

Wahania składu fizyczno-chemicznego wód rzeki Narwi z uwzględnieniem zawartości pestycydów fenoksyoctowych

*Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk
Politechnika Białostocka*

1. Wstęp

W zdegradowanym środowisku wodnym obecne są liczne zanieczyszczenia obce, do których należy zaliczyć substancje będące wynikiem intensywnej działalności gospodarczej ludzi. Ostatnie dziesięciolecia przyniosły znaczący wzrost chemizacji rolnictwa, przemysłu i innych dziedzin życia człowieka. Dążenie do zaspokojenia potrzeb żywnościowych ludności niesie za sobą konieczność coraz częstszego stosowania środków chemicznych służących polepszeniu jakości i ilości płodów rolnych. Do takich substancji niezaprzeczalnie należą środki ochrony roślin oraz substancje pożywkowe w postaci nawozów sztucznych. W ciągu ostatnich lat nastąpił wzrost zużycia herbicydów, wśród których w największych ilościach stosowane są herbicydy pochodne kwasu fenoksyoctowego (2,4-D, MCPA, MCPP). Nieuniknione w związku z tym jest przenikanie 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. Herbicydy fenoksyoctowe należą właśnie do takich substancji. Ich rozpuszczalność w wodzie w temperaturze około 20°C wynosi odpowiednio: 2,4-D=600 mg/l, MCPA=1605 mg/l, MCPP=620 mg/l.

Przepisy Unii Europejskiej precyzyjnie określają jakość wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody pitnej, charakteryzują metody pomiaru i częstotliwość pobierania próbek tych wód, a także podobnie jak już obowiązujące przepisy polskie, określają dopuszczalne stężenia substancji pestycydowych w wodzie pitnej. W dyrektywie 75/440/EWG [3] wśród wskaź-

ników fizyczno-chemicznych wymienione są także maksymalne zawartości pestycydów, których całkowita zawartość nie może przekraczać:

- w wodzie kategorii A1 – 0,001 mg/l,
- w wodzie kategorii A2 – 0,0025 mg/l,
- w wodzie kategorii A3 – 0,005 mg/l.

W prawodawstwie polskim jak do tej pory tego typu ograniczenia jakościowe wód ujmowanych na potrzeby konsumpcyjne nie znalazły odzwierciedlenia. Pociuszający jest fakt, iż rozporządzenie Ministra Zdrowia z 4.09.2000 roku [16] dotyczące jakości wody pitnej zgodnie z dyrektywą 98/83/EC [6], normuje w sposób jednoznaczny ilość pestycydów w wodzie wodociągowej. Stężenia pojedynczych pestycydów nie mogą przekraczać 0,1 $\mu\text{g/l}$, zaś sumy tych związków 0,5 $\mu\text{g/l}$. Ponadto przepisy polskie podają jasno maksymalną zawartość kwasu chlorooctowego, która wynosi 30,0 $\mu\text{g/l}$. Aby przestrzegać obowiązujących wytycznych i rozporządzeń należy dostosować układy technologiczne stacji uzdatniania, a przede wszystkim przeprowadzić rozeznanie, czy i w jakich ilościach pestycydy występują w wodach powierzchniowych.

Ponieważ region północno-wschodni należy do terenów typowo rolniczych, a zużycie kwasów fenoksyooctowych jest tu wysokie, istnieje poważne niebezpieczeństwo nadmiernego przenikania tych substancji do wód powierzchniowych. 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 Narew, Białą, Czarną, Supraśl, Czapliniankę, Płoskę. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Narwi [9].

2. Charakterystyka rzeki Narwi

Narew jest prawym dopływem Wisły, ma długość 484 km. Zlewnia tej rzeki obejmuje obszar 75175,2 km². Jest to typowa rzeka nizinna. Warunki środowiskowe na obrzeżach rzeki są wyraźnie uzależnione od położenia względem nurtu. Przy wymywanym brzegu prędkość przepływu wody, a co za tym idzie jej dynamiczne oddziaływanie jest bardzo silne. Także natlenienie wody i podłoża jest zbliżone do występującego w głównym nurcie. Dodatkowo wymywany brzeg dostarcza znacznej ilości różnych substancji nieorganicznych i organicznych wpadających do wody. Przy brzegu akumulacyjnym zwykle występują płycizny o znacznie spowolnionym przepływie. Na odcinkach pośrednich

obrzeża rzeki są urozmaicone, często występują wiry i prądy wsteczne lub zastoiska przybrzeżne. W zastoiszkach mogą pojawiać się w osadach okresowe niedobory tlenu [1,7,11,17,18].

Zlewnię górnej Narwi stanowią tereny stosunkowo słabo uprzemysłowione o charakterze typowo rolniczym oraz duże obszary leśne (rys. 1). Przewaga obszarów rolniczych szczególnie jest widoczna w części zlewni w granicach województwa mazowieckiego, zaś obszarów leśnych w granicach województwa podlaskiego. Krajobraz zlewni wzbogacają liczne rzeki i jeziora. Obszar jest stosunkowo słabo uprzemysłowiony, znajdujące się w zlewni zakłady przemysłowe bazują głównie na surowcach pochodzenia rolniczego i są to: cukrownie, rzeźnie, mleczarnie, przetwornie owocowo-warzywne. Z innych gałęzi przemysłu na terenie zlewni znajdują się zakłady przemysłu lekkiego i drzewnego, jednak dominujące znaczenie ma przemysł rolno-spożywczy. Głównymi źródłami zanieczyszczeń urbanistycznych Narwi na terenie województwa podlaskiego są Białystok i Łomża.

W tabeli 5 podano wartości emisji związków azotu do wód powierzchniowych rzeki Narwi z uwzględnieniem źródła ich pochodzenia. Można zauważyć, że na badanym odcinku rzeki 53,1% azotu pochodzi ze źródeł obszarowych, w tym w większości z rolnictwa. Zjawisko to zdecydowanie nasila się wzdłuż biegu rzeki, gdzie udział terenów rolniczych jeszcze wzrasta. Można więc sądzić, iż podobnie kształtuje się emisja środków ochrony roślin do Narwi.

Warunki hydrologiczne w dorzeczu Narwi są typowe dla rzek nizinnych. Charakteryzują się one wezbraniem wiosennym, powstającym w wyniku topnienia śniegu oraz dość wyrównanym odpływem letnim, wezbrania letnie występują sporadycznie. Opady przybierają wartości zbliżone, a wielkość odpływu – nieco niższe od do wartości charakteryzujących zlewnię Wisły Środkowej. Charakterystyczne przepływy rzeki Narwi podano w tabeli 6.

3. Wykaz i opis punktów pomiarowo-kontrolnych

Prowadzony monitoring obejmował sześć punktów kontrolnych, jednak zostaną przedstawione tylko trzy z nich – Narew, Suraż i Tykocin.

Narew – wieś nad rzeką Narew, niegdyś miasto założone przy drodze Warszawa – Wilno. Miejsce to jest pierwszym monitorowanym od źródła rzeki Narew. Stanowi ono ważny punkt ze względu na obecności zakładu przemysłowego Pronar. Miejsce to wybrano ze względu na możliwość dostawiania się do rzeki Narew zanieczyszczeń zmywanych z ruchliwej ulicy będącej trasą Białystok-Hajnówka-Białowieża oraz Narew-Bielsk Podlaski. Punkt poboru wody jest bezpośrednio otoczony terenami zielonymi, które stanowią pastwiska i łąki. Na odcinku tym brzegi rzeki nie są uregulowane i nie zbudowano tu żadnych budowli wodnych, na przykład jazów.

Suraż – miasto zamieszkałe przez około 1 tysiąc mieszkańców. Punkt ten jest trzecim monitorowanym od źródła rzeki Narwi. Na tym odcinku Narew przepływa przez dużą wieś Suraż. Brzegi rzeki są ulubionym miejscem okolicznych wędkarzy i letników. W bezpośrednim sąsiedztwie punktu poboru znajdują się łąki i pastwiska, na których w okresie wiosenno-letnim wypasane jest bydło. Na odcinku tym brzegi rzeki nie są uregulowane i nie zbudowano tu żadnych budowli wodnych, na przykład jazów.

Tykocin – miasto na lewym brzegu Narwi zamieszkałe przez około 2 tysiące mieszkańców. Jest on piątym monitorowanym na rzece Narew. Wyróżnia się znacznie od trzech pozostałych, gdyż położone jest tu miasteczko Tykocin. Pobór wody w tym punkcie dokonywany był bezpośrednio 50 metrów za jazem. W jego okolicach dominują zdecydowanie tereny zielone. Stanowią je rozległe łąki i pola.

4. Metodyka badawcza

Badania wody wykonywane były w celu określenia wahań składu fizyczno-chemicznego wody rzeki Narwi, stanu jej czystości oraz stwierdzenia obecności substancji szkodliwych – pestycydów. W niniejszej pracy przede wszystkim wykonano badania stężenia jednych z najczęściej stosowanych herbicydów – kwasów fenoksyoctowych. Analizę tę wykonywano dwojako [8,9,10,12,13,15]:

1. metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach pokrytych żelem krzemionkowym 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie benzen : kwas octowy : eter naftowy w stosunku 5:2:13 i wywoływano w świetle UV. Rozwijanie chromatogramów zachodziło w poziomych komorach DS-II-20X20 firmy CHROMDES z Lublina,
2. metodą chromatografii cieczowej HPLC według Di Corcia i Marchetti (1992, Environ. Sci. & Technol. 26, 66-74). Po elucji i zateżeniu ekstraktu kwasy fenoksyoctowe 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 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm³/min, czas rozwijania chromatogramu wynosił 40 minut.

Jednocześnie dokonywano oznaczeń innych zanieczyszczeń obszarowych: fosforu i azotu. Ponadto w celu pełnej analizy i oceny wykonano badania sanitarne rozszerzone. Zakres analiz obejmował określenie następujących cech

fizyczno-chemicznych wody: temperatura, tlen rozpuszczony, mętność, barwa, odczyn, twardość ogólna, wapń, magnez, żelazo, mangan, fosforany, amoniak, azotyny, azotany, ChZT_{Mn} , zasadowość, kwasowość. Ze względu na metodykę badawczą niektóre analizy wykonywano w miejscu poboru próbek (zawartość tlenu rozpuszczonego, odczyn, temperatura). Wyniki podane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów. Oznaczenia prowadzone były metodami klasycznymi oraz przy użyciu spektrofotometru DR 2000 firmy HACH, tlenomierza OXI SET 330 firmy WTW oraz pH-metru firmy WTW.

Tabela 1. Ocena wiarygodności i parametry statystyczne metody HPLC

Table 1. Statistical evaluation of HPLC method

Substancja biologicznie czynna	Poziom fortyfikacji ($\mu\text{g/l}$)	N	Odzysk średni (%)	Wykrywalność ($\mu\text{g/l}$)	Granica oznaczalności ($\mu\text{g/l}$)
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

Analizą objęto okres od kwietnia 2000 do marca 2001 roku. Próbkę pobierano z częstotliwością raz w miesiącu, w stałych odstępach czasowych między 15 a 20 dniem każdego miesiąca. Minimalna częstotliwość poboru próbek przy monitorowaniu zanieczyszczeń pestycydowych wód ujmowanych do picia w celu ustalenia aktualnego stężenia oraz zmian sezonowych wynosi cztery razy w roku z zaznaczeniem monitorowania w okresie stosowania oraz silnych opadów [4,10]. Tak więc założony pobór raz w miesiącu był wystarczający. W styczniu i lutym wody rzek pokryte były pokrywą lodową, która uniemożliwiła pobór prób. Wszystkie niezbędne czynności wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką badawczą. Próbkę wody pobierane były do szklanych pojemników i przewożone w ciemnych skrzynkach.

5. Dyskusja uzyskanych wyników

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w postaci tabel (tab. 2÷4 oraz 7÷10). Wykonane badania nad zawartością pestycydów z grupy herbicydów fenoksyoctowych potwierdziły obecność tych najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin w wodach powierzchniowych regionu północno-wschodniego. W prezentowanych badaniach szczególną uwagę zwrócono na

występowanie zanieczyszczeń obszarowych, do których należą między innymi herbicydy fenoksyoctowe, związki fosforu i azotu. Na terenach rolniczych, jakimi charakteryzuje się region północno-wschodni, istotnym źródłem związków azotu, fosforu i środków ochrony roślin są spływy powierzchniowe, tj. spływy z powierzchni terenu lub spod powierzchni terenu, które drobniotkami strużkami w sposób rozproszony dopływają do zbiorników wodnych. Spływy te niosą ze sobą zanieczyszczenia obszarowe, do których należą duże ilości związków azotu, fosforu jako nawozy sztuczne oraz herbicydów fenoksyoctowych jako środki ochrony roślin. Obserwuje się wzrost strat tych substancji z pól podczas występowania deszczów nawalnych, jakie miały miejsce w miesiącach letnich 2000 roku.

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 [3,5,6,16]. Wartości te dla wód pitnych wynoszą maksymalnie 0,1 ($\mu\text{g/l}$) dla pojedynczego związku, zaś 0,5 ($\mu\text{g/l}$) dla sumy pestycydów. Zalecenia Unii Europejskiej definiują dopuszczalne ilości pestycydów w wodach powierzchniowych na poziomie setnych, a nawet tysięcznych części $\mu\text{g/l}$. Dopuszczalne stężenia pestycydów w wodach powierzchniowych są a ogół niższe niż w wodzie wodociągowej. Wynika to z faktu, że organizmy wodne są najbardziej narażone na działanie pestycydów, gdyż stykają się z nimi cały czas i całą powierzchnią, a także tworzą w tym samym środowisku wodnym łańcuchy troficzne.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w granicach 0÷130 $\mu\text{g/l}$. Najwyższe ilości tych związków zaobserwowano w miesiącach wiosenno-letnich. Związane jest to ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych oraz wymywaniem tych toksyn z gleb. Maksymalne stężenia kwasów fenoksyoctowych przypadły na kwiecień-maj. Tłumaczyć to można faktem, iż pokrywa śnieżna w 2000 roku utrzymywała się wyjątkowo długo i dosyć późno nastąpiły spływy powierzchniowe wód roztopowych. Intensywne spływy powierzchniowe przyspieszają ługowanie z gleb terenów rolniczych zastosowanych herbicydów, zaś niska temperatura spowalnia szybkość reakcji rozkładu oraz aktywność mikroorganizmów biorących udział w biodegradacji środków ochrony roślin w glebie oraz w wodzie [2]. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji we październiku i listopadzie. Październik 2000 roku był bardzo pogodny, 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 tabelach 2÷3 przedstawiono przykładowe stężenia badanych herbicydów wzdłuż rzeki Narwi, rozkład ładunków tych zanieczyszczeń niesionych z wodami rzeki oraz emisję poszczególnych herbicydów przypadającą na 1 km²

otaczającej zlewni. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że największe stężenia oraz największa emisja pestycydów zachodzi w miejscowości Narew. Można więc przypuszczać, że okoliczni rolnicy stosują tu największe ilości pestycydów, gdyż odpływ z 1 km² jest tu największy. Inaczej kształtuje się ładunek toksyn niesiony z wodami Narwi. W miejscowości Narew jest on najniższy i wynosi odpowiednio dla: 2,4-D – 27,12, MCPA – 24,58, zaś MCPP – 38,15 kg/d. Najwyższe ładunki pestycydów występują w okolicach Tykocina i sięgają w przypadku MCPP nawet 100,79 kg/d. Wzrost ilości ładunku zanieczyszczeń wzdłuż biegu rzeki świadczy o tym, że następuje stały dopływ tych substancji wraz ze spływami powierzchniowymi i wodami gruntowymi.

Tabela 2. Przykładowy rozkład ilości i ładunków pestycydów fenoksy-octowych wzdłuż biegu badanej rzeki

Table 2. Example distribution of phenoxyacetic pesticides concentration and pesticides load along examined river

Punkt kontrolny	Km biegu rzeki	SSQ [m ³ /s]	Stężenie pestycydu [µg/l] we wrześniu 2000 r			Ładunek [kg/d] we wrześniu 2000 r		
			2,4-D	MCPA	MCPP	2,4-D	MCPA	MCPP
Tykocin	261,7	33,30	25	27	35	71,93	77,68	100,79
Suraż	355,3	15,50	21	23	30	28,12	30,80	40,18
Narew	410	9,81	32	29	45	27,12	24,58	38,15

Tabela 3. Przykładowa emisja pestycydów fenoksyoctowych do badanej rzeki

Table 3. Example phenoxyacetic pesticides emission to the examined river

Punkt kontrolny	Powierzchnia zlewni [km ²]	Ładunek [kg/d] we wrześniu 2000 r			Emisja [g/d km ²] We wrześniu 2000 r		
		2,4-D	MCPA	MCPP	2,4-D	MCPA	MCPP
Narew	1978,0	27,12	24,58	38,15	13,71	7,28	19,29
Suraż	3376,5	28,12	30,80	40,18	8,33	9,12	11,90
Tykocin	7180,6	71,93	77,68	100,79	10,02	10,82	14,04

Rozpatrując poszczególne związki pestycydowe z grupy fenoksykwasy, można stwierdzić, że w Narwi występują największe stężenia i ładunki kwasu MCPP. 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).

W tabeli 4 podano przykładowy rozkład stężenia, ładunku i emisji azotanów w rzece Narwi w miesiącu wrześniu 2000 roku. Porównując dane z tabeli 2÷4, można stwierdzić, że wartości te rozkładają się analogicznie. Najwyższe ładunki azotu V występują także w Tykocinie, zaś najwyższa emisja w miejscowości Narew. Analizując wszystkie podane wartości można zauważyć takie same tendencje w rozkładzie występowania pestycydów i związków azotu. Można więc wnioskować, iż herbicydy stosowane są do zabiegów agrotechnicznych i następnie dostają się do wód z taką samą intensywnością jak nawozy sztuczne azotowe. W związku z tym na podstawie stężeń azotu V w wodach zlewni rzeki Narwi można wnioskować o występowaniu pestycydów.

Tabela 4. Przykładowy rozkład ilości, ładunków i emisji wzdłuż biegu badanej rzeki
Table 4. Example distribution of nitrate (NO_3^-) concentration, load and emission

Punkt kontrolny	SSQ [m^3/s]	Powierzchnia zlewni [km^2]	Stężenie azotu V [mg/l] we wrześniu 2000r	Ładunek [kg/d] we wrześniu 2000r	Emisja kg/d km^2 we wrześniu 2000r
Narew	9,81	1978,0	1,3	1108,86	0,561
Suraż	15,50	3376,5	0,9	1205,28	0,357
Tykocin	33,30	7180,6	1,3	3740,26	0,521

Do badanych zanieczyszczeń obszarowych należą także związki fosforu. Nawozy sztuczne w Polsce stosowane były na dużą skalę. Do wód powierzchniowych związki fosforu dostają się głównie w wyniku erozji. Szacuje się, że straty fosforu przy nawożeniu pól wynoszą 0,1÷5% . Jest to więc istotne źródło fosforu w wodach. Odpływy z pól zawierają fosforany w stężeniu 0,05÷2 mg/l. Przemiany chemiczne fosforu w wodzie prowadzą do jego wytrącenia i akumulacji w osadach dennych. Na szybkość wymiany fosforu między osadami a wodą wpływ ma ilość tlenu, temperatura, odczyn itp. W badaniach zaobserwowano w rzece Narwi najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu, lipcu i sierpniu. Na ogół w miesiącach letnich mineralne formy fosforu zużywane są intensywnie przez fitoplankton i stężenia fosforanów spada do bardzo małych wartości. Obumarły plankton zawierający 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.

Tabela 5. Emisja azotu do wód powierzchniowych rzeki Narwi [14]**Table 5.** Nitrogen emission to the surface water of Narew river

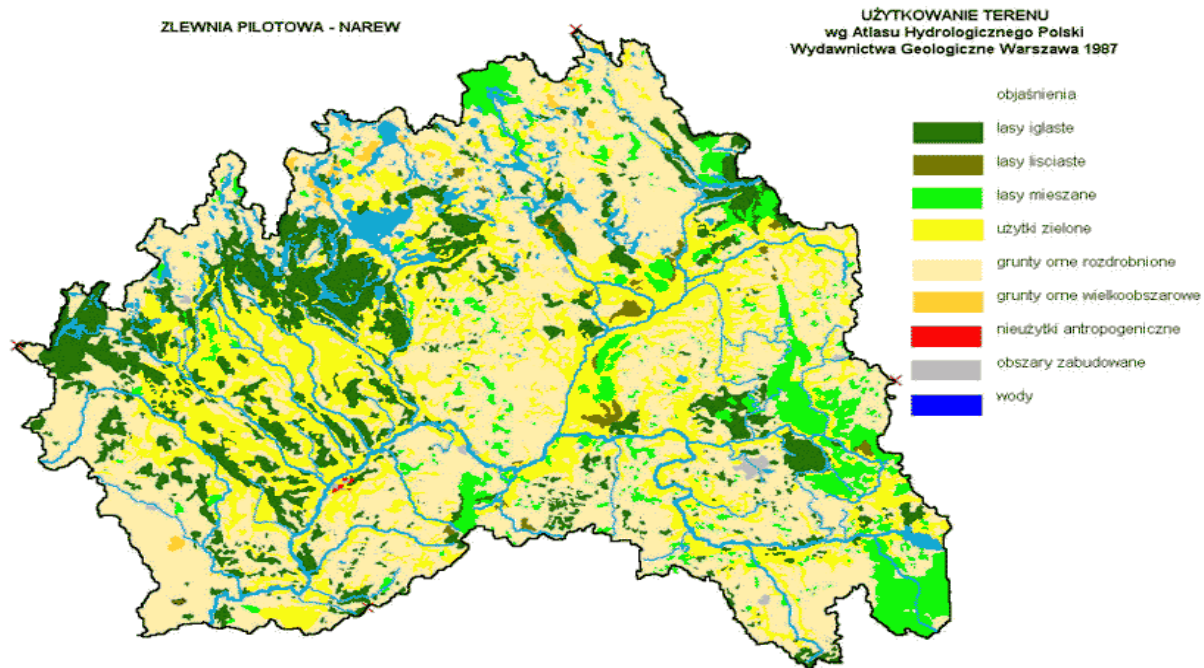
Zlewnia	Ogółem (t/rok)	Pochodzenia obszarowego (t/rok)				Ze źródeł punktowych (t/rok)			
		Ogółem	%	Tłó naturalne	Rolnictwo	Ogółem	%	Kanalizacja komunalna	Kanalizacja przemysłowa
<i>Narew od źródeł do ujścia Biebrzy</i>	3721,5	1977,6	53,1	583,4	1394,2	1743,9	46,9	1704,0	39,9
Dorzecze Biebrzy	3064,5	2724,9	88,9	949,3	1775,6	339,5	11,1	331,4	8,1
Narew od ujścia Biebrzy do ujścia Bugu	4643,5	3453,3	74,4	1184,3	2269,0	1190,1	25,6	1110,0	80,2

Tabela 6. Przepływy charakterystyczne rzeki Narwi [14]**Table 6.** The characteristic flows of Narew river

Lp.	Wodowskaz	Km	A	Przepływy (m ³ /s)						Stany wody		
			(km ²)	w okresie	WWQ	SWQ	SSQ	SNQ	NNQ	w okresie	WWW	NNW
1	Bondary	431,7	1049,7	1964-90	85,9	33,8	5,72	1,24	0,27	1963-90	369	141
2	<i>Narew</i>	410	1978,0	1951-90	153,0	57,6	9,81	2,12	0,95	1928-90	227	-8
3	<i>Suraż</i>	355,3	3376,5	1951-90	250,00	84,30	15,50	3,52	1,52	1948-90	407	74
4	<i>Tykocin</i>	261,7	7180,6	1951-90	524,00	149,00	33,30	9,89	5,40	1925-90	514	138
5	Wizna	245,9	14307,7	1951-90	992,00	280,00	67,90	22,70	11,20	1921-90	577	133
6	Łomża	203,6	15296,5	1951-90	1040,00	296,00	74,30	25,20	13,30	1921-90	580	68

Oznaczenia:

- km - kilometr biegu rzeki
- A - pow. zlewni (km²)
- WWQ - największy przepływ zaobserwowany w danym okresie
- SWQ - wartość średnia z największych przepływów rocznych zaobserwowanych w danym okresie
- SSQ - średni przepływ w danym okresie
- SNQ - średni przepływ z najmniejszych przepływów rocznych zaobserwowanych w danym okresie
- NNQ - najmniejszy przepływ zaobserwowany w danym okresie
- WWW - najwyższy stan wody zaobserwowany w danym okresie
- NNW - najniższy stan wody zaobserwowany w danym okresie



Rys. 1. Użytkowanie terenu zlewni rzeki Narwi [14]

Fig. 1. The use of river's Narew catchment area [14]

Tabela 7. Zestawienie wyników. Rzeka Narew – punkt Narew
Table 7. The breakdown of results. Narew river – point Narew

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	12,00	13,70	17,90	18,60	19,80	14,10	8,20	3,80	3,60	lód	9,10
Barwa, [mg Pt/l]	50,00	35,00	35,00	30,00	20,00	10,00	5,00	10,00	5,00	lód	60,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	30,00	30,00	30,00	20,00	0,00	5,00	0,00	0,00	0,00	lód	30,00
Odczyn, [pH]	8,12	8,27	8,01	8,24	8,19	7,96	7,84	8,23	8,03	lód	7,99
Zasadowość, Zp [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
Zasadowość, Zm [mval/l]	3,30	3,20	3,00	3,10	3,30	3,20	1,00	3,80	3,30	lód	2,90
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,20	0,15	0,15	0,15	0,20	0,10	0,05	0,10	0,10	lód	0,20
Kwasowość, Km [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
ChZT _{Mn} , [mg O ₂ /l]	15,00	14,20	12,70	11,80	10,30	13,40	18,00	14,80	14,60	lód	16,6
Tlen rozp., [mg/l]	8,76	8,98	8,19	8,50	8,97	9,11	10,30	10,73	11,12	lód	10,36
Żelazo, [mg/l]	0,10	0,20	0,30	0,35	0,40	0,70	0,80	0,60	0,50	lód	0,10
Mangan, [mg/l]	0,31	0,15	0,05	0,10	0,18	0,17	0,40	0,34	0,41	lód	0,25
Twardość, [mval/l]	7,82	6,54	7,10	6,24	5,41	4,52	4,66	5,03	4,71	lód	4,24
Wapń, [mg/l]	127,11	112,1	103,4	100,34	89,4	80,95	77,75	76,9	73,11	lód	77,41
Magnez, [mg/l]	17,74	11,30	23,45	14,68	11,42	5,71	9,35	14,46	12,76	lód	4,49
Azotany, [mg/l]	1,20	1,40	1,10	1,10	1,10	1,30	1,40	1,50	1,40	lód	1,10
Azotyny, [mg/l]	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05	0,05	0,05	lód	0,01
Amoniak, [mg/l]	0,17	0,15	0,20	0,20	0,20	0,08	0,12	0,18	0,17	lód	0,01
Fosforany, [mg/l]	0,03	0,05	0,06	0,06	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	lód	0,01

Tabela 8. Zestawienie wyników. Rzeka Narew – punkt Suraż
Table 8. The breakdown of results. Narew river – point Suraż

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	12,10	15,20	17,90	18,50	20,10	14,90	8,40	4,00	3,60	lód	9,30
Barwa, [mg Pt/l]	40,00	30,00	35,00	25,00	10,00	5,00	5,00	5,00	5,00	lód	40,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	10,00	10,00	35,00	20,00	5,00	5,00	5,00	5,00	0,00	lód	20,00
Odczyn, [pH]	6,88	7,47	7,19	7,99	7,56	7,49	7,91	7,69	7,99	lód	8,02
Zasadowość, Zp [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
Zasadowość, Zm [mval/l]	3,30	3,20	3,70	3,50	3,30	3,50	1,70	4,00	3,50	lód	3,60
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,12	0,15	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	0,20	0,10	lód	0,30
Kwasowość, Km [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
ChZT _{Mn} , [mgO ₂ /l]	18,80	15,60	13,60	13,50	14,90	16,20	15,60	18,40	17,60	lód	18,80
Tlen rozp., [mg/l]	8,77	8,96	8,19	8,20	8,23	9,16	11,80	11,60	11,70	lód	11,70
Żelazo, [mg/l]	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,50	0,12	0,30	lód	0,90
Mangan, [mg/l]	0,26	0,20	0,10	0,15	0,20	0,10	0,30	0,10	0,12	lód	0,05
Twardość, [mval/l]	4,50	4,96	6,24	6,20	6,14	5,16	4,79	4,44	5,18	lód	4,26
Wapń, [mg/l]	67,33	76,98	105,6	100,20	90,32	78,56	89,78	84,17	85,66	lód	70,21
Magnez, [mg/l]	13,73	13,49	11,66	17,99	19,68	14,94	3,64	2,79	10,93	lód	9,11
Azotany, [mg/l]	1,20	1,00	0,90	0,90	0,80	0,90	1,10	1,20	1,50	lód	0,90
Azotyny, [mg/l]	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	lód	0,01
Amoniak, [mg/l]	0,12	0,14	0,20	0,20	0,20	0,16	0,12	0,30	0,32	lód	0,05
Fosforany, [mg/l]	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	lód	0,01

Tabela 9. Zestawienie wyników. Rzeka Narew – punkt Tykocin
Table 9. The breakdown of results. Narew river – point Tykocin

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	11,60	15,90	18,10	18,50	20,40	16,10	9,30	5,20	4,50	lód	9,10
Barwa, [mg Pt/l]	60,00	40,00	35,00	30,00	35,00	20,00	5,00	5,00	5,00	lód	50,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	15,00	10,00	15,00	10,00	10,00	5,00	0,00	5,00	0,00	lód	10,00
Odczyn, [pH]	6,39	7,18	7,20	7,93	7,85	7,11	7,39	7,71	7,91	lód	7,78
Zasadowość, Zp [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
Zasadowość, Zm [mval/l]	4,00	3,70	4,10	3,90	3,60	5,60	4,00	3,20	3,80	lód	3,80
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,25	0,20	0,25	0,20	0,18	0,15	0,05	0,21	0,20	lód	0,80
Kwasowość, Km [mval/l]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	lód	0,00
ChZT _{Mn} , [mgO ₂ /l]	10,2	10,60	11,30	12,20	12,20	10,80	17,00	15,30	17,10	lód	13,40
Tlen rozp., [mg/l]	6,80	9,43	7,17	6,95	6,90	9,21	9,70	9,86	9,97	lód	10,60
Żelazo, [mg/l]	0,00	0,30	0,80	0,06	0,20	0,19	0,30	0,20	0,18	lód	0,07
Mangan, [mg/l]	0,35	0,35	0,10	0,10	0,05	0,30	0,30	0,29	0,30	lód	0,25
Twardość, [mval/l]	5,88	5,42	8,76	7,20	6,52	5,44	4,72	6,22	6,40	lód	5,52
Wapń, [mg/l]	116,23	108,1	102,60	92,16	114,89	83,37	85,77	90,10	87,22	lód	91,16
Magnez, [mg/l]	0,85	0,12	44,10	31,59	9,48	15,43	5,22	20,78	24,79	lód	11,66
Azotany, [mg/l]	1,20	1,30	1,60	1,50	1,50	1,30	1,30	1,40	1,20	lód	1,30
Azotyny, [mg/l]	0,01	0,01	0,07	0,008	0,08	0,02	0,03	0,03	0,02	lód	0,01
Amoniak, [mg/l]	0,16	0,16	0,16	0,15	0,12	0,70	0,12	0,16	0,16	lód	0,13
Fosforany, [mg/l]	0,06	0,05	0,06	0,08	0,08	0,03	0,02	0,03	0,02	lód	0,02

Tabela 10. Zestawieni stężeń kwasów fenoksyoctowych [$\mu\text{g/l}$]**Table 10.** The breakdown of phenoxyacetic acid concentrations [$\mu\text{g/l}$]

Związki, [$\mu\text{g/l}$]	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Narew											
MCPP	34	23	14	10	0	45	31	13	0	lód	25
MCPA	0	0	0	0	0	29	24	10	0	lód	0
2,4-D	0	0	0	0	0	32	20	0	0	lód	0
Suraż											
MCPP	0	10	10	10	0	30	47	0	0	lód	33
MCPA	0	0	0	0	0	23	35	27	0	lód	0
2,4-D	0	0	0	0	0	21	32	22	0	lód	0
Tykocin											
MCPP	130	75	32	45	49	35	30	28	0	lód	97
MCPA	0	0	0	17	35	27	21	26	0	lód	19
2,4-D	0	0	0	15	31	25	20	19	0	lód	15

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 lipcu i sierpniu – 0,08 mg/l. Ogólnie można stwierdzić, że ilości fosforanów występujące w badanych wodach nie były duże i nie odbiegały znacząco od przytaczanych w literaturze stężeń w wodach powierzchniowych Polski, USA i Niemiec [2]. Ze względu na ten parametr badane wody można zaliczyć do I klasy czystości wód powierzchniowych.

Związki azotu dostają się do wód powierzchniowych wraz ze ściekami, ale także ze spływami powierzchniowymi. Nawozy azotowe, podobnie jak fosforowe, są powszechnie stosowane w polskim rolnictwie. W związku z tym spływy obszarowe w wyniku stosowania nawozów, a także hodowli i wypasania bydła, mogą wprowadzać do rzek znaczne ilości azotu (do 10 mgN/l). W badanych rzekach ilość azotu amonowego wahała się od 0,01 do 0,08 mg/l. Jest to małe stężenie kwalifikujące obie rzeki do I klasy czystości. W Narwi zauważono typową zależność: niskie stężenia azotu amonowego latem przy wyższych temperaturach, kiedy to jest on pobierany przez rośliny oraz ulega nityfikacji, zaś wyższe zimą, gdy nityfikacja ulega zahamowaniu. 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 0,05 mg/l. Najwyższe ilości zanotowano w punkcie kontrolnym Narew w miesiącach październik-grudzień. Azotany należą do substancji pożywkowych niezbędnych do życia roślin wodnych. Typowe zmiany zawartości azotu V przebiegają analogicznie do zmian fosforanów. W badanej rzece ilość fosforu wahała się na stałym poziomie od 0,8 do 1,6 mg/l niezależnie od pory roku. Co prawda nie oznaczano zanieczyszczeń w styczniu i lutym, kiedy to można spodziewać się najniższych stężeń fosforu i azotu V.

Na podstawie przeprowadzonych analiz, można określić klasę czystości wód monitorowanych rzek. Dostępna literatura dotycząca stanu czystości i klasyfikacji wód Narwi stanowiły wyniki badań przeprowadzone w 2000 roku przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku [13] oraz plan gospodarowania wodą w zlewni Narew wykonany przez Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej w Warszawie. Według danych Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie [14] w 1999 roku Narew na odcinku od Zbiornika Siemianówka do Bokin należała do wód pozaklasowych, zaś na odcinku od Bokin do Wizny do III klasy czystości. Sytuacja wyglądała inaczej biorąc pod uwagę tylko związki biogeniczne: odcinek od Siemianówki do Stra-

bli oraz od Bokin do Choroszczy – II klasa, zaś od Strabli do Bokin oraz od Choroszczy do Wizny – II klasa czystości. Ogólnie wody Narwi na odcinku od źródła do Wizny zaliczono do wód wymagających wysokosprawnej technologii uzdatniania do celów wodociągowych.

Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w Katedrze Wody, Ścieków Osadów Politechniki Białostockiej wody rzeki Narwi w punkcie pomiarowo-kontrolnym w Narwi należą także do III klasy czystości wód ze względu na podwyższoną zawartość manganu i azotu azotynowego. Przekroczenie dopuszczalnej wartości dla klasy II obu związków wystąpiło czterokrotnie na 10 wykonanych badań w okresie objętym analizą. Wskaźnikiem powodującym przeklasyfikowanie wody rzeki z I do II klasy była podwyższona zawartość ChZT_{Mn} . Pozostałe wskaźniki klasyfikowały rzekę w I klasie. W punkcie pomiarowym Suraz wody rzeki Narwi można zaliczyć do III klasy czystości ze względu na zawartość manganu. Przekroczenie dopuszczalnej wartości dla II klasy wystąpiło tylko jeden raz. II klasie czystości wód odpowiadało stężenie ChZT_{Mn} , żelaza oraz azotu azotynowego. Pozostałe wskaźniki odpowiadały I klasie czystości. Kolejnym badanym przekrojem na rzece Narwi był Tykocin. Z analiz własnych wynika pozaklasowość wody w tym punkcie, spowodowana azotem azotynowym. Odpowiadające III klasie było stężenie manganu, a II klasie ChZT_{Mn} . Pozostałe wskaźniki odpowiadały normom I klasy czystości wód.

6. Podsumowanie

Żadne dostępne źródło nie podaje informacji dotyczących występowania środków ochrony roślin w wodach rzeki Narwi. Według danych Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie [14] jako substancje toksyczne rozpatrywano jedynie zanieczyszczenia uwzględnione w Dyrektywie 86/280/EEC [5] (w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji). Wyniki jednorazowej oceny wykazały, że zanieczyszczenia chloroorganiczne oraz metale ciężkie nie stanowiły zagrożenia, ponieważ nie przekraczały norm dopuszczalnych dla wód I klasy czystości. Jednocześnie należy podkreślić, że przy jednokrotnym badaniu pestycydów w roku, wynik oceny może być przypadkowy. Ponadto należy podkreślić, że oznaczano pestycydy nie stosowane od wielu lat, zamiast związków używanych obecnie do zabiegów agrotechnicznych.

W związku z tym niniejsza praca stanowi cenne źródło informacji o występowaniu herbicydów fenoksyoctowych w wodach powierzchniowych naszego regionu. Okazało się, iż stężenia tych substancji w Narwi są wielokrotnie wyższe niż w monitorowanych w latach 80. i 90. wodach Raduni i Redy [19].

Analizując stężenia oraz okres występowania herbicydów, a także związków biogennych stwierdzono, że istnieje zależność między ilością tych substancji i czasem wykrycia a zamożnością okolicznych rolników. W bogatszych, lepiej sytuowanych wsiach nawozy oraz herbicydy stosowane były dwukrotnie w roku, zaś w biednych wsiach tylko raz w roku, ewentualnie wcale. Należy także wspomnieć o dużym wpływie na stan czystości rzeki Narwi wody spuszczonej ze zbiornika Siemianówka [17,18]. Niosły one ze sobą zanieczyszczenia organiczne powodujące barwę i mętność, a także roślinność przyczyniającą się do ubytku tlenu rozpuszczonego oraz wiele innych zanieczyszczeń.

Najważniejszym jednak spostrzeżeniem jest fakt występowania w wodach powierzchniowych ujmowanych do picia znacznych ilości środków ochrony roślin, które w świetle nowej ustawy o jakości wody przeznaczonej do picia niepodważalnie należy usuwać w procesach uzdatniania. Badania monitoringowe prowadzone przez WIOS w Białymstoku a także Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej w Warszawie w zlewni rzeki Narwi pozwalają jedynie w ograniczonym zakresie na wdrożenia dyrektyw unijnych, ponieważ lokalizacja przekrojów, zakres wykonywanych oznaczeń oraz częstotliwości badań nie zawsze są zgodne z wymaganiami UE.

Literatura

1. **Anozko M., Modzelewski R., Żegalska E.**: Biebrza i Narew. Łomża 1998.
2. **Dojlido J.R.**: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
3. Dyrektywa 75/440/EWG z 16.06.1975 roku dotycząca wymaganej jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do pobierania wody pitnej.
4. 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.
5. 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.
6. Dyrektywa 98/83/EEC z 3.11.1998 roku dotycząca jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
7. **Halicki S.**: Polska Amazonia .Białystok – Choroszcz 2000.
8. **Ignatowicz-Owsieniuk K.**: Usuwanie wybranych chemicznych środków ochrony roślin z wody metodą sorpcji na węglu aktywnym. Praca doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok 2000.
9. **Ignatowicz-Owsieniuk K.**: Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl. Rocznik Ochrona Środowiska tom 3. Rok 2001. Koszalin 2001.

10. **Jolly P.K., Ellis J.C.:** Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers. WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989, p. 16
11. **Kędzierzawski M.:** Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych płuc Polski. Białystok, 1998.
12. Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
13. **Nawrocki J.:** Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych. . Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
14. Plan gospodarowania wodą w zlewni rzeki Narew (od granicy państwa do Pułtuska). Mat. Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie, Warszawa 2001.
15. Polska Norma PN-73/C-04608/09. Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej.
16. 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.
17. Stan środowiska województwa podlaskiego w 1997 roku. Materiały WIOŚ Białystok 2000.
18. Stan czystości rzek województwa podlaskiego w 2000 roku. Materiały WIOŚ Białystok 2001.
19. **Żelechowska A., Makowski Z.:** Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską. GWiTS 1990 nr 2-3.

Changes Of Physical And Chemical Composition Of River Narew Water Taking Into Consideration Concentration Of Phenoxyacetic Pesticides

Abstract

The presence of pesticides in natural waters of such countries as: USA, Canada, Russia, Germany, France, Switzerland and also in the Baltic Sea and the North Sea has been proved many times. The following compounds are detected most often and in largest quantities: Lindan, DDT (which has not been used for many years now), Simazine, Atrazine, Chlorfenvinphos and Fenitrothion. The presence of pesticides in surface waters in the Żuławy Wiślane region has been described many times by Żelechowska and Makowski. Additionally, the author's own research confirmed the presence of phenoxyacetic acid

herbicides in surface waters in the northern-eastern region of Poland – in the Supraśl, Białka, Narew, Ploska and Biebrza rivers. This paper presents the results of the research on determination of phenoxyacetic herbicides and other pollutants concentrations in the Narew river.

Narew is a right tributary of Vistula and it is 484 km long (along borders of Poland 448.1 km). Narew and its inflows embrace area of 75175.2 km² (in Poland 53787 km²). The upper part of Narew and its inflows are on comparatively weakly industrialized areas (with typical agricultural character) and large forest areas. Near the Belarus border the barrage and reservoir called Siemianówka is situated. From sources to outlets the river flows across a comparatively flat ground. It is controlled when it flows onto Łomża ground. It goes across a flat valley (there were many meanders earlier). From the outlet of Biebrza Narew has a natural course. It flows here in a wide valley, which is the south bank of Biebrza valley. At Pniewo and Krzewo the valley of Biebrza narrows and farther the river flows into a narrow valley. Near Nowogród it flows into a wide valley (which is a natural edge of Kurpie Plain) with sandy basis.

The samples were collected over a period of one year, from April 2000 to March 2001. Unfortunately any accessible sources do not give any data about usage of chemicals for protecting plants in the Narew catchment's area. This is not acceptable that such monitoring investigations have not been done. This work is a source of information about occurrence of phenoxyacetic acid– vinegar herbicides in surface water in our region. It has turned out that concentrations of these substances in Narew are many times higher than in monitored water of Radunia and Reda in Żuławy Wiślane.

Analyzing concentrations and a period of occurrence of herbicides as well as concentrations biogene substances one may notice that there is a dependence between the quantity of these substances, the detection time and the wealthy of farmers. In richer, better-situated villages the fertilizers and herbicides were applied twice a year, while in poor villages only once a year or not at all. This has a large influence on a state of cleanness of water which is much worse from reservoir Siemianówka to Narew. Water carries organic pollution that causes colour and turbidity. It carries also plants that cause decrease of oxygen.

The most important fact noted during the research is that in surface water taken for drinking significant amounts of crop protection products were determined, which, in the light of the new act concerning quality of drinking water, irrefutably must be removed in the treatment processes. Monitoring research carried out by the Environment Protection Institute in Białystok as well as the Regional Water Management Board in Warsaw in the Narew river's catchment allow only in limited range introducing EU directives, because localization of sections, range of determined pollutants as well as frequency of examinations are not always according to the EU directives.