

OCENA STANU CZYSTOŚCI RZEKI BIAŁEJ ZE SZCZEGÓLNYM
UWZGLĘDNIENIEM ZANIECZYSZCZEŃ PESTYCYDOWYCH
I BIOGENNYCH

KATARZYNA IGNATOWICZ

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii Wody, Ścieków i Osadów
15-351 Białystok, ul. Wiejska 45a

Keywords: herbicides, pesticides, Biała river, agropollutants, biogenic.

BIAŁA RIVER PURITY ESTIMATE DUE TO PESTICIDE
AND BIOGENIC POLLUTANTS

Soil contamination with pesticide and biogenic compounds is a serious problem. The following compounds are detected most often and in largest quantities: lindan, DDT (not used for many years now), Simazine, Atrazine, Chlorfenvinphos and Fenitrothion. The presence of pesticides in surficial waters in the Żuławy Wiślane region has been described many times. Additionally, my own research confirmed the presence of pesticides in superficial waters in Podlasie. This paper presents the results of the concentrations determination of phenoxy-acetic herbicides, biogenics and other pollutants in the Białka river. The samples were collected over a period of one year, from April 2000 to March 2001. The analysis was carried out by reverse phase HPLC and TLC chromatography and colorimetric and spectrophotometric methods by HACH apparatus.

Streszczenie

W chwili obecnej problem zanieczyszczenia wód pestycydami i związkami biogennymi nabiera coraz większej wagi. Najczęściej i w największych ilościach wykrywane są następujące związki: lindan, nie stosowany od wielu lat DDT, symazylna, atrazylna, chlorofenwinfos i fenitrotion. O obecności pestycydów w wodach powierzchniowych na terenie Żuław Wiślanych była wielokrotnie opisywana w literaturze. Badania własne potwierdziły obecność herbicydów fenoksyoctowych w wodach powierzchniowych regionu północno-wschodniego – Supraśli, Białce, Czaplinańce, Płosce, Narwi i Biebrzy. W publikacji przedstawiono wyniki dotyczące stężeń kwasów fenoksyoctowych i innych zanieczyszczeń w rzece Białce. Okres badawczy obejmował rok tj. od kwietnia 2000 do marca 2001 roku. Analizy przeprowadzono metodą chromatografii ciekowej HPLC oraz cienkowarstwowej TLC.

WPROWADZENIE

Pestycydy stanowią grupę zanieczyszczeń środowiska bardzo często występujących w wodach powierzchniowych i gruntowych. Największe ich stężenia stwierdza się w okresie splywu wód roztopowych oraz wykonywania zabiegów agrochemicznych. W wielu publikacjach potwierdzono obecność pestycydów nie tylko w wodach powierzchniowych, ale także w wodach do picia, zwłaszcza studziennych znajdujących się na terenach rolniczych, wodach deszczowych, a nawet wodach i lodzie z obszarów

podbiegunowych. Wśród licznych związków chloroorganicznych, które wykryto w wodach powierzchniowych, znaczną grupę stanowią herbicydy (środki chwastobójcze) pochodne kwasów fenoksykarboksylowych lub ich metabolity. Liczne selektywne herbicydy wzrostowe są pochodnymi kwasu fenoksyoctowego i fenoksypropionowego. Formy użytkowe, a więc stosowane w praktyce preparaty, zawierają zazwyczaj substancję aktywną w postaci estru, amidu lub soli. Postać ta ma ułatwić penetrację herbicydu do organizmu rośliny. Trwałość kwasów fenoksykarboksylowych w glebach zależy m.in. od ich chemizmu, właściwości fizykochemicznych oraz ilości i składu występującej tam mikroflory [1]. Stwierdzono, że czas połowicznego rozkładu na łąkach trzech najczęściej stosowanych herbicydów tej grupy (2,4-D, MCPA, MCPP) mieści się w przedziale od 2 do 4 tygodni. Niekiedy jednak aktywność toksyczna tych związków określa się przedziałem od 1 tygodnia do 1 roku. W literaturze krajowej i zagranicznej coraz częściej znajdują się doniesienia na temat obecności herbicydów w wodzie pitnej, ponieważ region północno-wschodni należy do terenów typowo rolniczych, a zużycie kwasów fenoksyoctowych jest tu wysokie, istnieje poważne niebezpieczeństwo nadmiernego przenikania tych substancji do wód powierzchniowych. W ciągu ostatnich lat nastąpił wzrost zużycia herbicydów, wśród których w największych ilościach stosowane są herbicydy pochodne kwasu fenoksyoctowego. Nieunikniona w związku z tym jest migracja tych substancji z gleby do wód naturalnych, a w pierwszej kolejności do wód powierzchniowych. Pestycydy łatwo rozpuszczalne w wodzie bardzo szybko wymywane są z gleb terenów rolniczych i wprowadzane do wód. Dostępna literatura nie podaje aktualnych stężeń tych związków w wodach Podlasia. Od lat prowadzone są jedynie pomiary ilości nie stosowanego od dziesięcioleci DDT i jego metabolitów. W związku z tym celowym wydało się podjęcie badań nad występowaniem zanieczyszczeń obszarowych na terenie białostockizny, szczególnie iż wiele wód powierzchniowych tego regionu jest źródłem wody pitnej. Do badań wytypowano między innymi rzekę Biebrzę, Narew, Białą, Czarną, Supraśl, Czapliniankę, Płoskę. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Białej.

MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania prowadzono (w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/3/01) w wodach rzeki Białej, o długości 29,9 km, powierzchni zlewni 115,4 km², w której doliny zajmują 22,3 km², lasy – 5,6 km², użytki zielone – 81,4 km², stawy – 1,8 km², zaś sama powierzchnia Białegostoku wynosi 15,0 km². Kierunek biegu rzeki można określić jako północno-zachodni. Zlewnia rzeki posiada równomiernie rozwiniętą sieć hydrograficzną. Dominują w jej obrębie gleby ciężkie i średnie, jedynie w północno-wschodniej części zlewni występują nieduże kompleksy gleb piaszczystych. Rozkład sieci hydrograficznej, jak i gleby słabo przepuszczalne oraz teren miasta Białegostoku, umożliwiają szybki odpływ nadmiaru wód opadowych powodujących powstawanie po opadach atmosferycznych, dużych przepływów wód burzowych. Rzeka jest odbiornikiem ścieków odprowadzanych z Białegostoku [9, 14].

Podlasie, gdzie znajduje się zlewnia rzeki Białej, jest regionem o charakterze rolniczo-przemysłowym. W strukturze użytkowania ziemi blisko 60% stanowią użytki rolne, a lasy i grunty leśne niemal 30%. Należy zaznaczyć, że 32% powierzchni województwa to obszary prawnie chronione. Wśród nich są 4 parki narodowe, 3 parki krajobrazowe, obszary chronionego krajobrazu i sieć rezerwatów przyrody. Ponad 812 tysięcy hekta-

rów powierzchni zajmują grunty orne o zróżnicowanych warunkach glebowych. Struktura użytków rolnych przedstawia się następująco: grunty orne 66%, sady 0,45%, łąki 20,85%, pastwiska 12,8%. Przemysł województwa związany jest z sektorem rolnictwa. Kluczową pozycję zajmuje w nim produkcja i przetwórstwo artykułów spożywczych. Duże znaczenie ma również produkcja maszyn i urządzeń, produkcja tkanin oraz drewna i wyrobów z drewna [5].

Na terenie Podlasia panuje klimat umiarkowany przejściowy, z zaznaczającymi się wpływami kontynentalnymi. Średnia roczna temperatura z lat 1961–1995 wynosi 6,8°C i jest niższa od średniej temperatury krajowej, która osiąga 7,7°C. Najzimniejszym miesiącem jest styczeń (-4,3°C), najcieplejszym lipiec ze średnią temperaturą +17,3°C. Liczba dni mroźnych wynosi średnio około 40, a dni z przymrozkami 78. W większej części województwa czas trwania pogody mroźnej (t_{\min} i $t_{\max} < 0$) jest praktycznie taki sam jak w Zakopanem. Ostatnie przymrozki wiosenne występują w maju, zaś pierwsze przymrozki jesienne w pierwszej dekadzie października. Średni opad roczny wynosi 598 mm. Najwięcej opadów jest w czerwcu i lipcu (71–76 mm miesięcznie) [5]. Dominującą postacią fizyczną zasilania atmosferycznego są opady deszczu, gdyż opady śniegu stanowią średnio 21–22% sumy rocznej, a w poszczególnych latach ich udział zmienia się od 6 do 36%. Średnia liczba dni w roku z opadami śniegu wynosi 63–64, co stanowi 37% wszystkich dni z opadami. Występują dwa maksima opadowe: w lipcu i listopadzie oraz dwa minima: w lutym i październiku.

Na rzece Białej zlokalizowano cztery punkty pomiarowo-kontrolne. W okolicach pierwszego z nich znajdują się zakłady przemysłowe (Kombinat Mięсны, Browar Dojlidy oraz Fabryka Sklejek), Szpital Zakaźny, duże osiedle domków jednorodzinnych oraz tereny zielone (park, łąki, ogródki działkowe). Wszystkie wyżej wymienione zakłady odprowadzają ścieki do kanalizacji. Drugi punkt pomiarowo-kontrolny zlokalizowany był na terenach całkowicie utwardzonych i zagospodarowanych, w bezpośrednim sąsiedztwie jednej z ważniejszych ulic w mieście oraz bazaru miejskiego z rozbudowaną częścią owocowo-warzywną, z której odpady niejednokrotnie wyrzucane są do rzeki Białej. W okolicach trzeciego punktu pomiarowo-kontrolnego istnieją ogromne osiedla mieszkalnictwa wielorodzinnego, Zakład Przetwórstwa Rybnego, Fabryka Urządzeń Grzewczych, a także tereny zielone. Punkt poboru znajdował się bezpośrednio między Zakładem Przetwórstwa Rybnego a Fabryką Urządzeń Grzewczych. W okolicy czwartego punktu poboru próbek dominują zdecydowanie rozległe łąki i pola. W miejscu tym rzeka Biała jest odbiorcą oczyszczonych ścieków z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Białymstoku.

W celu określenia stanu czystości wody rzeki Białej, a przede wszystkim stężeń związków biogennych (fosforany, azot amonowy, azotynowy, azotanowy) oraz obecności pozostałości substancji szkodliwych – herbicydów z grupy kwasów fenoksyoctowych (MCPA, MCPP, 2,4-D) wykonano szereg oznaczeń fizyczno-chemicznych. Analizą objęto okres od kwietnia 2000 do marca 2001 roku. Próbkę wody pobierano z częstotliwością jeden raz w miesiącu, w stałych odstępach czasowych między 15 a 20 dniem każdego miesiąca [2, 7, 8]. W miarę możliwości, wodę do badań pobierano w miejscu najsilniejszego prądu, czyli w nurcie rzeki. W styczniu i lutym wody rzeki pokryte były lodem, który uniemożliwiał pobór prób.

Wyniki podane w pracy są średnią arytmetyczną z trzech pomiarów. W tabelach podane zostały wartości średnie danego zanieczyszczenia określonego w czterech punktach pomiarowo-kontrolnych rzeki Białej.

Oznaczenia prowadzone były metodami kolorymetrycznymi przy użyciu spektrofotometru DR 2000 firmy HACH. Określenie stężenia kwasów fenoksyoctowych wykonano według PN-73/C-04608/09 metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Oznaczenie TLC było prowadzone na płytkach 60 F 254 pokrytych żelazem krzemionkowym. Mieszaniną do rozwijania chromatogramów był roztwór benzenu : kwasu octowego : eteru naftowego w stosunku 5 : 2 : 13. Chromatogramy wywoływano w świetle UV. Do ich rozwijania służyły poziome komory firmy Chromdes z Lublina typu DS-II-20X20. Wykonywane analizy TLC okresowo potwierdzano metodą HPLC przeprowadzoną według Di Corcia i Marchetti [6, 10–12]. Po elucji i zateżeniu ekstraktu kwasu fenoksyoctowego oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych. Warunki chromatografowania były następujące: detektor PDA-UV, długość fali 230 nm, kolumna Alltima C18, 150x4,6 mm, 5 μm , fazy ruchome A i B: mieszanina 0,17% kwasu ortofosforowego, metanolu i acetonitrylu o czystości HPLC, nastrzyk 0,1 cm^3 , przepływ fazy ruchomej 1 cm^3/min , czas rozwijania chromatogramu wynosił 40 minut. Ocenę wiarygodności i parametry statystyczne metody HPLC podano w tabeli 1.

Tabela 1. Ocena wiarygodności i parametry statystyczne metody HPLC
Statistical evaluation of HPLC method

Substancja biologicznie czynna, Biologically active substance	Poziom fortyfikacji, Fortification's level ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	N	Odzysk średni, Recovery (%)	Wykrywalność, Detectability ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Granica oznaczalności, Detection limit ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)
2,4-D	1	4	87,1	1	1
2,4-D	14	4	94,9	0,5	1
MCPA	1	4	89,9	1	1
MCPA	12	4	95,4	0,5	1
MCPA	1	4	68,5	1	1
MCPA	14	4	94,6	0,5	1

DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w postaci tabel (Tab. 2–4). Wykonane badania nad zawartością pestycydów z grupy herbicydów fenoksyoctowych potwierdziły obecność tych najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin w wodach rzeki Białej.

Światowa organizacja Zdrowia (WHO), Unia Europejska (UE), a także obowiązująca obecnie norma polska jednoznacznie definiują dopuszczalne ilości środków ochrony roślin w wodach pitnych oraz w wodach naturalnych. Wartości te dla wód pitnych wynoszą maksymalnie 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla pojedynczego związku, zaś 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla sumy pestycydów. Zalecenia Unii Europejskiej definiują dopuszczalne ilości pestycydów w wodach powierzchniowych na poziomie setnych, a nawet tysięcznych części $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dopuszczalne stężenia pestycydów w wodach powierzchniowych są a ogół niższe niż w wodzie wodociągowej [3, 4, 13]. Wynika to z faktu, że organizmy wodne są najbardziej narażone na działanie pestycydów, gdyż stykają się z nimi cały czas i całą powierzchnią ciała, a także tworzą w tym samym środowisku wodnym łańcuchy troficzne.

Tabela 2. Wskaźniki zanieczyszczeń wody rzeki Białej podczas roku badawczego(IV.2000-III.2001)
Indices of pollutants in Biała river in investigations year

		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	III
Temperatura temperature [°C]	Max	15,20	18,30	18,60	18,50	20,40	16,80	11,00	7,00	7,00	9,40
	Min	14,10	14,70	17,10	17,20	17,10	13,20	7,90	3,80	3,20	7,90
	Średnia	14,75	16,15	17,88	18,00	18,38	15,20	9,13	5,03	4,63	8,53
Barwa, colour [mg Pt/dm ³]	Max	60,00	50,00	30,00	25,00	10,00	10,00	5,00	5,00	5,00	40,00
	Min	35,00	30,00	5,00	5,00	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	30,00
	Średnia	43,75	37,50	13,75	11,25	5,00	7,50	3,75	2,50	3,75	32,50
Mętność, turbidity [mg SiO ₂ /dm ³]	Max	10,00	15,00	15,00	10,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	20,00
	Min	5,00	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00
	Średnia	8,75	10,00	7,50	6,25	2,50	3,75	1,25	2,50	2,50	15,00
Odczyn, reaction [pH]	Max	8,17	7,13	8,09	8,16	8,04	7,91	7,98	8,06	8,14	8,01
	Min	6,93	6,43	7,18	6,98	7,77	6,90	7,04	6,60	7,39	7,75
ChZT _{Mn} , COD [mg O ₂ /dm ³]	Max	16,80	16,80	14,20	13,40	11,90	13,00	18,60	18,60	18,00	13,60
	Min	6,70	10,80	11,10	12,40	8,80	10,60	14,00	17,20	16,20	11,80
	Średnia	13,23	14,10	13,28	12,83	10,65	11,63	16,98	18,03	17,08	12,60
Tlen rozp., dis. oxygen [mg O ₂ /dm ³]	Max	9,10	9,40	8,73	7,20	6,90	7,00	8,55	10,40	10,70	13,60
	Min	5,31	7,10	4,90	5,10	3,20	5,12	7,18	5,30	7,50	10,60
	Średnia	7,21	8,35	6,90	6,63	5,20	6,03	7,70	8,34	9,21	12,45
Żelazo, iron [mg Fe/dm ³]	Max	0,50	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,70	0,40	0,70	1,30
	Min	0,15	0,15	0,20	0,25	0,20	0,30	0,50	0,10	0,10	0,40
	Średnia	0,36	0,26	0,28	0,29	0,27	0,41	0,60	0,20	0,42	0,68
Mangan, manganese [mg Mn/dm ³]	Max	0,56	0,30	0,29	0,20	0,15	0,14	0,50	0,27	0,30	1,30
	Min	0,12	0,12	0,05	0,05	0,05	0,06	0,40	0,10	0,10	0,40
	Średnia	0,24	0,19	0,15	0,10	0,08	0,10	0,46	0,19	0,20	0,68
Twardość, hardness [mval/dm ³]	Max	6,88	6,36	7,40	6,50	5,88	5,00	5,48	5,00	5,38	6,06
	Min	5,10	5,52	5,76	4,90	4,76	4,33	4,60	4,36	3,92	4,96
	Średnia	5,86	6,03	6,47	5,85	5,45	4,58	4,90	4,69	4,84	5,64
Wapń, calcium [mgCa/dm ³]	Max	110,0	114,0	115,0	107,2	111,3	92,00	87,90	85,77	89,00	101,4
	Min	84,97	73,75	58,10	92,50	84,28	80,96	81,76	80,16	70,54	70,14
	Średnia	98,24	97,64	102,3	102,4	102,6	85,03	84,81	83,98	82,13	87,96
Magnez, magnesium [mgMg/dm ³]	Max	17,37	22,23	27,34	14,94	6,68	6,07	16,40	11,06	11,29	23,93
	Min	7,89	4,98	3,04	3,28	0,85	0,85	2,55	0,85	4,74	9,60
	Średnia	11,51	13,88	16,43	8,87	3,92	4,01	8,02	5,95	8,84	15,00

Tabela 3. Stężenie związków biogenych i kwasów fenoksyoctowych w rzece Biała
The concentration of biogenic and phenoxycetic acid in Biała river

		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	III
N-NO ₂ ⁻ [mg/dm ³]	średnia, mean	0,05	0,08	0,07	0,06	0,05	0,02	0,06	0,08	0,03	0,09
	min.	0,04	0,08	0,05	0,04	0,02	0,01	0,05	0,08	0,01	0,02
	max.	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07	0,03	0,07	0,09	0,05	0,16
	odch.stand. stand. deviat	0,108	0,0	0,014	0,015	0,022	0,010	0,008	0,004	0,019	0,050
	wsp.zmien. var. coef.	23,97	0,0	23,55	30,42	55,36	57,73	16,65	6,06	98,54	64,15
N-NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	średnia	2,75	2,90	2,90	2,85	2,75	2,58	2,60	2,80	2,75	2,73
	min.	2,00	2,10	2,10	2,00	1,80	1,80	2,00	2,30	2,00	2,00
	max.	4,00	3,90	3,90	4,00	4,00	4,00	3,90	3,80	3,70	3,70
	odch.stand.	0,801	0,703	0,672	0,736	0,804	0,843	0,777	0,595	0,657	0,708
	wsp.zmien.	33,66	28,01	26,99	29,84	33,78	37,83	34,54	24,57	27,61	30,01
N-NH ₄ ⁺ [mg/dm ³]	średnia	0,15	0,20	0,17	0,18	0,16	0,12	0,14	0,25	0,15	0,26
	min.	0,12	0,12	0,10	0,12	0,12	0,08	0,04	0,05	0,10	0,04
	max.	0,17	0,26	0,23	0,22	0,23	0,14	0,22	0,43	0,25	0,50
	odch.stand.	0,019	0,049	0,048	0,041	0,041	0,021	0,065	0,171	0,061	0,166
	wsp.zmien.	14,54	29,45	32,57	26,23	29,45	21,88	55,92	80,70	47,14	74,04
P-PO ₄ ³⁻ [mg/dm ³]	średnia	0,07	0,04	0,04	0,04	0,05	0,02	0,01	0,05	0,04	0,05
	min.	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,04	0,03
	max.	0,18	0,08	0,08	0,08	0,07	0,03	0,02	0,08	0,00	0,07
	odch.stand.	0,064	0,025	0,023	0,021	0,015	0,008	0,005	0,018	0,0	0,015
	wsp.zmien.	106,2	85,71	67,70	58,82	38,49	42,55	38,49	43,20	0,0	38,49
MCPP [µg/dm ³]	średnia	37,50	31,25	26,25	130,0	161,3	37,50	18,75	28,75	0,00	30,00
	min.	30,00	0,00	15,00	90,00	120,0	30,00	15,00	0,00	0,00	20,00
	max.	45,00	45,00	45,00	160,0	225,0	45,00	30,00	100,0	0,00	45,00
	odch.stand.	7,50	18,49	12,43	27,38	38,79	7,50	6,495	41,58	0,0	9,354
	wsp.zmien.	23,09	68,35	54,71	24,32	27,77	23,09	40,0	167,0	0,0	36,0
MCPA [µg/dm ³]	średnia	25,00	15,00	0,00	82,50	107,5	25,00	12,50	17,50	0,00	0,00
	min.	20,00	0,00	0,00	50,00	80,00	20,00	10,00	20,00	0,00	0,00
	max.	30,00	30,00	0,00	120,0	150,0	30,00	20,00	50,00	0,00	0,00
	odch.stand.	5,00	15,00	0,0	25,86	25,86	5,00	4,33	20,46	0,0	0,0
	wsp.zmien.	23,09	115,4	0,0	36,19	27,77	23,09	40,0	135,0	0,0	0,0
2,4-D [µg/dm ³]	średnia	27,50	15,00	0,00	107,5	107,5	25,00	12,50	15,00	0,00	0,00
	min.	20,00	0,00	0,00	80,00	80,00	20,00	10,00	0,00	0,00	0,00
	max.	30,00	30,00	0,00	150,0	150,0	30,00	20,00	30,00	0,00	0,00
	odch.stand.	4,33	15,0	0,0	19,03	25,86	5,00	4,33	11,18	0,0	0,0
	wsp.zmien.	18,18	115,4	0,0	29,31	27,77	23,09	40,0	86,06	0,0	0,0

Tabela 4. Rozkład współczynnika korelacji w okresie badawczym
Correlation coefficient distribution in investigations period

Miesiąc, month		N-NO ₃	N-NH ₄	P-PO ₄	MCP	MCPA	2,4-D
Marzec, March	N-NO ₂	0,66	- 0,55	- 0,13	- 0,32	0,00	0,00
	N-NO ₃		- 0,04	- 0,67	- 0,79	0,00	0,00
	N-NH ₄			- 0,70	- 0,55	0,00	0,00
	P-PO ₄				0,98	0,00	0,00
	MCP					0,00	0,00
	MCPA						0,00
Kwiecień, April	N-NO ₂	0,67	- 0,99	- 0,21	0,69	0,69	0,13
	N-NO ₃		- 0,79	- 0,50	0,31	0,31	0,47
	N-NH ₄			0,28	- 0,65	- 0,65	- 0,23
	P-PO ₄				0,54	0,54	0,45
	MCP					1,00	0,58
	MCPA						0,58
Maj, May	N-NO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	N-NO ₃		0,24	0,25	0,24	- 0,36	- 0,36
	N-NH ₄			0,06	- 0,81	- 0,70	- 0,70
	P-PO ₄				0,43	0,58	0,58
	MCP					0,774	0,74
	MCPA						1,00
Czerwiec, Juni	N-NO ₂	0,23	0,86	0,29	- 0,56	0,00	0,00
	N-NO ₃		0,47	- 0,06	0,57	0,00	0,00
	N-NH ₄			- 0,20	- 0,11	0,00	0,00
	P-PO ₄				- 0,64	0,00	0,00
	MCP					0,00	0,00
	MCPA						0,00
Lipiec, July	N-NO ₂	0,45	0,95	- 0,37	0,12	0,49	0,37
	N-NO ₃		0,68	0,04	- 0,58	- 0,47	- 0,53
	N-NH ₄			- 0,17	0,00	0,20	0,08
	P-PO ₄				0,42	- 0,73	- 0,76
	MCP					0,32	0,26
	MCPA						0,99
Sierpień, August	N-NO ₂	0,62	0,75	- 0,55	0,29	0,29	0,29
	N-NO ₃		- 0,06	0,10	- 0,51	- 0,51	- 0,51
	N-NH ₄			- 0,78	0,80	0,80	0,80
	P-PO ₄				- 0,42	- 0,42	- 0,42
	MCP					1,00	1,00
	MCPA						1,00
Wrzesień, September	N-NO ₂	- 0,68	- 0,23	- 0,30	0,00	0,00	0,00
	N-NO ₃		0,32	0,65	0,62	0,62	0,62
	N-NH ₄			0,90	0,69	0,69	0,69
	P-PO ₄				0,90	0,90	0,90
	MCP					1,00	1,00
	MCPA						1,00
Październ., October	N-NO ₂	- 0,50	0,25	- 0,30	- 0,52	- 0,52	- 0,52
	N-NO ₃		0,44	- 0,45	0,97	0,97	0,97
	N-NH ₄			- 0,08	0,22	0,22	0,22
	P-PO ₄				- 0,58	- 0,58	- 0,58
	MCP					1,00	1,00
	MCPA						1,00
Listopad, November	N-NO ₂	- 0,39	0,62	- 0,31	0,99	0,92	0,77
	N-NO ₃		0,47	- 0,70	- 0,42	- 0,45	- 0,71
	N-NH ₄			- 0,84	0,57	0,45	0,09
	P-PO ₄				- 0,32	- 0,32	0,00
	MCP					0,97	0,85
	MCPA						0,93
Grudzień, December	N-NO ₂	0,17	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00
	N-NO ₃		- 0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
	N-NH ₄			0,00	0,00	0,00	0,00
	P-PO ₄				0,00	0,00	0,00
	MCP					0,00	0,00
	MCPA						0,00

Na podstawie przeprowadzonych analiz wody rzeki Białej można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w szerokich granicach 0–225 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia te były wyższe od zanotowanych przez Żelachowską i Makowskiego [16, 17] w wodach rzek Reduni i Redy. Najwyższe ilości tych związków zaobserwowano w miesiącach letnich. Związane jest to ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych oraz wymywaniem tych związków z gleb. Obserwuje się wzrost strat SOR z pól podczas występowania deszczów nawaalnych, a takie miały miejsce w miesiącach letnich 2000 roku. Maksymalne stężenia kwasów fenoksyoctowych przypadły na lipiec i sierpień. Ich ilość wynosiła średnio w lipcu 130 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCP, 82,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPA, zaś 207,52 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 2,4-D. W sierpniu ilości pestycydów wynosiły odpowiednio: 161,25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCP, 107,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ MCPA, zaś 107,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ 2,4-D. Intensywne spływy powierzchniowe przyspieszają ługowanie z gleb terenów rolniczych zastosowanych herbicydów, zaś niska temperatura spowalnia aktywność mikroorganizmów biorących udział w biodegradacji środków ochrony roślin w glebie oraz w wodzie, a tym samym szybkość rozkładu omawianych związków [1]. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji w wodzie już w miesiącu wrześniu. W październiku 2000 roku odnotowano dalsze zmniejszenie ilości badanych herbicydów. Przyczyną takiego stanu rzeczy był przebieg warunków klimatycznych: temperatura powietrza dochodziła do 20°C, a opadów deszczu prawie nie notowano. Temperatura badanych wód sięgała nawet 12,7°C. W związku z tym nastąpił wzrost aktywności mikroflory rozkładającej herbicydy.

W badanych wodach stwierdzono większe stężenia herbicydu MCP niż herbicydu MCPA. Fakt ten można tłumaczyć nie tylko masowym stosowaniem tego związku, ale także jego największą trwałością w środowisku, a także długim czasem połowicznego rozkładu w wodzie (do 20 dni) i w glebie (do 180 dni).

Przemiany chemiczne fosforu w wodzie prowadzą do jego wytrącenia i akumulacji w osadach dennych. Na szybkość wymiany fosforu między osadami, a wodą wpływ ma między innymi ilość tlenu, temperatura oraz odczyn. Na podstawie badań zaobserwowano w rzece Białej najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu od 0,2 do 0,8 mg/dm^3 , lipcu od 0,3 do 0,8 mg/dm^3 i sierpniu od 0,3 do 0,7 mg/dm^3 . Na ogół w miesiącach letnich mineralne formy fosforu zużywane są intensywnie przez fitoplankton i stężenie fosforanów obniża się do bardzo małych wartości. Biomasa obumarłego planktonu zawierająca fosfor spada na dno zbiornika, gdzie w osadach dennych zachodzi jego rozkład i uwolnienie do toni wodnej. W związku z tym jesienią następuje wzrost ilości fosforanów w wodzie. Zmiany cykliczne mogą być zakłócone przez doprowadzenie do rzeki ścieków lub spływów powierzchniowych. Takie zjawisko lub przesunięcie pierwszej fazy lata 2000 roku na okres wiosenny prawdopodobnie przyczyniło się do wystąpienia w monitorowanej rzece najwyższych stężeń fosforanów w czasie wiosenno-letnim. Ogólnie można stwierdzić, że ilości fosforanów występujące w badanych wodach nie były duże (0,01–0,18 mg/dm^3).

Związki azotu dostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami, ale także ze spływami powierzchniowymi. Spływy obszarowe w wyniku stosowania nawozów, a także hodowli i wypasania bydła, mogą wprowadzać do rzek znaczne ilości azotu (do 10 mgN/dm^3). W badanej rzece ilość azotu amonowego wahała się od 0,01 do 0,50 $\text{mgNH}_4/\text{dm}^3$. W Białej zauważono typową zależność: niskie stężenia azotu amonowego latem przy wyższych temperaturach, kiedy to jest on pobierany przez rośliny oraz ulega nitryfikacji, zaś wyższe zimą, gdy nitryfikacja ulega zahamowaniu. Stężenie azotu

amonowego wahało się średnio od 0,12 do 0,2 mg/dm³ w okresie wegetacyjnym i od 0,14 do 0,26 mg/dm³ w okresie poza wegetacyjnym. Azotyny w środowisku tlenowym są produktem przejściowym i nietrwałym, szybko ulegają przemianom w azot azotanowy. W badanych wodach powierzchniowych stężenie azotu III wynosiło od 0,01 do 0,16 mg/dm³. Najwyższe ilości zanotowano w miesiącach poza okresem wegetacyjnym. Azotany należą do substancji bogatych niezbędnych do życia roślin wodnych. Typowe zmiany zawartości azotanów przebiegają analogicznie do zmian fosforanów.

Ważnym spostrzeżeniem jest potwierdzenie opinii Verviera o sezonowej zależności występowania substancji biogennych w wodach rzek zlewni rolniczych [15]. Uzyskane wyniki potwierdzają, że istnieje podobna czasowa i przestrzenna zależność stężenia azotu i fosforu w badanych wodach. Na podstawie uzyskanych korelacji można stwierdzić, że istnieje istotny związek między ilością kwasów fenoksyoctowych, a ilością związków biogennych. W okresie wegetacyjnym współczynnik korelacji zależności między stężeniem fosforanów, a azotem amonowym był największy we wrześniu i wynosił 0,9. Podobną zależność można stwierdzić między ilością fosforanów a herbicydów. Natomiast korelacja między występowaniem azotu amonowego i pestycydów kształtowała się na poziomie 0,8. Najwyższe współczynniki korelacji zanotowano pomiędzy ilością fosforanów oraz azotu amonowego a stężeniem kwasów fenoksyoctowych: MCPP, MCPA i 2,4-D w miesiącach sierpniu i wrześniu ($R = 0,8-0,9$), czyli okresie największego występowania pestycydów w rzece Białej.

Występowanie zanieczyszczeń organicznych charakteryzowanych jako ChZT_{Mn} kształtowało się od 6,7 w kwietniu do 18,6 mg O₂/dm³ w październiku. Można więc stwierdzić, że wody rzeki Białej nie są wysoko obciążone substancjami organicznymi. Podobnie barwa wody wahała się od 0 do 60 mg Pt/dm³, zaś mętność od 0 do 20 mg SiO₂/dm³.

Warunki tlenowe rzeki Białej można określić jako dobre, gdyż stężenie tlenu rozpuszczonego wynosiło od 5,2 do 12,45 mg O₂/dm³. Mniejszą ilość tlenu w wodzie zanotowano w miesiącach letnich, co jest prawdopodobnie związane z wyższą temperaturą otoczenia, przy której jest słabsza rozpuszczalność gazów w wodzie oraz zwiększeniem zużycia tego gazu w procesach mineralizacji substancji organicznych.

WNIOSKI

1. W wodach rzeki Białej stwierdzono obecność herbicydów fenoksyoctowych w zakresie stężeń od 0 do 225 µg/dm³ z przewagą ich występowania w sezonie letnim.
2. Potwierdzona została opinia Verviera, że istnieje podobna czasowa i przestrzenna zależność stężenia azotu i fosforu w wodach rzek zlewni rolniczych do jakich należy Biała.
3. Najwyższe współczynniki korelacji (0,8–0,9) zanotowano pomiędzy ilością fosforanów oraz azotu amonowego a stężeniem kwasów fenoksyoctowych: MCPP, MCPA i 2,4-D w miesiącach sierpniu i wrześniu.

LITERATURA

- [1] Dojlido J. R.: Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [2] Dyrektywa 79/869/EWG z 9.10.1979 roku dotycząca metod poboru i częstotliwości pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pobierania wody pitnej.
- [3] Dyrektywa 86/280/EWG z 12.06.1986 roku w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji objętych wykazem I załącznika do dyrektywy 76/464/EWG.

- [4] Dyrektywa 98/83/EEC z 3.11.1998 roku dotycząca jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [5] Górniak A.: *Klimat województwa podlaskiego*, IMGW, Białystok 2000.
- [6] Ignatowicz-Owsieniuk K., I. Skoczko.: *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties*, Polish Journal of Environmental Studies, **11**, 339–344 (2002).
- [7] Ignatowicz-Owsieniuk K.: *Zanieczyszczenia pestycydowe w wodach powierzchniowych regionu północno-wschodniego*, Archives of Environmental Protection **4**, 67–79 (2002).
- [8] Jolly P. K., J. C. Ellis: *Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers*, WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989.
- [9] Kędzierzawski M.: *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych Płuc Polski*, Białystok 1998.
- [10] *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*, DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, **I-II** (1987).
- [11] Nawrocki J.: *Wybrane metody zatężania mikrozanieczyszczeń organicznych*, [w:] Mat. Symp. Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
- [12] Polska Norma PN-73/C-04608/09. *Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej*.
- [13] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4.09.2000 roku w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz.U. nr 82, poz. 937 z 2000 roku.
- [14] *Stan czystości rzek województwa podlaskiego w 2000 roku*, Materiały WIOŚ Białystok 2001.
- [15] Vervier P., A. Pinheiro, A. Fabre: *Spatial changes in the modalities of N and P inputs in a rural river network*, Wat. Res., **33** (1999)
- [16] Żelechowska A., Z. Makowski: *Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską*, GWiTS, **2-3**, 1990.
- [17] Żelechowska A., Z. Makowski: *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993.

Wpłynęło: 8 kwietnia 2003, zaakceptowano do druku: 15 grudnia 2003.