

# ŹRÓDŁA SUBSTANCJI WPROWADZANYCH RZEKAMI Z POLSKI DO MORZA BAŁTYCKIEGO

**Andrzej SAPEK**

Instytut Melioracji i Użytków Zielonych w Falentach, Zakład Chemii Gleby i Wody

*Słowa kluczowe: azot, fosfor, Morze Bałtyckie, odpływ wody, substancje organiczne*

## Streszczenie

Dane Państwowego Monitoringu odnośnie do odpływu wody rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego i unoszonych z nimi ładunków substancji wykorzystano do doszukiwania się pochodzenia tych substancji. Założono, że odpływ wody rzekami do morza jest naczelnym zjawiskiem rządzącym wynoszeniem substancji z obszaru kraju i wnoszeniem ich do morza oraz że można to wykorzystywać do określania źródła pochodzenia tych substancji. Założenie to sprawdzano na podstawie wzorów zmian w czasie ładunków wapnia i magnezu, pochodzących ze źródeł obszarowych oraz zmiany ładunków chlorków, pochodzących ze źródeł punktowych. Zmiany ładunków substancji organicznej, opisanych testem chemicznego zapotrzebowania na tlen oraz zmiany ładunków azotu azotanowego i azotu ogólnego spełniały wzór źródeł rozproszonych, natomiast zmiany ładunku fosforanów i całkowitego fosforu były bliższe wzorowi ich pochodzenia ze źródeł punktowych.

## WSTĘP

Strategia ochrony środowiska Morza Bałtyckiego wymaga określenia źródeł pochodzenia substancji wnoszonych za pośrednictwem rzek. Udostępniane dane odnośnie do ładunków substancji wnoszonych do morza obrazują rozmiar tego zjawiska od 1990 r. [Ochrona środowiska, 1999–2007]. Wykazują one, że w tym czasie nastąpiło tylko niewielkie zmniejszenie się ilości odprowadzanych substancji utleniających oraz związków azotu i fosforu. Spodziewano się, że opanowanie gospodarki ściekami bytowymi i racjonalizacja nawożenia przyczynią się do ograniczenia ładunków substancji, a jednak udostęp-

nione dane nie potwierdzają tego. Dane te zawierają wszelako liczne informacje, które można wykorzystać do określenia pochodzenia ładunków substancji i mechanizmów ich przedostawania się do wody w skali kraju. Roczne ładunki 15 substancji, objętych monitoringiem, wykazują dużą zmienność w kolejnych latach, uzależnioną od wielkości odpływu wody z Polski do morza [SAPEK, 2005].

Założono, że substancje, których ładunki nie zmieniają się w zależności od odpływu wody, pochodzą ze źródeł punktowych, a substancje, których ładunki zmieniają się pochodzą ze źródeł obszarowych.

Celem pracy była próba rozróżnienia pochodzenia substancji zanieczyszczających Morze Bałtyckie na źródła punktowe lub obszarowe, w skali kraju. W szczególności testowano założenie, że odpływ wody rzekami do morza jest naczelnym procesem rządzącym wynoszeniem substancji z obszaru kraju.

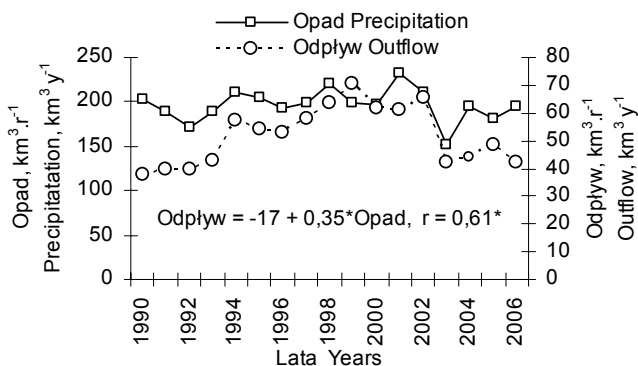
## MATERIAŁY I METODY

W analizie zjawiska wykorzystano dane o odprowadzaniu substancji do Morza Bałtyckiego zawarte w rocznikach statystycznych GUS – Ochrona środowiska [1990–2006]. Dane poddano prostym testom statystycznym. Rozpatrywano opad atmosferyczny, odpływ wody rzekami do morza oraz wnoszone doń ładunki substancji.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

**Zależność odpływu od opadu.** Siłą napędową omawianych zjawisk jest opad atmosferyczny, w wyniku którego woda i unoszone z nią substancje przemieszczają się ku morzu. Wielkość opadu wahała się w niewielkich granicach, oprócz 2003 r., w którym był on skrajnie mały (rys. 1). Nie znalazła ona prostego odzwierciedlenia w odpływie wody rzekami do morza, który zwiększył się prawie dwukrotnie między latami 1990–1993 do apogeum w latach 1998–2002, by po suchym roku 2003 ponownie wyraźnie ulec zmniejszeniu (rys. 1). Zależność między opadem a odpływem opisywał współczynnik korelacji 0,61, istotny przy  $p < 0,01$ , jednak według przyjętych w statystyce poglądów – zależność ta była spełniana tylko w 6 latach z 17 rozpatrywanych. Przeto mechanizm odpływu wody podlegał także innym zależnościom, których tu nie rozpatrywano. Ładunki większości rozważanych substancji wykazywały wysoce istotną korelację z odpływem, a nie z opadem.

**Ładunki substancji utleniających.** W ramach państwowego monitoringu nie mierzono ładunków utleniających substancji organicznych, a tylko ilość tlenu potrzebną do ich utlenienia oznaczonych testami – biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT<sub>5</sub>) i chemicznego zapotrzebowania na tlen do częściowego utlenienia (ChZT-Mn) oraz wyczerpującego utlenienia (ChZT-Cr). Wyniki tego ostatniego testu umożliwiają obliczenie przybliżonych ładunków substancji organicznych. Jeśli bowiem przyjmie się, że do utlenienia jednego atomu tlenu i związanych z nim dwóch atomów wodoru w substancji organicznej zużywa się trzy atomy tlenu, to średniemu ładunkowi ChZT-Cr, równemu 1543 Gg O<sub>2</sub>·r.<sup>-1</sup> odpowiadał średni ładunek węgla 1030 Gg C·r.<sup>-1</sup>, a jeśli ten ładunek węgla pomnoży



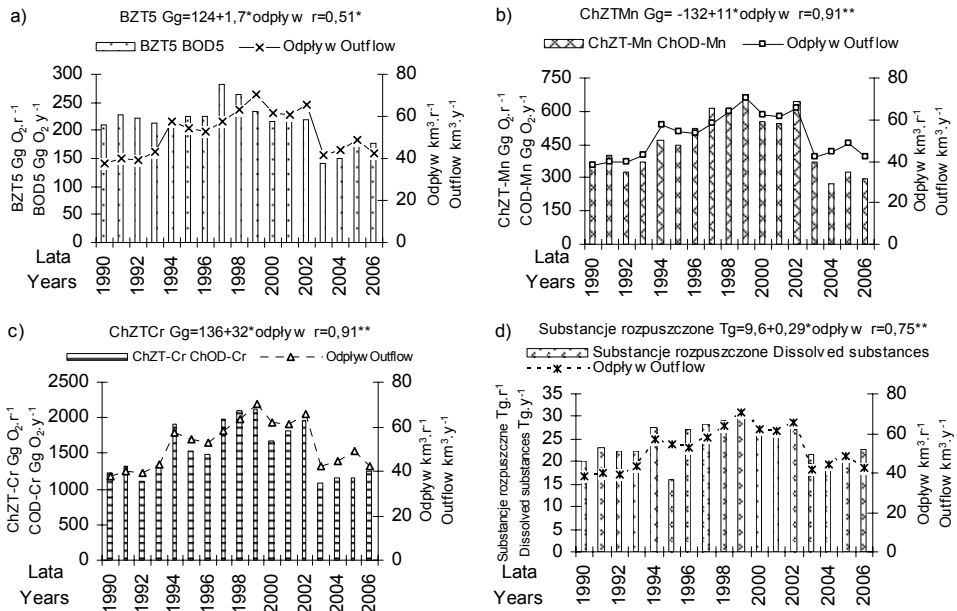
Rys. 1. Opad atmosferyczny w Polsce i odpływ wody rzekami do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006;  $r$  – współczynnik korelacji, \* – istotny, gdy  $p < 0,05$

Fig. 1. Precipitation in Poland and river water outflow into the Baltic Sea in 1990–2006;  $r$  – correlation coefficient, \* – significant at  $p < 0.05$

się przez 1,96, mnożnik stosowany w gleboznawstwie, to średni roczny ładunek substancji organicznych odprowadzanych do morza wyniósł około 2 mln Gg. W dalszych rozważaniach będzie więc omawiany odpowiednik utlenialności – ładunek substancji organicznej. Monitorowanie wskaźników BZT<sub>5</sub>, ChZT-Mn i ChZT-Cr, mierzonych najczęściej w analizie ścieków, implikuje, niesłusznie zresztą, pochodzenie tych ładunków. Przeciętny czas wędrowki substancji organicznych wniesionych do wody Wisły i Odry trwa kilkanaście dni, w którym to czasie proces samooczyszczania jest dostatecznie wydajny. Ostatecznie, substancje organiczne docierające do morza mają ustabilizowany skład chemiczny. Są one jednak wzbogacone w „świeże” substancje, wprowadzane w bliższej odległości od ujścia rzek do morza oraz pochodzące z rozkładu trwałszych substancji.

Ładunki wskaźnika BZT<sub>5</sub> utrzymywały się na stałym poziomie do 2002 r., by wyraźnie zmniejszyć się w latach 2003–2006, wraz ze zmniejszeniem odpływu (rys. 2a). Współczynnik korelacji między ładunkiem BZT<sub>5</sub> a odpływem był jednakże istotny tylko, gdy  $p < 0,5$ . Stałość ładunków BZT<sub>5</sub> w latach 1990–2002 świadczy o ich punktowym pochodzeniu. Średni udział tego ładunku nie przekraczał 14% ładunku ChZT-Cr. Średni udział ładunku ChZT-Mn stanowił 30% całkowitego zapotrzebowania na tlen (tab. 1) i ładunki te były wysoce istotnie skorelowane z ładunkami ChZT-Cr ( $r = 0,93$ ). Obydwa ładunki wykazywały również wysoce istotny współczynnik korelacji z odpływem – odpowiednio  $r = 0,91$  i  $r = 0,92$ , co wskazuje na obszarowe pochodzenie substancji utleniających, potwierdzone wysoce istotną korelacją ładunków ChZT-Mn i ChZT-Cr z ładunkami wapnia i magnezu, których pochodzenie w wodzie rzek jest jednoznacznie obszarowe (tab. 2).

Ładunki składników mineralnych. Stężenie wapnia, magnezu, chlorków oraz w dużej mierze siarczanów w wodzie rzek nie ulegają procesom samooczyszczania, a najwyżej wzbogacaniu. Ładunki wapnia i magnezu pochodzą z wód podziemnych lub wietrzenia minerałów. Wykazywały one wysoce istotną zależność korelacyjną z odpływem, pochodzą więc ze źródeł obszarowych i można je uznawać za ładunki tła, do którego można odnosić zmiany pozostałych ładunków. Punktowe zrzuty wód kopalnianych, bogatych w chlorki, kształtują ich stężenie w wodzie Wisły i Odry. Dodatkowymi punktowymi źró-



Rys. 2. Roczne ładunki substancji organicznych i substancji rozpuszczonych wnoszonych rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006 na tle odpływu wody; a) biochemicznego zapotrzebowania na tlen, b) chemicznego zapotrzebowania na tlen (Mn), c) chemicznego zapotrzebowania na tlen (Cr), d) substancji rozpuszczonych;  $r$  – współczynnik korelacji, \* – istotny, gdy  $p < 0,05$ , \*\* – istotny, gdy  $p < 0,01$

Fig. 2. Annual loads of organic and dissolved substances delivered by rivers from Poland into the Baltic Sea in 1990–2006 on the background of water outflow. a) biochemical oxygen demand, b) chemical oxygen demand (Mn), c) chemical oxygen demand (Cr), d) dissolved substances;  $r$  – correlation coefficient, \* – significant at  $p < 0.05$ , \*\* – significant at  $p < 0.01$

ładami chlorków są ścieki bytowe i przemysłowe. Zmiany rocznych ładunków chlorków nie wykazały zależności od zmian odpływu (nieistotny współczynnik korelacji), można je więc uznać jako wzór dla ładunków pochodzenia punktowego.

Ładunki związków azotu. W danych GUS podano wyniki monitoringu ładunków azotu amonowego, azotu azotanowego i azotu związanego z substancjami organicznymi (azot kjeldahlowski) oraz sumę tych trzech postaci jako ładunek azotu ogólnego. Udział ładunku azotu amonowego stanowił tylko 8% ładunku azotu ogólnego i wyraźnie malał w kolejnych latach (rys. 4a). Ładunki azotu amonowego nie wykazywały korelacji z odpływem i pozostałymi ładunkami, oprócz ładunków związków fosforu (tab. 1, 2). Wskazuje to na punktowe pochodzenie tego składnika. Ładunki azotu organicznego osiągnęły apogeum w latach 1996–1997 (ok. 120 Gg N·r<sup>-1</sup>), by następnie systematycznie zmniejszać się do ok. 60 Gg N·r<sup>-1</sup> w latach 2003–2006 (rys. 4c). Mimo istotnej korelacji między ładunkami azotu organicznego i odpływem, nie można wykluczyć częściowego pochodzenia tej postaci azotu ze źródeł punktowych. Azot azotanowy stanowił 57% sumarycznego ładunku azotu i decydował o jego wielkości. Zmiany ładunków azotu azotanowego wykazywały wysoce istotną korelację z odpływem ( $R^2 = 0,71$ ), z wyjątkiem lat 1990–

**Tabela 1.** Roczne ładunki substancji odpływające rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006**Table 1.** Annual loads of substances delivered by rivers from Poland into the Baltic Sea during 1990–2006

Wskaźnik Parameter	Jednostka Unit	Wartość Value			V%	C mg·dm <sup>-3</sup>
		średnia mean	min.	maks. max		
BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	Gg O <sub>2</sub>	213	140	282	17	4,2
ChZT-Mn COD-Mn	Gg O <sub>2</sub>	457	274	673	29	8,7
ChZT-Cr COD-Cr	Gg O <sub>2</sub>	1 543	1 086	2 120	24	29,7
Substancje rozpuszczone Dissolved substances	Gg	24 478	16 123	29 853	16	479
Zawiesina Suspension	Gg	910	635	1 176	16	18,0
Cl	Gg Cl	5 210	4 292	6 239	9	104
SO <sub>4</sub>	Gg SO <sub>4</sub>	3 616	2 620	4 656	20	70
Ca	Gg Ca	4 233	2 979	5 372	20	82
Mg	Gg Mg	593	444	751	17	11,5
N-NH <sub>4</sub>	Gg N	15	5,6	24	43	0,30
N-NO <sub>3</sub>	Gg N	104	43	157	32	1,99
N Kjeldahl	Gg N	79	49	134	29	1,53
N ogólny N total	Gg N	183	104	254	27	3,51
PO <sub>4</sub>	Gg P	17	8,1	26	31	0,33
P ogólny P total	Gg P	12	8,1	16	19	0,23
Odpływ Outflow	km <sup>3</sup>	52	38	70	20	

Objaśnienia: V% – współczynnik zmienności, C – obliczone przeciętne stężenie.

Explanations: V% – variability coefficient, C – calculated average concentration.

–1991 i roku 1997, w którym wystąpiła powódź (rys. 4b). Podobne zależności wykazywał sumaryczny ładunek azotu (rys. 4d).

Największą zależność z odpływem wykazywał ładunek azotu azotanowego i pochodny ładunek azotu ogólnego. Tak dużej zależności nie wykazywał ładunek azotu związanego z substancjami organicznymi. Wynika z powyższego, iż ładunek azotu wnoszony do Morza Bałtyckiego jest stymulowany odpływem wody, a nie aktualnymi zrzutami ze źródeł punktowych. Potwierdza to wysoce istotna korelacja między ładunkami między ładunkami wapnia i magnezu, składników pochodzenia naturalnego (tab. 2). Duża zależność między wielkością ładunków substancji organicznej i azotu sugeruje ich wspólne pochodzenie ze źródeł naturalnych i zanieczyszczeń obszarowych.

Ładunki związków fosforu. W danych GUS podano wyniki monitoringu ładunku rozpuszczonych fosforanów i ładunku całkowitego fosforu. Tylko ten ostatni wykazuje słabszą korelację z odpływem ( $R^2 = 0,37$ ), której brakuje w przypadku ładunku fosforanów. Ładunek fosforu ogólnego wykazuje ponadto istotną korelację z ładunkiem utleniających substancji organicznych, siarczanów i azotu kjeldahlowskiego (tab. 2). Wysoce istotna korelacja między ładunkiem BZT<sub>5</sub> a ładunkami obydwóch postaci fosforu może wskazywać na ich wspólne pochodzenie. Ładunek fosforanów utrzymywał się na wyrów-

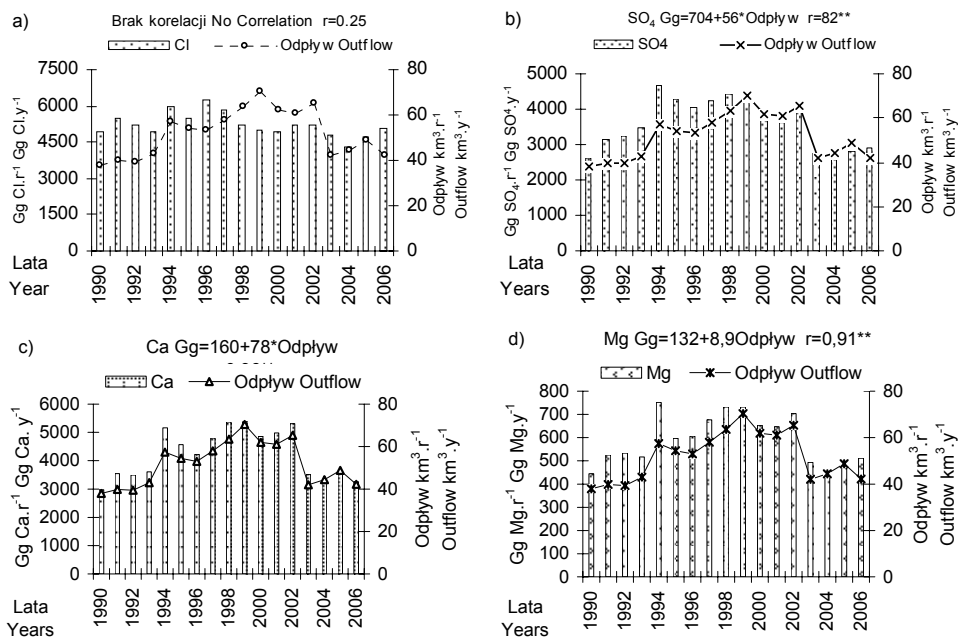
**Tabela 2.** Istotne współczynniki korelacji ( $p = 0,05$ ) między zmianami odpływu wody rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego oraz zmianami wynoszonych ładunków substancji

**Table 2.** Significant correlation coefficients ( $p = 0.05$ ) between river water outflow from Poland to the Baltic Sea and carried loads of substances

Parametr Parameter	BZT <sub>5</sub> BOD <sub>5</sub>	ChZT-Mn COD-Mn	ChZT-Cr COD-Cr	SR	Z	Cl	SO <sub>4</sub>	Ca	Mg	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	N <sub>K</sub>	N <sub>og</sub> N <sub>tot</sub>	P-PO <sub>4</sub>	P <sub>og</sub> P <sub>tot</sub>	Odpływ Outflow
ChZT-Mn	0,69															
COD-Mn																
ChZT-Cr	0,72	0,93														
COD-Cr																
SR	0,53	0,81	0,80													
Z	0,72	0,52	0,63													
Cl	0,64															
SO <sub>4</sub>	0,73	0,83	0,88	0,63	0,67	0,64										
Ca	0,61	0,91	0,95	0,75	0,59		0,91									
Mg	0,66	0,89	0,95	0,81	0,63	0,52	0,94	0,97								
NH <sub>4</sub>																
NO <sub>3</sub>		0,70	0,76	0,61			0,84	0,88	0,87							
N <sub>K</sub>	0,72	0,68	0,61	0,55		0,83	0,76	0,57	0,63							
N <sub>og</sub> N <sub>tot</sub>	0,58	0,80	0,82	0,69		0,61	0,95	0,88	0,91		0,90	0,77				
PO <sub>4</sub>	0,94	0,58	0,59		0,68	0,58	0,66	0,49	0,53	0,55		0,69	0,50			
P <sub>og</sub> P <sub>tot</sub>	0,94	0,78	0,79	0,50	0,76	0,59	0,80	0,69	0,71	0,51		0,73	0,64	0,93		
Odpływ Outflow	0,51	0,91	0,92	0,75			0,82	0,96	0,91		0,84	0,51	0,83		0,61	
Opad Precipitation	0,53	0,53	0,70		0,48		0,53	0,62	0,58						0,53	0,61

Objaśnienia: SR – substancje rozpuszczone, Z – zawiesina, N<sub>K</sub> – azot kjeldahlowski.

Explanations: SR – soluble substances, Z – suspension, N<sub>K</sub> – Kjeldahl nitrogen.

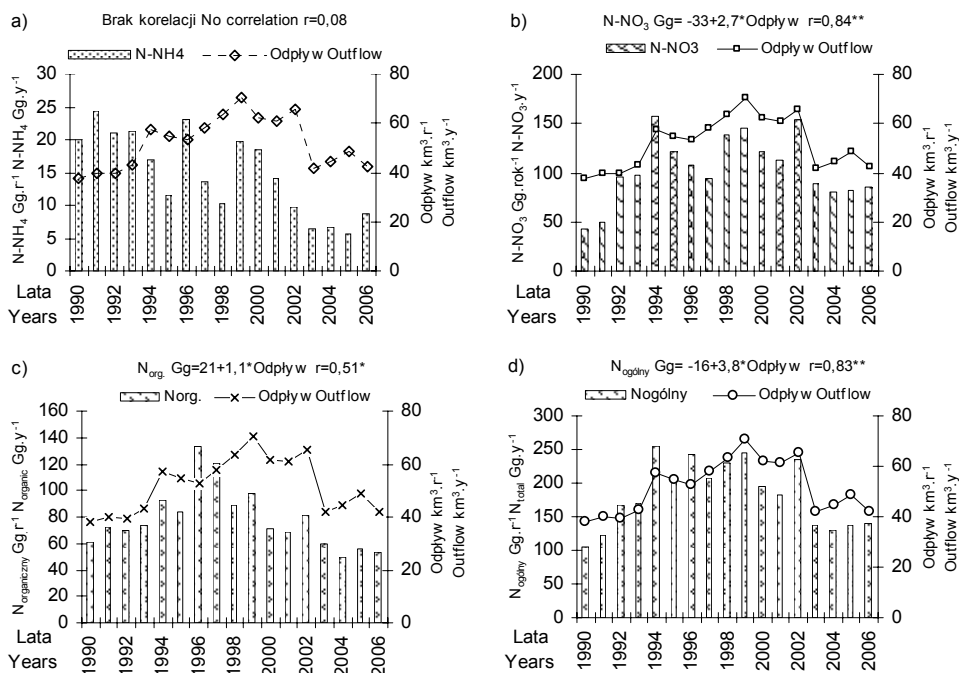


Rys. 3. Roczne ładunki substancji mineralnych wnoszonych rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006 na tle odpływu wody: a) chlorków, b) siarczanów, c) wapnia, d) magnezu;  $r$  – współczynnik korelacji, \* – istotny, gdy  $p < 0,05$ , \*\* – istotny, gdy  $p < 0,01$

Fig. 3. Annual loads of mineral substances delivered by rivers from Poland into the Baltic Sea in 1990–2006 on the background of water outflow: a) chloride, b) sulphate, c) calcium, d) magnesium;  $r$  – correlation coefficient, \* – significant at  $p < 0.05$ , \*\* – significant at  $p < 0.01$

nanym poziomie do 1996 r., wyraźnie zwiększył się po powodzi w 1997 r., by następnie systematycznie zmniejszyć się prawie dwukrotnie (tab. 5a). Mniej wyraźne zmiany wykazywało kształtowanie się ładunku fosforu ogólnego, który zwiększał się do 1999 r., by następnie zmniejszać się wraz z malejącym odpływem rys. 5b). Słaba zależność korelacyjna zmian ładunków obydwóch postaci fosforu z odpływem wskazuje na ich, przynajmniej częściowe, pochodzenie ze źródeł punktowych.

Zmiany odpływu i wynoszonych ładunków w czasie. Obserwano trzy wyraźne przedziały czasu ze zmniejszonym lub zwiększonym odpływem, którym towarzyszyły odpowiednie zmiany ładunków. Pierwszy okres o zmniejszonym odpływie w latach od 1990 do 1993 – średni odpływ  $40 \text{ km}^3 \cdot \text{r}^{-1}$ , drugi o zwiększonym odpływie w latach od 1994 do 2002 – średni odpływ  $61 \text{ km}^3 \cdot \text{r}^{-1}$  oraz trzeci, o ponownie zmniejszonym odpływie, w latach od 2003 do 2006 – średni odpływ  $44 \text{ km}^3 \cdot \text{r}^{-1}$ . Ładunki substancji wykazywały w tych okresach podobne zmiany zwiększania się lub zmniejszania, lecz nie zawsze zgodnie z tendencjami zmian odpływu, co wymagałoby bardziej szczegółowego omówienia. Zmiany ładunku substancji organicznych, opisanych ChZT-Cr, pokrywały się w pełni ze zmianami odpływu (rys. 2c). Podobny rozkład miały zmiany tego ładunku, opisanego ChZT-Mn, chociaż ładunek ten zmniejszył się w trzecim okresie nieproporcjonalnie



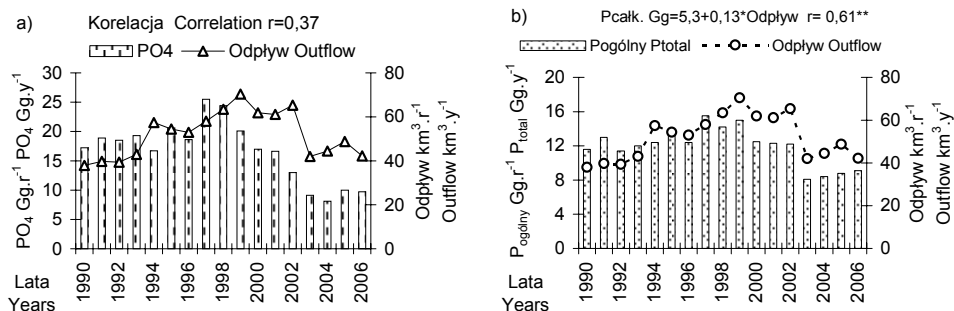
Rys. 4. Roczne ładunki azotu wnoszone rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006 na tle odpływu wody: a) azotu amonowego, b) azotu azotanowego, c) azotu organicznego, d) azotu ogólnego;  $r$  – współczynnik korelacji, \* – istotny, gdy  $p < 0,05$ , \*\* – istotny, gdy  $p < 0,01$

Fig. 4. Annual loads of nitrogen delivered by rivers from Poland into the Baltic Sea in 1990–2006 on the background of water outflow: a) ammonium nitrogen, b) nitrate nitrogen, c) organic nitrogen, d) total nitrogen;  $r$  – correlation coefficient, \* – significant at  $p < 0.05$ , \*\* – significant at  $p < 0.01$

do odpływu (rys. 2b). Rozkład ładunku opisanego BZT<sub>5</sub> nie wykazywał zgodności ze wzorem odpływu do 1999 r., by w następnych latach pokrywać się z nim w pełni (rys. 2a). Być może odmienności w rozkładzie ładunków BZT<sub>5</sub> i ChZT-Mn wynikają z obserwowanego zmniejszania się w czasie ładunku azotu organicznego, który zwiększał się tylko w latach 1994–1999 (rys. 4c).

Zmiany ładunków wapnia i magnezu są wielkością, na którą działalność człowieka ma nieistotny wpływ, wykazywały pełną zgodność ze wzorem zmian odpływu, aczkolwiek najbardziej widoczną od 1999 r. (rys. 3c, d). Podobną zależność spełniała zmienność ładunku siarczanów (3b). Ładunek chlorków, o nieistotnej korelacji z odpływem, był również najmniejszy w trzecim okresie zmian odpływu (rys. 3a). Jedynie sumaryczny ładunek trzech postaci azotu pokrywał się ze wzorem zmian odpływu (rys. 4d). Ładunek azotu azotanowego wykazywał również wysoce istotną korelację z odpływem, jednak obraz zależności był mniej widoczny (rys. 4b). Zmniejszanie się ładunku azotu amonowego i azotu organicznego wraz z upływem lat zniekształcało obraz ich wielkości w zależności od odpływu (rys. 4a, c). Podobny wpływ obserwowano wyraźnie w zmianach ładunku fosforanów (rys. 5a). Ładunek fosforu całkowitego w latach 1990–1993 odbiegał od wzoru zmian odpływu, by w następnych latach być z nim w zgodzie (rys. 5b).





Rys. 5. Roczne ładunki fosforu wnoszone rzekami z Polski do Morza Bałtyckiego w latach 1990–2006 na tle odpływu wody: a) fosforanów, b) fosforu ogólnego;  $r$  – współczynnik korelacji, \* – istotny, gdy  $p < 0,05$ , \*\* – istotny, gdy  $p < 0,01$

Fig. 5. Annual loads of phosphorus delivered by rivers from Poland into the Baltic Sea in 1990–2006 on the background of water outflow: a) phosphate, d) total phosphorus;  $r$  – correlation coefficient, \* – significant at  $p < 0.05$ , \*\* – significant at  $p < 0.01$

## PODSUMOWANIE I DYSKUSJA

Omawiane wyniki pomiarów odpływu i ładunków, zestawiane w rocznikach statystycznych, dotyczą efektu końcowego, bez wnikania w zjawiska przebiegające w zlewni i w płynącej wodzie rzek. Jednakże ten efekt końcowy stanowi przedmiot głównego zainteresowania przy podejmowaniu działań na rzecz ochrony środowiska Morza Bałtyckiego przed zanieczyszczeniem substancjami eutrofizującymi. Działania te mogą być skuteczne tylko po odpowiednim rozpoznaniu źródeł substancji objętych monitoringiem.

Podjęte w pracy próby rozpoznania opierają się na analizie zmian ładunków w kolejnych latach na tle zmian wielkości odpływu wody oraz na zależności korelacyjnej między tymi zmianami. Za wzorec obszarowego pochodzenia substancji wnoszonych do Morza Bałtyckiego przyjęto zmiany ładunków wapnia i magnezu, na których stężenie w wodzie rzek mogą mieć tylko niewielki wpływ zrzuty ścieków komunalnych lub przemysłowych. Korelacja między zmianami ładunków wapnia i magnezu była wysoce istotna ze zmianami odpływu. Za wzorec punktowego pochodzenia substancji przyjęto więc zmiany ładunków chlorków, które to nie wykazują korelacji z odpływem (tab. 3a). Zrzuty tego składnika z wodami kopalnianymi oraz z innych źródeł antropogenicznych [SAPEK, 2008] powodują, że ich przecięte stężenie chlorków w wodzie Odry i Wisły u ich ujścia są prawie dziesięć razy większe niż ich spotykane średnie wartości [POLAŃSKI, SMULIKOWSKI, 1969].

O obszarowym pochodzeniu ładunku substancji organicznych, opisanego ładunkiem ChZT-Cr, świadczy wysoce istotny współczynnik determinacji ( $R^2 = 0,85$ ) między ich ładunkiem a odpływem wody do morza (tab. 2). Ładunek ten, pochodzący z założenia ze ścieków bytowych, a wprowadzany do rzek nie ulegał większym zmianom w kolejnych latach, a oczekiwano malejącego trendu, jako skutku budowy nowych oczyszczalni ścieków i usprawniania istniejących. Przeto ładunek substancji pochodzący ze ścieków winien być niezależny od objętości wody odprowadzanej do morza. Mocnym potwierdzeniem

obszarowego pochodzenia ładunku substancji organicznych jest wysoce istotny współczynnik korelacji między nim a ładunkiem wapnia i magnezu oraz brak istotności tego współczynnika z ładunkiem chlorków (tab. 2). Obszarowe pochodzenie mają również ładunki substancji rozpuszczonych i siarczanów (tab. 2).

Ocena pochodzenia ładunku związków azotu jest bardziej złożona. Ładunek azotu amonowego malał wyraźnie w kolejnych latach i nie wykazywał korelacji z odpływem. Obserwowano jednak jego słabą korelację z ładunkiem obydwu postaci fosforu, co nie pozwala wykluczyć jego pochodzenia ze ścieków lub składowisk nawozów naturalnych. Ładunek azotu organicznego (kjeldahlowskiego) wykazywał wprawdzie nikłą korelację z odpływem oraz ładunkami wapnia i magnezu, co może być argumentem za przyjęciem możliwości jego pochodzenia ze źródeł punktowych. W miarę zmniejszania się ładunku azotu amonowego zwiększał się ładunek produktu jego nityfikacji – azotu azotanowego, co można uznać za skutek lepszego natlenienia wody rzek lub też zwiększonego wymywania azotanów ze źródeł obszarowych. Mimo zwiększania się ładunku azotu azotanowego w kolejnych latach, obserwowano jego wysoką korelację z odpływem oraz ładunkami wapnia i magnezu, co sugeruje, iż to zwiększanie się jego ładunku wynika ze zjawisk obszarowych. Zwiększony odpływ wody do morza nie pochodzi bezpośrednio z wody opadowej, lecz ze zwiększonego spływu powierzchniowego i podpowierzchniowego z gleby, wynoszącego więcej azotanów. Całkowity ładunek azotu (azot ogólny) jest sumarycznym ładunkiem trzech postaci azotu, z których największy jest ładunek azotu azotanowego. Całkowity ładunek azotu jest stosunkowo mały i na stabilnym poziomie, gdy odpływ nie przekracza  $50 \text{ km}^3$  na rok (rys. 3d). Większych zrzutów azotu do morza można spodziewać się, gdy odpływ będzie większy, zwłaszcza jak to miało miejsce w kolejnych latach 1994–2002.

Duży udział źródeł punktowych w postawianiu ładunków fosforu potwierdzają dwie fazy czasowe zmian ładunku fosforanów. W pierwszej zwiększał się on do 1998 r., by w drugiej się zmniejszać wyraźnie. Wprawdzie zmiany w obydwóch fazach były proporcjonalne do zmian odpływu, lecz wyraźne zmniejszanie się ładunku po 1998 r. jest wynikiem ograniczenia zrzutu ze źródeł punktowych. Ten wzór zależności tylko częściowo odnosi się do zmian całkowitego ładunku fosforu, odbiegając od wzoru odpływu w latach 1990–1995, kiedy to proces ograniczania ładunku fosforu w ściekach dopiero się zaczynał (rys. 5a). Zmiany ładunku fosforanów są zbliżone do wzoru zmian ładunków chlorków, co wskazuje na ich punktowe pochodzenie. Stwierdzenie to odnosi się również do pochodzenia ładunków fosforu całkowitego w pierwszej fazie zmian odpływu do 1988 r., by w drugiej fazie tych zmian doszukiwać się pochodzenia obszarowego (rys. 5b).

Potwierdzono założenie pracy, że odpływ wody rzekami do morza jest naczelnym zjawiskiem rządzącym wynoszeniem substancji z obszaru kraju do Morza Bałtyckiego i że można go wykorzystywać do określania źródła tych substancji. Zjawisko to w pełni odpowiada za odprowadzane ładunki substancji pochodzenia naturalnego, jak wapnia, magnezu i siarczanów oraz substancji organicznych określanych testem ChZT-Cr, co wskazuje na obszarowe pochodzenie tych ostatnich. Ładunki azotu azotanowego i wynikające z nich ładunki azotu całkowitego są również proporcjonalne do odpływu i należy doszukiwać się ich obszarowego pochodzenia. Stwierdzone przeciętne ładunki  $104 \text{ Gg N-NO}_3 \cdot \text{r}^{-1}$  i  $183 \text{ Gg N}_{\text{całk.}} \cdot \text{r}^{-1}$  są niewspółmiernie duże w porównaniu ze  $180 \text{ Gg N}_{\text{całk.}} \cdot \text{r}^{-1}$ , które mogą maksymalnie trafić do toalet w kraju, a nie wszystkie ścieki z toalet trafiają lub mogą trafić do kanalizacji komunalnej. Ładunki fosforu do 1998 r. pochodziły głównie ze źródeł punkto-

wych. Jednakże w następnych latach coraz większego znaczenia nabiera ich pochodzenie obszarowe.

## LITERATURA

- POLAŃSKI A., SMULIKOWSKI K., 1969. *Geochemia*. Warszawa: Wydaw. Geol. ss. 663.
- Ochrona środowiska. Informacje i opracowania statystyczne, 1999–2007. Warszawa: GUS.
- SAPEK A., 2008. Chlorki w wodzie z obszarów wiejskich. *Woda Środ. Obsz. Wiej.* t. 8 z. 1 (22) s. 263–281.
- SAPEK A., SAPEK B., 2005. Strategia gospodarowania azotem i fosforem w rolnictwie w aspekcie ochrony wód Morza Bałtyckiego. W: *Gospodarowanie azotem i fosforem w rolnictwie w aspekcie poprawy jakości wód Bałtyku*. Red. B. Sapek. Zesz. Edukac. 2005/10. Falenty: Wydaw. IMUZ s. 27–38.

*Andrzej SAPEK*

### SOURCES OF SUBSTANCES DELIVERED IN RIVER WATERS FROM POLAND TO THE BALTIC SEA

*Key words: nitrogen, organic matter, phosphorus, the Baltic Sea, water outflow*

#### S u m m a r y

Data collected in the monitoring of the river water outflow from Poland territory to the Baltic Sea and loads of substances delivered in that way were used to find out the origin of these loads. It was hypothesised that water outflow to the sea is the main process responsible for discharging pollutants from Poland territory, and that it may be used to define sources of pollutants. This hypothesis was verified using the patterns of changes in calcium and magnesium loads originating from dispersed sources, and changes of chloride load originating from point sources. Changes of organic matter load, described as the load of chemical oxygen demand, as well as changes of nitrate nitrogen and total nitrogen loads followed the dispersed source pattern. The changes of phosphate and total phosphorus loads were, however, closer to the point source pattern of origin.

---

Recenzenci:

*prof. dr hab. Jan Dojlido*

*dr Michał Fic*

Praca wpłynęła do Redakcji 4.03.2008 r.