

# Sezonowe wahania zanieczyszczeń agrotechnicznych w rzece Narwi ze szczególnym uwzględnieniem herbicydów fenoksyoctowych

*Katarzyna Ignatowicz, Joanna Struk-Sokołowska*  
*Politechnika Białostocka*

## 1. Wstęp

Zlewnię rzek Podlasia stanowią tereny stosunkowo słabo uprzemysłowione o charakterze typowo rolniczym oraz duże obszary leśne. Krajobraz wzbogacają liczne rzeki i jeziora. Znajdujące się w zlewni zakłady przemysłowe bazują głównie na surowcach pochodzenia rolniczego i są to: cukrownie, rzeźnie, mleczarnie, przetwórnice owocowo-warzywne. Z innych gałęzi przemysłu na terenie Podlasia znajdują się zakłady przemysłu lekkiego i drzewnego, jednak dominujące znaczenie ma przemysł rolno-spożywczy. Głównymi źródłami zanieczyszczeń urbanistycznych na terenie województwa podlaskiego są Białystok i Łomża.

W środowisku wodnym obecne są liczne zanieczyszczenia obce, do których należy zaliczyć substancje będące wynikiem intensywnej działalności gospodarczej ludzi. Ostatnie dziesięciolecie 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. Herbi-

cydy 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 zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, charakteryzują metody pomiaru i częstotliwość pobierania próbek tych wód, a także podobnie jak już obowiązujące przepisy polskie, określają dopuszczalne stężenia substancji pestycydowych. Już w dyrektywie 75/440/EWG oraz w RMS z dn. 7 listopada 2002 roku (Dz.U. nr 204, poz.1728) [3] wśród wskaźników fizyczno-chemicznych wymienione są także maksymalne zawartości pestycydów, których całkowita zawartość nie może przekraczać:

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

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. 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 z uwagi na fakt, że wiele wód powierzchniowych tego regionu jest źródłem wody do picia. Do badań wytypowano między innymi rzekę Narew, Białą, Supraśl oraz jej dopływy, Czaplbiankę, Płoskę. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Narwi.

## 2. Charakterystyka rzeki Narwi

Narew jest prawym dopływem Wisły, ma długość 484 km. Zlewnia tej rzeki obejmuje obszar 75175,2 km<sup>2</sup>. 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 płytczyny o znacznie spowolnionym przepływie. Na odcinkach pośrednich obrzeża rzeki są urozmaicone, często występują wiry i prądy wsteczne lub za-

stoiska przybrzeżne. W zastoiskach mogą pojawiać się w osadach okresowe niedobory tlenu [1].

Zlewnię górnej Narwi stanowią tereny stosunkowo słabo uprzemysłowane o charakterze typowo rolniczym oraz duże obszary leśne. Przewaga obszarów rolniczych szczególnie jest widoczna w części zlewni w granicach województwa mazowieckiego, zaś obszarów leśnych w granicach województwa podlaskiego.

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. Ilościowy stan zasobów wodnych jest z reguły charakteryzowany za pomocą przepływów ( $m^3/s$ ), określanych na podstawie obserwacji stanów wody i pomiarów hydrometrycznych. W tabeli 1 zestawiono informacje dotyczące hydrologicznej sieci pomiarowej, przy czym uwzględniono tylko te posterunki, dla których obserwacje obejmują stany i przepływy wody (posterunki zlokalizowane na rzekach). Każdy z posterunków wodowskazowych został opisany poprzez dane określające:

- położenie: nazwa posterunku, kilometr biegu rzeki, powierzchnia zlewni ( $km^2$ ) zamknięta przekrojem,
- charakterystyki hydrologiczne w okresie obserwacji: przepływ największy (WWQ) i najmniejszy (NNQ), wartość średnią z największych (SWQ) i z najmniejszych (SNQ) przepływów rocznych, przepływ średni (SSQ) oraz ekstremalne stany wody (najwyższy i najniższy) [9].

### 3. Metodyka badawcza

W latach 2000÷2003 w ramach pracy własnej nr W/IIŚ/3/01 określano skład fizyczno-chemiczny wody rzeki Narew, stan jej czystości oraz obecność substancji szkodliwych – pestycydów. Dane zawarte w pracy są kontynuacją tej problematyki, ze szczególnym uwzględnieniem najczęściej stosowanych w tym regionie herbicydów – kwasów fenoksyoctowych. Analizę tę wykonywano z wykorzystaniem dwóch metod chromatograficznych [5,6,7,8,10]:

1. metodę chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie 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,

**Tabela 1.** Przepływy charakterystyczne rzeki Narwi [9]**Table 1.** The characteristic flows of Narew river

| Lp. | Wodowskaz | Km    | A (km <sup>2</sup> ) | Przepływy (m <sup>3</sup> /s) |         |        |       |       |       | Stany wody |     |     |
|-----|-----------|-------|----------------------|-------------------------------|---------|--------|-------|-------|-------|------------|-----|-----|
|     |           |       |                      | w okresie                     | WWQ     | SWQ    | SSQ   | SNQ   | NNQ   | w okresie  | WWW | NNW |
| 1   | Bondary   | 431,7 | 1049,7               | 1964-90                       | 85,90   | 33,80  | 5,72  | 1,24  | 0,27  | 1963-90    | 369 | 141 |
| 2   | Narew     | 410,0 | 1978,0               | 1951-90                       | 153,00  | 57,60  | 9,81  | 2,12  | 0,95  | 1928-90    | 227 | -8  |
| 3   | Suraż     | 355,3 | 3376,5               | 1951-90                       | 250,00  | 84,30  | 15,50 | 3,52  | 1,52  | 1948-90    | 407 | 74  |
| 4   | Tykocin   | 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 (km<sup>2</sup>),
- 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.

2. metodę 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 cm<sup>3</sup>/min, czas rozwijania chromatogramu wynosił 40 minut. Parametry statystyczne metody HPLC podano w tabeli 2.

**Tabela 2.** Ocena wiarygodności i parametry statystyczne metody HPLC

**Table 2.** Statistical evaluation of HPLC method

| Substancja biologicznie czynna | Poziom fortyfikacji (µg/l) | N | Odzysk średni (%) | Wykrywalność (µg/l) | Granica oznaczalności (µg/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                            |
| MCPP                           | 1                          | 4 | 68,5              | 1                   | 1                            |
| MCPP                           | 14                         | 4 | 94,6              | 0,5                 | 1                            |

Badaniami objęto okres od października 2002 do września 2003 roku. Próbkę pobierano z częstotliwością raz w miesiącu. 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 [4,6]. Tak więc założony pobór raz w miesiącu był wystarczający. W grudniu, styczniu i lutym wody rzek pokryte były grubą pokrywą lodową, która uniemożliwiła pobór próbek. W próbkach wody oprócz zawartości herbicydów oznaczano podstawowe parametry fizyczno-chemiczne, w tym zanieczyszczenia obszarowe; związki azotu i fosforu metodą kolorymetryczną z zastosowaniem spektrofotometru DR/2000 oraz SQ118 według Polskiej Normy (PN-82/C-04576/07,08,09,10, PN-73/C-04576/06, PN-76/C-04576/01, PN-89/C-04537/02). Wszystkie niezbędne czynności wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką badawczą.

#### 4. Dyskusja uzyskanych wyników

Wyniki badań nad zawartością pestycydów z grupy herbicydów fenoksyoctowych potwierdziły obecność tych najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin w wodach rzeki Narwi (tabele 3,5,8).

Na podstawie przeprowadzonych analiz wody rzeki Narwi można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w szerokich granicach 0-150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  (tabela 5,8). Stężenia te były wyższe od zanotowanych przez Żelachowską i Makowskiego [14] w wodach rzek Reduni i Redy oraz Siepaka i innych w wodach gruntowych województwa poznańskiego [11,12] ale wahały się na podobnym poziomie jak oznaczane w poprzednich latach przez autorów w rzece Narwi. Najwyższe ilości tych związków zaobserwowano w miesiącach wiosennych. Związane jest to ze stosowaniem zabiegów agrotechnicznych jesienią oraz wymywaniem tych związków z gleb wraz z topniejącym wiosną śniegiem. Obserwuje się wzrost strat SOR z pól podczas występowania silnych roztopów śniegu i gwałtownych spływów powierzchniowych, a takie miały miejsce w 2003 roku, gdyż zima 2002/2003 trwała na Podlasiu aż do początku kwietnia. Maksymalne stężenia kwasów fenoksyoctowych przypadły na kwiecień oraz sierpień i wrzesień. Ich ilość wynosiła średnio 64,167  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  MCPP (przy  $c_{\text{max}}=150$   $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ), 16,67  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  MCPA (przy  $c_{\text{max}}=100$   $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Jesienią ilości herbicydów wynosiły odpowiednio: 40,83  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  MCPP, 27,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  MCPA, oraz 27,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  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 [2]. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji w wodzie w miesiącu maju. W czerwcu 2003 roku odnotowano dalsze zmniejszenie ilości badanych herbicydów. Przyczyną takiego stanu rzeczy był przebieg warunków klimatycznych: temperatura powietrza dochodziła do 20°C, a opadów deszczu na przełomie maja i czerwca prawie nie notowano. Temperatura badanych wód sięgała nawet 13,7°C. W związku z tym nastąpił wzrost aktywności mikroflory rozkładającej herbicydy.

W badanych próbkach stwierdzono większe stężenia herbicydu MCPP ( $c_{\text{sr}}=64,167$   $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  przy  $c_{\text{max}}=150$   $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) niż herbicydu MCPA czy 2,4-D (tabela 5,8). 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). Najwyższe stężenia badanych związków zanotowano w miejscowości Tykocin oraz Wizna (najbardziej odległe punkty badawcze od źródeł rzeki). Związane jest to ze stałym dopływem ładunku zanieczyszczeń z terenu zlewni. Pomimo rozcieńczania nutrientów i pestycydów wodami Narwi, ich stężenia wzrastały wzdłuż biegu rzeki (tabela 3).

Wyniki badań (tabele 5,8) wskazują, że najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu  $c_{st}=0,057 \text{ mg/dm}^3$  i lipcu  $0,058 \text{ mg/dm}^3$  przy  $c_{max}=0,08 \text{ mg/dm}^3$ . 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 2003 roku na okres wiosenny prawdopodobnie przyczyniło się do wystąpienia w monitorowanej rzece najwyższych stężeń fosforanów w czasie wczesno-letnim. Ogólnie można stwierdzić, że ilości fosforanów występujące w badanych wodach nie były duże i oscylowały na poziomie od  $0,01$  do  $0,08 \text{ mg/dm}^3$ .

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  $10 \text{ mgN/l}$ ). W badanej rzece ilość azotu amonowego wahała się od  $0,01$  do  $0,70 \text{ mgNH}_4/\text{dm}^3$  (tabele 5,8). 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. Średnie stężenie azotu amonowego wahało się od  $0,14$  do  $0,21 \text{ mg/dm}^3$  w okresie wiosenno-letnim (tabela 5) i od  $0,075$  do  $0,22 \text{ mg/dm}^3$  w okresie jesienno-zimowym (tabela 8). 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  $0,038 \text{ mg/dm}^3$ . Najwyższe ilości zanotowano w miesiącach jesienno-zimowych. Azotany należą do substancji biogenych 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 biogenych w wodach rzek zlewni rolniczych [13]. Uzyskane wyniki potwierdzają, że istnieje podobna czasowa i przestrzenna zależność stężenia azotu i fosforu w badanych wodach (tabele 6,9). Na podstawie uzyskanych korelacji można stwierdzić, że istnieje związek między ilością kwasów fenoksyoctowych, a ilością związków biogenych, zwłaszcza azotowych. W okresie wiosenno-letnim współczynnik korelacji zależności między stężeniem azotu amonowego był największy w maju i wynosił  $0,91$ . Podobną zależność można stwierdzić między ilością azotanów a herbicydów ( $R=0,78$ ). Najwyższe współczynniki korelacji zanotowano pomiędzy ilością fosforanów oraz azotu amonowego a stężeniem kwasów fenoksyoctowych: MCPP, MCPA i 2,4-D w miesiącach maju i lipcu ( $R=0,81-0,91$ ) a także w marcu ( $R=0,91$ ) (tabele 6,9).

**Tabela 3.** Przykładowy rozkład ilości, ładunków i emisja azotu V oraz pestycydów fenoksyoctowych wzdłuż biegu rzeki Narwi  
**Table 3.** Example distribution of pesticides and nitrogen V concentration, load and emission along river Narew run

| Punkt kontrolny | Km biegu rzeki | Powierzchnia zlewni [km <sup>2</sup> ] | SSQ [m <sup>3</sup> /s] | Stężenie azotu V [mg/l] | Ładunek [kg/d] | Emisja [kg/d km <sup>2</sup> ] | Stężenie pestycydu [µg/l] |      |      | Ładunek [kg/d] |               |               | Emisja [kg/d km <sup>2</sup> ] |       |       |
|-----------------|----------------|--|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|------|------|----------------|---------------|---------------|--------------------------------|-------|-------|
|                 |                |  |                         |                         |                |                                | 2,4-D                     | MCPA | MCPP | 2,4-D          | MCPA          | MCPP          | 2,4-D                          | MCPA  | MCPP  |
| Narew           | 410            | 1978,0                                 | 9,81                    | 1,3                     | 1101,86        | 0,56                           | 30                        | 30   | 45   | 25,43          | 25,43         | 38,14         | 0,013                          | 0,013 | 0,019 |
| Suraż           | 355,3          | 3376,5                                 | 15,50                   | 0,9                     | 1205,28        | 0,36                           | 20                        | 20   | 30   | 26,78          | 26,78         | 40,18         | 0,008                          | 0,008 | 0,012 |
| Wizna           | 245,9          | 14307,7                                | 67,9                    | 0,4                     | <b>2346,62</b> | 0,16                           | 30                        | 30   | 45   | <b>175,99</b>  | <b>175,99</b> | <b>263,99</b> | 0,012                          | 0,012 | 0,018 |



**Tabela 4.** Wskaźniki zanieczyszczeń wody w okresie wegetacyjnym  
**Table 4.** Values of pollution indices of water during vegetation season

|  |       | IV    | V     | VI    | VII   | VIII  | IX   |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Temperatura<br>temperature<br>[°C]                                 | min   | 11,6  | 13,7  | 17,9  | 18,5  | 19,8  | 14,1 |
|  | max   | 12,6  | 15,9  | 18,6  | 19,3  | 20,5  | 16,2 |
|  | śred. | 12,2  | 14,9  | 18,1  | 18,7  | 20,1  | 15,3 |
| Barwa, colour<br>[mg Pt/dm <sup>3</sup> ]                          | min   | 35,0  | 30,0  | 30,0  | 20,0  | 10,0  | 5,0  |
|  | max   | 70,0  | 45,0  | 50,0  | 35,0  | 35,0  | 30,0 |
|  | śred. | 50,8  | 37,5  | 36,6  | 28,3  | 23,3  | 17,5 |
| Mętność, turbidity<br>[mg SiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]      | min   | 10,0  | 10,0  | 15,0  | 10,0  | 0,0   | 5,0  |
|  | max   | 30,0  | 30,0  | 35,0  | 20,0  | 10,0  | 5,0  |
|  | śred. | 15,8  | 15,0  | 26,6  | 16,6  | 6,6   | 5,0  |
| Odczyn, reaction [pH]  | min   | 6,3   | 7,1   | 7,1   | 6,8   | 7,2   | 6,9  |
|  | max   | 8,1   | 8,2   | 8,2   | 8,3   | 8,1   | 7,9  |
| ChZT <sub>Mn</sub> COD<br>[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]    | min   | 9,8   | 10,6  | 10,3  | 9,8   | 8,4   | 9,2  |
|  | max   | 18,8  | 16,3  | 14,3  | 13,5  | 14,9  | 16,2 |
|  | śred. | 14,2  | 14,0  | 12,4  | 12,0  | 11,4  | 12,9 |
| Tlen rozp.,<br>dis. oxygen<br>[mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ] | min   | 6,8   | 8,1   | 6,2   | 6,9   | 6,9   | 8,1  |
|  | max   | 9,3   | 9,4   | 8,3   | 8,5   | 9,1   | 9,2  |
|  | śred. | 8,6   | 8,8   | 7,7   | 7,9   | 8,1   | 9,0  |
| Żelazo, iron<br>[mgFe/dm <sup>3</sup> ]                            | min   | 0,0   | 0,1   | 0,10  | 0,06  | 0,10  | 0,10 |
|  | max   | 0,1   | 0,3   | 0,80  | 0,35  | 0,50  | 0,70 |
|  | śred. | 0,05  | 0,18  | 0,30  | 0,22  | 0,28  | 0,32 |
| Mangan, manganese<br>[mgMn/dm <sup>3</sup> ]                       | min   | 0,23  | 0,15  | 0,05  | 0,10  | 0,05  | 0,10 |
|  | max   | 0,35  | 0,35  | 0,20  | 0,20  | 0,33  | 0,30 |
|  | śred. | 0,27  | 0,24  | 0,10  | 0,13  | 0,17  | 0,21 |
| Twardość, hardness<br>[mval/dm <sup>3</sup> ]                      | min   | 4,4   | 4,1   | 4,7   | 4,6   | 4,5   | 4,5  |
|  | max   | 7,8   | 6,5   | 8,7   | 7,2   | 7,0   | 5,4  |
|  | śred. | 5,8   | 5,2   | 6,8   | 6,3   | 5,9   | 4,9  |
| Wapń, calcium<br>[mgCa/dm <sup>3</sup> ]                           | min   | 63,3  | 66,0  | 85,7  | 86,3  | 89,4  | 75,3 |
|  | max   | 147,4 | 108,1 | 113,0 | 100,3 | 114,8 | 91,3 |
|  | śred. | 98,8  | 91,4  | 101,8 | 96,1  | 96,7  | 81,0 |
| Magnez, magnesium<br>[mgMg/dm <sup>3</sup> ]                       | min   | 0,8   | 0,1   | 4,9   | 3,4   | 0,1   | 5,3  |
|  | max   | 17,7  | 13,4  | 44,1  | 31,5  | 24,4  | 15,4 |
|  | śred. | 10,7  | 8,5   | 21,3  | 18,4  | 13,7  | 10,9 |

**Tabela 5.** Stężenie związków biogenych i kwasów fenoksyoctowych w okresie wegetacyjnym**Table 5.** Concentration of biogenic compounds and phenoxyacetic acid during vegetation season

|  |             | IV     | V      | VI     | VII    | VIII   | IX     |
|--|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | średnia     | 0,032  | 0,023  | 0,021  | 0,013  | 0,026  | 0,031  |
|  | min         | 0,01   | 0,01   | 0,01   | 0,008  | 0,01   | 0,01   |
|  | max         | 0,05   | 0,04   | 0,07   | 0,02   | 0,08   | 0,08   |
|  | Odch.stand. | 0,012  | 0,011  | 0,022  | 0,005  | 0,02   | 0,022  |
|  | Wsp.zmien.  | 41,97  | 51,90  | 110,83 | 42,13  | 107,81 | 78,41  |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | średnia     | 1,05   | 1,01   | 0,93   | 0,95   | 0,92   | 1,02   |
|  | min         | 0,6    | 0,4    | 0,3    | 0,4    | 0,3    | 0,4    |
|  | max         | 1,3    | 1,4    | 1,6    | 1,5    | 1,5    | 1,3    |
|  | Odch.stand. | 0,25   | 0,29   | 0,38   | 0,33   | 0,36   | 0,31   |
|  | Wsp.zmien.  | 26,77  | 31,36  | 45,29  | 38,09  | 42,76  | 33,74  |
| N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | średnia     | 0,148  | 0,15   | 0,18   | 0,14   | 0,14   | 0,21   |
|  | min         | 0,12   | 0,12   | 0,16   | 0,02   | 0,08   | 0,08   |
|  | max         | 0,17   | 0,19   | 0,20   | 0,20   | 0,20   | 0,70   |
|  | Odch.stand. | 0,02   | 0,021  | 0,019  | 0,06   | 0,042  | 0,221  |
|  | Wsp.zmien.  | 15,024 | 15,27  | 11,06  | 45,48  | 31,45  | 115,19 |
| P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | średnia     | 0,036  | 0,040  | 0,057  | 0,058  | 0,05   | 0,03   |
|  | min         | 0,03   | 0,03   | 0,04   | 0,04   | 0,04   | 0,01   |
|  | max         | 0,06   | 0,05   | 0,07   | 0,08   | 0,08   | 0,04   |
|  | Odch.stand. | 0,011  | 0,008  | 0,009  | 0,012  | 0,015  | 0,01   |
|  | Wsp.zmien.  | 33,03  | 22,36  | 18,22  | 22,78  | 33,46  | 36,51  |
| MCP P<br>[μg/dm <sup>3</sup> ]                           | średnia     | 64,167 | 47,5   | 17,5   | 40,0   | 27,5   | 40,83  |
|  | min         | 0      | 10     | 10     | 5      | 0      | 30     |
|  | max         | 150    | 150    | 30     | 125    | 75     | 45     |
|  | Odch.stand. | 59,47  | 50,97  | 9,013  | 41,43  | 29,26  | 6,07   |
|  | Wsp.zmien.  | 101,53 | 117,54 | 56,42  | 113,47 | 116,56 | 16,27  |
| MCP A<br>[μg/dm <sup>3</sup> ]                           | średnia     | 16,67  | 16,67  | 0      | 22,5   | 18,33  | 27,5   |
|  | min         | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 20     |
|  | max         | 100    | 100    | 0      | 100    | 50     | 30     |
|  | Odch.stand. | 37,27  | 37,27  | 0      | 35,56  | 19,51  | 3,82   |
|  | Wsp.zmien.  | 244,95 | 244,95 | 0      | 173,13 | 116,56 | 15,21  |
| 2,4-D<br>[μg/dm <sup>3</sup> ]                           | średnia     | 0,0    | 0      | 0      | 5,83   | 18,33  | 27,5   |
|  | min         | 0,0    | 0      | 0      | 0      | 0      | 20     |
|  | max         | 0,0    | 0      | 0      | 20     | 50     | 30     |
|  | Odch.stand. | 0,0    | 0      | 0      | 8,37   | 19,51  | 3,82   |
|  | Wsp.zmien.  | 0,0    | 0      | 0      | 157,27 | 116,56 | 15,21  |

**Tabela 6.** Rozkład współczynnika korelacji w okresie wegetacyjnym  
**Table 6.** Correlation coefficient distribution during vegetation season

| Miesiąc,<br>month.     |                   | N-NO <sub>3</sub> | N-NH <sub>4</sub> | P-PO <sub>4</sub> | MCPP        | MCPA          | 2,4-D         |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| Kwiecień,<br>April     | N-NO <sub>2</sub> | 0,56              | - 0,19            | - 0,58            | - 0,06      | 0,68          | 0,0           |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | - 0,46            | 0,0               | - 0,68      | <b>- 0,78</b> | 0,0           |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,34              | 0,66        | 0,26          | 0,0           |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,71        | 0,13          | 0,0           |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | 0,65          | 0,0           |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | 0,0           |
| Maj,<br>May            | N-NO <sub>2</sub> | 0,44              | - 0,38            | 0,18              | - 0,38      | - 0,13        | 0,00          |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | - 0,44            | 0,70              | - 0,44      | - 0,64        | 0,0           |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,19              | <b>0,91</b> | <b>0,81</b>   | 0,0           |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,26        | 0,0           | 0,0           |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | <b>0,89</b>   | 0,0           |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | 0,0           |
| Czerwiec,<br>June      | N-NO <sub>2</sub> | 0,66              | - 0,59            | 0,19              | 0,73        | 0,00          | 0,00          |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | - 0,58            | - 0,02            | 0,0         | 0,00          | 0,00          |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,13              | - 0,20      | 0,00          | 0,00          |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,39        | 0,00          | 0,00          |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | 0,00          | 0,00          |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | 0,00          |
| Lipiec,<br>July        | N-NO <sub>2</sub> | <b>- 0,82</b>     | - 0,67            | - 0,03            | 0,72        | 0,72          | 0,26          |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | 0,20              | 0,48              | - 0,60      | - 0,71        | 0,31          |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | - 0,24            | - 0,24      | - 0,15        | <b>- 0,80</b> |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,35        | 0,20          | 0,59          |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | 0,98          | 0,08          |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | - 0,09        |
| Sierpień,<br>August    | N-NO <sub>2</sub> | 0,72              | - 0,29            | 0,74              | 0,58        | 0,58          | 0,58          |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | 0,32              | 0,33              | - 0,04      | - 0,04        | - 0,04        |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | - 0,64            | - 0,57      | - 0,57        | - 0,57        |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,39        | 0,39          | 0,39          |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | <b>1,00</b>   | <b>1,00</b>   |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | <b>1,00</b>   |
| Wrzesień,<br>September | N-NO <sub>2</sub> | 0,47              | - 0,30            | 0,22              | 0,35        | 0,34          | 0,34          |
|                        | N-NO <sub>3</sub> |                   | 0,34              | 0,59              | - 0,09      | - 0,03        | - 0,03        |
|                        | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,03              | - 0,52      | - 0,38        | - 0,38        |
|                        | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | - 0,41      | - 0,44        | - 0,44        |
|                        | MCPP              |                   |                   |                   |             | <b>0,99</b>   | <b>0,99</b>   |
|                        | MCPA              |                   |                   |                   |             |               | <b>1,00</b>   |

**Tabela 7.** Wskaźniki zanieczyszczeń wody w okresie poza wegetacyjnym  
**Table 7.** Values of pollution indices in water during non-vegetation season

|  |       | X    | XI   | XII-II | III  |
|--|-------|------|------|--------|------|
| Temperatura,<br>temperature<br>[°C]                                | min   | 8,2  | 3,8  | nb     | 9,0  |
|  | max   | 12,7 | 5,3  |        | 9,3  |
|  | śred. | 9,2  | 4,3  |        | 9,1  |
| Barwa, colour<br>[mg Pt/dm <sup>3</sup> ]                          | min   | 0,0  | 5,0  |        | 40,0 |
|  | max   | 10,0 | 10,0 |        | 60,0 |
|  | śred. | 5,0  | 5,8  |        | 46,7 |
| Mętność, turbidity<br>[mg SiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]      | min   | 0,0  | 0,0  |        | 10,0 |
|  | max   | 5,0  | 5,0  |        | 30,0 |
|  | śred. | 1,6  | 2,5  |        | 18,3 |
| Odczyn, reaction   | min   | 7,1  | 7,5  |        | 7,7  |
|  | max   | 7,9  | 8,2  |        | 8,0  |
| ChZT <sub>Mn</sub> , COD<br>[mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]  | min   | 15,6 | 11,6 |        | 13,4 |
|  | max   | 18,6 | 18,4 |        | 18,8 |
|  | śred. | 17,4 | 15,8 |        | 16,3 |
| Tlen rozp.,<br>dis. oxygen<br>[mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ] | min   | 5,0  | 7,1  |        | 10,1 |
|  | max   | 11,9 | 11,6 | 12,2   |      |
|  | śred. | 10,0 | 10,3 | 11,1   |      |
| Żelazo, iron<br>[mgFe/dm <sup>3</sup> ]                            | min   | 0,20 | 0,12 | 0,05   |      |
|  | max   | 0,80 | 0,70 | 1,10   |      |
|  | śred. | 0,50 | 0,42 | 0,52   |      |
| Mangan, manganese<br>[mgMn/dm <sup>3</sup> ]                       | min   | 0,20 | 0,10 | 0,05   |      |
|  | max   | 0,70 | 0,34 | 0,25   |      |
|  | śred. | 0,38 | 0,21 | 0,19   |      |
| Twardość, hardness<br>[mval/dm <sup>3</sup> ]                      | min   | 4,4  | 4,4  | 4,2    |      |
|  | max   | 4,8  | 6,2  | 5,5    |      |
|  | śred. | 4,6  | 5,0  | 4,7    |      |
| Wapń, calcium<br>[mgCa/dm <sup>3</sup> ]                           | min   | 64,9 | 69,1 | 62,0   |      |
|  | max   | 89,7 | 90,1 | 91,1   |      |
|  | śred. | 78,9 | 81,9 | 76,8   |      |
| Magnez, magnesium<br>[mgMg/dm <sup>3</sup> ]                       | min   | 3,6  | 2,7  | 4,4    |      |
|  | max   | 14,0 | 21,3 | 22,6   |      |
|  | śred. | 8,4  | 8,0  | 11,2   |      |

*nb – nie badano; pokrywa lodowa uniemożliwiła pobór próbek*

**Tabela 8.** Stężenie związków biogennych i kwasów fenoksyoctowych w sezonie poza-  
wegetacyjnym

**Table 8.** Concentration of biogenic compounds and phenoxyacetic acid during non-  
vegetation season

|  |             | X     | XI     | XII-II | III   |
|--|-------------|-------|--------|--------|-------|
| N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | Średnia     | 0,038 | 0,035  | nb     | 0,01  |
|  | min         | 0,02  | 0,02   |        | 0,01  |
|  | max         | 0,05  | 0,07   |        | 0,01  |
|  | Odch.stand. | 0,012 | 0,018  |        | 0,004 |
|  | Wsp.zmien.  | 34,67 | 59,24  |        | 48,99 |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | średnia     | 1,1   | 1,18   |        | 0,90  |
|  | min         | 0,4   | 0,7    |        | 0,4   |
|  | max         | 1,4   | 1,5    |        | 1,3   |
|  | Odch.stand. | 0,23  | 0,25   |        | 0,27  |
|  | Wsp.zmien.  | 23,71 | 23,55  |        | 33,70 |
| N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ]  | średnia     | 0,11  | 0,22   |        | 0,075 |
|  | min         | 0,08  | 0,14   |        | 0,01  |
|  | max         | 0,16  | 0,34   |        | 0,15  |
|  | Odch.stand. | 0,027 | 0,074  |        | 0,049 |
|  | Wsp.zmien.  | 26,57 | 36,81  |        | 71,43 |
| P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | średnia     | 0,035 | 0,033  | 0,015  |       |
|  | min         | 0,01  | 0,03   | 0,01   |       |
|  | max         | 0,07  | 0,04   | 0,03   |       |
|  | Odch.stand. | 0,022 | 0,004  | 0,007  |       |
|  | Wsp.zmien.  | 69,40 | 15,49  | 55,78  |       |
| MCPP<br>[µg/dm <sup>3</sup> ]                            | średnia     | 27,5  | 32,5   | 30,83  |       |
|  | min         | 15    | 0      | 25     |       |
|  | max         | 45    | 120    | 40     |       |
|  | Odch.stand. | 10,31 | 41,00  | 4,48   |       |
|  | Wsp.zmien.  | 41,06 | 138,20 | 15,94  |       |
| MCPA<br>[µg/dm <sup>3</sup> ]                            | średnia     | 18,33 | 25,0   | 0      |       |
|  | min         | 10    | 0      | 0      |       |
|  | max         | 30    | 75     | 0      |       |
|  | Odch.stand. | 6,87  | 23,80  | 0      |       |
|  | Wsp.zmien.  | 41,06 | 104,31 | 0      |       |
| 2,4-D<br>[µg/dm <sup>3</sup> ]                           | średnia     | 18,33 | 20,0   | 0      |       |
|  | min         | 10    | 0      | 0      |       |
|  | max         | 30    | 50     | 0      |       |
|  | Odch.stand. | 6,87  | 15,27  | 0      |       |
|  | Wsp.zmien.  | 41,06 | 83,67  | 0      |       |

nb – nie badano; pokrywa lodowa uniemożliwiła pobór próbek

**Tabela 9.** Rozkład współczynnika korelacji w okresie pozawegetacyjnym  
**Table 9.** Correlation coefficient distribution during non-vegetation season

| Miesiąc,<br>Month       |                   | N-NO <sub>3</sub> | N-NH <sub>4</sub> | P-PO <sub>4</sub> | MCP          | MCPA        | 2,4-D        |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|--------------|
| Marzec,<br>March        | N-NO <sub>2</sub> | 0,16              | 0,14              | 0,29              | <b>-0,91</b> | 0,00        | 0,00         |
|                         | N-NO <sub>3</sub> |                   | -0,33             | -0,47             | -0,27        | 0,00        | 0,00         |
|                         | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | <b>0,91</b>       | 0,13         | 0,00        | 0,00         |
|                         | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | -0,12        | 0,00        | 0,00         |
|                         | MCP               |                   |                   |                   |              | 0,00        | 0,00         |
|                         | MCPA              |                   |                   |                   |              |             | 0,00         |
| Październik,<br>October | N-NO <sub>2</sub> | -0,40             | 0,37              | -0,28             | -0,03        | -0,03       | -0,03        |
|                         | N-NO <sub>3</sub> |                   | 0,10              | 0,13              | 0,31         | 0,31        | 0,31         |
|                         | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,16              | 0,65         | 0,65        | 0,65         |
|                         | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | -0,27        | -0,27       | -0,27        |
|                         | MCP               |                   |                   |                   |              | <b>1,00</b> | <b>1,00</b>  |
|                         | MCPA              |                   |                   |                   |              |             | <b>1,00</b>  |
| Listopad,<br>November   | N-NO <sub>2</sub> | -0,09             | -0,69             | 0,0               | -0,14        | -0,26       | -0,35        |
|                         | N-NO <sub>3</sub> |                   | 0,18              | -0,09             | -0,69        | -0,70       | <b>-0,81</b> |
|                         | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | -0,29             | -0,40        | -0,32       | -0,15        |
|                         | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,60         | 0,51        | 0,23         |
|                         | MCP               |                   |                   |                   |              | <b>0,96</b> | <b>0,88</b>  |
|                         | MCPA              |                   |                   |                   |              |             | <b>0,94</b>  |
| Grudzień,<br>December   | N-NO <sub>2</sub> |                   |                   | 0,00              | 0,00         | 0,00        | 0,00         |
|                         | N-NO <sub>3</sub> |                   |                   | 0,00              | 0,00         | 0,00        | 0,00         |
|                         | N-NH <sub>4</sub> |                   |                   | 0,00              | 0,00         | 0,00        | 0,00         |
|                         | P-PO <sub>4</sub> |                   |                   |                   | 0,00         | 0,00        | 0,00         |
|                         | MCP               |                   |                   |                   |              | 0,00        | 0,00         |
|                         | MCPA              |                   |                   |                   |              |             | 0,00         |

## 5. Podsumowanie

Dostępna literatura nie podaje informacji dotyczących występowania środków ochrony roślin w wodach rzeki Narwi. Według danych Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie [9] jako substancje toksyczne rozpatrywano jedynie zanieczyszczenia uwzględnione w Dyrektywie 86/280/EEC (w sprawie wartości dopuszczalnych dla ścieków i wskaźników jakości wód w odniesieniu do zrzutów niektórych niebezpiecznych substancji). Wyniki jednorazowej oceny wykazały, że insektycydy chloroorganiczne oraz metale ciężkie nie stanowiły zagrożenia, ponieważ nie przekraczały norm dopuszczalnych dla wód I klasy czystości. Jednocześnie należy podkreślić, że przy badaniu stężenia pestycydów raz w roku, wynik oceny może być przypadkowy. Zgodnie z powyższą Dyrektywą oznaczano stężenia insektycydów chloroorganicznych,

czyli związków nie stosowanych w Polsce od lat siedemdziesiątych. Wyniki te są o tyle ważne, że wykazują dużą persystencję DDT i fakt jego ciągłej migracji w środowisku, ale równolegle nie dają obrazu zawartości obecnie stosowanych chemicznych środków ochrony roślin.

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 [14].

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. 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.

## 6. Wnioski

1. W wodach rzeki Narwi stwierdzono obecność herbicydów fenoksyoctowych w zakresie stężeń od 0 do 150  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  z przewagą ich występowania w sezonie wiosenno-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 Narew.
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 maju i lipcu.

## Literatura

1. **Anoszko 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. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** *Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl*. Rocznik Ochrona Środowiska tom 3. Rok 2001. Koszalin 2001.
6. **Jolly P.K., Ellis J.C.:** *Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers*. WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989, s. 16
7. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987, v. I-II
8. **Nawrocki J.:** *Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych*. Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994.
9. *Plan gospodarowania wodą w zlewni rzeki Narew (od granicy państwa do Pułtuska)*. Mat. Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Warszawie, Warszawa 2001.
10. Polska Norma PN-73/C-04608/09. *Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej*.
11. **Siepak J., Zerbe J., Kabacinski M., Sobczyński T.:** *Wpływ antropopresji na wody gruntowe na obszarze województwa poznańskiego i miasta Poznania*. Wyd. Sorus, Poznań 1997.
12. **Siepak J., Zerbe J., Kabacinski M.:** *Wstępna ocena degradacji studni na obszarach wiejskich województwa poznańskiego*. Przyroda i Człowiek, nr 4, 1993.
13. **Vervier P., Pinheiro A., Fabre A.:** *Spatial changes in the modalities of N and P inputs in a rural river network*. Wat. Res. Vol. 33. No 1., 1999.
14. **Żelechowska A., Makowski Z.:** *Pestycydy w wodach rzek o zlewniach rolniczych zasilających Zatokę Gdańską*. GWiTS nr 2-3. 1990.



## Seasonal Oscillation of Agrotechnical Pollutants in the Narew River with Especial Consideration of Phenoxyacetic Herbicides

### Abstract

This paper presents the results of the research on concentrations of phenoxyacetic herbicides and other pollutants 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 km<sup>2</sup> (in Poland 53787 km<sup>2</sup>). The upper part of Narew and its inflows are situated on comparatively weakly industrialized areas (with typical agricultural character) and large forest areas.

Samples of water from the Narew river were collected over a period of one year, from October 2002 to September 2003. Unfortunately no available literature sources give any data about using chemicals to protect plants in Narew basin. This work is a valuable 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 region.

Analyse of herbicides as well as biogenic compounds concentrations and period of occurrence proves that there is a dependence between the quantity of those substances, the detection time and farmers income. In richer, better-situated villages fertilizers and herbicides were applied twice a year, while in poor villages only once a year or not at all. It also should be mentioned that a large influence on a pollution level of Narew river, has water from Siemianówka reservoir. Water from this reservoir carries organic pollution that causes colour and turbidity. It also carries plants that cause oxygen decrease.

The most important fact noted during the research is that significant amounts of crop protection products were determined in surface water taken for drinking. These substances in the light of the new act concerning quality of drinking water, have to be removed during treatment processes.

The final conclusions are:

- In the water from the Narew river determined concentrations of phenoxyacetic herbicides were in the range from 0 to 150 µg/dm<sup>3</sup>. Most cases of their occurrence were during spring-summer season.
- Vervier's opinion, that there is a similar time and spatial dependence of nitrogen and phosphorus concentration in water of agricultural river basins (such as Narew river), has been confirmed.
- The highest correlation coefficients (0.8÷0.9) were gained between phosphates, ammonium nitrogen concentration and phenoxyacetic acids (MCP, MCPA and 2,4-D) concentration in May and July.