

Wpływ zanieczyszczeń obszarowych wody rzeki Czarnej na wodę rzeki Supraśl

*Katarzyna Ignatowicz-Owsieniuk
Politechnika Białostocka*

*Recenzent: Janusz Pempkowiak
Instytut Oceanologii PAN*

1. Wstęp

Ostatnie dziesięciolecia przyniosły znaczący wzrost chemizacji rolnictwa, przemysłu i innych dziedzin życia człowieka. Dążenie do zaspokojenia potrzeb żywnościowych ludności niesie za sobą nieunikniony fakt coraz częstszego stosowania środków chemicznych służących polepszeniu jakości i ilości plodów 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. Pesticydy 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. Ponieważ region północno-wschodni należy do terenów typowo rolniczych, a zużycie kwasów fenoksyoctowych jest tu wysokie, istnieje poważne niebezpieczeństwo 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 stanowi ujęcie wody pitnej. Do badań wytypowano między innymi rzekę Narew, Białą, Czarną, Supraśl, Czaplbiankę, Płoską. W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących ilości zanieczyszczeń obszarowych w rzece Czarnej oraz określony zostanie

ich wpływ na jakość wody rzeki Supraśli, gdyż Czarna przepływająca przez tereny typowo rolnicze wpada do Supraśli jako ostatni dopływ przed ujęciem wody pitnej dla miasta Białegostoku.

2. Charakterystyka rzeki Supraśli

Rzeka Supraśl (jedna z większych rzek Podlasia) o długości 93,8 km i powierzchni zlewni 1844,4 km² jest prawobrzeżnym dopływem Narwi i uchodzi do niej na 299,8 km. Źródła rzeki wypływają na północ od wsi Topolany, płynąc przez rozległe torfowisko. Kierunek biegu rzeki Supraśl należy do jednego z dwóch podstawowych kierunków biegu rzek regionu północno – wschodniego i można go określić: ze wschodu na zachód. Około 2 km poniżej Gródka rzeka tworzy przełom przez strefę moreny czołowej. Poniżej ujścia dopływu Grzybówki kończy się przełomowy odcinek Supraśli. Największym dopływem prawobrzeżnym Supraśli jest Sokołda. Około 4 km przed miejscowością Supraśl rzeka przyjmuje swój największy dopływ lewobrzeżny – rzekę Płoskę. Kilka kilometrów poniżej Supraśla rzeka obiera kierunek południowo – zachodni płynąc w stronę Wasilkowa, poniżej którego przyjmuje prawobrzeżny dopływ – rzekę Czarną. W rejonie Fast do Supraśli wpada rzeka Biała, która jest głównym odbiornikiem oczyszczonych ścieków z Białegostoku. Około 3 km w górę od wodowskazu Fasty na rzece znajduje się jaz piętrzący wodę w celu nawodnienia łąk w dolinie. Na ostatnim swoim odcinku rzeka Supraśl wpada do Narwi w okolicach wsi Złotoria.

Rzeka Supraśl do lat siedemdziesiątych charakteryzowała się brakiem gwałtownych wezbrań powodziowych, a w późniejszych latach takie wezbrania notuje się coraz częściej, szczególnie w dolnym biegu rzeki. Wiąże się to prawdopodobnie z coraz szerszym zakresem prac melioracyjnych i drenarskich w zlewni rzeki. W ten sposób niszcząc naturalną retencję środowiska skraca się cykl obiegu wody w przyrodzie, przyspieszając jednocześnie odprowadzanie jej do doliny rzeki.

Charakter doliny Supraśli i jej budowa związane są z genezą tego obszaru. Pod względem fizjograficznym dolina położona jest w rejonie naturalnym Wysoczyzny Białostockiej wchodzącej w skład Niziny Północnopodlaskiej. Podstawowe cechy rzeźby tego obszaru związane są ze zlodowaceniem środkowo-polskim. Ukształtowało ono pradolinę Supraśli odprowadzającą wody polodowcowe w kierunku zachodnim. Równocześnie zostały ukształtowane towarzyszące dolinie formy powierzchni.

Na terenie przyległym przeważa wysoczyzna morenowa falista z wyższymi wałami moreny czołowej. Są one zbudowane z różnorodnego materiału w tym zarówno z gliny zwałowej, jak też z piasków i żwirów. Na przedpolu moreny czołowej (głównie na południe od doliny) spotyka się piaszczyste

równiny sandrowe występujące w rejonie miejscowości Supraśl i Michałowo. Natomiast w pobliżu doliny, w tym między innymi w rejonie miejscowości Wasilków występują wysokie wzgórza kemowe zbudowane z utworów piaszczysto-żwirowych.

Okres interglacjalnego ocieplenia spowodował intensywną erozję wodną, której efektem są liczne doliny boczne związane z doliną Supraśli. W czasie zlodowacenia bałtyckiego dolina znajdowała się na przedpolu lądolodu w strefie peryglacjalnej, gdzie następowały silne procesy erozji i łagodzenie form rzeźby terenu. W okresie holoceniście miała miejsce akumulacja torfów, mady i piasków rzecznych. Torf wypełnia przede wszystkim szerokie odcinki doliny Supraśli dolnej i górnej. Na odcinku Supraśli środkowej (węższej i głębszej) następowała w większym stopniu akumulacja utworów piaszczystych. Natomiast stopień zatorfienia jest tu mniejszy.

Dominującym typem gleb na terenie zlewni rzeki Supraśl są gleby bielcowe oraz gleby rdzawe (skrytobielicowe) wytworzone z: piasków słabogliniastych i gliniastych różnej genezy oraz piasków luźnych różnej genezy. Stosunkowo niewielką powierzchnię zajmują natomiast gleby brunatne (właściwe i wylugowane) oraz gleby pseudobielicowe wytworzone z piasków naglinowych i glin zwałowych lekkich, ze żwirów oraz piasków słabogliniastych i gliniastych, z glin zwałowych ciężkich oraz glin, pyłów i iłów różnej genezy.

Całe dorzecze Supraśli pokryte było niegdyś lasami, co powodowało zakwaszenie i bielcowanie gleb. Duża przepuszczalność gleb oraz sfalowanie obszaru doprowadziły do ich silnego wypłukania i wylugowania, wobec czego są one wyjałowione. Najlepsze gleby wytworzone z glin średnich i ciężkich występują w dolnej (zachodniej) partii zlewni: Nowe Aleksandrowo – Dobrzyńsk – Fasty – Bacieczki oraz w części południowej: Dojlidy – Zacisze – Rafałówka – Dobrzyńsk – Topolany – Kazimierowo. Ponadto stosunkowo dobre gleby występują w partii północno – wschodniej zlewni: rejon górnej Słoi i górnej Sokołdy do granicy lasów państwowych. Środkowy lesisty rejon zlewni zalegają piaski luźne całkowite i naźwirowe, a na wzniesieniach moren czołowych – żwiry z domieszką kamieni i głazów. Najgorsze gleby (piaski luźne) występują na północ od Białegostoku w strefie: Białystok – Zielona – Ciasne – Studzianki – Sochonie – Jurowce, przechodzące w rejonie Wasilkowa w piaski wydumowe. Obszary te są intensywnie zalesiane. Przepuszczalność gleb zlewni jest dobra oprócz kilku stanowisk ciężkich glin nąłowych wymagających drenażu. Pojemność wodna zlewni jest średnia lub słaba. Gleby silniej reagują na suszę, niż dużą ilość opadów. Tendencje rozwojowe gleb zlewni zmierzają do dalszego obsychania i bielcowania, co w połączeniu z niewłaściwymi najczęściej zabiegami agrotechnicznymi pomniejsza zasoby próchnicy, a tym samym urodzajność.

W zlewni rzeki znajduje się Park Krajobrazowy Puszczy Knyszyńskiej. Obejmuje on swoimi granicami przeważającą część Puszczy Knyszyńskiej - jednego z najlepiej zachowanych kompleksów leśnych w Polsce. Lasy zajmują 80% powierzchni Parku. Dominują tu drzewostany sosnowe i sosnowo-świerkowe, miejscami ponad stuletnie. Rzeka Supraśl jest największą rzeką w Parku Krajobrazowym Puszczy Knyszyńskiej. Dolina Supraśli zwięża się na terenie Parku w trzech miejscach, tworząc przełomy na odcinkach: Radulin – Nowosiółki, Zasady – Krzemienne i poniżej Supraśla. W miejscach tych dno doliny jest płaskie, wąskie od kilkudziesięciu metrów szerokości w górnym przełomie do 0,5 kilometra w dolnym. Stoki są strome i wysokie, od 10 do 20 metrów. Między przełomami dolina rozszerza się do ponad 1 kilometra i Supraśl przepływa przez baseny wytopiskowe. Dolina ma tam przeważnie łagodne stoki, a koryto rzeki liczne meandry. Szerokość koryta zmienia się od 5 metrów przy ujściu Słoi do 14 metrów koło Supraśla. Maksymalne głębokości przy średniej niskiej wodzie wahają się od 0,4 do 2 metrów, ale na progach betonowych mają zaledwie 15 centymetrów. Wysokość brzegów koryta jest zmienna. Na odcinkach przełomowych wynosi około 0,7 metra, natomiast w basenach wytopiskowych zwiększa się do 1,5 metra.

Rzeka stanowi źródło zaopatrzenia w wodę pitną aglomeracji białostockiej. Jej zlewnia objęta jest pośrednią strefą ochronną. Istnieją dwa ujęcia:

- * wgłębne ujęcie wody dla miasta Białegostoku w rejonie wsi Jurowce o powierzchni 57 ha,
- * powierzchniowe ujęcie wody oraz tereny rekreacyjne w rejonie miejscowości Wasilków o powierzchni 23 ha [4,8,9].

3. Wykaz i opis punktów pomiarowo – kontrolnych

W referacie zostaną przedstawione wyniki monitoringu tylko trzech punktów badawczych - Wasilkowa, dopływu rzeki Czarnej oraz Jurowiec.

Wasilków - W punkcie tym znajduje się ujęcie wody pitnej miasta Wasilkowa, a część pobranej wody przesyłana jest do Białegostoku. Miejsce poboru wody znajdowało się w samym sercu miasta Wasilkowa z jednej strony otoczonym zabudową wielorodzinną, z drugiej zaś obiektami Wodociągów Białostockich. W ciągu całego roku kalendarzowego zalew oblegany jest przez wędkarzy, a w sezonie letnim przez wczasowiczów.

Dopływ rzeki Czarnej w mieście Wasilków - miejsce położone w pobliżu miasta Wasilkowa na terenach pokrytych łąkami. Rzeka Czarna charakteryzuje się wartkim nurtem. Zaliczana jest do typu rzek górskich. Przepływa przez tereny typowo rolnicze pośród pól i łąk, na których wypasane jest bydło.

Jurowce - Punkt poboru charakteryzował się dużym udziałem powierzchni zielonych, złożonych z pól i łąk. W okresie wiosenno-letnim Ju-

rowce stanowią miejsce wypoczynku i rekreacji dużej ilości Białostoczan. Zlewnia rzeki w tym miejscu stanowi także obszar wypasania bydła. Jest też jednym z ulubionych miejsc wędkarzy. Na uwagę zasługuje fakt istnienia nieopodal ujęcia wody na potrzeby miasta Białegostoku. Punkt ten znajdował się od poprzedniego w odległości umożliwiającej wymieszanie wód rzeki Czarnej z rzeką Supraślą.

4. Metodyka badawcza

Badania wody wykonywane były w celu określenia stanu czystości wody, stwierdzenia obecności w niej substancji szkodliwych oraz określenia wpływu zanieczyszczeń obszarowych niesionych z wodą rzeki Czarnej na jakość wody rzeki Supraśli. W niniejszej pracy przede wszystkim wykonano badania stężenie jednych z najczęściej stosowanych herbicydów - kwasów fenoksyoctowych. Analizę tę wykonywano dwojako [2,5,6,7]:

1. metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC wg PN-73/C-04608/09,10. Oznaczenie to prowadzono na płytkach silika żel 60 F 254; chromatogramy rozwijano w mieszaninie benzenu : kwasu octowego : eteru naftowego 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 metodą Di Corcia i Marchetti. Po elucji i zateżeniu ekstraktu MCPA oznaczano techniką wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych RP. Warunki chromatografowania były następujące: detektor matrycowy 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 HPLC i acetonitrylu HPLC, nastrzyk 100 µl, przepływ fazy ruchomej 1 cm³/min, czas przebiegu 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: temperaturę, tlen rozpuszczony, mętność, barwę, odczyn, twardość ogólną, wapń, magnez, żelazo, mangan, fosforany, amoniak, azotyny, azotany, ChZT_{Mn}, zasadowość, kwasowość. Ze względu na metodykę badawczą niektóre analizy wykonywano w miejscu poboru prób (zawartość tlenu rozpuszczonego, odczyn, temperaturę).

Wyniki podane w pracy są średnią arytmetyczną z co najmniej trzech pomiarów wykonywanych jednocześnie. Oznaczenia prowadzone były meto-

dami klasycznymi oraz przy użyciu spektrofotometru DR 2000 firmy HACH, tlenomierza OXI SET 330 firmy WTW oraz pH-metru firmy WTW.

Analizą objęto okres od kwietnia 2000 do marca 2001 roku. Próby pobierano z częstotliwością raz w miesiącu, w stałych odstępach czasowych między 15 a 20 dniem każdego miesiąca. Minimalna częstotliwość poboru prób 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.[3] 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.

Tabela 1. Dopuszczalne stężenia wybranych pestycydów w wodzie pitnej
Table 1. Admissible concentrations of selected pesticides in drinking water

Nazwa pestycydu	Najwyższe dopuszczalne stężenie [µg/l]						
	HAL	USA	WHO	EWG	Kanada	Anglia	Polska
Atrazyna	3	3	2		6	30	
2,4-D	70	70	30		100	.	
Dikamba	200	*	.		120	0,4	
Karbaryl	700	*	.		90	.	
Lindan	4	0,2	2	Σ 0,5**	4	.	Σ 0,5**
DMDT	400	40	20		900	.	
Propazyna	10	
Simazina	4	4	2		10	30	
2,4,5-TP	50	50	9		280		
MCPA	.	.	0,5		.	10	
MCPP	7	

Objaśnienie: * - każdy stan USA określa stężenie indywidualnie,

** - suma pestycydów ≤ 0,5 µg/l, pojedynczy ≤ 0,1 µg/l.

5. Dyskusja uzyskanych wyników

W prezentowanych badaniach szczególną uwagę zwrócono na występowanie w wodach rzeki Czarnej i Supraśli zanieczyszczeń obszarowych, do których należą między innymi herbicydy fenoksyoctowe, związki fosforu i azotu. Na terenach rolniczych istotnym źródłem związków azotu, fosforu i środków ochrony roślin są spływy powierzchniowe, tj. spływy z powierzchni terenu lub spod powierzchni terenu, które drobnymi 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. Zalecenia Unii Europejskiej definiują dopuszczalne ilości pestycydów w wodach powierzchniowych na poziomie setnych, a nawet tysięcznych części $\mu\text{g/l}$. Z tabeli 1 wynika, iż dopuszczalne stężenia pestycydów w wodach powierzchniowych są na 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 ciała, a także tworzą w tym samym środowisku wodnym łańcuchy troficzne.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że stężenia herbicydów fenoksyoctowych wahały się w granicach 0-150 $\mu\text{g/l}$ w Supraśli oraz 0-225 $\mu\text{g/l}$ w Czarnej. 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 lipiec i sierpień, gdyż lato 2000 roku należało do wyjątkowo mokrych, zimnych i deszczowych. Nawalne deszcze 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. Tezę tę potwierdza spadek ilości tych substancji we wrześniu i październiku. Oba te miesiące w 2000 roku były bardzo pogodne, temperatura powietrza dochodziła do 20°C a opadów deszczu prawie nie notowano. Temperatura badanych wód sięgała nawet 15,6°C. W związku z tym nastąpił wzrost aktywności mikroflory rozkładającej herbicydy. Podczas całego okresu badawczego w rzece Czarnej wielokrotnie stwierdzono wyższe ilości pestycydów niż w Supraśli. Przykładowo w sierpniu w punkcie Wasilków przed dopływem Czarnej stężenie MCPP=150 $\mu\text{g/l}$, MCPA=100 $\mu\text{g/l}$, 2,4-D=100 $\mu\text{g/l}$, w rzece Czarnej odpowiednio MCPP=225 $\mu\text{g/l}$, MCPA=150 $\mu\text{g/l}$, 2,4-D=150 $\mu\text{g/l}$, zaś w Jurowcach po wymieszaniu się obu rzek MCPP=150 $\mu\text{g/l}$, MCPA=100 $\mu\text{g/l}$ i 2,4-D=100 $\mu\text{g/l}$. Wynika stąd, że Czarna płynąc przez tereny typowo rolnicze odbiera większy ładunek zanieczyszczeń pestycydów w przeliczeniu na objętość płynącej wody niż Supraśl. Nie zauważono jednak negatywnego wpływu tych substancji na rzekę Supraśl, która po przyjęciu wód Czarnej nie podwyższa stężenia herbicydów.

Do badanych zanieczyszczeń obszarowych należą także związki fosforu. Nawozy sztuczne w Polsce stosowane były na dużą skalę. Do wód po-

wierzchniowych związku 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 Supraśli najwyższe stężenia fosforanów w okresie najwyższej temperatury wody, czyli w miesiącach czerwcu, lipcu i sierpniu. Na ogół w miesiącach letnich (należy tu przypomnieć, że lato 2000 roku zostało przesunięte na okres wrzesień-październik) 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, co zaobserwowano w rzece Supraśli. Zmiany cykliczne mogą być zakłócone przez doprowadzenie do rzeki ścieków lub spływów powierzchniowych. Takie zjawisko prawdopodobnie wystąpiło w rzece Czarnej, gdyż najwyższe stężenia fosforanów zanotowano w kwietniu - 0,1 mg/l oraz w sierpniu - 0,13 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 [1]. Ze względu na ten parametr badane wody można zaliczyć do I klasy czystości wód powierzchniowych. Nie stwierdzono także negatywnego wpływu Czarnej na Supraśl.

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 0,08 do 0,16 mg/l. Jest to małe stężenie kwalifikujące obie rzeki do I klasy czystości. W Czarnej 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. Jednak wahania azoty amonowego były tak nieznaczne, że trudno stwierdzić, iż w rzece Supraśli nastąpiły anomalie. Azotyny w środowisku tlenowym są produktem przejściowym i nietrwałym, szybko ulegają przemianie w azot azotanowy. W badanych wodach powierzchniowych stężenie azotu III wynosiło od 0,01 do 0,07 mg/l. Najwyższe ilości zanotowano w Wasilkowie w październiku i grudniu. Azotany należą do substancji pożywkowych niezbędnych do życia roślin

wodnych. Typowe zmiany zawartości azotu V przebiegają analogicznie do zmian fosforanów. W badanych rzekach zależność taką stwierdzono w Wasilkowie w rzece Supraśli, zaś w pozostałych punktach poboru ilość fosforu wahała się na stałym poziomie od 0,9 do 1,3 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. Badane rzeki ze względu na zawartość azotanów można zaliczyć do I klasy czystości. Nie stwierdzono także negatywnego wpływu Czarnej na Supraśl.

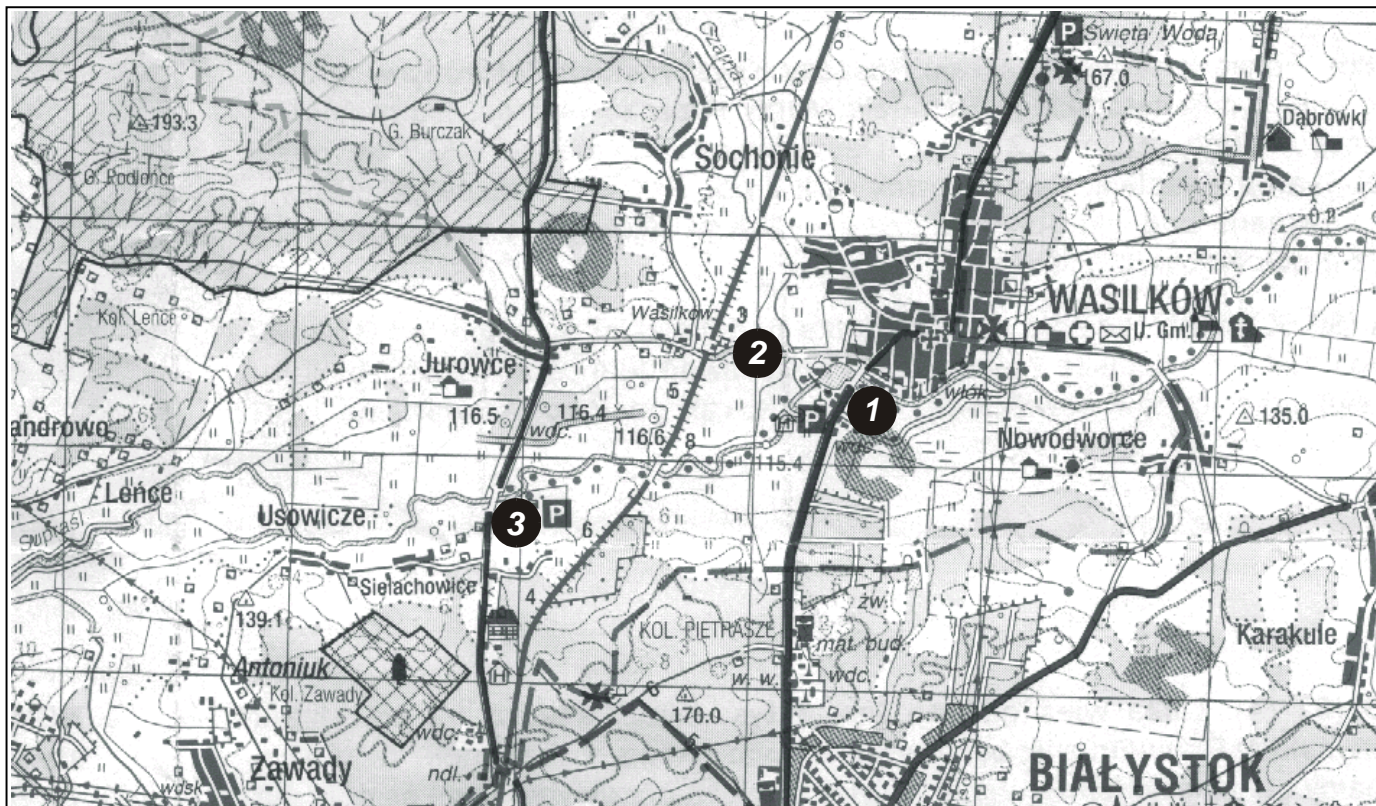
6. Podsumowanie

Wykonane badania składu fizyczno-chemicznego wody rzek Czarnej i Supraśli potwierdziły w nich obecność najpopularniejszych w rolnictwie środków ochrony roślin z grupy fenoksy kwasów, pozwoliły określić klasę czystości obu rzek, a także umożliwiły stwierdzenie rodzaju wpływu zanieczyszczeń obszarowych rzeki Czarnej na rzekę Supraśl. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w Katedrze Technologii Wody, Ścieków i Osadów Politechniki Białostockiej wody rzeki Supraśl można zaliczyć do wody do II klasy czystości. Parametrem kierującym wody rzeki Supraśl do II klasy czystości było $ChZT_{Mn}$ i stężenie azotu azotynowego. Pozostałe wskaźniki klasyfikowały rzekę w I klasie.

Ważnym dopływem rzeki Supraśl jest rzeka Czarna. Z analiz własnych wynika, że jej wody należą do III klasy czystości. Spowodowane jest to przekroczeniem norm odpowiadających II klasie przez mangan i azot azotynowy. $ChZT_{Mn}$ klasyfikuje rzekę Czarną do II klasy czystości. Pozostałe wskaźniki odpowiadają normom I klasy czystości wód.

Można zauważyć, że rzeka Czarna nie wykazuje negatywnego wpływu na stan czystości rzeki Supraśl. W czasie całego okresu badawczego tylko $ChZT_{Mn}$ Supraśli ulegało podwyższeniu po przyjęciu wody rzeki Czarnej. Wielokrotnie ilości herbicydów oraz fosforanów w Czarnej były znacznie wyższe niż w Supraśli, jednak nie wpłynęło to na pogorszenie jakości wody Supraśli. Pozostałe parametry obu rzek utrzymywały się na podobnym poziomie. Na rysunkach 2-7 zobrazowano brak negatywnego wpływu Czarnej (punkt 3) na Supraśl (punkty 2).

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.



Rys. 1. Usytuowanie punktów poboru: 1-Wasilków, 2-dopływ rzeki Czarnej, 3-Jurowce

Fig. 1. The map of sampling points: 1- Wasilków, 2- Czarna river tributary, 3-Jurowce

Tabela 2. Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – Wasilków**Table2.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Wasilków

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	13,70	18,70	19,20	17,90	16,80	14,50	8,10	4,20	3,90	Lód,	7,20
Barwa, [mg Pt/l]	45,00	25,00	40,00	25,00	10,00	5,00	0,00	0,00	5,00	Lód,	30,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	5,00	5,00	15,00	10,00	5,00	0,00	0,00	0,00	5,00	Lód,	20,00
Odczyn, [pH]	7,36	7,19	7,59	7,48	8,10	8,06	7,88	8,01	8,04	Lód,	8,03
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]	3,50	3,10	3,90	3,50	4,00	4,10	2,00	3,90	4,00	Lód,	3,90
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,15	0,10	0,20	0,20	0,15	0,05	0,05	0,30	0,10	Lód,	0,10
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]	14,20	17,40	15,90	12,45	7,40	15,40	15,60	17,00	16,60	Lód,	14,60
Tlen rozp., [mg/l]	9,20	10,00	8,16	7,20	6,90	7,30	9,10	9,04	11,40	Lód,	12,50
Żelazo, [mg/l]	0,40	0,30	0,60	0,54	0,50	0,50	0,30	0,50	0,50	Lód,	0,50
Mangan, [mg/l]	0,07	0,10	0,20	0,01	0,07	0,05	0,40	0,10	0,20	Lód,	0,40
Twardość, [mval/l]	4,92	4,92	6,64	5,12	4,32	4,30	4,72	4,42	5,39	Lód,	5,04
Wapń, [mg/l]	68,14	65,73	95,39	68,46	84,29	80,16	84,17	84,12	76,95	Lód,	72,06
Magnez, [mg/l]	18,47	19,93	22,72	20,65	1,34	3,64	6,20	2,55	18,71	Lód,	17,50
Azotany, [mg/l]	1,30	1,30	1,20	1,20	1,20	1,10	1,60	1,50	1,60	Lód,	1,20
Azotyny, [mg/l]	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,07	0,03	0,07	Lód,	0,01
Amoniak, [mg/l]	0,08	0,08	0,16	0,15	0,12	0,08	0,08	0,12	0,16	Lód,	0,04
Fosforany, [mg/l]	0,03	0,03	0,06	0,06	0,06	0,02	0,03	0,03	0,02	Lód,	0,01

Tabela 3. Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – rzeka CZARNA**Table 3.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Czarna river

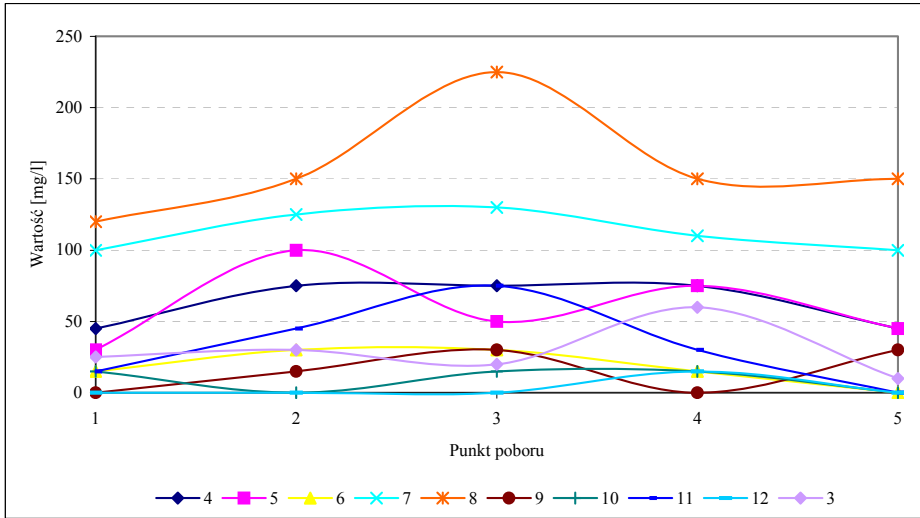
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	13,00	16,20	18,70	18,20	15,20	9,60	8,30	4,00	3,70	Lód,	8,90
Barwa, [mg Pt/l]	40,00	35,00	40,00	20,00	5,00	0,00	5,00	5,00	0,00	Lód,	40,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	5,00	8,00	20,00	10,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	20,00
Odczyn, [pH]	7,19	7,34	7,12	7,63	7,91	8,15	7,59	8,03	8,05	Lód,	8,07
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]	3,50	3,60	4,40	4,20	3,90	5,10	2,10	3,90	2,60	Lód,	3,70
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,10	0,10	0,35	0,25	0,20	0,05	0,05	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]	16,00	18,00	16,30	14,25	11,00	16,60	17,00	18,40	18,20	Lód,	14,40
Tlen rozp., [mg/l]	9,00	11,60	10,11	8,45	8,15	8,30	8,60	10,60	11,90	Lód,	12,30
Żelazo, [mg/l]	0,40	0,30	0,60	0,65	1,00	0,30	0,40	0,10	0,40	Lód,	0,40
Mangan, [mg/l]	0,06	0,10	0,05	0,08	0,14	0,12	0,20	0,30	0,21	Lód,	0,40
Twardość, [mval/l]	5,56	4,76	4,58	5,02	4,92	5,00	5,04	4,04	4,80	Lód,	4,54
Wapń, [mg/l]	72,94	73,75	89,00	95,34	98,3	76,95	98,6	80,16	85,77	Lód,	67,67
Magnez, [mg/l]	23,21	13,00	1,58	3,04	0,12	13,97	1,34	0,36	6,20	Lód,	14,09
Azotany, [mg/l]	0,90	0,90	1,10	1,20	1,20	1,30	1,20	1,00	0,90	Lód,	0,90
Azotyny, [mg/l]	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01	Lód,	0,01
Amoniak, [mg/l]	0,16	0,08	0,20	0,05	0,08	0,08	0,12	0,08	0,10	Lód,	0,04
Fosforany, [mg/l]	0,05	0,03	0,10	0,01	0,13	0,03	0,01	0,03	0,02	Lód	0,02

Tabela 4. Zestawienie wyników. RZEKA SUPRAŚL – Jurowce**Table 4.** Concentrations of pollutants in Supraśl river - Jurowce

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I - II	III
Temperatura, [°C]	14,00	19,00	19,10	18,60	17,50	15,60	8,50	4,00	3,60	Lód,	9,60
Barwa, [mg Pt/l]	45,00	40,00	30,00	20,00	0,00	0,00	5,00	0,00	5,00	Lód,	30,00
Mętność, [mg SiO ₂ /l]	5,00	10,00	5,00	5,00	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Lód,	10,00
Odczyn, [pH]	6,80	7,00	7,20	6,90	7,50	7,60	6,80	6,60	6,80	Lód,	8,07
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]	3,50	4,80	4,10	4,20	4,20	3,80	4,00	3,80	4,10	Lód,	4,80
Kwasowość, Kp [mval/l]	0,15	0,10	0,10	0,15	0,25	0,10	0,05	0,10	0,15	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} , [mgO ₂ /l]	16,20	16,60	15,90	15,50	14,60	16,20	17,40	17,80	17,80	Lód,	14,60
Tlen rozp., [mg/l]	9,50	8,80	8,30	8,03	7,81	8,30	9,00	11,74	12,00	Lód,	11,60
Żelazo, [mg/l]	0,50	0,30	0,20	0,20	0,20	0,70	0,30	0,30	0,70	Lód,	0,50
Mangan, [mg/l]	0,09	0,10	0,10	0,06	0,05	0,10	0,40	0,20	0,20	Lód,	0,50
Twardość, [mval/l]	4,72	4,90	7,60	6,55	5,38	4,84	4,64	4,60	4,96	Lód,	4,72
Wapń, [mg/l]	64,93	81,76	80,01	110,12	106,2	72,94	67,33	79,36	72,14	Lód,	59,96
Magnez, [mg/l]	17,86	9,84	43,74	12,64	0,85	14,46	15,43	7,65	16,40	Lód,	20,89
Azotany, [mg/l]	1,10	1,10	1,20	1,30	1,20	1,10	1,30	1,20	1,20	Lód,	1,00
Azotyny, [mg/l]	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	Lód,	0,02
Amoniak, [mg/l]	0,12	0,08	0,11	0,08	0,04	0,08	0,12	0,12	0,10	Lód,	0,04
Fosforany, [mg/l]	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03	Lód	0,02

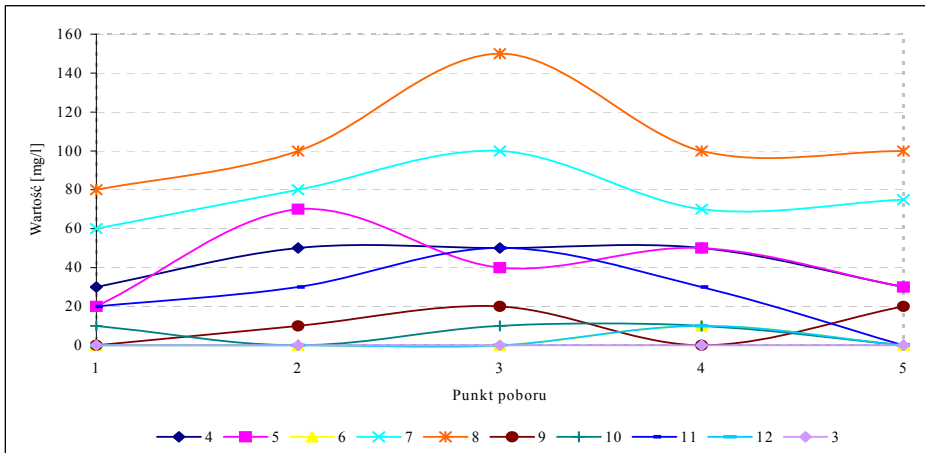
Tabela 5. Zestawienie stężeń kwasów fenoksyoctowych [$\mu\text{g/l}$]**Table 5.** Concentrations of phenoxyacetic acid herbicides [$\mu\text{g/l}$]

Związki, [$\mu\text{g/l}$]	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	I – II	III
Wasilków											
MCPP	75	100	30	125	150	15	0	45	0	lód	30
MCPA	50	70	0	80	100	10	0	30	0	lód	0
2,4-D	50	70	0	75	100	10	0	20	0	lód	0
Jurowce											
MCPP	75	75	15	110	150	0	15	30	15	lód	60
MCPA	50	50	10	70	100	0	10	30	10	lód	0
2,4-D	50	50	0	70	100	0	10	20	0	lód	0
Czarna											
MCPP	75	50	30	130	225	30	15	75	0	lód	20
MCPA	50	40	0	100	150	20	10	50	0	lód	0
2,4-D	80	40	0	100	150	20	10	50	0	lód	0



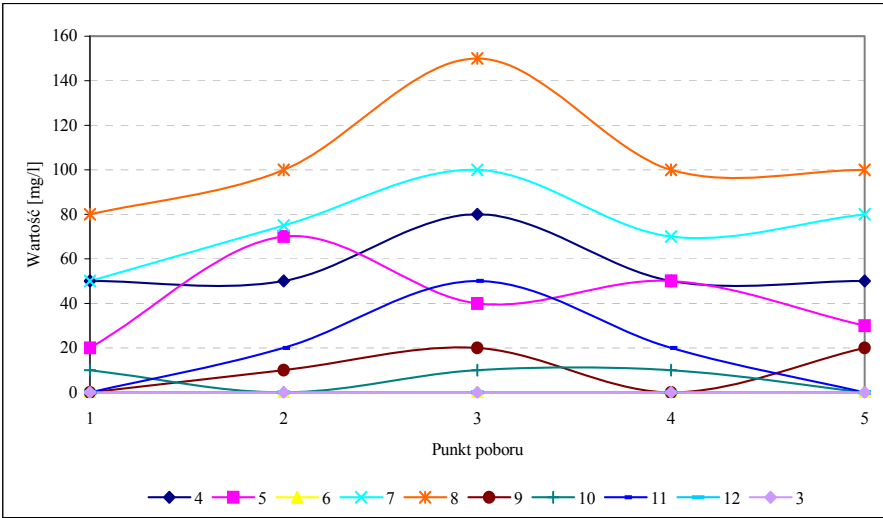
Rys. 2. Zmiany zawartości MCPP na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 2. Variability of MCPP concentration along Supraśl river in the investigation year



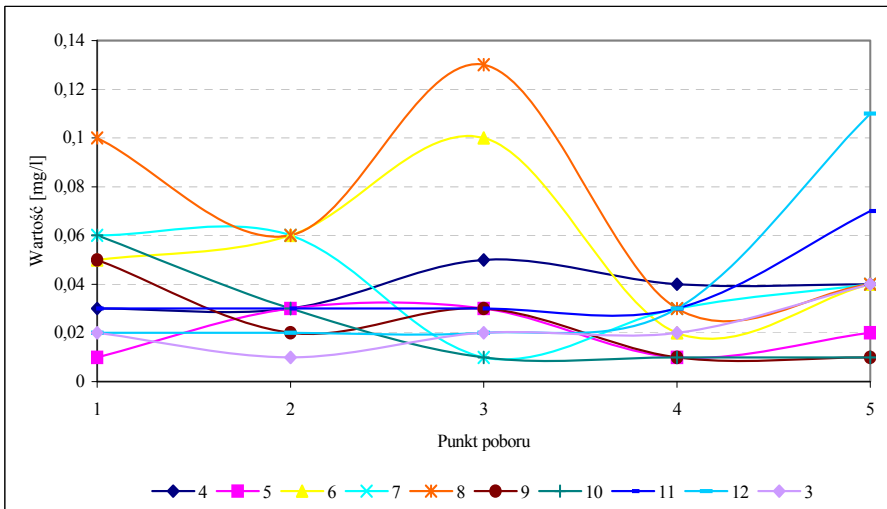
Rys. 3. Zmiany zawartości MCPA na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 3. Variability of MCPA concentration along Supraśl river in the investigation year



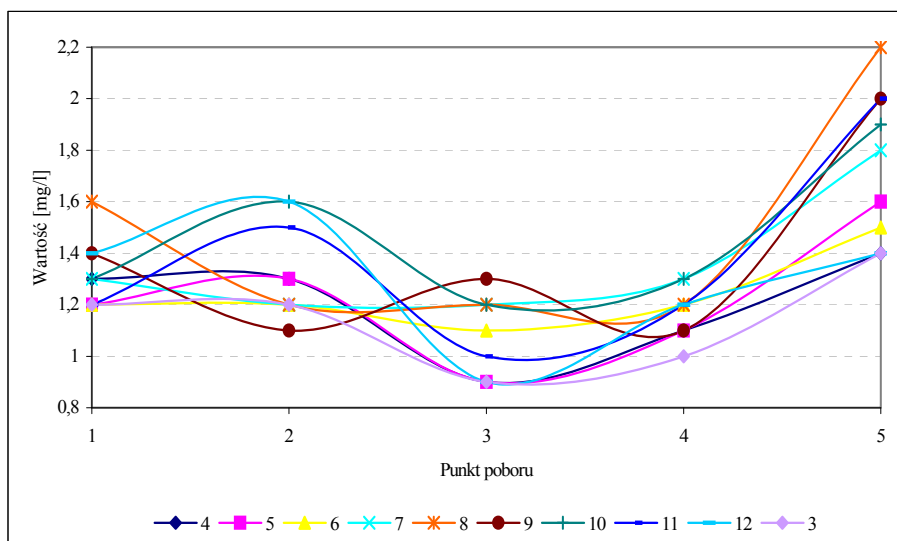
Rys. 4. Zmiany zawartości 2,4-D na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 4. Variability of 2,4-D concentration along Supraśl river in the investigation year



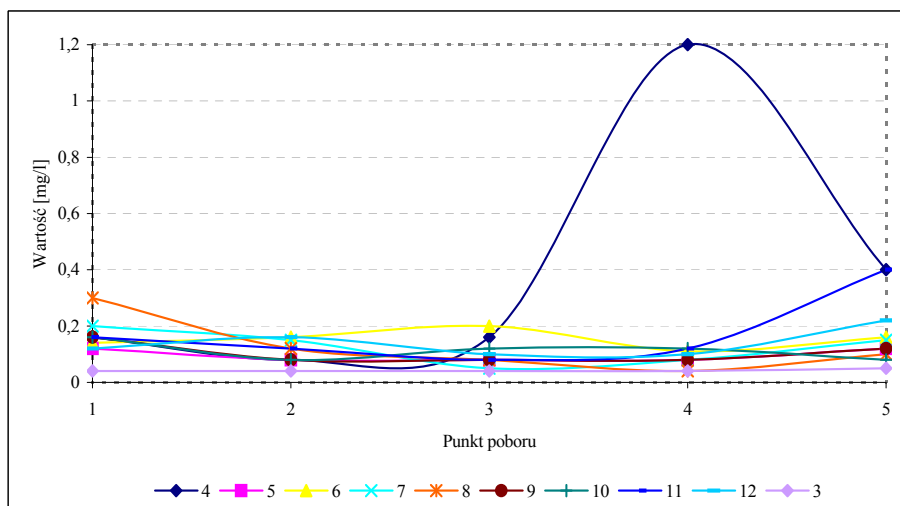
Rys. 5. Zmiany zawartości fosforanów na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 5. Variability of phosphates concentration along Supraśl river in the investigation year



Rys. 6. Zmiany zawartości azotu V na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 6. Variability of nitrogen V concentration along Supraśl river in the investigation year



Rys. 7. Zmiany zawartości azotu amonowego na przestrzeni roku badawczego na długości rzeki Supraśl w punkcie poboru: 1 - Supraśl, 2 - Wasilków Zalew, 3 - Wasilków rzeka Czarna, 4 - Jurowce

Fig. 7. Variability of ammonium nitrogen concentration along Supraśl river in the investigation year

Literatura

1. **Dojlido J.R.:** *Chemia wód powierzchniowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995
2. **Ignatowicz-Owsieniuk K.:** *Usuwanie wybranych chemicznych środków ochrony roślin z wody metodą sorpcji na węglu aktywnym*. Praca doktorska, Politechnika Białostocka, Białystok, 2000
3. **Jolly P.K., Ellis J.C.:** *Monitoring Requirements for Estimating Pollutant Loads in Rivers*. WRC Environment, Medmenham Laboratory, 1989, s. 16
4. **Kędzierzawski M.:** *Stan czystości wód powierzchniowych obszaru Zielonych płuc Polski*. Białystok, 1998
5. *Manual of Pesticide Residue Analysis. Pesticides Commission*. DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft, v. I-II, 1987
6. **Nawrocki J.:** *Wybrane metody zateżania mikrozanieczyszczeń organicznych*. Mat. Symp. „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania.” Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1994
7. Polska Norma PN-73/C-04608/09. *Woda i ścieki. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie 2,4-D; MCPA; mekopropu i dichloropropu metodą chromatografii cienkowarstwowej*.
8. *Stan środowiska województwa podlaskiego w 1997 roku*. Materiały WIOŚ Białystok, 2000
9. *Stan czystości rzek województwa podlaskiego w 2000 roku*. Materiały WIOŚ Białystok, 2001

The Influence of Surface Washings of Czarna River Waters on Water of Supraśl River

Abstract

This paper presents the results of determination of concentrations of phenoxyacetic herbicides and other pollutants in Supraśl and Czarna rivers. The samples were collected over a period of one year, from April 2000 to March 2001. On the base of obtained results both rivers are classified to 2nd class of river purity. Also these results show that Czarna river has no negative impact on Supraśl river cleanness state. Many times amounts of herbicides and phosphates in Czarna were much bigger than in Supraśl, and yet it had no influence on worsening of water quality in Supraśl river.

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.