniono m.in.:

- przebieg procesu fotosyntezy,
- przemiany biochemiczne azotu, w tym:
 - zmiany stężeń azotu organicznego – wzrost wraz z obumieraniem fitoplanktonu i glonów bentosowych oraz spadek stężeń na skutek hydrolizy i opadania na dno cząstek,
 - zmiany stężeń azotu amonowego – wzrost na skutek hydrolizy azotu organicznego, oddychania i wydalania produktów metabolizmu przez fitoplankton oraz oddychania i wydalania produktów metabolizmu przez glony bentosowe, natomiast

spadek stężeń na skutek nityfikacji, fotosyntezy fitoplanktonu oraz fotosyntezy glonów bentosowych;

- występowanie nie zdysocjowanego amoniaku (NH_3), który obok jonu NH_4^+ stanowił drugą formę azotu amonowego obecnego w wodzie – założono, że jego obecność ma miejsce powyżej odczynu wody $\text{pH} = 8$;

- zmiany stężeń azotu azotanowego(V) – wzrost wraz z przebiegiem procesu nityfikacji, natomiast spadek na skutek denityfikacji, fotosyntezy fitoplanktonu oraz fotosyntezy glonów bentosowych;

- zmiany stężeń azotu ogólnego, azotu Kjeldahla oraz azotu wewnątrzkomórkowego glonów bentosowych;

c. przemiany biochemiczne fosforu, w tym:

- zmiany stężeń fosforu organicznego – wzrost na skutek obumierania roślin, natomiast spadek wraz z przebiegiem procesu hydrolizy oraz opadania na dno,
- zmiany stężeń fosforu mineralnego – wzrost na skutek hydrolizy fosforu organicznego, oddychania i wydalania produktów metabolizmu przez fitoplankton oraz oddychania i wydalania produktów metabolizmu przez glony bentosowe, natomiast spadek stężeń w wyniku przebiegu fotosyntezy fitoplanktonu, fotosyntezy glonów bentosowych oraz sorpcji na cząstkach materii organicznej opadającej na dno cieku;
- zmiany stężeń fosforu ogólnego i fosforu wewnątrzkomórkowego glonów bentosowych;

d. przemiany biomasy fitoplanktonu – wzrost wraz z przebiegiem procesu fotosyntezy oraz spadek na skutek procesu oddychania, obumierania komórek i opadania ich na dno cieku;

e. przemiany stężeń detrytus – wzrost zawartości drobnej, martwej materii organicznej występującej w postaci zawiesiny wraz z obumieraniem roślinności wodnej (głównie fitoplanktonu oraz glonów bentosowych), natomiast spadek stężeń na skutek rozpuszczania w wodzie oraz opadania na dno cząstek.

Kalibracja matematycznego modelu jakości fizyczno-chemicznej wód Biebrzy Dolnej polegała na dostosowaniu wielu parametrów obliczeniowych do rozkładu (wzdłuż biegu rzeki) stężeń parametrów jakościowych (NO_2 , NO_3 , NH_4 , N_{org} , P_{org} , PO_4 in.), uzyskanych w punktach kontrolnych na podstawie analiz chemicznych pobranych próbek wody. Do grupy parametrów obliczeniowych w modelu należały:



Rozlewiska Biebrzy w pobliżu Twierdzy Osowiec

- parametry hydrauliczne koryta rzecznego, wpływające na zmniejszanie stężeń (rozcieńczanie) zanieczyszczeń transportowanych w rzece,
- parametry definiujące zjawiska meteorologiczne oraz procesy termodynamiczne, które wpływały bezpośrednio na rozkład temperatury wody w rzece, a pośrednio na tempo przebiegu reakcji biochemicznych,
- parametry definiujące procesy fizyczne i biochemiczne zachodzące na granicy woda – osady denne, np. emisja z osadów fosforanów(V) lub azotu amonowego,
- współczynniki charakteryzujące przebieg reakcji biochemicznych oraz procesów fizycznych w wodzie, np. tempo nityfikacji azotu amonowego, tempo hydrolizy azotu i fosforu organicznego, tempo rozpuszczania detrytus, tempo wzrostu fitoplanktonu i in.,
- parametry fizyczno-chemiczne wód powierzchniowych i płytkich wód gruntowych, które obszarowo dopływały do koryta rzecznego z torfowisk (mokradeł), terenów użytkowanych rolniczo (podmokłych łąk) lub terenów pokrytych wiejską zabudową rozproszoną.

Dla każdego odcinka Biebrzy kalibracja odbywała się metodą kolejnych przybliżeń, w których wartość parametrów obliczeniowych była szacowana w sposób pośredni w oparciu o procedurę numerycznego przybliżania wyników symulacji. W praktyce polegało to na wielokrotnym sprawdzaniu wyników obliczeń numerycznych, a następnie poddawaniu korektom wartości parametrów obliczeniowych. Do kalibracji modelu wykorzystano dane pochodzące z poborów próbek przeprowadzonych w lipcu oraz wrześniu 2007 r., natomiast dane z lipca 2008 r. zostały wykorzystane do weryfikacji wygenerowanych symulacji. Wartości współczynników charakteryzu-

jących przebieg reakcji biochemicznych w wodzie zostały wstępnie oszacowane na podstawie dostępnej literatury fachowej, a następnie poddane kalibracji. Obliczenia numeryczne wykonywane były za pomocą metody łamanej Eulera, umożliwiające przybliżone całkowanie równań różniczkowych zwyczajnych.

Podsumowanie efektów symulacji

Wyniki badań potwierdziły dużą przydatność programu Qual2k do symulacji zmian wartości parametrów fizyczno-chemicznych wody w korycie rzeczonym oraz identyfikacji czynników odpowiedzialnych za spadek jakości Biebrzy Dolnej poniżej wymaganych standardów. Uzyskane efekty symulacji komputerowych można podsumować w następujący sposób:

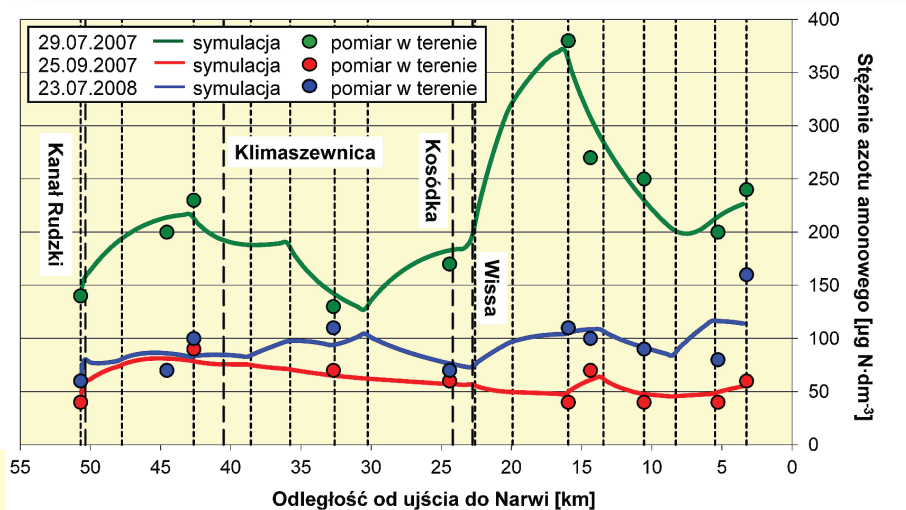
Najpoważniejszym problemem ekologicznym występującym w Biebrzy Dolnej okazało się zasilanie rzeki nadmiernym ła-

dunkiem azotu (rysunek). Pierwiastek ten dostawał się do rzeki w postaci organicznej i mineralnej (azotany(III), azotany(V), azot amonowy) i pochodził z kilku różnych źródeł, tj. z dopływów punktowych oraz obszarowych. Duża ilość związków azotu w wodzie prowadziła m.in. do zużycia znacznej części zasobów tlenu w nityfikacji, co skutkowało występowaniem lokalnych deficytów tlenu.

Najważniejszym obszarowym źródłem azotu w Biebrzy Dolnej były mokradła (podmokłe torfowiska) sąsiadujące z korytem rzeki niemal na całej jej długości. Stężenia azotu organicznego w wodzie dopływającej z torfowisk miały kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt $\text{mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$ klasyfikując jakość wody zdecydowanie poniżej II klasy. Podobnie stężenia mineralnych form azotu były wyższe w dopływach obszarowych niż w Biebrzy. Okazało się również, że drugorzędna jest wielkość przepływów obszarowych, natomiast najistotniejszy

Podmokły ols na Białym Grądzie





Rozkład stężeń azotu amonowego w poszczególnych symulacjach modelu Biebrzy Dolnej

jest poziom nawodnienia torfów. W czasie ciepłych pór roku, a zwłaszcza w trakcie suchego i gorącego lata, następuje przesuszenie wierzchniej warstwy torfów, z której uwalnia się azot w różnych postaciach, po czym nawet niewielki przepływ obszarowy jest w stanie przetransportować do koryta Biebrzy znaczny ładunek tego pierwiastka z powodu jego wysokich stężeń w wodzie.

Intensywne zasilanie Biebrzy azotem może prowadzić do wzrostu żyzności jej wód oraz niekorzystnych przeobrażeń

w szacie roślinnej nadrzecznych mokradł. W warunkach Basenu Dolnego należy spodziewać się, że coraz większą powierzchnię będą zajmowały trzcinowiska zdominowane przez trzcinę pospolitą (*Phragmites australis*), co obserwuje się na terenie Biebrzańskiego oraz Narwiańskiego Parku Narodowego już od kilkunastu lat. Wymiernym efektem tego procesu jest m.in. zwiężające się koryto Biebrzy oraz Narwi.

Wszystkie analizowane dopływy punktowe powodowały wzrost stężeń azotu lub fosforu w Biebrzy Dolnej, a więc oddziaływały na jej jakość fizyczno-chemiczną w sposób niekorzystny. Dopływami o najgorszych parametrach były Klimaszewnica oraz Kosódka, jednak ze względu na niewielkie wartości przepływu w ujściowych odcinkach tych cieków ich siła oddziaływania była pomijalna, a wpływ tylko lokalny. Realne znaczenie miały natomiast Kanał Rudzki oraz Wissa, przy czym Kanał Rudzki wywoływał w Biebrzy wzrost stężeń fosforu mineralnego, a Wissa była odpowiedzialna za wzrost stężeń azotu amonowego oraz azotu azotanowego(V).

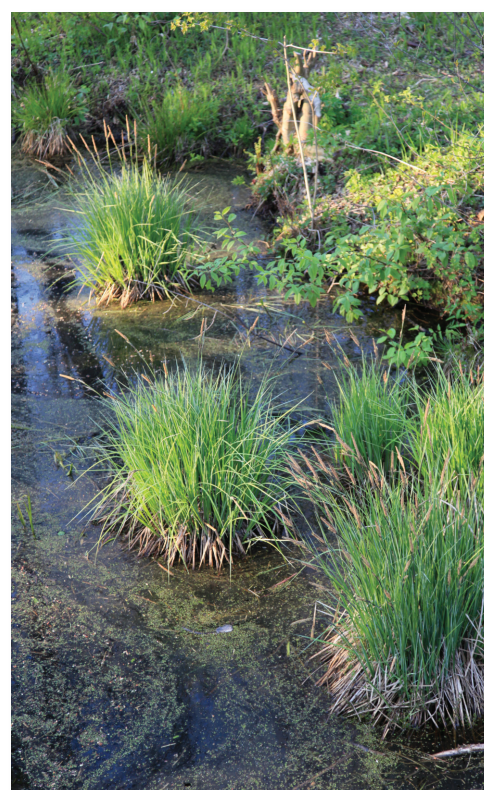
Pierwiastkiem limitującym wzrost biomasy roślinności wodnej w Basenie Dolnym Biebrzy był fosfor, ponieważ we wszystkich analizowanych ciekach stosunek N:P w poszczególnych symulacjach wynosił zazwyczaj co najmniej 10:1.

Przy niskich stanach wód oraz niewielkich przepływach obszarowych dominującą formą fosforu obecnego w Biebrzy Dolnej był fosfor mineralny, którego głównym źródłem był Kanał Rudzki oraz osady dennie.

We wszystkich symulacjach sumaryczny ładunek fosforu mineralnego, jakim Biebrza zasilala obszarowo mokradła, był zawsze większy niż ładunek otrzymywany

z powrotem z torfowisk. Oznacza to, że bez względu na warunki hydrologiczne Biebrza jest liniowym źródłem zasilania mokradł Basenu Dolnego w fosfor mineralny, proporcjonalnie do wielkości przepływu wody w korycie rzeczonym.

Oprócz naturalnego, obszarowego zasilania Biebrzy Dolnej biogenami pochodzącymi z mokradł na niektórych odcinkach rzeki udało się zidentyfikować antropogeniczne źródła obszarowe. Pochodzące z nich wody charakteryzowały się ponadnormatywnymi stężeniami mineralnych i organicznych form azotu i fosforu, co klasyfikowało ich jakość fizyczno-chemiczną zdecydowanie poniżej II klasy. Problem dotyczył dwóch odcinków:



Kępy turzyc (*Carex sp.*) sterczących ponad wodę to częsty widok na białobrzańskich mokradłach

- od 5,5 do 8,3 km biegu (licząc od ujścia do Narwi), w którym źródłem biogenów były zabudowania gospodarskie wsi Rutkowskie, położone zaledwie kilkadziesiąt metrów od rzeki. Świadczyły o tym nie tylko wysokie stężenia biogenów, ale również zachwiana proporcja N:P, która wskazywała na zanieczyszczenie ściekami bytowymi i/lub pochodzącymi z chowu zwierząt,
- od 10,5 do 13,4 km, w którym źródłem biogenów była najprawdopodobniej wieś Brzostowo zlokalizowana ok. 1 km powyżej omawianego odcinka Biebrzy. ♦

Rów melioracyjny odwadniający Bagno Ławki



Istota ksenobiotyku

Andrzej MIZERA

Pojęcie ksenobiotyku wiąże się z nauką, zwaną toksykologią. Jest to dyscyplina naukowa, której prekursorem był żyjący na przełomie XV i XVI wieku szwajcarski lekarz i przyrodnik Phillippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim znany jako Paracelsus. Nazywany jest ojcem nowożytnej medycyny. Jego teorie dały początek nauce zwanej jatrochemią. Główną jego ideą było twierdzenie, że zasadniczym zadaniem chemii jest odkrywanie nowych leków. Paracelsus jako główny propagator jatrochemii wprowadził do leczenia alkohol, sole arsenu, miedzi, ołowiu i srebra oraz opracował reguły dawkowania leków.

Zajmował się badaniami wielu substancji chemicznych z myślą o wykorzystaniu ich jako leki, ale i w aspekcie ich właściwości trujących. Z tego też względu można go uznawać za ojca toksykologii. Jest autorem słynnej wypowiedzi: *Omnia sunt venena, nihil est sine veneno. Sola dosis facit venenum*. – Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną. Tylko dawka czyni, że dana substancja jest trucizną. Jest to dormeza, czyli zjawisko polegające na tym, że czynnik, występujący w przyrodzie, w większych dawkach jest szkodliwy dla organizmu, natomiast w małych działa na organizm korzystnie. Formułując w XVI wieku tezę, że dawka, a nie substancja czyni truciznę (łac. *dosis facit venenum*), Paracelsus był powszechnie niezaakceptowany. Swoje twierdzenie na temat homerazy udowodnił na przykładzie wpływu małych dawek promieniowania jonizującego na żywe organizmy.

Paracelsus dał podwaliny pod późniejsze teorie i liczne badania z dziedziny toksykologii. Zmarł w nędzy w 1541, żył czterdzieści osiem lat. Jego szczątki spoczywają w przedsionku kościoła św. Sebastiana w Salzburgu.

Toksykologia jest nauką o truciznach. Nazwa pochodzi z greckiego *toksikon* – trucizna i *logos* – nauka. Obecnie dzieli się na toksykologię kliniczną, sądową, ekotoksykologię, zajmującą się mechanizmami toksycznego działania różnych

substancji obecnych w środowisku naturalnym na organizm człowieka, zwierząt i roślin.

Pojęcie ksenobiotyku

Ksenobiotyki (z greckiego *ksenos* – obcy) jest związkiem chemicznym, mogącym występować w organizmie, ale nie jest przez niego produkowany ani też w normalnych warunkach nie przyjmuje go z pożywieniem, jako składnik niezbędny dla jego rozwoju. Jest zatem substancją chemiczną, niebędącą naturalnym składnikiem żywego organizmu, do którego przedostaje się różnymi drogami i nie zawsze w sposób kontrolowany.

Biorąc pod uwagę warunki, w jakich człowiek styka się z określoną substancją, jej stanem skupienia oraz stężeniem lub czasem ekspozycji, może wpływać na intensywność potencjalnych zatrueń bądź niewłaściwe funkcjonowanie organizmu. Ksenobiotykiem mogą być leki, różne substancje używane w medycynie, kosmetyce, mogą być dioksyny, metale ciężkie, które w najprzeróżniejszych okolicznościach przedostają się do organizmu.

Większość ksenobiotyków przedostających się do organizmu żywego stanowi zagrożenie chorobotwórcze i toksyczne. Natomiast z uwagi na zróżnicowaną strukturę chemiczną tych substancji charakteryzują się one zróżnicowanym działaniem biologicznym w organizmie. Mogą być naturalnego pochodzenia, jak i antropogenicznego, a ich występowanie na ziemi sięga okresu ewolucyjnego.

Ksenobiotyki do organizmu przedostają się z pokarmem, z wchłanianym powietrzem, wodą pitną, w postaci leków i używek. Niezależnie od drogi przedostania się, w organizmie ulegają one różnorodnym procesom, nazywanym metabolizmem ksenobiotyków. Zaliczamy do nich: wchłanianie (absorpcja), rozmieszczenie (dystrybucja), przemiany biochemiczne (biotransformacja), wydalanie.

W metabolizmie ksenobiotyków biorą udział procesy transportu (wchłanianie, dystrybucja, wydalanie), w któ-

Literatura

- S. C. Chapra, G. J. Pelletier, H. Tao 2008. *QUAL2K: A Modeling Framework for Simulating River and Stream Water Quality, Version 2.11: Documentation and Users Manual*. Civil and Environmental Engineering Department, Tufts University, Medford.
- S. L. Collins. et al. 2005. *Nitrogen fertilization of soil puts rare plant species at risk*. [W:] *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Issue No. 22, USA. Dostęp: 23.03.2013 r., tryb dostępu: <http://www.universityofcalifornia.edu/news/article/7079>.
- J. Dojlido 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- P. Holnicki, Z. Nahorski, A. Żochowski 2000. *Modelowanie procesów środowiska naturalnego*. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Informatyki Stosowanej i Zarządzania, Warszawa.
- I. Kardel 2001. *Analiza zmian jakości wód powierzchniowych w Pradolinie Biebrzy*. Rozprawa doktorska (maszynopis). Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, Warszawa.
- Raport o stanie środowiska w Polsce 2008*. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2010. Dostęp: 28.03.2013 r., tryb dostępu: http://www.gios.gov.pl/stansrodowiska/upload/file/pdf/download/soer_pl_2008_polski.pdf.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. Dziennik Ustaw nr 257, poz. 1545.
- Stan środowiska w Polsce. Sygnały 2011*. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2011. Dostęp: 28.03.2013 r., tryb dostępu: http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/Sygnały%20calosc_pol2011.pdf.
- M. J. Wassen et al. 2006. *Eco-hydrological functioning of the Biebrza wetlands; lessons for conservation and restoration of deteriorated wetlands*. [W:] *Wetlands: Functioning, Biodiversity Conservation and Restoration*. Vol. 2, chap. 12. Wydawnictwo Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.