



Fundusze
Europejskie
Infrastruktura i Środowisko

Unia Europejska
Fundusz Spójności



MONOGRAFIA

*Wskaźniki fizykochemiczne w ocenie stanu
ekologicznego wód powierzchniowych
– weryfikacja standardów środowiskowych*



INSTYTUT METEOROLOGII
I GOSPODARKI WODNEJ
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY



IOŚ-PIB
INSTYTUT OCHRONY ŚRODOWISKA
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Autorzy:

Agnieszka Kolada (red.), Agnieszka Pasztaleniec, Aleksandra Bielczyńska, Agnieszka Ochocka, Sebastian Kutyla, Tamara Zalewska, Natalia Drgas, Włodzimierz Krzywiński, Krzysztof Szoszkiewicz, Daniel Gebler, Piotr Borowiec, Piotr Panek

Niniejsze opracowanie wykonano i wydrukowano na zamówienie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska i sfinansowano ze środków Programu Operacyjnego Infrastruktura i Środowisko 2014-2020 wypłacanych przez Bank Gospodarstwa Krajowego i współfinansowania krajowego

SPIS TREŚCI

ENGLISH SUMMARY	4
WPROWADZENIE.....	6
1. MONITORING WSKAŹNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD ORAZ OBSZARÓW CHRONIONYCH – WYMOGI RAMOWEJ DYREKTYWY WODNEJ.....	9
1.1 Ogólne fizyczne i chemiczne parametry jakości.....	9
1.2 Specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne	9
1.3 Wymogi dodatkowe do oceny obszarów chronionych.....	10
1.4 Typy monitoringu	13
2. PRZESŁANKI METODYCZNE DO USTALANIA STANDARDÓW ŚRODOWISKOWYCH DLA WSKAŹNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W WODACH POWIERZCHNIOWYCH.....	14
3. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO RZEK.....	18
3.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu rzek w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej.....	18
3.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu rzek w Polsce	23
3.3 Dostępność danych i metodyka rekomendacji zakresu wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych dla rzek.....	26
3.4 Rekomendacja wskaźników fizykochemicznych dla oceny stanu/potencjału ekologicznego rzek.....	28
3.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w rzekach.....	33
4. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO JEZIOR.....	45
4.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu jezior w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej.....	45
4.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu jezior w Polsce.....	53
4.3 Dostępność danych i metodyka rekomendacji wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych dla jezior	55
4.4 Rekomendacja wskaźników fizykochemicznych oceny stanu/potencjału ekologicznego jezior	58
4.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w jeziorach	64
5. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD PRZEJŚCIOWYCH I PRZYBRZEŻNYCH.....	88
5.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu wód przejściowych i przybrzeżnych w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej	88

5.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu wód przejściowych i przybrzeżnych w Polsce	90
5.4 Dostępność danych i metodyka rekomendacji wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych w wodach przybrzeżnych.....	91
5.3 Rekomendacja wskaźników charakteryzujących fizykochemiczne elementy oceny stanu/potencjału ekologicznego wód przejściowych i przybrzeżnych	96
5.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w wodach przejściowych i przybrzeżnych	99
6. MONITORING I OCENA SPEŁNIENIA DODATKOWYCH WYMOGÓW DLA OBSZARÓW CHRONIONYCH W POLSCE.....	105
6.1 Wymogi dla monitorowania obszarów chronionych.....	105
6.2 Rekomendacja wskaźników charakteryzujących fizykochemiczne elementy oceny obszarów chronionych.....	108
7. SUBSTANCJE SPECYFICZNE SYNTETYCZNE I NIESYNTETYCZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD.....	117
7.1 Monitoring substancji szczególnie niebezpiecznych w wodach krajów Europy	117
7.2 Wymogi do monitorowania substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne)	119
7.3 Przekroczenia wskaźników charakteryzujących substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego w wodach Polski.....	120
7.4 Weryfikacja wykazu i norm dla specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych	124
7.5 Geneza wykazu specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych do oceny stanu ekologicznego wód w Polsce	126
7.6 Charakterystyka niesyntetycznych i syntetycznych substancji specyficznych uwzględnionych w ocenie stanu ekologicznego wód w Polsce.....	127
7.6.1 Aldehyd mrówkowy.....	128
7.6.2 Arsen (As).....	129
7.6.3 Bar (Ba)	131
7.6.4 Bor (B)	132
7.6.5 Chrom sześciowartościowy i chrom ogólny (suma Cr ³⁺ i +Cr ⁶⁺)	133
7.6.7 Cynk (Zn)	134
7.6.8 Miedź (Cu).....	136
7.6.9 Fenole lotne – indeks fenolowy.....	137
7.6.10 Węglowodory ropopochodne – indeks oleju mineralnego	139
7.6.11 Glin (Al).....	140
7.6.12 Cyjanki wolne i związane	142

7.6.13 Molibden (Mo)	143
7.6.14 Selen (Se)	145
7.6.15 Srebro (Ag).....	147
7.6.16 Tal (Tl).....	148
7.6.17 Tytan (Ti).....	149
7.6.18 Wanad (V).....	151
7.6.19 Antymon (Sb).....	152
7.6.20 Fluorki (F).....	153
7.6.21 Beryl (Be).....	154
7.6.22 Kobalt (Co)	155
7.6.23 Cyna (Sn).....	156
7.7 Wskazania do weryfikacji wykazu i norm środowiskowych dla specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych	158
8. WYKAZ NORM (PN, EN, ISO) DO OZNACZANIA WSKAŹNIKÓW REKOMENDOWANYCH DO MONITOROWANIA	164
9. PIŚMIENNICTWO.....	170

ENGLISH SUMMARY

SYSTEM FOR MONITORING AND ASSESSMENT OF SURFACE WATERS IN POLAND BASED ON PHYSICO-CHEMICAL ELEMENTS

According to the Water Framework Directive (2000/60/EC), supporting physico-chemical elements in a high and good status should ensure the achievement of high or good condition, respectively, of biological quality elements. In Poland, the first environmental standards (boundary values between good and moderate status) for supporting physico-chemical elements for all surface water categories were developed in 2007. In 2012, these standards were verified for the first time based on the data from the monitoring performed in the period of 2007-2011. Additionally, the boundary values for high and good status classes were developed.

In the years 2017-2018, works on another update of environmental standards for physico-chemical parameters based on monitoring data from 2010-2016 have been undertaken within the project "Update of the methods for ecological status assessment of surface water based on physicochemical elements" ordered by the Chief Inspectorate for Environmental Protection in Poland. The update covered the verification of type-specific boundary values for physico-chemical parameters between high and good, and good and moderate status classes, as well as verification of the typological diversity of environmental standards against the official lake typology scheme, both current and new, planned for the implementation starting from 2021. This work presents the result of the project.

Prior to the development of the new assessment criteria, an in-depth analysis of the provisions of the Water Framework Directive (2000/60/EU) was carried out concerning monitoring and assessment of physicochemical elements for ecological status/potential, as well as additional requirements for protected areas in each water category (rivers, lakes, transitional waters, coastal waters). In addition, an analysis on monitoring and assessment of physicochemical elements for ecological status assessment in countries with similar legal status (countries implementing the WFD) and environmental conditions (countries of Central Europe and the Baltic Sea basin) was made based on the available scientific literature and the ECOSTAT working group documents. Moreover, information on the relationship between the assessment of ecological status and chemical status, in particular regarding pollutants specific to the river basins was analysed.

As a result of the extensive literature overview, indicators describing particular physicochemical elements of ecological status/potential assessment and additional requirements for protected areas for monitoring and classification were recommended, taking into account all water categories (rivers, lakes, transitional waters and coastal waters as well as canals and reservoirs/dams), typological differentiation of waters (typological schemes) and various types of monitoring (diagnostic, operational, research and protected areas). The recommended parameters are those that are to be monitored only and those that should be subject to both monitoring and classification. For the indicators recommended for monitoring, appropriate standards and their determination (PN, EN, ISO) have been indicated.

Based on the results of the review and with the use of statistical tools recommended by ECOSTAT Working Group, new criteria for assessing the ecological status of surface waters based on physicochemical indicators, have been developed.

In order to determine the scope and variability of physical and chemical parameters of surface waters in Poland, a detailed analysis of data concerning the values of physicochemical indicators derived from the state monitoring programme from the period of 2000-2016 and biological data from 2008-2016 was performed. The development of new boundary values for physicochemical elements was based on the analysis of the relationship between physicochemical elements and biological elements using a variety of statistical techniques, including primarily the methods recommended by the ECOSTAT Working Group, included in the CIS guidance "Best Practice for creating nutrients concentrations to support good ecological status" (version from May 2018). The recommended methods included linear regression analysis, categorical analysis and minimalisation of mis-match analysis, presented in details in the Guidance. Based on the results of statistical analyses, as well as on a review of the extensive literature on the linkages between abiotic and biotic components of the aquatic environment, new boundary values of quality classes of ecological status or potential for physicochemical indicators were proposed.

The new environmental standards are consistent with the provisions of the Water Framework Directive and recommendations contained in the Guideline by Common Implementation Strategy of the WFD. They allow determination of good ecological status or potential (class II) in all types of waters, and also very good or maximum status or potential (class I) in most types. The new boundary values of physicochemical indicators take into account the typological schemes of surface water categories, both used in the current river basin planning cycle 2016-2021, as well as the forthcoming planning cycle 2022-2017.

The provisions regarding new environmental standards for physicochemical supporting elements for the assessment of ecological status, ecological potential or meeting additional requirements of protected areas were proposed, which should be taken into account when updating the regulation of the Minister of Environment on the classification of surface water bodies and environmental quality standards for priority substances.

WPROWADZENIE

Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dyrektywa 2000/60/WE), nazywana Ramową Dyrektywą Wodną (RDW), określa ogólne wytyczne dotyczące oceny wód powierzchniowych i prezentowania ich jakości. Wprowadziła ona nowe, ekologiczne podejście do oceny wód, uwzględniające w większym stopniu naturalne uwarunkowania różnych typów ekosystemów wodnych (m.in. położenie geograficzne, geologię, wielkość zlewni, typologię, reżim hydrologiczny), a także naturalny lub sztuczny ich charakter.

Obowiązek monitorowania wód przez Państwa Członkowskie wynika z punktu (36) preambuły Ramowej Dyrektywy Wodnej, który stanowi, że „(...) **Państwa Członkowskie powinny monitorować zmiany stanu wód w sposób systematyczny i porównywalny w całej Wspólnocie**. Taka informacja jest konieczna dla określenia odpowiedniej podstawy dla Państw Członkowskich do opracowania programów działań dla osiągnięcia celów ustalonych na mocy niniejszej dyrektywy.” Cel i zakres monitoringu wód powierzchniowych określa Artykuł 8 RDW, który wskazuje, że „Państwa Członkowskie zapewniają opracowanie programów monitoringu stanu wód, w celu ustanowienia spójnego i kompleksowego przeglądu stanu wód na każdym obszarze dorzecza, (...) dla wód powierzchniowych, takie programy obejmują stan ekologiczny i stan chemiczny oraz potencjał ekologiczny”. Wymogi dla monitoringu wód, w tym elementy jakości dla stanu/potencjału ekologicznego, normatywne definicje, typy i częstotliwość monitoringu, dodatkowe wymogi monitoringu obszarów chronionych czy sposób prezentacji wyników klasyfikacji, wskazane są w załączniku V RDW.

Klasyfikacja stanu ekologicznego naturalnych jednolitych części wód powierzchniowych (JCWP) oraz potencjału ekologicznego sztucznych i silnie zmienionych JCWP uwzględnia trzy podstawowe grupy kryteriów:

- Biologiczne: fitobentos, fitoplankton, makrofity, makrobezkręgowce bentosowe, ichtiofauna,
- Hydromorfologiczne elementy jakości (wspierające): reżim hydrologiczny, ciągłość rzeki, warunki morfologiczne,
- Fizykochemiczne elementy jakości wód (wspierające): temperatura, zawiesina ogólna, warunki tlenowe, warunki biogenne, zasolenie, zakwaszenie oraz specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne.

W Polsce, wytyczne RDW zostały implementowane do prawodawstwa ustawą z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo Wodne (Dz.U. z 2005 r. nr 239, poz. 2019), a do praktyki monitoringu środowiska weszły na mocy rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r., w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. nr 162, poz. 1008). Konkretnie wskaźniki jakości wód oparte na kryteriach biologicznych i fizykochemicznych określone zostały w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545). Wytyczne te zostały zmodyfikowane w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 poz. 1482). **Obecnie obowiązujące** w monitoringu wód wartości graniczne klas jakości elementów fizykochemicznych wynikają z **rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r.** w sprawie sposobu klasyfikacji

stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187).

W wymienionych rozporządzeniach określono sposób i kryteria klasyfikacji stanu ekologicznego jednolitych części naturalnych wód powierzchniowych, potencjału ekologicznego sztucznych i silnie zmienionych jednolitych części wód oraz stanu chemicznego i hydromorfologicznego jednolitych części wód. Stan ekologiczny ocenia się w odniesieniu do jednolitych części wód w ciekach naturalnych (takich jak: struga, strumień, potok, rzeka), w jeziorach lub innych zbiornikach naturalnych oraz dla wód przejściowych i przybrzeżnych. Zarówno stan ekologiczny wód naturalnych, jak i potencjał ekologiczny wód sztucznych i zmienionych określa się na podstawie wyników klasyfikacji elementów fizykochemicznych, biologicznych i hydromorfologicznych. Zgodnie z wytycznymi RDW pierwszoplanowe znaczenie w ocenie stanu jednolitych części wód nadaje się biologicznym elementom jakości, natomiast znaczenie wspierające mają elementy hydromorfologiczne i fizykochemiczne.

Jednolite części wód, takie jak na przykład kanały, zbiorniki retencyjne czy też w znacznym stopniu uregulowane rzeki zaklasyfikowano jako **sztuczne lub silnie zmienione jednolite części wód**. Zostały one tak przekształcone przez człowieka, że niemożliwe jest przywrócenie im stanu naturalnego. W ich przypadku określa się **potencjał ekologiczny**. W zależności od wartości parametrów określa się go jako maksymalny, dobry, umiarkowany, słaby lub zły.

Kryteria klasyfikacji potencjału ekologicznego opierają się na analogicznych założeniach, co klasyfikacja stanu ekologicznego (elementy jakości wód i wskaźniki jakości wód), ale z założenia powinny być one mniej rygorystyczne w porównaniu do stanu ekologicznego. Dla przykładu, biologiczne elementy jakości maksymalnego potencjału ekologicznego muszą odpowiadać w największym możliwym stopniu wartościom związanym z najbardziej zbliżonym typem jednolitej części wód powierzchniowych, przy warunkach fizycznych wynikających z charakterystyki sztucznej lub silnie zmienionej jednolitej części wód (zgodnie z zapisami RDW).

Rozporządzenie określa dobór wskaźników oraz ich wartości graniczne dla klas oceny stanu ekologicznego (dla naturalnych JCWP) i potencjału ekologicznego (dla silnie zmienionych naturalnych JCWP oraz sztucznych JCWP), przy czym granice dla wszystkich kategorii wód powierzchniowych znajdują się w załącznikach nr 1-6 do rozporządzenia. Wartości graniczne odnoszą się do wskaźników biologicznych, hydromorfologicznych i fizykochemicznych, przy czym te dwie ostatnie grupy pełnią rolę wspierającą dla wskaźników biologicznych, i w przypadku zarówno naturalnych, jak i silnie zmienionych części wód są, i zgodnie z załącznikiem V dyrektywy powinny być, w zasadzie tożsame.

W niniejszym opracowaniu dokonano przeglądu i weryfikacji wskaźników fizykochemicznych, stosowanych w ocenie stanu ekologicznego i potencjału ekologicznego wód w Polsce w zakresie ich doboru oraz wartości granicznych klas stanu ekologicznego. Zakres niniejszego opracowania obejmował opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych elementów oceny jakości wód powierzchniowych z uwzględnieniem uwarunkowań prawnych monitoringu i oceny stanu lub potencjału ekologicznego wód śródlądowych na podstawie elementów fizykochemicznych. Przeanalizowano zapisy Ramowej Dyrektywy Wodnej oraz ich transpozycji do prawa krajowego w zakresie monitoringu i oceny fizykochemicznych elementów stanu lub potencjału ekologicznego oraz spełnienia dodatkowych wymogów obszarów chronionych, dokonano przeglądu rozwiązań w tym zakresie, stosowanych w innych krajach

europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej oraz przedstawiono wstępną rekomendację wskaźników charakteryzujących fizykochemiczne elementy oceny stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego oraz spełnienia wymogów dodatkowych, wskazanych do badania i klasyfikowania w państwowym monitoringu środowiska w Polsce.

Opracowując standardy środowiskowe dla wskaźników fizykochemicznych uwzględniono zapisy powyższych dokumentów, jak również wyniki uzgodnień grupy roboczej ECOSTAT, dotyczące środowiskowych norm jakości dla substancji biogennych (azot i fosfor), zawarte w dokumencie „*Best Practice for establishing nutrient concentrations to support good ecological status*” (CIS Guidance, 2018). Wytyczne te są wynikiem ponad czteroletniej pracy Grupy Roboczej ds. Biogenów, powołanej przy GR ECOSTAT, a ich celem jest dostarczenie państwom członkowskim wskazówek, których zastosowanie nie jest obowiązkowe, stanowi jednak wsparcie do opracowania standardów środowiskowych dla azotu i fosforu w wodach powierzchniowych w celu zapewnienia spójności i jednolitości podejścia metodycznego oraz osiągnięcia dobrego stanu wód powierzchniowych.

1. MONITORING WSKAŹNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD ORAZ OBSZARÓW CHRONIONYCH – WYMOGI RAMOWEJ DYREKTYWY WODNEJ

1.1 Ogólne fizyczne i chemiczne parametry jakości

Ogólne chemiczne i fizykochemiczne parametry jakości wód rozumiane są jako elementy wspierające elementy biologiczne (zapewniające dobry stan zespołów organizmów wodnych zasiedlających ekosystem). Parametry ogólne dla wód powierzchniowych, tj. rzek, jezior wód przejściowych i przybrzeżnych obejmują: (i) przejrzystość (z wyłączeniem rzek); (ii) warunki termiczne; (iii) warunki natlenienia; (iv) zasolenie; (v) substancje biogenne oraz (vi) stan zakwaszenia (tylko dla rzek i jezior). Elementy jakości stosowane do sztucznych i silnie zmienionych części wód powierzchniowych są stosowane do jednej z czterech kategorii naturalnych wód powierzchniowych (rzek, jezior, wód przejściowych, wód przybrzeżnych), najbardziej przypominającej odpowiednią silnie zmienioną lub sztuczną część wód.

Dla wszystkich kategorii wód, w **bardzo dobrym stanie ekologicznym**, wartości fizykochemicznych elementów odpowiadają całkowicie lub prawie całkowicie warunkom niezakłóconym, stężenia substancji biogennych pozostają w zakresie odpowiadającym normalnie warunkom niezakłóconym, a poziomy zasolenia, pH, bilans tlenu, zdolność neutralizacji kwasów oraz temperatura nie wykazują oznak zmian na skutek działalności antropogenicznej i pozostają w zakresie odpowiadającym normalnie warunkom niezakłóconym. **W dobrym stanie ekologicznym**, wartości parametrów chemicznych i fizykochemicznych nie wykraczają poza zakresy ustalone dla zapewnienia prawidłowego funkcjonowania określonego typu ekosystemu i osiągnięcia właściwych dla stanu dobrego wartości dla biologicznych elementów jakości.

1.2 Specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne

Odrębną grupę wspierających parametrów jakości wód stanowią zanieczyszczenia specyficzne, obejmujące: (i) zanieczyszczenie wszystkimi substancjami priorytetowymi zidentyfikowanymi jako odprowadzane do części wód; (ii) zanieczyszczenie innymi substancjami zidentyfikowanymi jako odprowadzane w znacznych ilościach do części wód.

Państwa członkowskie są zobowiązane do wskazania "specyficznych zanieczyszczeń" (tj. zanieczyszczeń odprowadzanych w znacznych ilościach) z ogólnej listy głównych typów zanieczyszczeń zawartej w dyrektywie. W przypadku substancji uznanych za niebezpieczne na szczeblu lokalnym, dorzeczu lub na poziomie krajowym (znane jako zanieczyszczenia specyficzne dla dorzecza), ale niebędących substancjami priorytetowymi (PS – *priority substances*) i priorytetowymi substancjami niebezpiecznymi (PHS – *priority hazardous substances*) na poziomie UE, normy są ustalane przez rządy krajowe, a wyniki monitorowania są uwzględniane w ocenie stanu ekologicznego. Normy jakości środowiska dotyczące specyficznych substancji zanieczyszczających mają zostać ustalone w taki sposób, aby w przypadku spełnienia norm nie wystąpiły niekorzystne skutki dla roślin i zwierząt wodnych.

W stanie bardzo dobrym, stężenia specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych powinny być bliskie zeru lub co najmniej poniżej poziomów wykrywalności najbardziej zaawansowanych i powszechnie stosowanych technik analitycznych (stężenie tłowe). **W stanie dobrym**, stężenia nie przekraczają norm ustanowionych zgodnie z procedurą określoną w ppkt. 1.2.6 załącznika V RDW bez naruszenia zapisów dyrektywy 91/414/WE oraz dyrektywy 98/8/WE.

1.3 Wymogi dodatkowe do oceny obszarów chronionych

Artykuł 6 RDW nakłada na państwa członkowskie wymóg opracowania rejestru obszarów chronionych, które muszą zostać poddane monitorowaniu pod kątem spełnienia dodatkowych celów środowiskowych. Załącznik 2 dyrektywy podaje następujące rodzaje obszarów chronionych:

- i) obszary przeznaczone do poboru wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi na mocy art. 7;
- ii) obszary przeznaczone do ochrony gatunków wodnych o znaczeniu ekonomicznym;
- iii) części wód przeznaczone do celów rekreacyjnych, w tym obszary wyznaczone jako kąpieliska na mocy dyrektywy 76/160/EWG;
- iv) obszary wrażliwe na substancje biogenne, w tym obszary wyznaczone jako strefy wrażliwe na mocy dyrektywy 91/676/EWG oraz obszary wyznaczone jako tereny wrażliwe na mocy dyrektywy 91/271/EWG;
- v) obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, gdzie utrzymanie lub poprawa stanu wód jest ważnym czynnikiem w ich ochronie, w tym właściwe miejsca w ramach programu Natura 2000, wyznaczone na mocy dyrektywy 92/43/EWG oraz dyrektywy 79/409/EWG.

Dla obszarów tych RDW wyznacza **podstawowe cele środowiskowe** (osiągnięcie dobrego stanu wód powierzchniowych, czyli dobrego stanu/potencjału ekologicznego i dobrego stanu chemicznego) oraz cele dodatkowe, specyficzne dla danego typu obszaru.

- ***Obszary przeznaczone do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi***

Art. 7 ust. 1 Ramowej Dyrektywy Wodnej wprowadza obowiązek monitoringu jednolitych części wód, które dostarczają średnio powyżej 100 m³ wody pitnej na dobę, odwołując się w kwestii sposobu jego prowadzenia do załącznika V. Jako **cel dodatkowy** dla tych jednolitych części wód powierzchniowych, art. 7 ust. 2 RDW ustanawia spełnianie przez ujmowaną z tych JCWP i uzdatnioną wodę wymogów dyrektywy Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. Urz. WE L 330 z 05.12.1998 późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 4, str. 90), dla obszaru chronionego.

Ppkt 1.3.5 załącznika V do Ramowej Dyrektywy Wodnej określa dodatkowe wymogi monitorowania dla obszarów chronionych – w tym dla punktów poboru wody do spożycia, definiując w ich przypadku ogólny zakres monitoringu, na który składają się: (i) wszystkie zrzucane substancje priorytetowe (co w rzeczywistości oznacza monitoring chemicznego stanu wód), (ii) inne substancje zrzucane w znacznych ilościach, które mogą wpływać na stan wód i które są kontrolowane przepisami dyrektywy w sprawie wody do spożycia (czyli dyrektywy 98/83/WE); część z nich również należy do grupy substancji priorytetowych.

Dyrektywa 75/440/EWG z dnia 16 czerwca 1975 r. w sprawie wymogów jakościowych i zasad monitoringu wód powierzchniowych wykorzystywanych do celów spożywczych (Dz. Urz. WE L 194 z 25.07.1975, str. 26, z późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 1, str. 17), wprowadzała podział wód powierzchniowych wykorzystywanych do poboru wody pitnej na trzy kategorie jakości: A1 (najlepszą), A2 i A3 (najgorszą), przypisując do każdej z nich odpowiedni proces uzdatniania wody oraz zobowiązywała państwa członkowskie EWG/Unii

Europejskiej do określenia dla każdej kategorii dopuszczalnych wartości wskaźników jakości wód, nie mniej rygorystycznych niż wartości I (obowiązkowe) i w miarę możliwości uwzględniających wartości G (zalecane), podane w załączniku II do dyrektywy. Dyrektywa 79/869/EWG z dnia 9 października 1979 r. dotycząca metod pomiaru i częstotliwości pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej w Państwach Członkowskich (Dz. Urz. WE L 271 z 29.10.1979, str. 44, z późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 1, str. 118) zobowiązywała państwa członkowskie do stosowania referencyjnych metod analizy wody określonych w załączniku I do dyrektywy oraz do ustalenia częstotliwości pobierania próbek wód i wykonywania analiz, zgodnie z załącznikiem II do dyrektywy.

Zgodnie z art. 22 ust. 1 RDW, obie dyrektywy utraciły moc 7 lat od dnia wejścia w życie RDW, czyli 22 grudnia 2007 r.

- **Obszary przeznaczone do ochrony gatunków wodnych o znaczeniu ekonomicznym**

Dla jednolitych części wód powierzchniowych, przeznaczonych do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym art. 4 ust. 1 lit. a) i c) RDW, obok celu podstawowego, określa cel dodatkowy, jakim jest zgodność ze wszystkimi normami i celami określonymi w prawodawstwie wspólnotowym, w ramach którego zostały ustalone obszary chronione.

W kwestii osiągnięcia celu dodatkowego dla tych wód śródlądowych, RDW odnosiła się do dyrektywy Rady z dnia 18 lipca 1978 r. w sprawie jakości słodkich wód wymagających ochrony lub poprawy w celu zachowania życia ryb (78/659/EWG) (Dz. Urz. WE L 222 z 14.08.1978, str. 1, z późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz.15, t. 1, str. 77). Dyrektywa ta jednak, zgodnie z art. 22 ust. 2 Ramowej Dyrektywy Wodnej, utraciła moc 13 lat od dnia wejścia RDW w życie, czyli 22 grudnia 2013 r.

- **Części wód przeznaczone do celów rekreacyjnych, w tym obszary wyznaczone jako kąpieliska na mocy dyrektywy 76/160/EWG**

Dla jednolitych części wód przeznaczonych do celów rekreacyjnych, w tym obszarów wyznaczonych jako kąpieliska, art. 4 ust. 1 lit. a) i c) RDW ustanawia jako **cel dodatkowy** zgodność ze wszystkimi normami i celami określonymi w prawodawstwie wspólnotowym, w ramach którego zostały ustalone obszary chronione.

Aktem prawa Unii Europejskiej, do którego odnosi się RDW, jest dyrektywa 2006/7/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 r. dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach i uchylająca dyrektywę 76/160/EWG (Dz. Urz. UE L 64 z 04.03.2006, str. 37, z późn. zm.). Art. 5 ust. 1 tej dyrektywy wprowadza czterostopniową klasyfikację jakości wody w kąpieliskach: „niedostateczna”, „dostateczna”, „dobra”, „doskonała”. Zgodnie z art. 4 ust. 1 dyrektywy ocenę jakości wody przeprowadza się przede wszystkim w oparciu o określone w załączniku I do dyrektywy normy dla dwóch wskaźników mikrobiologicznych: *Escherichia coli* oraz *Enterococcus sp.*. Rolę dodatkowego kryterium oceny jakościowej pełnią wyniki obserwacji: rozmnożenia sinic (art. 8) i glonów (art. 9 ust. 1) oraz występowania takich zanieczyszczeń jak: pozostałości smoliste, szkło, plastik, guma lub inne odpady (art. 9 ust. 2). Wynika z tego, że dyrektywa nie wprowadza żadnych dodatkowych parametrów fizykochemicznych do oceny

spełnienia celów dodatkowych dla obszarów jednolitych części wód przeznaczonych do celów rekreacyjnych, w tym kąpieliskowych.

- **Obszary wrażliwe na substancje biogenne, w tym obszary wyznaczone jako strefy wrażliwe na mocy dyrektywy 91/676/EWG oraz jako tereny wrażliwe na mocy dyrektywy 91/271/EWG**

Dla jednolitych części wód powierzchniowych wrażliwych na eutrofizację wywołaną odprowadzaniem ścieków komunalnych, obok podstawowego celu środowiskowego, którym jest osiągnięcie dobrego stanu wód powierzchniowych, czyli dobrego stanu/potencjału ekologicznego i dobrego stanu chemicznego, art. 4 ust. 1 lit. a) i c) RDW ustanawia **cel dodatkowy**, którym zgodność ze wszystkimi normami i celami określonymi w prawodawstwie wspólnotowym, w ramach którego zostały ustalone obszary chronione – chodzi tutaj o dyrektywę Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotyczącą oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG) (Dz. Urz. WE L 135 z 30.05.1991, str. 40, z późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 2, str. 26). Art. 15 ust. 2 dyrektywy 91/271/EWG wprowadza wymóg odpowiedniego monitoringu wód, do których są zrzucane ścieki komunalne, jeżeli przewiduje się znaczący wpływ zrzutów na stan środowiska.

Załącznik IV RDW zalicza do obszarów chronionych również tzw. obszary szczególnie narażone (OSN), wyznaczone w ramach wdrożenia dyrektywy Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotyczącej ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG) (Dz. Urz. WE L 375 z 31.12.1991, str. 1, z późn. zm. - Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 2, str. 68) – tzw. dyrektywy azotanowej. Zgodnie z art. 3 ust. 5 dyrektywy azotanowej państwo członkowskie UE nie musi wyznaczać OSN, jeżeli stosuje program działań ochronnych przed zanieczyszczeniem azotanami pochodzenia rolniczego na całym swoim terytorium.

- **Obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, gdzie utrzymanie lub poprawa stanu wód jest ważnym czynnikiem w ich ochronie, w tym właściwe miejsca w ramach programu Natura 2000, wyznaczone na mocy dyrektywy 92/43/EWG oraz dyrektywy 79/409/EWG.**

Prawodawca europejski ustanowił dla jednolitych części wód powierzchniowych mających znaczenie dla ochrony siedlisk lub gatunków, jako **cel dodatkowy** zgodność ze wszystkimi normami i celami określonymi w prawodawstwie wspólnotowym, w ramach którego zostały ustalone obszary chronione (art. 4 ust. 1 lit. a) i c) RDW). „Prawodawstwo wspólnotowe”, do którego nawiązuje cel dodatkowy oznacza w tym przypadku dwa akty prawne: (i) Dyrektywę Siedliskową, czyli dyrektywę Rady 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory (Dz. Urz. WE L 206 z 22.07.1992, str. 7, z późn. zm. – Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 2, str. 102), (ii) Dyrektywę Ptasią, czyli dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/147/WE z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie ochrony dzikiego ptactwa (Dz. Urz. UE L 20 z 26.01.2010, str. 7, z późn. zm.).

Ppkt 1.3.5 załącznika V RDW, oprócz ogólnego zakresu monitoringu JCWP wykorzystywanych do poboru wody pitnej, określa zasady monitorowania wód stanowiących obszary chronione ze względu na konieczność ochrony gatunków i siedlisk w myśl Dyrektywy Siedliskowej. Obszary te należy włączyć do programu monitoringu operacyjnego, jeżeli są zagrożone niespełnieniem celów

środowiskowych, a monitoring prowadzi do czasu ich osiągnięcia. Zakres monitoringu, zgodnie z ppkt 1.3.2 załącznika V RDW, powinien obejmować wskaźniki charakterystyczne dla oddziaływania, pod którego wpływem znajdują się JCWP. Ogólnie rzecz biorąc, należy monitorować odpowiednie wskaźniki biologiczne i hydromorfologiczne najbardziej wrażliwe na to oddziaływanie, a także wszystkie zrzucane substancje priorytetowe oraz inne substancje zanieczyszczające odprowadzane w znacznych ilościach – co faktycznie może oznaczać prawie każdy ze wskaźników stanu chemicznego JCWP i każdy wskaźnik stanu/potencjału ekologicznego JCWP.

Dyrektywa Siedliskowa nie zawiera żadnych konkretnych regulacji odnośnie monitoringu wód na obszarach ochrony przyrody. Art. 10 ust. 1 Dyrektywy Ptasiej zobowiązuje państwa członkowskie do wspierania badań na rzecz ochrony ptaków, w szczególności dotyczących tematów wymienionych w załączniku V do dyrektywy – jednym z nich jest badanie niekorzystnego wpływu zanieczyszczeń chemicznych na poziomy populacji gatunków ptaków. Można przyjąć, że chodzi w tym także o zanieczyszczenia wód.

1.4 Typy monitoringu

Dyrektywa wyróżnia trzy typy monitoringu: diagnostyczny, operacyjny i ewentualnie badawczy, w których monitorowane są parametry wskaźnikowe dla określenia stanu każdego odpowiedniego elementu jakości.

Monitoring diagnostyczny jest projektowany w celu: dokonania oceny podatności JCWP na oddziaływania antropogeniczne, projektowania następnych programów monitorowania, oceny zmian długoterminowych w warunkach naturalnych oraz wynikających z działalności antropogenicznej. Punkty monitorowania diagnostycznego ustanawiane są na takiej liczbie JCWP, aby zgromadzone dane umożliwiły przeprowadzenie oceny stanu wód w obszarze każdego dorzecza, a zwłaszcza w punktach gdzie zmienność przepływu jest znaczna, gdzie wymagane jest oszacowanie ładunku zanieczyszczeń, przekraczającego granice Państwa Członkowskiego UE lub wprowadzanego do środowiska morskiego. Warto tutaj nadmienić, że wskazana w polskim tłumaczeniu dyrektywy konieczność ustanowienia punktów monitoringu diagnostycznego w miejscach gdzie „zmienność przepływu jest znaczna” wynika najprawdopodobniej z niewłaściwej interpretacji tekstu oryginalnego, który wskazuje raczej na wielkość przepływu („...at points where the rate of water flow is significant”), a nie jego zmienność. Monitoring diagnostyczny przeprowadzany jest dla parametrów wskaźnikowych dla wszystkich elementów jakości.

Monitoring operacyjny ustalany jest dla JCWP zagrożonych niespełnieniem celów środowiskowych lub w celu oceny skuteczności zastosowanych środków/działań. Ustalany jest w wystarczającej liczbie punktów dla oceny wielkości i wpływu źródeł punktowych lub rozproszonych. Monitorowane są parametry wskaźnikowe dla oddziaływań antropogenicznych, którym podlega dana JCWP.

Monitoring badawczy przeprowadzany jest w celu ustalenia przyczyn przekroczeń, niespełnienia celów środowiskowych oraz wielkości i wpływów zanieczyszczeń przypadkowych.

Częstotliwość monitorowania ustalana jest tak, aby zapewnić zebranie wystarczających danych do wiarygodnej oceny stanu danego elementu jakości, w sposób zapewniający osiągnięcie akceptowanego poziomu ufności i dokładności, z uwzględnieniem zmienności parametrów, wynikającej zarówno z warunków naturalnych, jak i presji antropogenicznych.

Cykliczność monitoringu wód oraz minimalne częstotliwości badania poszczególnych parametrów/grup parametrów w monitoringu określa załącznik V dyrektywy, a interpretację i doszczegółowienie zapisów załącznika w tym zakresie zawiera Przewodnik CIS nr 7 „Monitoring under the Water Framework Directive” (CIS Guidance No 7). Zgodnie z zapisem pkt. 1.3.1 załącznika V dyrektywy „monitoring diagnostyczny przeprowadzany jest w każdym przekroju pomiarowym przez okres jednego roku podczas okresu objętego planem gospodarowania wodami w dorzeczu”, czyli raz na 6 lat, a jeśli wyniki badań wskazują na stan co najmniej dobry i nie ma zagrożenia pogorszenia tego stanu, wówczas częstotliwości monitorowania można ograniczyć do co trzeciego planu, tj. raz na 18 lat. W przypadku monitoringu operacyjnego, pkt 2.4.3 załącznika V dyrektywy stanowi, że „monitoring operacyjny przeprowadzany jest w okresach między programami monitoringu diagnostycznego”.

Minimalne częstotliwość badania poszczególnych parametrów w monitoringu diagnostycznym podaje pkt. 1.3.4 załącznika V dyrektywy, przy czym każdy kraj może tę częstotliwość zwiększyć. W przypadku monitoringu operacyjnego założeniem jest taka częstotliwość badań, która umożliwi wiarygodną ocenę stanu monitorowanych parametrów, chociaż jak wskazuje przewodnik CIS nr 7, zazwyczaj kraje stosują tę samą częstotliwość, którą dyrektywa wskazuje dla monitoringu diagnostycznego.

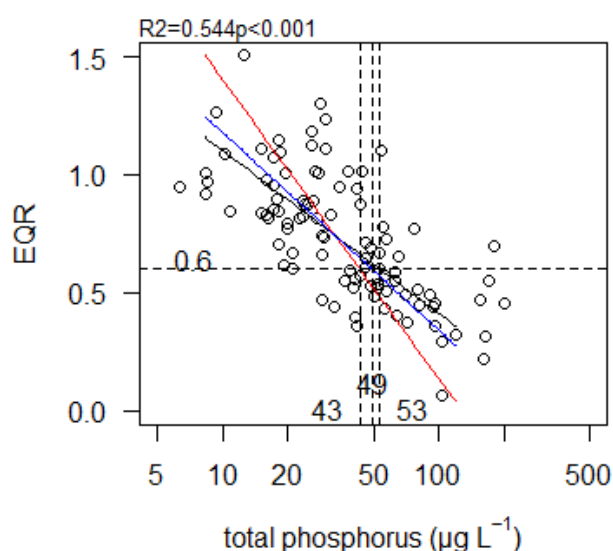
2. PRZESŁANKI METODYCZNE DO USTALANIA STANDARDÓW ŚRODOWISKOWYCH DLA WSKAŹNIKÓW FIZYKOCHEMICZNYCH W WODACH POWIERZCHNIOWYCH

Zgodnie z zapisami i intencją RDW, wspomagające elementy fizykochemiczne w stanie bardzo dobrym i dobrym powinny zapewnić („*to ensure*”) osiągnięcie bardzo dobrego lub dobrego stanu **elementów biologicznych**. Zatem, podstawą wyprowadzenia tych standardów jest stan elementów biologicznych, a normy środowiskowe dla elementów fizykochemicznych oznaczają takie wartości graniczne, które minimalizują ryzyko wystąpienia stanu gorszego niż dobry dla zespołów organizmów zasiedlających ekosystem i podlegających ocenie stanu ekologicznego. Podejście takie jest zgodne z przepisami prawa unijnego i krajowego oraz z podejściem grupy roboczej ECOSTAT.

W niniejszym opracowaniu, przy wyznaczaniu wartości granicznych podstawowych wskaźników fizykochemicznych również przyjęto założenie, że podstawą ich wyprowadzenia jest stan elementów biologicznych. Warunkiem zastosowania takiego podejścia, wskazanym również w wytycznych „*Best Practice...*” (CIS Guidance, 2018) jest dostępność klasyfikacji dla elementów biologicznych ustalonej innymi metodami, niż w oparciu o wartości norm dla elementów fizykochemicznych. W takim przypadku dochodziłoby bowiem do tautologii, gdzie normy środowiskowe dla elementów fizykochemicznych ustalane są na podstawie klasyfikacji elementów biologicznych, ustalonych na podstawie norm dla elementów fizykochemicznych. W przypadku metod biologicznych stosowanych w monitoringu wód w Polsce, sytuacja taka nie zachodzi wprost lub w ogóle, zatem przyjęcie powyższego podejścia było uzasadnione. Ponadto, elementy biologiczne, w oparciu o które wyprowadzane są wartości graniczne dla wskaźników fizykochemicznych powinny być zinterkalibrowane w skali europejskiej oraz wykazywać istotne statystycznie związki z elementami fizykochemicznymi.

Wytyczne proponują kilka podejść do ustalania wartości granicznych stanów dobry/poniżej dobrego (D/PSD) oraz dodatkowo bardzo dobry/dobry (BDB/D). Wszystkie one opierają się bądź na analizie zależności pomiędzy wskaźnikami fizykochemicznymi i biologicznymi (analiza regresji liniowej lub kwartylowej, której warunkiem zastosowania jest występowanie istotnej statystycznie ($p < 0,05$) i stosunkowo silnej ($r^2 > 0,36$) zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami), bądź na metodach kategoriycznych (regresja binominalna, analiza rozkładu danych w klasach stanu ekologicznego, minimalizacja niedopasowania klas).

Metoda regresji wskazywana jest jako najbardziej wiarygodna („najsilniejsza” statystycznie), jednak jej zastosowanie wymaga spełnienia dość rygorystycznych warunków wyjściowych ($r^2 > 0,36$), co w przypadku zależności pomiędzy elementami fizykochemicznymi a biologicznymi nie jest zjawiskiem częstym, szczególnie w przypadku niektórych kategorii wód (rzeki) czy elementów biologicznych. Metoda ta opiera się na wyznaczeniu standardu środowiskowego na podstawie przecięcia prostej regresji pomiędzy wskaźnikiem fizykochemicznym (azot/fosfor) a wskaźnikiem biologicznym z linią graniczną dla klas stanu ekologicznego na podstawie elementu biologicznego (rys. 1.1).



Dopasowanie modeli liniowych (Fit linear models)

Warunkiem wiarygodnego zastosowania metody jest wartość współczynnika determinacji $r^2 > 0,36$.

Wartości graniczne TP/TN wyprowadzane na podstawie przecięcia prostych regresji dwóch modeli OLS (wskaźnik fizykochemiczny vs WJE oraz WJE vs wskaźnik fizykochemiczny) oraz regresji II typu (pośredniej) z linią wyznaczającą granice klas stanów na podstawie elementu biologicznego.

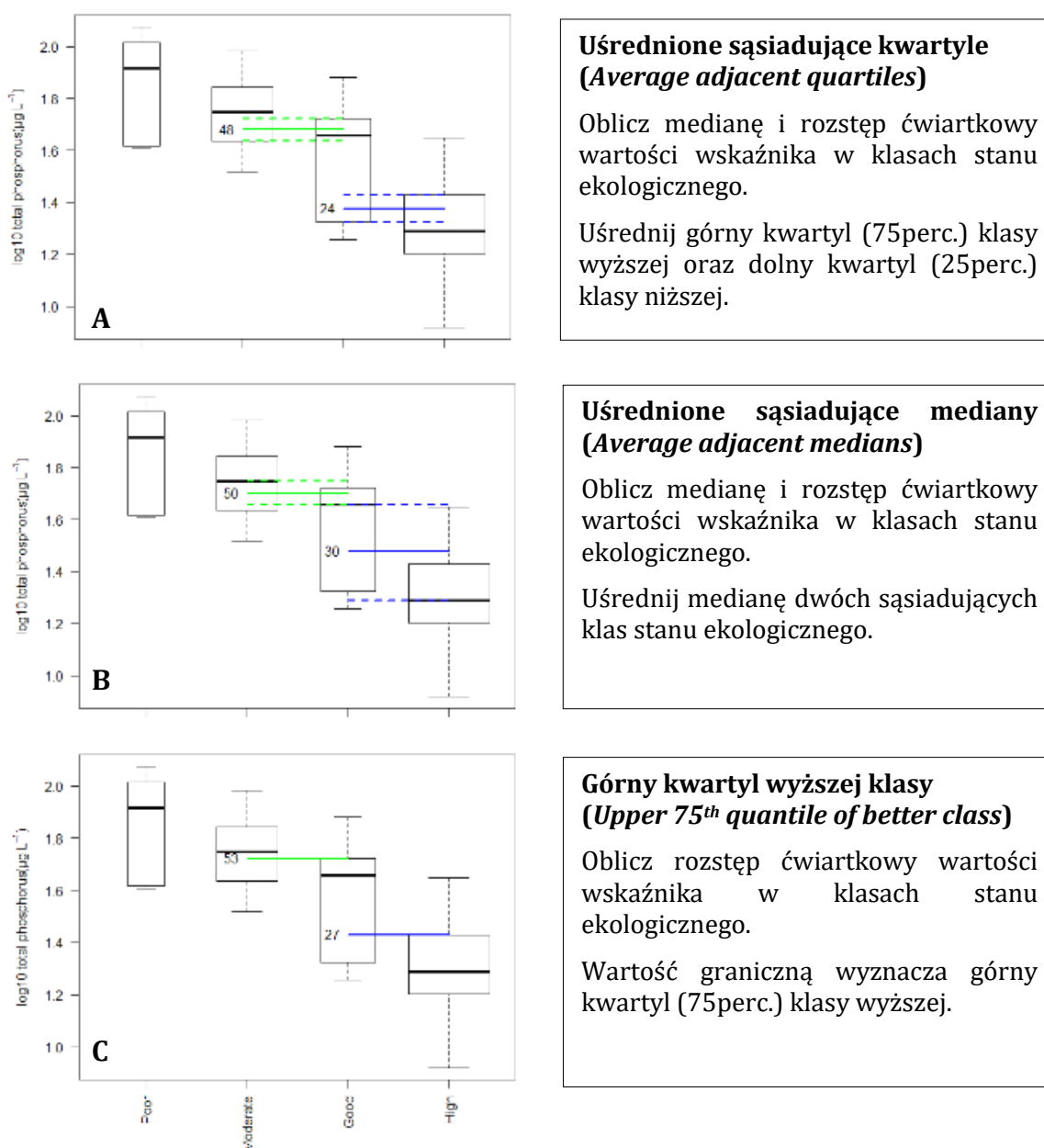
Rys. 2.1 Idea ustalania wartości granicznych dla wskaźnika fizykochemicznego na podstawie analizy regresji ze wskaźnikiem biologicznym (wykres za „Best Practice...”, 2018)

Metody kategoriyczne obejmują analizę rozkładu wartości danego wskaźnika fizykochemicznego w klasach stanu ekologicznego na podstawie najbardziej wiarygodnego elementu biologicznego. Metody te można wykorzystać stosując kilka podejść:

- uśredniona wartość górnego kwartyła klasy wyższej (BDB lub D) i dolnego kwartyła klasy niższej (D lub U), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/U (ang. *Average adjacent quartiles*, skrót AAQ) (rys. 1.2A);
- uśredniona wartość mediany klasy wyższej (BDB lub D) i mediany klasy niższej (D lub U), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/U (ang. *Average adjacent medians*, skrót AAM) (rys. 1.2B);

- wartość górnego kwartyla klasy wyższej (BDB lub D), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/U (ang. *Upper class quartile*, skrót Q75) (rys. 1.2C).

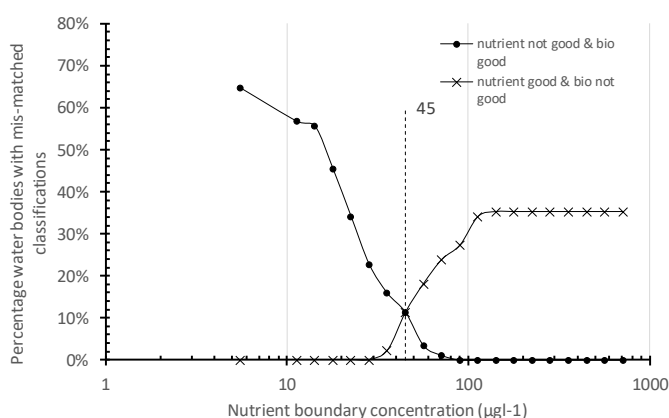
Spośród trzech wymienionych powyżej za najmniej rekomendowaną, bo najbardziej liberalną, uznawana jest metoda górnego kwartyla.



Rys. 2.2 Idea ustalania wartości granicznych dla wskaźnika fizykochemicznego na podstawie metod kategoriowych (wykres za „*Best Practice...*”, 2018)

Ostatnią z metod kategoriowych jest metoda minimalizacji niedopasowania klas, która polega na arytmetycznym ustaleniu punktu (koncentracji wskaźnika fizykochemicznego), w którym niezgodność klas pomiędzy klasyfikacją na podstawie elementu fizykochemicznego i biologicznego jest najmniejsza (rys. 1.3). Metoda ta jest oparta na podobnym podejściu, co

analiza zbieżności ocen, wykonana w ramach I etapu realizacji pracy (załącznik 3 do sprawozdania). Podejście to jest najmniej wrażliwe na nieliniowość zależności oraz obserwacje odstające i jest zalecane tam, gdzie istnieje dość wysoka korelacja, ale jednocześnie rozrzut danych jest znaczny.



Minimalizacja zachodzenia klas (*Minimise mis-match*)

Zaklasyfikuj wody do stanów BDB i D oraz PSD osobno na podstawie element biologicznego i wskaźnika fizykochemicznego.

Wykreśl krzywe zachodzenia klas.

Punkt przecięcia określa wartość wskaźnika, przy której niezgodność klasyfikacji między biologią a fizykochemią jest najmniejsza.

Rys. 2.3 Idea ustalania wartości granicznych dla wskaźnika fizykochemicznego na podstawie metody minimalizacji niedopasowania klas (wykres za „Best Practice...”, 2018)

Oprócz przedstawionych powyżej podejść, zastosowano szereg analiz z zakresu statystyki opisowej i porównawczej, m.in. analizowano rozrzut wartości wskaźników fizykochemicznych w poszczególnych kategoriach wód, typach oraz klasach stanu ekologicznego na podstawie elementów biologicznych, siłę związku pomiędzy wartościami wskaźników fizykochemicznych i biologicznych oraz porównano wariancję wskaźników fizykochemicznych w grupach jezior w różnym stanie ekologicznym na podstawie elementów biologicznych.

Podstawą opracowywania standardów środowiskowych były dane o wartościach fizykochemicznych wskaźników jakości wód, pochodzące z państwowego monitoringu środowiska prowadzonego w latach 2000-2016 oraz dane o wartościach biologicznych wskaźników jakości wód z lat 2007-2016, udostępnione przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Przy zastosowaniu podejścia, które mówi o nadrzędnej roli elementów biologicznych w stosunku do wspomagających elementów fizykochemicznych, większość analiz przeprowadzono na danych z lat, z których dostępne były wiarygodne i zweryfikowane dane i oceny dla zinterkalibrowanych elementów biologicznych, a więc z cyklu wodnego 2010-2015 oraz 2016. Dostępność danych fizykochemicznych oraz biologicznych, podobnie jak przyjęte rozwiązania statystyczne, uzależnione od dostępności danych oraz zachodzenia lub nie istotnych statystycznie zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami, były specyficzne dla poszczególnych kategorii wód i zostały przedstawione szczegółowo w rozdziałach im dedykowanych.

3. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO RZEK

3.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu rzek w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej

W wielu krajach europejskich, monitoring elementów fizykochemicznych w rzekach obejmuje stosunkowo niewielki zestaw parametrów. W Niemczech monitoring wód powierzchniowych reguluje Rozporządzenie w sprawie ochrony wód powierzchniowych (Oberflächengewässerverordnung 2016). Najnowsza publikacja dokumentu z dnia 20 lipca 2016 wprowadza listę 18 wskaźników fizykochemicznych w odniesieniu do rzek, które różnią się od wymagań w stosunku do różnych typów wód powierzchniowych (tab. 3.1). Spośród nich, dla 12 parametrów przewiduje się zróżnicowanie typologiczne w odniesieniu do wartości granicznych stężeń dla poszczególnych klas jakości.

We Francji aktualne przepisy odnośnie monitoringu wód powierzchniowych opublikowane przez Ministerstwo Środowiska, Energii i Morza w 2016 roku (MEEM 2016), podają listę 14 wskaźników fizykochemicznych w odniesieniu do rzek, które różnią się od wymagań w stosunku do różnych kategorii wód powierzchniowych (tab. 3.1). Spośród nich, dla sześciu parametrów przewiduje się zróżnicowanie typologiczne w odniesieniu do wartości granicznych stężeń dla poszczególnych klas jakości. Ponadto dla trzech z wymaganych parametrów (przewodność, siarczany, chlorki) wartości graniczne nie zostały jeszcze przygotowane (nadal w opracowaniu).

Program monitoringu hydrochemicznego rzek w innych krajach UE zwykle jest jeszcze bardziej ograniczony niż w przypadku Francji i Niemiec. Dla przykładu w Finlandii uwzględnianych jest tylko sześć parametrów (Aroviita i in. 2012; tab. 2.1). Spośród nich, dla trzech parametrów przewiduje się zróżnicowanie typologiczne w odniesieniu do wartości granicznych stężeń dla poszczególnych klas jakości.

Powszechną zasadą jest, że nie wszystkie parametry badane w monitoringu wód służą do klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego. Przegląd parametrów klasyfikacyjnych, stosowanych w różnych krajach europejskich, dokonany przez Claussena i in. (2012) wykazał, że liczba parametrów stosowanych w ocenie rzek w Europie waha się od kilkunastu w krajach takich jak Czechy, Słowacja, Belgia czy Luksemburg do zaledwie 2-3 jak na przykład w Szwecji czy Finlandii (tab. 4.2). Na tle innych krajów europejskich Polska odznacza się stosunkowo wysoką liczbą fizykochemicznych parametrów oceny stanu/potencjału rzek.

Analiza porównawcza monitoringu wód powierzchniowych w krajach UE została przeprowadzona przez Arle i in (2016). W pracy między innymi porównane zostały europejskie podejścia do oceny biologicznej, norm ustalonych dla parametrów fizycznych i chemicznych oraz środowiskowych norm jakości. Porównane to wskazało konieczność harmonizacji monitoringu w całej Europie w celu poprawy porównywalności oceny stanu ekologicznego wód pomiędzy krajami członkowskimi, co pozwoli na uruchamianie bardziej spójnych programów działań.

Tabela 3.1 Wskaźniki fizykochemiczne uwzględniane w monitoringu rzek w krajach Unii Europejskiej; gwiazdką oznaczono parametry, dla których istnieje zróżnicowanie typologiczne w odniesieniu do wartości granicznych stężeń dla poszczególnych klas jakości

L.p.	Parametr	UE ¹ (liczba krajów)	DE ¹	FR	FI ²	PL ³
1	Temperatura wody	9	x*	x*		x*
2	Zawiesina ogólna				x	x*
3	Tlen rozpuszczony	13	x*	x*	x	x*
4	Nasycenie tlenem	7	x	x*		
5	BZT5/BZT7	13	x*	x		x*
6	ChZT - Mn	2			x	x*
7	ChZT - Cr	4				x*
8	Ogólny węgiel organiczny	2	x*	x*		x*
9	Przewodność	3	x	x*		x*
10	Substancje rozpuszczone					x*
11	Siarczany	5	x*	x*		x*
12	Chlorki	8	x*	x*		x*
13	Wapń					x*
14	Magnez					x*
15	Twardość ogólna					x*
16	Odczyn pH	14	x	x*	x*	x*
17	Zasadowość ogólna	1	x			x*
18	Azot amonowy	16	x*	x*		x*
19	Amoniak wolny		x*			
20	Azot Kjeldahla	2				x*
21	Azot organiczny					
22	Azot azotanowy	13	x	x		x*
23	Azot azotynowy	7	x*	x		x*
24	Azot ogólny	9	x		x*	x*
25	Fosfor fosforanowy	19	x*	x		x*
26	Fosfor ogólny	16	x*	x	x*	x*
Liczba wskaźników		19	17	14	6	23

¹ Arle i in., 2016 (bez PL); ² Aroviita i in. 2012; ³ rozporządzenie MŚ z 2016 r.

Przykładem prac nad uspojnianiem w obrębie UE podejścia do ustalania standardów środowiskowych jest działalność powołanej przez Komisję Europejską Grupy Roboczej ECOSTAT, m.in. poprzez kierowanie i nadzorowanie paneuropejskiej interkalibracji. Prace ukierunkowane na poprawę spójności standardów dla parametrów fizykochemicznych (a konkretnie stężenia substancji biogennych) w wodach powierzchniowych prowadzone są z kolei przez powołaną w 2014 roku przy ECOSTAT Grupę Roboczą ds. Biogenów.

Podjęcie prac przez tę grupę wynikało ze stwierdzonej bardzo dużej rozbieżności w sposobie podejścia do opracowywania i przyjętych wartości granicznych dla klas stanu ekologicznego dla substancji biogenych w różnych krajach członkowskich (Phillips i Pitt 2015). Analiza danych, dotyczących wartości granicznych dla azotu i fosforu oraz metod wykorzystanych do ustalenia tych wartości, dostarczonych przez 28 krajów wykazała, że najważniejszymi czynnikami, które utrudniają bezpośrednie porównanie granic składników biogenych między poszczególnymi państwami członkowskimi są: (i) zróżnicowanie typologiczne rzek i jezior, (ii) wykorzystanie różnego podejścia statystycznego, (iii) stosowanie różnych metod laboratoryjnych i oznaczanie różnych form substancji chemicznych; (iv) różne podejście metodologiczne do wyznaczania wartości granicznych dla klas. Analiza ta pozwoliła stwierdzić też, że wartości graniczne substancji biogenych dla rzek są bardziej zróżnicowane pomiędzy poszczególnymi krajami, niż to jest w przypadku jezior. Ponadto stwierdzono większy stopień zharmonizowania wartości granicznych dla fosforu niż dla azotu. Przyczyny tej sytuacji upatruje się w fakcie, że zależności pomiędzy stężeniem fosforu a eutrofizacją w jeziorach są dobrze udokumentowane w literaturze, podczas gdy zrozumienie procesu eutrofizacji w rzekach jest słabiej rozpoznane.

Różnice wartości granicznych pomiędzy klasami stanu ekologicznego były szczególnie duże w odniesieniu do azotu, zwłaszcza w rzekach. Kilka państw członkowskich wprowadziło normy azotu azotanowego, które wydają się być powiązane z wartościami z uchylonej dyrektywy z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (80/778/WE) czy dyrektywy z dnia 16 czerwca 1975 r. dotyczącej wymaganej jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej w Państwach Członkowskich (75/440/WE). Podejście stosowane w tych dyrektywach nie odpowiada podejściu wymaganemu przy określaniu stanu ekologicznego w ekosystemach wodnych. Stwierdzono także ogólną zależność, wskazującą na wyznaczanie niższych wartości stężeń w normach, gdy zastosowano metody modelowania lub regresji w celu ustalenia wartości granicznych, zarówno dla rzek i jezior. Z kolei najwyższe wartości odnotowano w przypadku, gdy wartości graniczne były wyznaczane w oparciu o wyniki monitoringu sieci rzecznej lub zostały określone przez ekspertów.

Analiza podejścia stosowanego w różnych krajach UE wykazała, że w przypadku jezior większość państw członkowskich stosuje średnią lub medianę, jako podstawową metrykę, podczas gdy dla rzek, a zwłaszcza w odniesieniu do azotu, stosuje się górne wartości procentowe. W większości przypadków nie ma jednoznacznego wyjaśnienia tego dualizmu w podejścia i jedynie Francja uzasadnia to potrzebą zwiększenia prawdopodobieństwa wykrycia najbardziej negatywnych sytuacji. W przypadku rozpuszczalnych form biogenów, takich jak azotany, wykorzystanie górnego percentylu może spowodować wykazanie podwyższonych stężeń w okresie zimowym i w ten sposób lepiej wykazywać zagrożenia spowodowane tą formą azotu. Jednak ocena oparta na górnych percentylach charakteryzuje się wyższym stopniem niepewności, co jest niekorzystnym zjawiskiem przy ocenie stanu ekologicznego.

Granice stężenia fosforu w rzekach w analizach ECOSTAT

Prace Grupy ds. Biogenów przy ECOSTAT (Phillips i Pitt 2015) wykazały, że większość państw wyznaczała wartości graniczne dla poszczególnych klas w rzekach w oparciu o górne percentyle, szczególnie często 90 percentyl. Podejście takie powoduje, że obliczenia zagrożone są dużą zmiennością takiego wskaźnika. Metoda ta powoduje, że dużą rolę w klasyfikacji stanu ekologicznego mogą odgrywać krótkoterminowe wzrosty stężenia fosforu w wodzie.

W przypadku większości państw członkowskich, określono małą liczbę specyficznych wartości granicznych dla fosforu, różnicujących poszczególne typy rzek w porównaniu z jeziorami, pomimo większego zróżnicowania typologicznego rzek. W przypadku dziewięciu krajów określono tylko jedną krajową wartość graniczną pomiędzy dobrą a umiarkowaną klasą stanu ekologicznego, obejmującą wszystkie rodzaje rzek, a kolejne pięć krajów zgłosiło tylko dwie wartości graniczne. Większość wyznaczonych wartości granicznych fosforu w rzekach mieściła się w przedziale 10-500 µg/l. Większe zróżnicowanie typologiczne wykazywano dla granicy pomiędzy bardzo dobrym a dobrym stanem ekologicznym, gdyż przeprowadzone analizy wykazały wyraźniejsze różnice pomiędzy wartościami brzegowymi rzek krzemianowych i wapiennych. Zróżnicowanie to było jednak i tak mniejsze, niż stwierdzone dla jezior.

Stwierdzono, że wartości graniczne wyznaczane w oparciu o wyniki monitoringu sieci rzecznej były wyższe niż w przypadku, gdy zależność pomiędzy fosforem a stanem elementów biologicznych była określana w oparciu o analizę regresji lub techniki kategoryzacyjne.

Porównanie wartości granicznych dla rzek wykazało większy zakres ich wartości, ale mniejsze zróżnicowanie pomiędzy typami, w porównaniu do jezior. Zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi krajami były w ten sposób większe, a w przypadku kilku krajów członkowskich wartości graniczne dla stężeń fosforu były odstająco wyższe.

Procesy ekologiczne zachodzące w ekosystemach rzecznych są bardziej dynamiczne i złożone w porównaniu z ekosystemami jeziornymi (Hering i in. 2010), co prawdopodobnie jest główną przyczyną trudności w określaniu wartości granicznych dla poszczególnych klas stanu ekologicznego. Ponadto, trudności te wynikają z mniej sprecyzowanego wpływu fosforu na elementy biologiczne w ekosystemach rzecznych. Stwierdzono, że ustalenie wartości granicznych dla fosforu w rzekach europejskich wymaga badań naukowych nad reakcją organizmów rzecznych na czynniki presji.

Granice stężenia azotu w rzekach w analizach ECOSTAT

W pracach Grupy ds. Biogenów przy ECOSTAT (Phillips i Pitt 2015) analizowano wartości graniczne dla azotu w rzekach w oparciu o dane pochodzące z dwudziestu dwóch krajów. Większość z nich odnosiła się jedynie do stężenia azotanów, mimo że bardziej miarodajne byłoby uwzględnienie azotu całkowitego. Przynajmniej pięć z tych wartości, które prawdopodobnie zostały zaczerpnięte ze standardów dla wody przeznaczonej do spożycia, nie może być traktowanych, jako wartość wspierająca dobry stan ekologiczny. Jeśli chodzi o jeziora, w większości krajów odnotowano stosunkowo niewiele ustalonych standardów dla granicy dobrego/umiarkowanego stanu ekologicznego dla azotu w porównaniu do rzek, co wskazuje na mniejsze zróżnicowanie typologiczne wód pod względem koncentracji azotu.

Wartość graniczna pomiędzy stanem dobrym a umiarkowanym dla azotu całkowitego w rzekach, w poszczególnych krajach określana była na bardzo różnym poziomie, w zakresie od 0,25 mg/l do 35 mg/l. Najniższe wartości występują w krajach z Północnej GIG, a najwyższe we Wschodnio-Kontynentalnej GIG. Wartości graniczne różniły się pomiędzy typami, ale duże zróżnicowanie stwierdzono również w obrębie samych typów. Wskazuje to, że podobnie jak w przypadku fosforu, ustalenie standardu dla azotu w rzekach jest kwestią skomplikowaną i dyskusyjną, czemu poświęcone są prowadzone obecnie w UE prace Grupy Roboczej ds. Biogenów.

3.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu rzek w Polsce

Analizy jakości wód powierzchniowych na ziemiach polskich podjęte były już w okresie międzywojennym, ale nie miały one jeszcze charakteru regularnego monitoringu. Wkrótce po zakończeniu II wojny światowej podjęto bardziej usystematyzowane oceny wód, w ramach badań Państwowego Zakładu Higieny oraz Instytutu Gospodarki Komunalnej (Dojlido i Woyciechowska 1985, Stangenberg 1958, 1962, Zięba i in. 1993). W roku 1954 rozpoczęto tworzenie regularnego monitoringu Wisły i Odry, a w 1960 roku zapoczątkowało systematyczną ocenę wód w całym kraju. System ten został ujednolicony w 1962 roku i uwzględniał liczne cechy fizyczne i chemiczne oraz biologiczne (pasożyty zwierzęce, bakterie i wirusy chorobotwórcze, miano *Coli* i saprobowość). Ocenę jakości wód przeprowadzano metodą stężeń charakterystycznych i miarodajnych, w której o klasie czystości decydował ten wskaźnik który najbardziej ją obniżał.

W 1970 roku wprowadzono nowe normy (Dz. U. nr 17, poz. 144), uwzględniające 47 wskaźników fizykochemicznych oraz 4 biologiczne, w tym saprobowość, miano *Coli* typu kałowego, bakterie chorobotwórcze oraz próbę biologiczną z rybami (tab. 8). Oceny dokonywano metodą stężeń charakterystycznych, miarodajnych i rzeczywistych.

W kolejnych rozporządzeniach wydanych w latach 1975 (Dz. U. nr 41, poz. 214) oraz 1987 (Dz. U. nr 42, poz. 248) utrzymano podział wód na trzy klasy oraz wielkości dopuszczalnych zanieczyszczeń (tab. 8). Od 1984 roku rozpoczęto stosowanie dwóch kryteriów oceny jakości wód (Zbierska i Ławniczak 2000):

- a) fizykochemicznego - na podstawie wyników pomiarów 23 fizykochemicznych wskaźników zanieczyszczeń; o przynależności wód do danej klasy czystości decydował wskaźnik o najdłuższym zasięgu przekroczenia wartości normatywnej;
- b) biologicznego - opartego o wartość miana *Coli* i indeks saprobowości, przyjmując dla miana *Coli* za wartość charakterystyczną wynik drugi najbardziej niekorzystny, a dla saprobowości pierwszy w kolejności najbardziej niekorzystny.

Wody, w których choćby jeden wskaźnik zanieczyszczenia przekraczał maksymalne dopuszczalne wartości dla III klasy czystości traktowało się jako pozaklasowe, nie odpowiadające normom.

Od 5 listopada 1991 roku obowiązywało rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i ziemi (Dz. U. nr 116, poz. 503). Utrzymywało ono podział na trzy klasy czystości wód oraz tzw. wody pozaklasowe. Ocenę wód przeprowadzano w oparciu o 4 wskaźniki tlenowe, 50 fizykochemicznych oraz 3 biologiczne (tab. 8). W grupie wskaźników biologicznych utrzymano saprobowość, miano *Coli* typu kałowego i bakterie chorobotwórcze, natomiast usunięto próbę biologiczną z rybami. Do określenia klasy zastosowano ocenę statystyczną według stężeń gwarantowanych.

W okresie integracji Polski z Unią Europejską konieczne było dostosowanie krajowego systemu ocen do obowiązującego w UE, który stał się obowiązujący z chwilą akcesji naszego kraju w 2004 roku. Transpozycja tych regulacji nastąpiła głównie poprzez ustawę z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo Wodne (Dz. U. nr 115, poz. 1229 ze zm.) oraz rozporządzenia wykonawcze do ustawy. Aktem prawnym implementującym regulacje UE było rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz. U. 2004 nr 32 poz. 284), wprowadzające klasyfikację wód powierzchniowych w systemie 5-klasowym z uwzględnieniem 52 parametrów. Kryteria

fizykochemiczne obejmowały wskaźniki: fizyczne, tlenowe, biogenne, zasolenia, metale (w tym metale ciężkie) i zanieczyszczenia przemysłowe. Do wskaźników biologicznych włączono: saprobowość fitoplanktonu i peryfitonu, makrobezkręgowce bentosowe, chlorofil "a". Wskaźniki mikrobiologiczne obejmowały liczbę bakterie grupy *Coli* oraz bakterii grupy *Coli* typu kałowego. Rozporządzeniem tym wprowadzono ponadto nowe kryterium oceny stanu hydromorfologicznego, dla którego określono 3 kategorie: stan bardzo dobry, stan dobry i stan umiarkowany. Jako metodę określania klasy jakości według poszczególnych parametrów wprowadzono 90 percentyl lub najmniej korzystną wartość.

Kolejne regulacje wprowadzono przez rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. 2014 poz. 1482). Dla pięciu klas określono wartości graniczne 46 wskaźników fizykochemicznych jakości wody oraz wprowadzono w szerszym zakresie wskaźniki biologiczne, w tym Wskaźnik Okrzemkowy (IO) oraz Makrofitowy Indeks Rzeczny (MIR).

W ramach wdrażania RDW wskaźniki jakości wód określone zostały w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545). Wytyczne te zostały zmodyfikowane w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2014 poz. 1482).

W tabeli 3.3 przedstawiono wykaz badanych parametrów wód, jakie uwzględniane były w monitoringu wód płynących w Polsce w latach 1970-2017. Warto przy tym podkreślić, że pozorny spadek liczby parametrów badanych w ramach oceny warunków fizykochemicznych od roku 2008 jest spowodowany „przejściem” części wskaźników do oceny stanu chemicznego. Obecnie obowiązujące w monitoringu wód rzecznych wartości graniczne klas jakości elementów fizykochemicznych zawarte są w załącznikach 1, 5 i 6 rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187).

Tabela 3.3 Wykaz wskaźników fizykochemicznych, uwzględnianych w monitoringu rzek w Polsce w latach 1970-2017

L.p.	Parametr	1970	1975	1987	1991	2004	2008	2011	2014	2016
1	Temperatura wody	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2	Zapach	x	x	x	x	x				
3	Barwa	x	x	x	x	x				
4	Zawiesina ogólna	x	x			x	x	x	x	x
5	Tlen rozpuszczony	x	x	x	x	x	x	x	x	x
6	BZT5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7	ChZT - Mn	x	x	x	x	x	x	x	x	x
8	ChZT - Cr	x	x	x	x	x	x	x	x	x
9	Ogólny węgiel organiczny					x	x	x	x	x
10	Przewodność				x	x	x	x	x	x
11	Substancje rozpuszczone	x	x	x	x	x	x	x	x	x
12	Siarczany	x	x	x	x	x	x	x	x	x
13	Chlorki	x	x	x	x	x	x	x	x	x
14	Wapń					x	x	x	x	x
15	Magnez					x	x	x	x	x
16	Twardość ogólna	x	x	x	x			x	x	x
17	Odczyn pH	x	x	x	x	x	x	x	x	x
18	Zasadowość ogólna			x	x	x		x	x	x

L.p.	Parametr	1970	1975	1987	1991	2004	2008	2011	2014	2016
19	Sód				x					
21	Potas				x					
22	Azot amonowy	x	x	x	x	x	x	x	x	x
20	Azot Kjeldahla					x	x	x	x	x
23	Azot organiczny	x	x	x						
24	Azot azotanowy	x	x	x	x	x	x	x	x	x
25	Azot azotynowy				x	x				x
26	Azot ogólny				x	x	x	x	x	x
27	Fosfor fosforanowy (V)	x	x	x	x	x		x	x	x
28	Fosfor ogólny				x	x	x	x	x	x
29	Aldehyd mrówkowy				x			x	x	x
30	Arsen	x	x	x	x	x	x	x	x	x
31	Bar					x	x	x	x	x
32	Beryl						x	x	x	x
33	Bor	x	x	x	x	x	x	x	x	x
34	Cyjanki wolne	x	x	x	x	x	x	x	x	x
35	Cyjanki związane	x	x	x	x		x	x	x	x
36	Fenole lotne - indeks fenol.	x	x	x	x	x	x	x	x	x
37	Fluorki	x	x	x	x	x	x	x	x	x
38	Węglow. rop. - indeks olej.					x	x	x	x	x
39	Pestycydy					x				
40	Detergenty	x	x	x						
41	Subst. powierz. czynne niej.				x					
42	Subst. powierz. czynne				x	x				
43	Oleje mineralne	x	x	x		x				
44	Antymon						x	x	x	x
45	Glin					x	x	x	x	x
46	Kobalt						x	x	x	x
47	Molibden						x	x	x	x
48	Selen				x	x	x	x	x	x
49	Srebro	x	x	x	x		x	x	x	x
50	Tal						x	x	x	x
51	Tytan						x	x	x	x
52	Wanad	x	x	x	x		x	x	x	x
53	Żelazo	x	x	x	x	x				
54	Cyna						x	x	x	x
55	Cynk	x	x	x	x	x	x	x	x	x
56	Chrom ogólny	x	x	x	x	x	x	x	x	x
57	Chrom sześciowartościowy	x	x	x	x	x	x	x	x	x
58	Miedź	x	x	x	x	x	x	x	x	x
59	Kadm	x	x	x	x	x				
60	Mangan	x	x	x	x	x				
61	Nikiel		x	x	x	x				
62	Ołów	x	x	x	x	x				
63	Rtęć	x	x	x	x	x				
64	Suma metali ciężkich		x	x						
65	Amoniak wolny	x								
66	Chlor wolny	x	x	x	x					
67	Rodanki	x	x	x	x					
68	Siarczki	x	x	x	x					
69	Akrylonitryl	x	x	x	x					
70	Insektycydy węgl. chlorow.				x					
71	Insektycydy fosfoorg. i karb.				x					
72	Kaprolaktan	x	x	x	x					
73	Sub. ekstr. się z eterem naft.	x	x	x	x					
74	Benzopiren				x					
75	Subst. promieniotwórcze	x	x	x						
Liczba wskaźników		44	45	45	53	46	42	46	46	47

3.3 Dostępność danych i metodyka rekomendacji zakresu wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych dla rzek

Do rekomendacji zakresu wskaźników fizykochemicznych oraz opracowania standardów środowiskowych dla wybranych parametrów wykorzystano dane z rzek badanych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska w latach 2010-2017. W odniesieniu do wskaźników fizykochemicznych liczba pomiarów z punktów pomiarowych wynosiła ponad 3,5 tysiąca i wahała się od 3414 wyników dla azotu amonowego do 3618 wyników dla BZT₅. W zakresie elementów biologicznych, ocena stanu ekologicznego była dostępna dla 262 stanowisk w przypadku fitoplanktonu (IFPL), 777 w przypadku ichtiofauny (EFI+PL/IBI_PL), ponad 1,5 tys. dla makrofitów i makrobezkręgowców bentosowych (MIR i MMI) oraz niemal 3 tys. dla fitobentosu (IO). Zatem dane wykorzystane do analiz były obszerne, chociaż ich dostępność dla poszczególnych typów cieków była zróżnicowana.

W celu rozpoznania powiązania pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami jakości wód w rzekach dokonano analizy korelacji rang Spearmana pomiędzy wskaźnikami biologicznymi i parametrami fizykochemicznymi wody. Przyjęto, że w przypadku silnie współzależnych parametrów istnieje przesłanka do badania i klasyfikacji wód tylko na podstawie wybranego wskaźnika.

Przy wyznaczaniu wartości granicznych dla rekomendowanych do klasyfikacji wskaźników, kierowano się następującymi przesłankami:

- Dotychczasowy układ wartości granicznych, obowiązujący na podstawie rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187) (rozporządzenie „klasyfikacyjne”);
- Wyniki klasyfikacji biologicznej rzek – wykorzystanie narzędzia Excel opracowanego przez Grupę Roboczą przy JRC do ustalania standardów dla substancji pokarmowych w wodach powierzchniowych: „*Best Practice for establishing nutrient concentrations to support good ecological status*” autorstwa Geoff Phillips, Martyn Kelly, Fuansanta Salas, Heliana Texeira (ver. z maj 2018; CIS Guidance, 2018);
- Wartości referencyjne dla poszczególnych typów rzek,
- Ocena ekspercka, wynikająca z wiedzy o funkcjonowaniu systemów lotycznych.

Przy wyznaczaniu wartości granicznych wykorzystano narzędzie statystyczne opracowane i dostarczone przez JRC przy Komisji Europejskiej, która koordynuje pan-europejską harmonizację oceny stanu ekologicznego. Narzędzie to zostało przygotowane w 2017 roku na bazie programu Excel do ustalania wartości granicznych dla substancji biogennych (azotu i fosforu) w wodach powierzchniowych i zaopatrzone jest w dedykowany formularz obliczeniowy. Podczas pracy nad narzędziami stosowano wytyczne zawarte w dedykowanym podręczniku, opracowanym przez Grupę Roboczą przy JRC do ustalania standardów dla substancji biogennych w wodach powierzchniowych: „*Best Practice...*” (CIS Guidance, 2018).

Przy opracowywaniu wartości granicznych dla wskaźników nieuwzględnionych w wytycznych „*Best Practice...*”, zaadaptowano metody kategoriowe, opisane w rozdziale 1, tj. uśrednioną wartość górnego kwartyla klasy wyższej (AAQ; patrz rys. 1.2A) oraz uśrednioną wartość mediany klasy wyższej (AAM; rys. 1.2B). Zastosowanie metod kategoriowych nie jest uzależnione od

występowania istotnej statystycznie zależności pomiędzy wskaźnikiem fizykochemicznym a wskaźnikami biologicznymi, co ma szczególne znaczenie w przypadku rzek, gdzie zależności te są z definicji słabe.

W celu wyprowadzenia granic pomiędzy klasami stanu ekologicznego I i II (BDB/D) oraz pomiędzy klasą II i poniżej II klasy (D/PSD) analizowano koncentracje biogenów (azot ogólny, azotanowy i amonowy oraz fosfor ogólny i fosforanowy), tlen rozpuszczony, BZT₅, OWO i przewodność w odpowiednich klasach stanu ekologicznego na podstawie trzech wskaźników biologicznych: wskaźnik makrofitowy MIR, wskaźnik fitobentosowy IO oraz wskaźnik makrozoobentosowy MMI. Analizy wykonano dla wszystkich typów abiotycznych rzek. Opracowania wartości granicznych dokonano w odniesieniu do systemu typologicznego obecnie funkcjonującego (Błachuta i in. 2004) oraz w układzie nowej typologii rzek (Hobot i in. 2015).

Kody dla typów rzek w zweryfikowanej typologii oraz ich przełożenie na typy z obecnie obowiązującej typologii przedstawia tabela 3.6.

Tabela 3.4 Schemat przełożenia zweryfikowanych typów abiotycznych na dotychczasowe typy abiotyczne (za: Hobot i in. 2015)

Lp.	Kod typu zweryfikowanego	Typ abiotyczny oryginalny	Nazwa typu zweryfikowanego
1	PGT	1, 2	Potok tatrzański
2	PGS	3	Potok sudecki
3	RW_krz	4, 5, 8	Potok lub mała rzeka wyżynna na podłożu krzemianowym
4	RWf_krz	12 (część), 14 (część)	Potok lub mała rzeka fliszowa o charakterze krzemianowym
5	RsW_krz	10 (część), 15 (część)	Średnia rzeka na podłożu krzemianowym
6	RW_wap	6, 7, 9	Potok lub mała rzeka wyżynna na podłożu węglanowym
7	RWf_wap	12, 14	Potok lub mała rzeka fliszowa o charakterze węglanowym
8	RsW_wap	15 (część), 10 (część)	Średnia rzeka na podłożu węglanowym
9	PN	16, 18, 26	Potok lub strumień nizinny
10	PNp	17	Potok lub strumień nizinny piaszczysty
11	RzN	19, 20	Rzeka nizinna
12	RwN	21	Wielka rzeka nizinna
13	PN_uj	22 (część)	Potok lub strumień przujściowy pod wpływem wód słonych
14	RzN_uj	22 (część)	Rzeka przujściowa pod wpływem wód słonych
15	P_org	23	Potok lub struga w dolinie o dużym udziale torfowisk
16	Rz_org	24	Rzeka w dolinie o dużym udziale torfowisk
17	P_poj	25 (część)	Potok w systemie rzeczno-jeziorowym Pojezierzy
18	R_poj	25 (część)	Rzeka w systemie rzeczno-jeziorowym Pojezierzy

Lp.	Kod typu zweryfikowanego	Typ abiotyczny oryginalny	Nazwa typu zweryfikowanego
19	Pl_poj	25 (część)	Potok w systemie rzeczno-jeziorowym Pojezierzy łososiowy
20	Rl_poj	25 (część)	Rzeka w systemie rzeczno-jeziorowym Pojezierzy łososiowa

Dla wielu typów zaproponowano wspólne wartości i w rezultacie wprowadzono dziewięć odrębnych wartości granicznych dla poszczególnych wskaźników fizykochemicznych.

W propozycji nowych granic zniwelowano efekt wartości odstających, skośności i wysokiej wariancji danych z monitoringu rzek, jakim był obciążony dotychczasowy system klasyfikacji. W efekcie obecnie funkcjonującej klasyfikacji stężenia graniczne wymagane dla strumieni były niższe niż dla odcinków rzek niżej położonych. Największe rzeki miały bardzo wysokie wymagania co do jakości w odróżnieniu od mniejszych cieków. Obliczając średnioroczne stężenia substancji zanieczyszczających dla małych rzek otrzymujemy często wysokie wartości gdyż amplituda sezonowych skoków stężeń jest wyraźna (większa niż w dużych ciekach). W małych ciekach efekt nawalnego deszczu powoduje wielokrotny wzrost poziomu poszczególnych parametrów jakości. Ponieważ wyniki pomiarów jakości wody charakteryzują się silną jednostronną skośnością, wyciągane z takiej macierzy średnie arytmetyczne są zawyżone przez wysoki poziom wariancji. Jest to błąd matematyczny, który spowodował łagodne postępowanie w odniesieniu do wymagań jakości małych rzek. W proponowanym systemie, normy dla dużych rzek są niższe niż dla cieków mniejszych, lub co najwyżej równe.

Zniwelowano niedoszacowanie obciążenia biogenami rzek organicznych. Analiza bazy danych monitoringu wykazała, że liczne odcinki monitorowane w typie rzek organicznych znajdowały się na terenach o niskim stopniu antropopresji a w wielu przypadkach na obszarach chronionych. W efekcie, obliczone średnie stężenia dla tych rzek były zaniżone w stosunku do wielu innych typów, które reprezentowane były szeroko na obszarach intensywnego rolnictwa i dopływu ścieków. W proponowanym systemie normy dla rzek organicznych zostały podwyższone na zasadzie oceny eksperckiej.

3.4 Rekomendacja wskaźników fizykochemicznych dla oceny stanu/potencjału ekologicznego rzek

Głównym problemem jakości wód w Polsce, tak jak w całej Europie niżowej, jest eutrofizacja. Dotyczy ona także rzek (Zbierska i in. 2002, Ilnicki i in. 2016, Kuźniar i in. 2014, Absalon i Matysik 2007, Nędzarek i in. 2015). Przytoczone badania wykazują na poprawę jakości wód w ostatnich latach, co według autorów spowodowane jest zmianami w rolnictwie i budową nowych oczyszczalni ścieków. Zwraca się uwagę, że poprawa dotyczy szczególnie składników biogennych (związków azotu i fosforu) i innych parametrów związanych z procesem eutrofizacji (BZT₅). Mimo poprawy, nadal regularnie stwierdza się przekroczenia norm jakości w odniesieniu do biogenów i BZT₅ oraz ChZT (Zbierska i in. 2002, Ilnicki i in. 2016, Kuźniar i in. 2014, Absalon i Matysik 2007, Nędzarek i in. 2015).

Zagrożenie spowodowane zasoleniem nie jest tak powszechnym problemem jak eutrofizacja, jednak nie zauważa się obniżania się stężenia siarczanów i chlorków w wodach rzecznych, tak jak to jest widoczne w przypadku biogenów i innych wskaźników eutrofizacji. Zasolenie pozostaje od

wielu lat na stałym poziomie i w sytuacji poprawy jakości innych parametrów to często siarczany lub chlorki stają się czynnikiem powodującym obniżenie klasy jakości (Kuźniar i in. 2014, Absalon i Matysik 2007). Do podobnych wniosków doszedł Nędzarek i in. (2015), przy czym w tym przypadku w wodach oznaczano twardość ogólną i alkaliczność.

Badania jakości wód zlewni górnej Odry pozwalają zorientować się w zagrożeniach wód rzecznych spowodowanych dopływem wód kopalnianych (Absalon i Matysik 2007). Oddziaływanie wód kopalnianych badano też na górnej Noteci (Staniszewski i Jusik 2013). Badania wykazały, że presja tego typu powoduje wzrost stężenia siarczanów, chlorków i zawiesiny ogólnej.

Zakres prowadzonego obecnie monitoringu rzek w odniesieniu do **zasolenia** jest bardzo szeroki w porównaniu z innymi krajami europejskimi a zagrożenie tym elementem jest lokalne. Jak wskazują analizy korelacji (tab. 3.4), wszystkie parametry oceniające zasolenie są silnie ze sobą powiązane. W związku z tym rekomenduje się ograniczenie liczby ocenianych parametrów i utrzymanie oceny przewodności elektrolitycznej właściwej. Ocenę poziomu substancji rozpuszczonych, siarczanów, chlorków, wapnia i magnezu oraz twardości ogólnej i zasadowości ogólnej należy ograniczyć maksymalnie do zlewni zagrożonych zasoleniem, w tym głównie dopływem wód kopalnianych.

Badania prowadzone na Podlasiu wykazały specyficzne warunki rzek organicznych (Zieliński i Jekatierynczuk-Rudczyk 2010, Zieliński i in 2003). Zwrócono uwagę na wysoki poziom rozpuszczonego węgla organicznego (OWO) i parametrów chemicznych wody (np. biogenów) szczególnie w górnych częściach rzeki nizinnej. Taka sytuacja uzasadnia przygotowanie specyficznych granic dla klas jakości dla tego typu rzek.

Zakres prowadzonego obecnie monitoringu rzek w Polsce jest bardzo szeroki w porównaniu z innymi krajami europejskimi. Lista podstawowych wskaźników fizykochemicznych obejmuje 23 parametry, co plasuje Polskę w grupie państw badających największą ich liczbę.

Analiza korelacji pomiędzy parametrami jakości wody a wskaźnikami biologicznymi wykazała na ogół niski stopień zależności. Najsilniejszą korelację stwierdzono pomiędzy indeksem fitoplanktonowym (IFPL) a BZT5 i ChZT-Cr. Indeks Okrzemkowy (IO) najsilniej związany był z azotem azotynowym a Wielometryczny Wskaźnik Stanu Ekologicznego Rzek (MMI) z chlorkami. Wartości wskaźnika korelacji były wyższe od 0,5, ale w żadnym przypadku nie przekroczyły 0,6.

Wnioskować należy z tego, że taka sytuacja jest raczej efektem przyjętych zakresów klasyfikowanych parametrów niż silnych powiązań pomiędzy wartościami wskaźników obliczanych na podstawie badań organizmów wodnych a konkretnymi, pojedynczymi parametrami jakości wody. Takie wnioski potwierdzają także najnowsze badania naukowe, wskazujące na efekt jednoczesnego wpływ (antagonistyczny, synergistyczny) wielu czynników presji na organizmy wodne (Hering i in. 2015).

Zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami fizykochemicznymi wody wykazały dużo wyższe wartości wskaźnika korelacji, niż ich związek ze wskaźnikami biologicznymi. Świadczy to o koliniowości parametrów, w przypadku kiedy uzyskane wartości wskaźnika korelacji były wyższe od 0,7 (Dormann i in. 2012). W grupie parametrów fizykochemicznych stwierdzono bardzo silne korelacje OWO, ChZT-Mn oraz ChZT-Cr, jak również pomiędzy grupą parametrów oceniających zasolenie tj. przewodność, substancje rozpuszczone, siarczany, chlorki, wapń, magnez, twardość, zasadowość oraz pomiędzy biogenami.

Tabela 3.5 Korelacje rang Spearmana pomiędzy fizykochemicznymi parametrami jakości wód, badanymi w monitoringu rzek w latach 2010-2016 (liczba pomiarów dla parametrów zróżnicowana)

Wskaźnik	Elementy biologiczne					Ter- mika	Zawie- s.	Warunki tlenowe					Zasolenie							Zakw.	Substancje biogenne						
	IFPL	IO	MIR	MMI	EFI+/I BI	Temp.		Tlen	BZT ₅	ChZT- Mn	OWO	ChZT- Cr	Przew.	S. rozp.	Siarcz- any	Chlor- ki	Wapń	Magne- z	Tward- ość	Zasad- owość	A. amon.	A. Kjeld.	A. azota- n.	A. og.	Fosfor- any	F. og.	A. azoty- n.
IFPL	1,00	0,23	0,29	0,17	0,11	-0,21	-0,49	-0,21	-0,60	-0,38	-0,33	-0,56	-0,25	-0,29	-0,42	-0,30	-0,20	-0,06	-0,21	0,03	-0,10	-0,44	-0,06	-0,31	-0,02	-0,28	0,26
IO	0,23	1,00	0,35	0,26	0,12	-0,09	-0,40	0,17	-0,36	-0,11	-0,06	-0,18	-0,41	-0,38	-0,41	-0,48	-0,28	-0,21	-0,32	-0,25	-0,37	-0,29	-0,36	-0,43	-0,32	-0,36	-0,50
MIR	0,29	0,35	1,00	0,39	0,20	-0,20	-0,28	0,15	-0,35	-0,16	-0,12	-0,21	-0,44	-0,42	-0,36	-0,42	-0,39	-0,31	-0,35	-0,35	-0,27	-0,29	-0,25	-0,34	-0,21	-0,31	-0,38
MMI	0,17	0,26	0,39	1,00	0,28	-0,23	-0,27	0,29	-0,43	-0,27	-0,24	-0,36	-0,48	-0,49	-0,50	-0,54	-0,35	-0,26	-0,38	-0,18	-0,38	-0,44	-0,19	-0,35	-0,21	-0,37	-0,33
EFI+/IBI	0,11	0,12	0,20	0,28	1,00	-0,18	0,01	0,33	-0,21	-0,27	-0,32	-0,36	-0,18	-0,26	-0,22	-0,20	-0,24	-0,16	-0,16	-0,17	-0,19	-0,27	0,06	-0,09	-0,05	-0,17	bd
Temp.	-0,21	-0,09	-0,20	-0,23	-0,18	1,00	0,29	-0,32	0,23	0,10	0,21	0,23	0,25	0,20	0,43	0,45	0,15	0,12	0,19	-0,07	0,09	0,24	-0,07	0,06	0,11	0,18	bd
Zawiesina	-0,49	-0,40	-0,28	-0,27	0,01	0,29	1,00	-0,06	0,51	0,15	0,15	0,31	0,45	0,36	0,47	0,50	0,25	0,14	0,31	0,13	0,31	0,35	0,30	0,39	0,24	0,39	0,33
Tlen	-0,21	0,17	0,15	0,29	0,33	-0,32	-0,06	1,00	-0,28	-0,40	-0,52	-0,55	-0,31	-0,26	-0,28	-0,27	-0,26	-0,13	-0,27	-0,19	-0,41	-0,50	0,00	-0,23	-0,36	-0,38	-0,29
BZT ₅	-0,60	-0,36	-0,35	-0,43	-0,21	0,23	0,51	-0,28	1,00	0,41	0,38	0,58	0,43	0,39	0,49	0,57	0,27	0,18	0,29	0,13	0,54	0,65	0,23	0,47	0,38	0,53	0,48
ChZT-Mn	-0,38	-0,11	-0,16	-0,27	-0,27	0,10	0,15	-0,40	0,41	1,00	0,81	0,83	0,24	0,32	0,14	0,18	0,34	0,11	0,28	0,25	0,30	0,56	0,03	0,29	0,24	0,41	0,11
OWO	-0,33	-0,06	-0,12	-0,24	-0,32	0,21	0,15	-0,52	0,38	0,81	1,00	0,86	0,32	0,28	0,29	0,33	0,35	0,16	0,29	0,30	0,30	0,62	0,00	0,27	0,29	0,38	0,17
ChZT-Cr	-0,56	-0,18	-0,21	-0,36	-0,36	0,23	0,31	-0,55	0,58	0,83	0,86	1,00	0,44	0,40	0,39	0,38	0,35	0,16	0,38	0,19	0,38	0,69	0,02	0,35	0,38	0,51	0,06
Przew.	-0,25	-0,41	-0,44	-0,48	-0,18	0,25	0,45	-0,31	0,43	0,24	0,32	0,44	1,00	0,95	0,77	0,81	0,82	0,64	0,90	0,64	0,41	0,48	0,47	0,58	0,44	0,51	0,59
S. rozp.	-0,29	-0,38	-0,42	-0,49	-0,26	0,20	0,36	-0,26	0,39	0,32	0,28	0,40	0,95	1,00	0,71	0,75	0,87	0,63	0,90	0,66	0,38	0,44	0,51	0,61	0,42	0,49	0,58
Siarczany	-0,42	-0,41	-0,36	-0,50	-0,22	0,43	0,47	-0,28	0,49	0,14	0,29	0,39	0,77	0,71	1,00	0,84	0,44	0,43	0,60	0,04	0,44	0,47	0,51	0,61	0,34	0,46	0,45
Chlorki	-0,30	-0,48	-0,42	-0,54	-0,20	0,45	0,50	-0,27	0,57	0,18	0,33	0,38	0,81	0,75	0,84	1,00	0,45	0,41	0,59	0,16	0,49	0,52	0,54	0,65	0,44	0,52	0,58
Wapń	-0,20	-0,28	-0,39	-0,35	-0,24	0,15	0,25	-0,26	0,27	0,34	0,35	0,35	0,82	0,87	0,44	0,45	1,00	0,55	0,94	0,82	0,27	0,39	0,38	0,47	0,42	0,46	0,45
Magnez	-0,06	-0,21	-0,31	-0,26	-0,16	0,12	0,14	-0,13	0,18	0,11	0,16	0,16	0,64	0,63	0,43	0,41	0,55	1,00	0,71	0,57	0,24	0,31	0,23	0,32	0,13	0,24	0,29
Twardość	-0,21	-0,32	-0,35	-0,38	-0,16	0,19	0,31	-0,27	0,29	0,28	0,29	0,38	0,90	0,90	0,60	0,59	0,94	0,71	1,00	0,79	0,29	0,42	0,39	0,50	0,38	0,44	0,48
Zasad.	0,03	-0,25	-0,35	-0,18	-0,17	-0,07	0,13	-0,19	0,13	0,25	0,30	0,19	0,64	0,66	0,04	0,16	0,82	0,57	0,79	1,00	0,20	0,27	0,25	0,31	0,32	0,28	0,40
N. amon.	-0,10	-0,37	-0,27	-0,38	-0,19	0,09	0,31	-0,41	0,54	0,30	0,30	0,38	0,41	0,38	0,44	0,49	0,27	0,24	0,29	0,20	1,00	0,62	0,29	0,53	0,41	0,51	0,63
N. Kjeld.	-0,44	-0,29	-0,29	-0,44	-0,27	0,24	0,35	-0,50	0,65	0,56	0,62	0,69	0,48	0,44	0,47	0,52	0,39	0,31	0,42	0,27	0,62	1,00	0,23	0,61	0,51	0,63	0,44
N. azotan.	-0,06	-0,36	-0,25	-0,19	0,06	-0,07	0,30	0,00	0,23	0,03	0,00	0,02	0,47	0,51	0,51	0,54	0,38	0,23	0,39	0,25	0,29	0,23	1,00	0,87	0,36	0,36	0,71
N. og.	-0,31	-0,43	-0,34	-0,35	-0,09	0,06	0,39	-0,23	0,47	0,29	0,27	0,35	0,58	0,61	0,61	0,65	0,47	0,32	0,50	0,31	0,53	0,61	0,87	1,00	0,51	0,58	0,74
Fosforany	-0,02	-0,32	-0,21	-0,21	-0,05	0,11	0,24	-0,36	0,38	0,24	0,29	0,38	0,44	0,42	0,34	0,44	0,42	0,13	0,38	0,32	0,41	0,51	0,36	0,51	1,00	0,81	0,56
P. og.	-0,28	-0,36	-0,31	-0,37	-0,17	0,18	0,39	-0,38	0,53	0,41	0,38	0,51	0,51	0,49	0,46	0,52	0,46	0,24	0,44	0,28	0,51	0,63	0,36	0,58	0,81	1,00	0,55
N. azoty.	0,26	-0,50	-0,38	-0,33	bd	bd	0,33	-0,29	0,48	0,11	0,17	0,06	0,59	0,58	0,45	0,58	0,45	0,29	0,48	0,40	0,63	0,44	0,71	0,74	0,56	0,55	1,00

Rekomenduje się utrzymanie szerokiego zakresu badań w odniesieniu do monitoringu procesu eutrofizacji, który jest głównym zagrożeniem wód powierzchniowych w Polsce i wielu innych państwach europejskich. Powinien on uwzględniać parametry odnoszące się do **pierwiastków biogennych**, w tym przede wszystkim w odniesieniu to azotu (azot ogólny, azot amonowy i azot azotanowy) oraz fosforu (fosfor ogólny i fosforanowy). Korzystne byłoby także utrzymanie monitoringu w odniesieniu do oceny organicznej frakcji azotu (azotu Kjeldahla i azotu organicznego), gdyż pozwala to na lepsze rozpoznanie zagrożenia procesem eutrofizacji. Ponadto, parametry te są oznaczane od kilkadziesiąt lat w naszym kraju i kontynuacja tych pomiarów pozwoliłaby na retrospektywne analizy degradacji stanu wód płynących w Polsce. Nieco mniejsze znaczenie ma ocena azotu azotynowego. Udział tej formy azotu w bilansie biogenów w zlewni jest niewielki i jego znaczenie w kontekście zagrożenia eutrofizacją jest marginalny. Dotychczas zwracano uwagę na azotyny głównie w kontekście jego wpływu na zdrowie ludzi i zwierząt. Najnowsze badania podważają jednak negatywne oddziaływanie zarówno azotynów jak i azotanów na zdrowie, a nawet wykazano ich szerokie terapeutyczne właściwości (np. McKnight i in. 1999, Weightman i Hudson 2013).

W odniesieniu do **tlenu rozpuszczonego** wprowadzono tylko dolną granicę stężenia tego pierwiastka. Niekiedy sygnalizowane są obawy, że zbyt wysokie stężenie tlenu w wodzie może być szkodliwe dla ryb w związku z tzw. chorobą gazową (Milczarek i Murkowski 1980). Polega ona na zaczerwienieniu naczyń krwionośnych ryb pęcherzykami gazu w sytuacji, gdy nasycenie wód tlenem jest na poziomie 250-300% i do takiej sytuacji może dojść w wyniku intensywnej fotosyntezy w słoneczne dni. Choroba wzmaga się, gdy poziom tlenu ulega raptownemu obniżeniu, np. przy gwałtownym nastaniu zmierzchu. Badania wykazały, że zasadniczą przyczyną powstawania choroby gazowej jest przesylenie wody azotem (Milczarek i Murkowski 1980). Najnowsza literatura dotycząca zdrowia ryb nie wykazuje zagrożeń spowodowanych nadmiarem tlenu w wodzie (Żelazny 2007). Krytyczne stężenie tlenu w wodzie powodujące chorobę gazową zdarza się bardzo rzadko w wodach powierzchniowych a w systemach rzecznych turbulencja dodatkowo sprzyja obniżaniu zawartość tlenu gazowego, ponieważ mieszająca się woda uniemożliwia lokalne kumulowanie się nadmiaru tlenu.

Rekomenduje się utrzymanie systematycznych badań w odniesieniu do **warunków tlenowych** wód. Badania powinny uwzględniać przede wszystkim poziom tlenu rozpuszczonego i biochemiczne zapotrzebowanie tlenu po pięciu dobach (BZT_5). Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen jest parametrem przydatnym do oceny zanieczyszczeń organicznych w rzekach, jak również do oceny wydajności oczyszczalni ścieków. Oprócz BZT_5 , materia organiczna obecnie określana jest także w oparciu o pomiary chemicznego zapotrzebowania na tlen, który realizowany jest dwoma metodami, różniącymi się między sobą użytym utleniaczem: metodą nadmanganianową (ChZT-Mn, zalecaną zwykle do analizy wód) lub metodą dwuchromianową (ChZT-Cr, stosowaną w analizie ścieków). Analiza ChZT jest powszechnie stosowana w analizach hydrochemicznych, ale w monitoringu wód powierzchniowych jest bardzo rzadko stosowana w krajach UE. Zanieczyszczenia organiczne w rzekach są dodatkowo charakteryzowane przez ocenę zawartości węgla organicznego (OWO). Badania wykazują dużą korelację pomiędzy BZT_5 , ChZT i OWO (Lee i in. 2016, Dubber i Gray 2010). Również analizy przedstawione w tabeli 3.5, potwierdzają silnie korelacje pomiędzy OWO oraz ChZT-Mn i ChZT-Cr. W związku z tym proponuje się ograniczyć badania ChZT do co najwyżej lokalnych analiz w zlewniach, gdzie występuje zagrożenie ściekami, które nie ulegają biodegradacji (np. w monitoringu operacyjnym).

Monitoring **zawiesiny ogólnej i ogólnego węgla organicznego** mają nieco mniejsze znaczenie i rzadko są wykorzystywane w monitoringu innych krajów UE. Pozwalają one w wielu wypadkach na wnikliwszą ocenę zagrożenia wód powierzchniowych i ponadto, parametry te są oznaczane od kilkudziesięciu lat w naszym kraju. Kontynuowanie tych pomiarów pozwoliłoby na retrospektywne analizy degradacji stanu wód płynących w Polsce.

Monitoring **odczynu wody** należy kontynuować w całej Polsce, przy czym należy zweryfikować jego sposób pomiaru. Parametr ten jest niezwykle zmienny i jego okresowe wahania powodowane są najczęściej procesami biologicznymi (uzależnienie od nasilenia asymilacji lub respiracji). Takie pomiary nie oddają zagrożenia spowodowanego nadmiernym zakwaszeniem lub alkalizacją ekosystemów wodnych. Należy podjąć prace nad rozwojem odpowiedniej metodyki oceny tego czynnika, a doraźnie zrezygnować z klasyfikacji stanu rzek w oparciu o pH.

Monitoring **temperatury wody** należy kontynuować w całej Polsce, przy czym należałoby rozważyć odstępianie od klasyfikacji tego parametru przy ocenie stanu rzek. Parametr ten może mieć wprawdzie istotne znaczenie dla niektórych elementów biologicznych, np. ryb, jednak powiązania takie wymagają dalszych analiz.

Ważne jest, aby monitoring był realizowany przez cały rok. Terminy poboru prób powinny być rozłożone w miarę równomiernie w roku. Podstawowe parametry należy badać 12 razy w roku (temperatura wody, tlen rozpuszczony, BZT₅, OWO, przewodność, pH i biogeny). Comiesięczne pomiary powinny dotyczyć zestawu parametrów rekomendowanych w rzekach zagrożonych zasoleniem lub będących pod wpływem ścieków o niskim stopniu biodegradacji (monitoring operacyjny). Pozostałe wskaźniki powinny być oceniane sześć razy w roku.

Wykaz wskaźników rekomendowanych do monitoringu i klasyfikacji JCWP rzecznych w Polsce przedstawia tabela 3.6.

Tabela 3.6 Wskaźniki fizykochemiczne rekomendowane w monitoringu rzek w Polsce – propozycja po weryfikacji w 2018

Lp.	Parametr	Wymagania aktualne	Rekomendacja			
			12 x rocznie			6 x rocznie lub rezygnacja
			Wszystkie rzeki	Rzeki zagrożone zasoleniem	Rzeki zagrożone ściekami o niskiej biodegradacji	
1	Temperatura wody	x	x*			
2	Zawiesina ogólna	x				x
3	Tlen rozpuszczony	x	x			
4	BZT ₅	x	x			
5	ChZT – Mn	x			x*	
6	ChZT – Cr	x				x*
7	Ogólny węgiel organiczny	x	x			
8	Przewodność	x	x			
9	Substancje rozpuszczone	x		x*		
10	Siarczany	x		x*		
11	Chlorki	x		x*		
12	Wapń	x		x*		
13	Magnez	x		x*		

14	Twardość ogólna	x		x*		
15	Odczyn pH	x	x*			
16	Zasadowość ogólna	x		x*		
17	Azot amonowy	x	x			
18	Azot Kjeldahla	x				x*
19	Azot azotanowy	x	x			
20	Azot azotynowy	x				x*
21	Azot ogólny	x	x			
22	Fosfor fosforanowy	x	x			
23	Fosfor ogólny	x	x			
	Liczba wskaźników	23	11	7	1	4

* Parametry nieuwzględniane w klasyfikacji

W przypadku rzek zagrożonych zasoleniem, proponuje się prowadzenie monitoringu dodatkowych siedmiu parametrów: **substancje rozpuszczone, siarczany, chlorki, wapń, magnez, twardość ogólna, zasadowość ogólna**. W przypadku rzek zagrożonych ściekami o niskiej biodegradacji, proponuje się prowadzenie monitoringu **ChZT-Mn**. Nie określa się jednak wartości granicznych na potrzeby klasyfikacji, gdyż brak jest odpowiednich danych, na podstawie których można by takie wartości wyznaczyć. Do wyznaczenia wartości granicznych dla tych rzek należałoby uwzględnić różne typy rzek i dane z regularnego monitoringu państwowego nigdy nie będą do tego wystarczające. Konieczne by było przeprowadzenie wieloletnich badań naukowych na terenie całego kraju i wydaje się, że i tak wiele sytuacji byłoby nie do końca wyjaśnionych, biorąc pod uwagę naturalną zmienność polskich cieków i różnorodne formy antropogenicznej degradacji. Prowadzenie monitoringu proponowanych substancji w potencjalnie zagrożonych rzekach umożliwi w dużym stopniu wychwycenie niebezpiecznych ekologicznie trendów i interwencyjne działania zaradcze.

3.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w rzekach

Przeprowadzone analizy pozwoliły na wyznaczenie wartości granicznych dla dziewięciu wskaźników fizykochemicznych wytypowanych do monitoringu wszystkich rzek. Są to następujące parametry: **tlen rozpuszczony, BZT₅, OWO, przewodność, pH, fosfor fosforanowy i fosfor ogólny, azot azotanowy, azot amonowy i azot ogólny**. Wyznaczone zostały wartości graniczne pomiędzy klasami I i II oraz pomiędzy klasą II i poniżej II klasy. Zaproponowane wartości graniczne przedstawiono w tabelach 3.7-3.15.

Tabela 3.7 Wartości graniczne dla fosforu ogólnego (mgP/l); AAQ, AAM – metody kategoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Fosfor ogólny (klasa I / II) mg P/l									Fosfor ogólny (klasa II / poniżej II klasy) mg P/l										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja - scalone	Propozycja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja - scalone	Propozycja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	0,03	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,05	0,05	0,13	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,10	0,10
PGT	2	0,04	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,05		0,06	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,10	
PGS	3	0,03	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,05		0,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,10	
RWf_krz/RWf_wap	14	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,70	0,70	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	0,06	0,07	0,06	0,13	0,13
RWf_krz/RWf_wap	12	0,07	-	-	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,70		0,14	-	-	0,07	0,06	0,16	0,14	0,11	0,13	
RW_krz	4	0,08	0,09	0,1	0,07	0,07	0,12	0,12	0,10	0,13	0,13	0,21	-	-	0,09	0,1	0,13	-	0,11	0,25	0,25
RW_krz	5	0,1	0,09	0,1	0,07	0,07	0,12	0,12	0,10	0,13		0,21	-	-	0,09	0,1	0,13	-	0,11	0,25	
RW_krz	8	0,2	0,09	0,1	0,07	0,07	0,12	0,12	0,10	0,13		0,29	-	-	0,09	0,1	0,13	-	0,11	0,25	
RW_wap	6	0,15	-	-	0,07	0,08	0,11	0,11	0,09	0,13		0,35	0,09	0,1	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12	0,25	
RW_wap	7	0,08	-	-	0,07	0,08	0,11	0,11	0,09	0,13		0,31	0,09	0,1	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12	0,25	
RW_wap	9	0,18	-	-	0,07	0,08	0,11	0,11	0,09	0,13		0,22	0,09	0,1	0,12	0,13	0,12	0,15	0,12	0,25	
RsW_krz/RsW_wap	10	0,18	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,15		0,36	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,33	
RsW_krz/RsW_wap	15	0,12	-	-	0,03	0,03	-	-	0,03	0,15	0,31	-	-	0,07	0,07	-	-	0,07	0,33		
PN	16	0,2	0,15	0,17	0,11	0,14	0,1	0,09	0,13	0,17	0,17	0,4	0,17	0,17	0,2	0,18	0,13	0,13	0,16	0,33	0,33
PNp	17	0,2	0,14	0,14	0,2	0,16	0,15	0,15	0,16	0,17		0,3	0,19	0,18	0,21	0,19	0,17	0,17	0,19	0,33	
PN	18	0,2	0,15	0,17	0,11	0,14	0,1	0,09	0,13	0,17		0,33	0,17	0,17	0,2	0,18	0,13	0,13	0,16	0,33	
RzN	19	0,2	0,14	0,14	0,17	0,16	0,13	0,13	0,15	0,17		0,3	0,17	0,16	0,19	0,18	0,16	0,15	0,17	0,33	
PN	26	0,11	0,15	0,17	0,11	0,14	0,1	0,09	0,13	0,17		0,4	0,17	0,17	0,2	0,18	0,13	0,13	0,16	0,33	
RzN	20	0,15	0,14	0,14	0,17	0,16	0,13	0,13	0,15	0,17		0,27	0,17	0,16	0,19	0,18	0,16	0,15	0,17	0,33	
P_org	23	0,2	0,11	0,12	0,15	0,14	0,11	0,12	0,13	0,20	0,20	0,4	0,2	0,17	0,18	0,17	0,15	0,16	0,17	0,33	
Rz_org	24	0,11	0,12	0,12	0,18	0,18	0,15	0,11	0,14	0,20		0,21	0,2	0,2	0,19	0,19	0,18	0,18	0,19	0,33	
RwN	21	0,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	0,20	0,3	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,35	0,35
PN_uj/RzN_uj	22	0,17	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	0,20	0,31	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,35	0,35
P_poj	25	0,07	-	-	0,18	0,2	-	-	0,19	0,10	0,10	0,26	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,30	0,30
PI_poj	25	0,07	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,10		0,26	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,30	
R_poj	25	0,07	-	-	0,2	0,19	0,06	-	0,15	0,10		0,26	-	-	0,32	0,26	0,08	0,08	0,19	0,30	
RI_poj	25	0,07	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,10		0,26	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,30	

Tabela 3.8 Wartości graniczne dla fosforu reaktywnego (P-PO₄/I); AAQ, AAM – metody katagoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Fosfor reaktywny (klasa I/II) mg P-PO ₄ /I									Fosfor reaktywny (klasa II / poniżej II klasy) mg P-PO ₄ /I										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologi a średnia	Propozyc ja	Propozyc ja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologia średnia	Propozyc ja	Propozyc ja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	0,010	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,01	0,01	0,100	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04	0,04
PGT	2	0,005	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,01		0,026	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04	
PGS	3	0,017	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,01		0,045	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04	
RWf_krz/RWf_wap	14	0,016	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,026	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,06	0,06
RWf_krz/RWf_wap	12	0,016	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02		0,067	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04	0,02	0,06	
RW_krz	4	0,042	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,101	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,08	0,08
RW_krz	5	0,023	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04		0,088	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,08	
RW_krz	8	0,065	0,03	0,03	0,02	0,03	0,06	0,05	0,04	0,04		0,101	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05	0,05	0,08	
RW_wap	6	0,043	-	-	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04		0,101	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	
RW_wap	7	0,039	-	-	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04		0,101	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	
RW_wap	9	0,053	-	-	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04		0,093	0,04	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,08	
RsW_krz/RsW_wap	10	0,065	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,06	0,06	0,101	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,09	0,09
RsW_krz/RsW_wap	15	0,065	-	-	0,01	0,01	-	-	0,01	0,06		0,101	-	-	0,03	0,03	-	-	0,03	0,09	
PN	16	0,065	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,101	0,08	0,06	0,09	0,07	0,05	0,05	0,07	0,09	0,09
PNp	17	0,065	0,06	0,06	0,06	0,05	0,07	0,07	0,06	0,06		0,101	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07		0,07	0,09	
PN	18	0,065	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06		0,101	0,08	0,06	0,09	0,07	0,05	0,05	0,07	0,09	
RzN	19	0,065	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06		0,101	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,09	
PN	26	0,026	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,06		0,101	0,08	0,06	0,09	0,07	0,05	0,05	0,07	0,09	
RzN	20	0,065	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06		0,101	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,09	
P_org	23	0,065	0,05	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,101	0,07	0,08	0,08	0,08	0,06	0,07	0,07	0,09	0,09
Rz_org	24	0,065	0,05	0,05	0,09	0,08	0,07	0,05	0,07	0,07		0,101	0,09	0,08	0,09	0,09	0,07	0,07	0,08	0,09	
RwN	21	0,065	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,08	0,08	0,101	-	-	-	-	0,09	0,08	0,09	0,12	0,12
PN_uj/RzN_uj	22	0,065	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,08	0,08	0,101	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,12	0,12
P_poj	25	0,023	0,07	0,07	0,07	0,1	-	-	0,08	0,02	0,02	0,101	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,08	0,08
PI_poj	25	0,023	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,02		0,101	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,08	
R_poj	25	0,023	0,08	0,06	0,08	0,08	0,03	0,03	0,06	0,02		0,101	-	-	0,15	0,11	0,03	0,04	0,08	0,08	
RI_poj	25	0,023	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,02		0,101	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,08	

Tabela 3.9 Wartości graniczne dla azotu ogólnego (mgN/l); AAQ, AAM – metody katagoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Azot ogólny (klasa I/II) mg N/l									Azot ogólny (klasa II / poniżej II klasy) mg N/l										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	0,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,70	0,70	1,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,10	1,10
PGT	2	0,9	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,70		1,3	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,10	
PGS	3	1,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,70		1,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,10	
RWf_krz/RWf_wap	14	1,2	0,68	0,75	1,06	1,05	0,9	0,84	0,88	0,90	0,90	1,5	0,82	0,84	1,17	1,3	1,1	0,99	1,04	1,30	1,30
RWf_krz/RWf_wap	12	1,4	0,36	0,36	1,02	1,08	1,12	1,23	0,86	0,90		2,5	0,51	0,63	1,54	1,56	2,08	1,96	1,38	1,30	
RW_krz	4	2,5	1,3	1,39	1,86	1,77	2,32	2,37	1,84	1,80	1,80	3,5	1,98	1,95	2,57	2,65	2,56	2,53	2,37	3,00	3,00
RW_krz	5	1,7	1,3	1,39	1,86	1,77	2,32	2,37	1,84	1,80		3,1	1,98	1,95	2,57	2,65	2,56	2,53	2,37	3,00	
RW_krz	8	4,9	1,3	1,39	1,86	1,77	2,32	2,37	1,84	1,80		5,2	1,98	1,95	2,57	2,65	2,56	2,53	2,37	3,00	
RW_wap	6	4,6	-	-	2,04	1,98	3,05	2,88	2,49	1,80		6,9	2,19	2,2	3	2,81	-	-	2,55	3,00	
RW_wap	7	1,72	-	-	2,04	1,98	3,05	2,88	2,49	1,80		3,5	2,19	2,2	3	2,81	-	-	2,55	3,00	
RW_wap	9	2,4	-	-	2,04	1,98	3,05	2,88	2,49	1,80		3	2,19	2,2	3	2,81	-	-	2,55	3,00	
RsW_krz/RsW_wap	10	3,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,00	2,00	4,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,20	3,20
RsW_krz/RsW_wap	15	2,7	-	-	1,11	1,16	-	-	1,14	2,00		3,6	-	-	1,61	1,52	-	-	1,57	3,20	
PN	16	3,4	2,05	1,82	2,15	2,03	2,02	1,93	2,00	2,00	2,00	8,2	2,73	2,63	3,4	3,12	2,1	2,2	2,70	3,30	3,30
PNp	17	3,2	1,81	2	2,62	2,61	2,38	2,28	2,28	2,00		4,9	2,86	2,6	3,38	3,08	2,62	2,58	2,85	3,30	
PN	18	2,2	2,05	1,82	2,15	2,03	2,02	1,93	2,00	2,00		3,8	2,73	2,63	3,4	3,12	2,1	2,2	2,70	3,30	
RzN	19	2,6	1,95	2,03	2,6	2,5	2,18	2,13	2,23	2,00		3,8	2,6	2,48	3,38	3,17	2,27	2,31	2,70	3,30	
PN	26	2	2,05	1,82	2,15	2,03	2,02	1,93	2,00	2,00		4,6	2,73	2,63	3,4	3,12	2,1	2,2	2,70	3,30	
RzN	20	2	1,95	2,03	2,6	2,5	2,18	2,13	2,23	2,00		4,1	2,6	2,48	3,38	3,17	2,27	2,31	2,70	3,30	
P_org	23	2,9	2,34	2,05	2,16	2,12	1,87	1,95	2,08	2,20	2,20	4,5	-	2,3	2,74	2,6	2,23	2,16	2,41	3,50	3,50
Rz_org	24	1,7	1,67	1,85	2,56	2,29	2,34	1,96	2,11	2,20		2,8	2,63	2,92	3,41	3,05	2,45	2,39	2,81	3,50	
RwN	21	3,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,20	2,20	4	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,50	3,50
PN_uj/RzN_uj	22	1,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,20	2,20	2,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,00	3,00
P_poj	25	1,3	1,74	1,95	1,88	1,73	-	-	1,83	1,50	1,50	2,7	1,82	-	-	-	-	-	1,82	2,50	2,50
PI_poj	25	1,3	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,50		2,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,50	
R_poj	25	1,3	2,3	1,95	2,48	2,45	1,07	1,09	1,89	1,50		2,7	-	-	3,73	3,16	1,16	1,35	2,35	2,50	
RI_poj	25	1,3	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,50		2,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,50	

Tabela 3.10 Wartości graniczne dla azotu azotanowego (mgN-NO₃/l); AAQ, AAM – metody kategoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Azot azotanowy (klasa I/II) mg N-NO ₃ /l										Azot azotanowy (klasa II / poniżej II klasy) mg N-NO ₃ /l										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologi a średnia	Propozyc ja	Propozycja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologia średnia	Propozyc ja	Propozycja - scalone	
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM				
PGT	1	0,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,50	0,50	0,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,80	0,80	
PGT	2	0,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,50		0,9	-	-	-	-	-	-	-	b.d.		0,80
PGS	3	0,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,50		1	-	-	-	-	-	-	-	b.d.		0,80
RWf_krz/RWf_wap	14	0,7	0,44	0,5	0,72	0,73	0,63	0,54	0,59	0,80	0,80	1	0,5	0,57	0,74	0,85	0,63	0,65	0,66	1,50	1,50	
RWf_krz/RWf_wap	12	1	0,51	0,51	0,6	0,69	0,66	0,72	0,62	0,80		1,5	0,6	0,64	0,98	1,04	1,33	1,27	0,98	1,50		
RW_krz	4	1,9	0,79	0,91	1,05	1,15	1,62	1,74	1,21	1,30	1,30	2,6	1,42	1,39	1,78	1,79	1,91	1,9	1,70	2,00	2,00	
RW_krz	5	0,9	0,79	0,91	1,05	1,15	1,62	1,74	1,21	1,30		1,8	1,42	1,39	1,78	1,79	1,91	1,9	1,70	2,00		
RW_krz	8	2,2	0,79	0,91	1,05	1,15	1,62	1,74	1,21	1,30		3,7	1,42	1,39	1,78	1,79	1,91	1,9	1,70	2,00		
RW_wap	6	2,2	-	-	1,24	1,11	2,23	1,78	1,59	1,30		5	1,25	1,45	1,97	1,76	-	-	1,61	2,00		
RW_wap	7	1,17	-	-	1,24	1,11	2,23	1,78	1,59	1,30		2,7	1,25	1,45	1,97	1,76	-	-	1,61	2,00		
RW_wap	9	1,3	-	-	1,24	1,11	2,23	1,78	1,59	1,30		1,9	1,25	1,45	1,97	1,76	-	-	1,61	2,00		
RsW_krz/RsW_wap	10	2,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,40	1,40	2,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,00	2,00	
RsW_krz/RsW_wap	15	1,9	-	-	0,83	0,72	-	-	0,78	1,40		2,5	-	-	1,03	1,03	-	-	1,03	2,00		
PN	16	2	0,84	0,83	0,68	0,83	1,23	0,83	0,87	1,10	1,10	5	1,39	1,53	1,93	1,63	-	1,13	1,52	2,00	2,00	
PNp	17	2,2	0,71	0,97	1,27	1,23	1,27	1,12	1,10	1,10		3,4	1,55	1,35	1,9	1,65	1,34	1,31	1,52	2,00		
PN	18	0,7	0,84	0,83	0,68	0,83	1,23	0,83	0,87	1,10		2,2	0,84	0,83	1,93	1,63	-	1,13	1,27	2,00		
RzN	19	1,6	0,85	0,99	1,37	1,31	1,22	1,14	1,15	1,10		2,5	1,32	1,24	2,11	1,85	-	-	1,63	2,00		
PN	26	1,1	0,84	0,83	0,68	0,83	1,23	0,83	0,87	1,10		2,8	0,84	0,83	1,93	1,63	-	1,13	1,27	2,00		
RzN	20	1	0,85	0,99	1,37	1,31	1,22	1,14	1,15	1,10		2,4	1,32	1,24	2,11	1,85	-	-	1,63	2,00		
P_org	23	1,3	0,93	0,99	0,92	0,89	0,78	0,93	0,91	1,30	1,30	2,5	-	1,03	1,15	1,05	0,92	-	1,04	2,10	2,10	
Rz_org	24	0,8	0,51	0,6	1,31	0,94	1,24	0,97	0,93	1,30		1,7	1,25	1,35	1,62	1,15	-	1	1,27	2,10		
RwN	21	2	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,60	1,60	2,2	-	-	-	-	1,14	1,25	1,20	2,20	2,20	
PN_uj/RzN_uj	22	0,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,10	1,10	0,9	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,00	2,00	
P_poj	25	0,23	0,17	0,28	0,59	0,55	0,52	0,59	0,45	0,80	0,80	1,3	0,49	0,39	-	-	-	-	0,44	1,30	1,30	
PI_poj	25	0,23	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,80		1,3	-	-	-	-	-	-	-	b.d.		1,30
R_poj	25	0,23	0,69	0,46	0,84	0,8	0,27	0,22	0,55	0,80		1,3	-	-	1,34	0,9	-	0,24	0,83	1,30		
RI_poj	25	0,23	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,80		1,3	-	-	-	-	-	-	-	b.d.		1,30

Tabela 3.11 Wartości graniczne dla azotu amonowego (mgN-NH₄/l); AAQ, AAM – metody kategoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Azot amonowy (klasa I/II) mg N-NH ₄ /l										Azot amonowy (klasa II / poniżej II klasy) mg N-NH ₄ /l									
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	0,04	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04	0,04	0,326	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	0,20
PGT	2		-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04		0,171	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	
PGS	3	0,03	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,04		0,217	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	
RWf_krz/RWf_wap	14	0,1	0,05	0,05	0,08	0,07	0,05	0,04	0,06	0,10	0,10	0,17	-	-	0,09	0,1	0,09	0,06	0,09	0,20	0,20
RWf_krz/RWf_wap	12	0,16	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06	0,08	0,05	0,10		0,42	0,04	0,05	0,09	0,1	0,21	0,19	0,11	0,20	
RW_krz	4	0,03	-	-	0,1	0,13	0,09	0,12	0,11	0,13	0,13	0,38	0,09	0,09	0,23	0,15	0,21	0,17	0,16	0,30	0,30
RW_krz	5	0,36	-	-	0,1	0,13	0,09	0,12	0,11	0,13		0,716	0,09	0,09	0,23	0,15	0,21	0,17	0,16	0,30	
RW_krz	8	0,633	-	-	0,1	0,13	0,09	0,12	0,11	0,13		0,77	0,09	0,09	0,23	0,15	0,21	0,17	0,16	0,30	
RW_wap	6	0,35	-	-	0,11	0,11	0,2	0,15	0,14	0,13		0,908	0,14	0,15	0,15	0,16	-	-	0,15	0,30	
RW_wap	7	0,101	-	-	0,11	0,11	0,2	0,15	0,14	0,13		0,822	0,14	0,15	0,15	0,16	-	-	0,15	0,30	
RW_wap	9	0,37	-	-	0,11	0,11	0,2	0,15	0,14	0,13		0,423	0,14	0,15	0,15	0,16	-	-	0,15	0,30	
RsW_krz/RsW_wap	10	0,188	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,14	0,14	0,841	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,35	0,35
RsW_krz/RsW_wap	15	0,21	-	-	0,05	0,06	-	-	0,06	0,14		0,35	-	-	0,1	0,09	-	-	0,10	0,35	
PN	16	0,293	0,15	0,16	0,19	0,17	0,11	0,09	0,15	0,14	0,14	0,937	0,23	0,18	0,31	0,21	0,13	0,15	0,20	0,40	0,40
PNp	17	0,25	0,13	0,11	0,16	0,17	0,17	0,12	0,14	0,14		0,738	0,18	0,17	0,23	0,2	-	0,14	0,18	0,40	
PN	18	0,19	0,15	0,16	0,19	0,17	0,11	0,09	0,15	0,14		0,635	0,23	0,18	0,31	0,21	0,13	0,15	0,20	0,40	
RzN	19	0,17	0,12	0,12	0,16	0,15	0,12	0,1	0,13	0,14		0,553	0,18	0,15	0,23	0,23	0,14	0,14	0,18	0,40	
PN	26	0,2	0,15	0,16	0,19	0,17	0,11	0,09	0,15	0,14		1,17	0,23	0,18	0,31	0,21	0,13	0,15	0,20	0,40	
RzN	20	0,13	0,12	0,12	0,16	0,15	0,12	0,1	0,13	0,14		0,563	0,18	0,15	0,23	0,23	0,14	0,14	0,18	0,40	
P_org	23	0,34	0,13	0,14	0,16	0,13	0,09	0,11	0,13	0,14	0,14	0,68	0,18	0,2	0,22	0,2	0,19	0,15	0,19	0,42	0,42
Rz_org	24	0,08	0,09	0,11	0,15	0,15	0,11	0,13	0,12	0,14		0,35	0,19	0,18	0,25	0,25	0,18	0,16	0,20	0,42	
RwN	21	0,76	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	0,20	0,843	-	-	-	-	0,14	0,13	0,14	0,45	0,45
PN_uj/RzN_uj	22	0,34	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,20	0,20	1	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,45	0,45
P_poj	25	0,2	0,08	0,1	0,25	0,39	-	-	0,21	0,12	0,12	0,65	0,22	0,13	-	-	-	-	0,18	0,30	0,30
PI_poj	25	0,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,12		0,65	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,30	
R_poj	25	0,2	0,31	0,2	0,23	0,31	0,06	0,08	0,20	0,12		0,65	-	-	0,54	0,53	0,11	0,13	0,33	0,30	
RI_poj	25	0,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,12		0,65	-	-	-	-	-	-	b.d.	0,30	

Tabela 3.12 Wartości graniczne dla tlenu rozpuszczonego (mgO₂/l); AAQ, AAM – metody katagoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Tlen rozpuszczony (klasa I/II) mg O ₂ /l										Tlen rozpuszczony (klasa II / poniżej II klasy) mg O ₂ /l									
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	10,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,7	9,7	10,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,1	9,1
PGT	2	10	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,7		9,9	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,1	
PGS	3	9,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,7		9,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,1	
RWf_krz/RWf_wap	14	7,9	10,39	10,55	10,95	11,24	10,87	10,68	10,78	9,2	9,2	7,5	-	-	-	-	10,78	10,38	10,58	8,2	8,2
RWf_krz/RWf_wap	12	9,3	10,36	10,36	10,27	9,99	10,09	9,96	10,17	9,2		8,9	-	-	-	-	-	-	b.d.	8,2	
RW_krz	4	7,9	11,12	11,28	10,29	10,49	10,63	10,81	10,77	9,4	9,4	7,8	10,51	10,79	-	-	-	-	10,65	8,0	8,0
RW_krz	5	8,5	11,12	11,28	10,29	10,49	10,63	10,81	10,77	9,4		8,2	10,51	10,79	-	-	-	-	10,65	8,0	
RW_krz	8	7,5	11,12	11,28	10,29	10,49	10,63	10,81	10,77	9,4		7,4	10,51	10,79	-	-	-	-	10,65	8,0	
RW_wap	6	8,3	-	-	10,16	10,13	10,23	10,03	10,14	9,4		7,6	10,04	10,1	10	9,94	9,83	9,91	9,97	8,0	
RW_wap	7	9,5	-	-	10,16	10,13	10,23	10,03	10,14	9,4		7,5	10,04	10,1	10	9,94	9,83	9,91	9,97	8,0	
RW_wap	9	8,8	-	-	10,16	10,13	10,23	10,03	10,14	9,4		8,2	10,04	10,1	10	9,94	9,83	9,91	9,97	8,0	
RsW_krz/RsW_wap	10	7,4	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,2	9,2	7	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,8	7,8
RsW_krz/RsW_wap	15	9,4	-	-	10,62	10,62	-	-	10,62	9,2		8,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,8	
PN	16	7	9,56	9,71	9,45	9,24	9,87	9,97	9,63	8,9	8,9	5,1	9,45	9,36	9,2	9,36	9,02	9,34	9,29	7,6	7,6
PNp	17	7,5	9,48	9,69	8,94	9,05	9,28	9,55	9,33	8,9		6,8	8,86	9,1	8,93	9,05	9	9,2	9,02	7,6	
PN	18	5,6	9,56	9,71	9,45	9,24	9,87	9,97	9,63	8,9		5,3	9,45	9,36	9,2	9,36	9,02	9,34	9,29	7,6	
RzN	19	7	9,72	9,73	9,59	9,62	9,81	9,84	9,72	8,9		6,6	9,53	9,49	9,6	9,49	9,46	9,58	9,53	7,6	
PN	26	7	9,56	9,71	9,45	9,24	9,87	9,97	9,63	8,9		5,1	9,45	9,36	9,2	9,36	9,02	9,34	9,29	7,6	
RzN	20	8,4	9,72	9,73	9,59	9,62	9,81	9,84	9,72	8,9		7,6	9,53	9,49	9,6	9,49	9,46	9,58	9,53	7,6	
P_org	23	7,3	8,34	8,68	7,95	8,17	8,38	8,59	8,35	8,2	8,2	6,2	7,96	7,99	-	-	8,24	-	8,06	7,5	7,5
Rz_org	24	8	8,93	9,22	9	9,07	9,28	9,69	9,20	8,2		7,2	8,45	8,73	8,29	8,67	8,94	8,94	8,67	7,5	
RwN	21	8,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	8,2	8,2	7,4	-	-	-	-	10,31	10,47	10,39	7,5	7,5
PN_uj/RzN_uj	22	7,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	8,2	8,2	6,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,5	7,5
P_poj	25	8,2	8,26	8,6	8,86	9,56	8,9	9	8,86	8,5	8,5	7,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,5	7,5
PI_poj	25	8,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	8,5		7,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,5	
R_poj	25	8,2	8,74	9,04	9,7	9,67	9,46	9,35	9,33	8,5		7,1	8,25	8,81	6,33	7,68	9,35	9,3	8,29	7,5	
RI_poj	25	8,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	8,5		7,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,5	

Tabela 3.13 Wartości graniczne dla pięciodobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (mgO₂/l); AAQ, AAM – metody kategoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (klasa I/II) mg O ₂ /l									Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (klasa II / poniżej II klasy) mg O ₂ /l										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	1	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0	1,0	2	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,0	2,0
PGT	2	1	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0		2	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,0	
PGS	3	2	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0		2,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,0	
RWf_krz/RWf_wap	14	1,6	1,18	1,23	1,46	1,48	1,54	1,52	1,40	1,9	1,9	1,9	1,44	1,39	1,59	1,69	1,81	1,84	1,63	2,4	2,4
RWf_krz/RWf_wap	12	2,3	1,36	1,36	1,5	1,57	1,64	1,73	1,53	1,9		2,9	1,51	1,53	1,9	1,82	2,03	2,01	1,80	2,4	
RW_krz	4	2,8	1,43	1,39	1,78	1,81	2,13	2,01	1,76	2,0	2,0	4,5	1,51	1,65	2,5	2,24	2,63	2,78	2,22	2,8	2,8
RW_krz	5	1,5	1,43	1,39	1,78	1,81	2,13	2,01	1,76	2,0		2,9	1,51	1,65	2,5	2,24	2,63	2,78	2,22	2,8	
RW_krz	8	2,4	1,43	1,39	1,78	1,81	2,13	2,01	1,76	2,0		3,2	1,51	1,65	2,5	2,24	2,63	2,78	2,22	2,8	
RW_wap	6	2	-	-	2,12	1,9	1,92	2	1,99	2,0		3,8	1,98	2,18	2,48	2,5	2,76	2,5	2,40	2,8	
RW_wap	7	2,2	-	-	2,12	1,9	1,92	2	1,99	2,0		3,7	1,98	2,18	2,48	2,5	2,76	2,5	2,40	2,8	
RW_wap	9	1,9	-	-	2,12	1,9	1,92	2	1,99	2,0		2,5	1,98	2,18	2,48	2,5	2,76	2,5	2,40	2,8	
RsW_krz/RsW_wap	10	2,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,6	2,6	4,5	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,5	3,5
RsW_krz/RsW_wap	15	2,6	-	-	1,67	1,78	-	-	1,73	2,6		4,1	-	-	2,25	2,29	-	-	2,27	3,5	
PN	16	2,6	2,14	2,23	2,39	2,31	1,97	2,13	2,20	2,3	2,3	3,7	2,71	2,56	2,76	2,63	2,22	2,37	2,54	3,5	3,5
PNp	17	3	2,14	2,19	2,43	2,38	2,08	2,25	2,25	2,3		4,5	2,51	2,68	2,8	2,78	2,67	2,56	2,67	3,5	
PN	18	3	2,14	2,23	2,39	2,31	1,97	2,13	2,20	2,3		4,5	2,71	2,56	2,76	2,63	2,22	2,37	2,54	3,5	
RzN	19	2,6	2,2	2,28	2,46	2,46	2	2,15	2,26	2,3		3,7	2,5	2,41	2,88	2,85	2,3	2,36	2,55	3,5	
PN	26	1,4	2,14	2,23	2,39	2,31	1,97	2,13	2,20	2,3		3,2	2,71	2,56	2,76	2,63	2,22	2,37	2,54	3,5	
RzN	20	2,1	2,2	2,28	2,46	2,46	2	2,15	2,26	2,3		3,3	2,5	2,41	2,88	2,85	2,3	2,36	2,55	3,5	
P_org	23	3	2,51	2,71	2,46	2,42	1,64	1,75	2,25	3,0	3,0	4,1	2,66	2,6	3,07	2,83	2,23	2,32	2,62	4,1	4,1
Rz_org	24	2,4	1,76	1,87	2,5	2,36	1,96	1,87	2,05	3,0		3,1	2,78	2,66	3,13	3,06	2,38	2,43	2,74	4,1	
RwN	21	3	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,0	3,0	4,9	-	-	-	-	3,15	3,23	3,19	4,0	4,0
PN_uj/RzN_uj	22	2,4	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,4	2,4	3,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	4,0	4,0
P_poj	25	3	1,65	1,94	2,8	2,68	-	-	2,27	3,0	3,0	4,2	2,74	2,44	-	-	-	-	2,59	3,8	3,8
PL_poj	25	3	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,0		4,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,8	
R_poj	25	3	2,66	2,69	3,17	3,09	1,8	1,8	2,54	3,0		4,2	-	2,78	3,92	4,03	2,41	2,6	3,15	3,8	
RI_poj	25	3	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,0		4,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,8	

Tabela 3.14 Wartości graniczne dla ogólnego węgla organicznego (mgC/l); AAQ, AAM – metody katagoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Ogólny węgiel organiczny (klasa I/II) mg C/l									Ogólny węgiel organiczny (klasa II / poniżej II klasy) mg C/l										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja scalone	R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezkręgowce		Biologia średnia	Propozycja	Propozycja scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	1	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0	1,0	1,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,0	2,0
PGT	2	1	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0		2	-	-	-	-	-	-	b.d.	2,0	
PGS	3	2,7	-	-	-	-	-	-	b.d.	1,0		3,6	-	-	-	-	-	-	b.d.	3,0	
RWf_krz/RWf_wap	14	3,1	2,71	2,94	2,7	2,69	2,9	2,89	2,81	3,0	3,0	4,3	3	3,07	3,08	3,4	3,97	3,7	3,37	3,8	
RWf_krz/RWf_wap	12	2,9	3,18	3,18	3,41	3,47	3,52	3,74	3,42	3,0		4,1	3,14	3,32	4,02	3,91	5,51	5,21	4,19	3,8	
RW_krz	4	4,7	2,44	3,3	3,17	4,18	3,68	3,65	3,40	4,0	4,0	6,2	3,35	3,78	5,71	4,72	3,94	4,23	4,29	7,0	
RW_krz	5	8,7	2,44	3,3	3,17	4,18	3,68	3,65	3,40	4,0		9,8	3,35	3,78	5,71	4,72	3,94	4,23	4,29	7,0	
RW_krz	8	9,1	2,44	3,3	3,17	4,18	3,68	3,65	3,40	4,0		10	3,35	3,78	5,71	4,72	3,94	4,23	4,29	7,0	
RW_wap	6	8,5	-	-	-	-	5,5	5,83	5,67	4,0		9,8	6,87	7,4	7,17	7,27	6,93	6,52	7,03	7,0	
RW_wap	7	3,85	-	-	-	-	5,5	5,83	5,67	4,0		6,3	6,87	7,4	7,17	7,27	6,93	6,52	7,03	7,0	
RW_wap	9	9,4	-	-	-	-	5,5	5,83	5,67	4,0		10,7	6,87	7,4	7,17	7,27	6,93	6,52	7,03	7,0	
RsW_krz/RsW_wap	10	7,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	4,5	4,5	9,3	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,0	
RsW_krz/RsW_wap	15	2,3	-	-	2,91	2,95	-	-	2,93	4,5		5,2	-	-	-	-	-	-	b.d.	7,0	
PN	16	10	7,67	7,73	9,25	9,14	8,57	7,46	8,30	8,2	8,2	12,3	9,47	8,88	9,5	8,99	-	8,07	8,98	10,0	
PNp	17	10	8,74	8,23	-	9,09	8,66	8,8	8,70	8,2		11,8	9,8	9,43	9,64	9,4	9,6	9,59	9,58	10,0	
PN	18	7,5	7,67	7,73	9,25	9,14	8,57	7,46	8,30	8,2		9,8	9,47	8,88	9,5	8,99	-	8,07	8,98	10,0	
RzN	19	9	7,85	7,3	8,68	8,26	7,49	7,83	7,90	8,2		10,8	8,88	8,61	-	8,51	8,26	8,14	8,48	10,0	
PN	26	10	7,67	7,73	9,25	9,14	8,57	7,46	8,30	8,2		14,9	9,47	8,88	9,5	8,99	-	8,07	8,98	10,0	
RzN	20	9,8	7,85	7,3	8,68	8,26	7,49	7,83	7,90	8,2		11,7	8,88	8,61	-	8,51	8,26	8,14	8,48	10,0	
P_org	23	18,8	11,67	12,87	12,02	12,19	10,37	11,93	11,84	12,0	12,0	21,4	14,07	13,25	13,05	12,29	12,44	13,99	13,18	15,0	
Rz_org	24	8,8	9,74	9,89	11,13	10,98	7,77	9,46	9,83	12,0		12,2	11,86	10,83	12,44	11,65	12,94	11,25	11,83	15,0	
RwN	21	10	-	-	-	-	-	-	b.d.	10,0	10,0	13,6	-	-	-	-	10,9	10,7	10,80	12,5	12,5
PN_uj/RzN_uj	22	10	-	-	-	-	-	-	b.d.	10,0	10,0	14,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	12,5	12,5
P_poj	25	9,8	-	-	10,94	9,74	8,44	9,24	9,59	9,0	9,0	12,1	11,48	9,73	-	-	10,14	9,96	10,33	12,1	
PI_poj	25	9,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,0		12,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	12,1	
R_poj	25	9,8	-	-	-	-	7,05	7,91	7,48	9,0		12,1	10,16	10,52	11,51	11,32	9,53	10,32	10,56	12,1	
RI_poj	25	9,8	-	-	-	-	-	-	b.d.	9,0		12,1	-	-	-	-	-	-	b.d.	12,1	

Tabela 3.15 Wartości graniczne dla przewodności elektrolitycznej właściwej ($\mu\text{S}/\text{cm}$); AAQ, AAM – metody kategoryczne ustalania granic (wyjaśnienia w tekście); R2016 – kryteria obowiązujące zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r.

Nowy typ	Stary typ	Przewodność w 20°C (klasa I/II) uS/cm									Przewodność w 20°C (klasa II / poniżej II klasy) uS/cm										
		R2016	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologi a średni a	Propozyc ja	Propozyc ja - scalone	R201 6	Makrofity		Fitobentos		Makrobezk regowce		Biologi a średni a	Propozyc ja	Propozyc ja - scalone
			AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM					AAQ	AAM	AAQ	AAM	AAQ	AAM			
PGT	1	130	-	-	-	-	-	-	b.d.	200	200	200	-	-	-	-	-	-	b.d.	300	300
PGT	2	270	-	-	-	-	-	-	b.d.	200		300	-	-	-	-	-	-	b.d.	300	
PGS	3	100	-	-	-	-	-	-	b.d.	200		157	-	-	-	-	-	-	b.d.	300	
RWf_krz/RWf_wap	14	299	208	216	258	250	243	251	237,67	300	300	334	218	225	274	287	299	305	268,00	330	330
RWf_krz/RWf_wap	12	192	-	-	370	374	409	386	384,75	300		309	366	394	439	432	443	424	416,33	330	
RW_krz	4	265	89	100	320	256	260	237	210,33	340	340	355	225	224	373	361	323	340	307,67	450	450
RW_krz	5	195	89	100	320	256	260	237	210,33	340		612	225	224	373	361	323	340	307,67	450	
RW_krz	8	404	89	100	320	256	260	237	210,33	340		493	225	224	373	361	323	340	307,67	450	
RW_wap	6	374	-	-	373	372	421	450	404,00	340		550	380	375	467	444	430	444	423,33	450	
RW_wap	7	310	-	-	373	372	421	450	404,00	340		506	380	375	467	444	430	444	423,33	450	
RW_wap	9	364	-	-	373	372	421	450	404,00	340		454	380	375	467	444	430	444	423,33	450	
RsW_krz/RsW_wap	10	458	-	-	-	-	-	-	b.d.	370	370	600	-	-	-	-	-	-	b.d.	470	470
RsW_krz/RsW_wap	15	408	-	-	269	288	-	-	278,50	370		488	-	-	344	326	-	-	335,00	470	
PN	16	542	458	458	432	413	357	385	417,17	420	420	677	459	468	536	547	408	421	473,17	690	690
PNp	17	549	405	387	453	437	414	412	418,00	420		620	486	487	517	523	460	471	490,67	690	
PN	18	380	458	458	432	413	357	385	417,17	420		491	459	468	536	547	408	421	473,17	690	
RzN	19	411	367	380	451	451	402	382	405,50	420		553	478	475	512	508	445	436	475,67	690	
PN	26	490	458	458	432	413	357	385	417,17	420		795	459	468	536	547	408	421	473,17	690	
RzN	20	352	367	380	451	451	402	382	405,50	420		518	478	475	512	508	445	436	475,67	690	
P_org	23	454	-	-	493	485	381	398	439,25	450	450	576	489	470	509	519	454	451	482,00	570	570
Rz_org	24	365	352	365	464	441	389	386	399,50	450		477	624	632	666	661	445	474	583,67	570	
RwN	21	753	-	-	-	-	-	-	b.d.	520	520	850	-	-	-	-	525	532	528,50	650	650
PN_uj/RzN_uj	22	440	-	-	-	-	-	-	b.d.	750	750	2814	-	-	-	-	-	-	b.d.	2300	2300
P_poj	25	364	199	243	478	420	429	384	358,83	360	360	519	485	398	-	-	-	-	441,50	480	480
PI_poj	25	364	-	-	-	-	-	-	b.d.	360		519	-	-	-	-	-	-	b.d.	480	
R_poj	25	364	361	383	489	480	312	318	390,50	360		519	468	400	596	555	364	393	462,67	480	
RI_poj	25	364	-	-	-	-	-	-	b.d.	360		519	-	-	-	-	-	-	b.d.	480	

Przedstawione powyżej normy jakości dla stanu dobrego i bardzo dobrego są w większości wypadków surowsze niż obecnie obowiązujące na mocy rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r., co w większości wypadków wynikało z porównań ze wskaźnikami biologicznymi.

Wymagania w stosunku do rzek tatrzańskich i sudeckich mogą wydawać się łagodne i tylko niewiele bardziej surowe niż wymagana dla rzek wyżynnych. Rzeki te zazwyczaj reprezentują bardzo niski stopień degradacji, jednak ich położenie w dolinach o bardzo stromych i wysokich krawędziach powoduje, że w wyniku opadów atmosferycznych pojedyncze parametry jakości mogą okresowo ulegać podwyższeniu. Jest to wynik dopływu ze zlewni w dużym stopniu naturalnej lub jedynie zalesionej. Należy traktować to w wielu wypadkach jako specyficzne warunki referencyjne, a nie efekt degradacji.

TYP „0” I ZBIORNIKI ZAPOROWE

Specyficznym typem wód rzecznych w kategorii silnie zmienionych części wód jest typ 0, obejmujący kanały oraz zbiorniki zaporowe. W chwili obecnej JCWP tego typu, niezależnie od ich charakterystyki ekologicznej, oceniane są i klasyfikowane z wykorzystaniem takich samych parametrów fizykochemicznych i ich wartości granicznych (przy czym spośród 11 wskaźników, zbiorniki zaporowe ocenia się z wykorzystaniem wszystkich, a kanały tylko wybranych). O ile zaliczenie kanałów do silnie zmienionych części wód rzecznych nie wzbudza generalnie wątpliwości, o tyle funkcjonowanie ekologiczne zbiorników zaporowych wydaje się jednak być bardziej zbliżone do tego typowego dla jezior, przede wszystkim w przypadku zbiorników limnicznych, ale poniekąd także reolimnicznych (w Polsce występują naturalne jeziora przepływowe, jak np. Laska (20342), Księżę (20343) czy Kosobudno (20363) o bardzo krótkim czasie retencji wód, nieprzekraczającym kilku dni, które mogą służyć jako wzorzec do ustalania standardów dla zbiorników zaporowych o zbliżonej charakterystyce hydrologicznej. W tej sytuacji należałoby rozważyć możliwość włączenia zbiorników zaporowych jako silnie zmienionych części wód jeziornych i stosować do ich oceny i klasyfikacji parametry typowe dla jezior, np. krążek Secchiego. Decyzja taka wymaga jednak przeprowadzenia dogłębnych analiz statystycznych, nakierowanych na przetestowanie podobieństwa pod względem charakterystyki jakości wód zbiorników zaporowych do rzek lub do jezior naturalnych (np. analiza dyskryminacji).

Zaproponowana klasyfikacja jest możliwa do zastosowania zarówno dla typów cieków według obecnie obowiązującej, jak i nowej typologii, a pod względem uwarunkowań fizykochemicznych oba systemy typologiczne są przekładalne wobec siebie. Odrębnego komentarza wymaga **typ 0**, który nie został ujęty w tabelach 3.7-3.15. Typ ten według zweryfikowanej typologii został wyeliminowany, a poszczególnym JCWP w tym typie (za wyjątkiem zbiorników zaporowych) przypisano nowe typy abiotyczne, najlepiej charakteryzujące specyfikę ich uwarunkowań fizycznogeograficznych. Podejście takie jest z gruntu słuszne, również z punktu widzenia wymagań, co do wskaźników fizykochemicznych. Z tego względu, do czasu wdrożenia zweryfikowanej typologii, proponuje się, aby cieki z tej grupy klasyfikować zgodnie z przypisanymi im nowymi typami, przyjmując przedstawione powyżej kryteria oceny.

Z kolei zbiorniki zaporowe, zgodnie ze zweryfikowaną typologią, zostały podzielone na trzy typy na podstawie kryterium retencji wody. Na tej podstawie wyodrębniono:

- i) zbiorniki reolimniczne – okres retencji wody mniejszy niż 20 dób – są to zbiorniki niewiele różniące się od rzek o niewielkiej prędkości przepływu;
- ii) zbiorniki przejściowe – okres retencji od 20 do 40 dób – w części rzecznej zbliżone do rzek, a w części przy zaporze do jezior;
- iii) zbiorniki limniczne -okresie retencji powyżej 40 dób – zbiorniki zbliżone do jezior.

Biorąc pod uwagę powyższy podział oraz z uwagi na specyficzny charakter sztucznych zbiorników retencyjnych, sugeruje się oceny zbiorników dokonywać zgodnie z poniższą propozycją:

- i) zbiorniki reolimniczne – zgodnie z kryteriami oceny przyjętymi dla wielkiej rzeki nizinnej (RzW);
- ii) zbiorniki przejściowe – zgodnie z kryteriami oceny przyjętymi dla najbardziej odpowiadającemu im typowi jezior, przy założeniu dokonywania pomiarów w dolnej części zbiornika;
- iii) zbiorniki limniczne – zgodnie z kryteriami oceny przyjętymi dla najbardziej odpowiadającemu im typowi jezior.

Z uwagi na specyficzne warunki ekologiczne zbiorników zaporowych wskazuje się również na konieczność przeprowadzenia szczegółowych badań zespołów biologicznych w celu weryfikacji i dostosowania metodyk oceny biologicznych elementów jakości dla tych ekosystemów.

4. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO JEZIOR

4.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu jezior w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej

Porównanie katalogu elementów wspierających, stosowanych przez poszczególne kraje UE w ocenie stanu ekologicznego jezior oraz ich wartości granicznych napotyka szereg trudności. Jak zwracają uwagę badacze podejmujący tę tematykę, trudności wynikają m. in. z odmiennej typologii abiotycznej jezior, innego podejścia przy wyznaczaniu warunków referencyjnych, zróżnicowania koncentracji tłowych, zastosowania odmiennych technik laboratoryjnych oraz podejść metodycznych (w tym wyznaczanie granic specyficznych dla jezior – „*site specific*”) i odmiennych statystyk (średnia, mediana, 75%, wartość minimalna lub maksymalna) a także, co również istotne, odmiennych tradycji monitoringowych (Claussen in. 2012; Arle i in. 2016; Phillips i Pitt 2015).

Analizując liczbę parametrów fizykochemicznych, stosowanych w klasyfikacji jezior w krajach UE, najszerszy zakres stwierdzono w Bułgarii, Czechach i Hiszpanii (ponad 10 parametrów), a największy w Rumunii, Finlandii, we Włoszech i na Litwie (2-3 parametry). Należy tutaj podkreślić, że w przypadku niektórych państw, np. Cypru, Czech czy Hiszpanii, wskazane w tabeli 3 parametry dotyczą zbiorników zaporowych, gdyż w krajach tych nie ma jezior naturalnych o powierzchni pozwalającej uznać je za znaczące zasoby wód. Polska, gdzie jeziora klasyfikowane są na podstawie pięciu parametrów fizykochemicznych (warunki tlenowe badane jednym z wymienionych parametrów w zależności od typu wód), wykazuje się umiarkowanym w stosunku do innych krajów zakresem parametrów klasyfikacji (tab. 4.1).

Przezroczystość wód

Przezroczystość wód jest jedną z optycznych cech wody, wykorzystywaną od dawna do opisu jej jakości. Badania przezroczystości wód z zastosowaniem białej tarczy zapoczątkował Pietro Angelo Secchi, który wykonywał pomiary na Morzu Śródziemnym już w 1865 roku. Pomiar głębokości Secchiego (SD) jest jednym z najpopularniejszych i najczęściej wykonywanych pomiarów w jeziorach i bardzo dobrym indykatozem eutrofizacji w jeziorach, w których przejrzystość wód uwarunkowana jest przede wszystkim zagęszczeniem organizmów planktonowych. Na wysokie współczynniki korelacji pomiędzy stężeniem chlorofilu *a* i widzialnością krążka Secchiego wskazuje m. in. Kufel (1999), zwracając jednocześnie uwagę, na ograniczone zastosowanie tego narzędzia w jeziorach płytkich, polimiktycznych, w których istotnym czynnikiem wpływającym na SD jest często seston. Bardzo długa tradycja zastosowania pomiaru SD, ugruntowana popularnością wskaźnika trofii Carlsona (1977), w skład którego wchodzi wartość SD (obok koncentracji fosforu ogólnego i chlorofilu *a*), powoduje, że mimo dużej subiektywności pomiaru i powszechnego obecnie dostępu do bardziej precyzyjnych narzędzi pomiaru światła, widzialność krążka Secchiego jest obok koncentracji fosforu i azotu ogólnego, najpowszechniej stosowanym w badaniach monitoringowych wspierającym elementem jakości wody (tab. 4.1). Podobnie, jak w przypadku wielu innych wskaźników, wartość graniczna przejrzystości wody dla stanu dobrego i umiarkowanego może różnić się w poszczególnych krajach i wynika z odmienności typologii spowodowanej zróżnicowaniem położenia geograficznego, klimatu, geologii, morfologii jeziora itp. W klasyfikacjach stanu ekologicznego jezior większości krajów europejskich dla jezior dimiktycznych przyjmowane są wyższe wymagania odnośnie SD w porównaniu ze standardami dla jezior mieszanych (tab. 4.2).

Warunki tlenowe

Pomiary zawartości tlenu w wodzie są jednymi z najpowszechniej wykonywanych pomiarów w badaniach limnologicznych. Zawartość tlenu w wodach jeziora jest ściśle związana z nasileniem procesów produkcji pierwotnej i rozkładu wytworzonej materii organicznej. Dlatego, przetlenienie wód powierzchniowych i spadek natlenienia wód hypolimnionu jest wtórnym efektem eutrofizacji, a zawartość tlenu w hypolimnionie i tempo jego ubywania w tej warstwie może być wczesnym symptomem zmian trofii jeziora. Stąd wiele krajów bada warunki tlenowe w ramach monitoringu jezior stosując standardy oceny oparte o jeden lub kilka wskaźników tlenowych (tab. 4.1). Do najpowszechniej badanych należy koncentracja tlenu (badana w siedmiu krajach) oraz nasycenie wód tlenem – głównie w hypolimnionie (badane w sześciu krajach), ponadto analizowana jest zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO), biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) oraz chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Ustalone kryteria dla tych parametrów obowiązują aktualnie odpowiednio w jednym, trzech i czterech krajach.

W przypadku nasycenia wód tlenem stwierdza się duże zróżnicowanie wartości granicznych dla warunków tlenowych (tab. 4.2). Istotne jest, że w większości krajów standardy dla wskaźników tlenowych (koncentracja i nasycenie tlenem) oparte są na wymogach ochrony ryb i typologii rybackiej i odmienne w przypadku wód dla ryb łososiowatych (z rodzaju *Salmo* spp. oraz rodziny Coregonidae lub gatunku lipień) oraz dla ryb karpowatych (z rodziny Cyprinidae i innych gatunków, takich jak szczupak, okoń oraz węgorz). Wartości graniczne dla stanu bardzo i dobrego i dobrego w Wielkiej Brytanii są takie same, niezależnie od miksji i wynoszą w wodach dla ryb łososiowatych: odpowiednio 9 mg/l i 7 mg/l oraz w wodach dla ryb karpowatych: 8 mg/l i 6 mg/l. W klasyfikacji tej jednak podkreśla się, że w jeziorach naturalnie wysokoproduktywnych oraz w jeziorach z małymi hypolimnionami proponowane standardy należy traktować z dużą ostrożnością. Standardy szwedzkie, które także dotyczą koncentracji tlenu z uwzględnieniem zbiorowiska ryb, przyjmują dla granicy bardzo dobry/dobry odpowiednio 9 mg/l i 8 mg/l, dla wód dla ryb łososiowatych i wód pozostałych oraz dla granicy dobry/umiarkowany analogicznie 6 mg/l i 5 mg/l (Näslund i. in. 2011).

Jednak kryteria warunków tlenowych niejednokrotnie wzbudzają wątpliwości ze względu na rozbieżność z oceną na podstawie elementów biologicznych. O ile niespełnienie standardów tlenowych przez jeziora zaklasyfikowane do stanów gorszych niż dobry ze względu na stan zbiorowisk organizmów wodnych jest zrozumiałą zależnością, to deficyty tlenowe w zbiornikach osiagających cele środowiskowe wymagają głębszych analiz. Tym bardziej, że jak wykazali m. in. Soszka i in. (2016), obserwowana jest często duża zmienność warunków tlenowych w tym samym zbiorniku pomiędzy poszczególnymi latami (skutkująca odmienną klasyfikacją jeziora). Na natlenienie wód, oprócz ich żyzności, mają znaczny wpływ czynniki fizyczne: zmiany warunków pogodowych, cechy morfologiczne jeziora, długość okresu stagnacji czy dynamika wód w obrębie epilimnionu. Tymczasem, zasadniczą cechą wskaźnika służącego ocenie stanu ekologicznego jest niewielka zmienność naturalna, a wartości referencyjne wskaźnika muszą odznaczać się wystarczającym poziomem ufności, co zapewni odpowiedni poziom wiarygodności klasyfikacji (Wallin i in. 2003). W przypadku stosowanego obecnie wskaźnika tlenowego ustalenie wiarygodnej wartości referencyjnej w kategoriach stężenia tlenu lub nasycenia wody tlenem wydaje się bardzo trudne. W krajach o podobnej do naszej typologii abiotycznej jezior (np. Niemcy) zrezygnowano w ogóle ze standardów tlenowych.

Tabela 4.1 Przegląd fizykochemicznych elementów wspierających stosowanych w monitoringu wód jezior przez kraje Unii Europejskiej, z uwzględnieniem częstotliwości ich stosowania przez poszczególne kraje. Na podstawie opracowań Claussen i in. 2012 oraz Arle i in. 2016, uaktualnione na rok 2017. Skrótów nazw krajów: DE – Niemcy, CZ – Czechy, AT – Austria, LV – Łotwa, RO – Rumunia, ES – Hiszpania, LT – Litwa, PL – Polska, BG – Bułgaria, FR – Francja, UK – Wielka Brytania, EE – Estonia, FI – Finlandia, IE – Irlandia, NL – Holandia, CYP – Cypr, SE – Szwecja.

Grupa parametrów	Badany parametr	Kraj UE																Razem	
		DE	CZ	AT	LV	RO	ES	LT	BG	FR	UK	EE	FI	IT	NL	CYP	SE		PL
Przezroczystość wód	SD (m)	X		X	X		X	X		X		X		X	X		X	X	11
Warunki termiczne	Temperatura (°C)		X							X				X					3
Warunki tlenowe	Koncentracja tlenu (mg/l)		X			X			X	X					X	X	X	X	7
	Nasylenie tlenem (%)						X		X	X			X	X				X	6
	OWO (mg/l)		X																1
	BZT (mg/l)		X					X	X										3
	ChZT (mg/l)		X				X		X			X							4
Zakwaszenie	pH/Różnica pH		X				X		X			X			X	X	X		7
	Pojemność buforowa (µval/l)									X									1
	Zasadowość(mval/l)						X												1
Zasolenie	Przewodność (µS/cm)						X			X	X				X		X	5	
	Chlorki (mg/l)		X	X					X					X					4
	Siarczany (mg/l)		X						X		X								3
	Twardość (dH)								X										1
Substancje biogenne	Fosfor ogólny (µg/l)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	17
	Azot ogólny (mg/l)		X		X		X	X	X			X	X		X			X	9
	Azot amonowy (mg/l)		X	X			X		X	X					X				6
	Azotany (mg/l)		X				X		X	X									4
	Azotyiny (mg/l)		X						X										2
	Azot nieorganiczny (mg/l)									X									1
	Wskaźnik - azotany/fosforany						X												1
Razem		2	13	4	3	2	11	4	13	6	5	7	2	3	7	5	4	6	-

Zakwaszenie wód

Większość wód powierzchniowych wykazuje odczyn pH w zakresie 4 – 9 i zależy on m.in. od charakteru podłoża glebowego, zawartości CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, opadów atmosferycznych oraz dopływu ścieków. W odniesieniu do zakwaszenia normowana jest w niektórych krajach pojemność buforowa, np. w Anglii, Szkocji i Walii wartości graniczne dla stanu bardzo dobrego i dobrego oraz dobrego i umiarkowanego są takie same dla wszystkich typów jezior i wynoszą odpowiednio 40 i 20 µeq/l. Pomiary odczynu pH lub pojemności buforowej są wykonywane w wielu programach monitoringowych, często jednak traktowane są jednak jako czynnik typologiczny. Tylko w nielicznych krajach, pH traktowane jest jako wskaźniki presji acydyfikacji oddziałującej na zespoły organizmów i stanowi kryterium wspierające ocenę stanu ekologicznego. Warto zaznaczyć, że w ostatnich latach w krajach, w których wody zagrożone były procesem zakwaszenia odnotowuje się poprawę jakości wód pod tym względem (Evans i Monteith 2001; Futter i in. 2014).

Zasolenie

Zasolenie wód śródlądowych, wyrażające zawartość soli rozpuszczonych w wodzie, może charakteryzować zarówno zróżnicowanie jezior wynikające z przyczyn naturalnych, jak i wynikające z działalności człowieka. Wskaźnikami najczęściej stosowanymi dla opisu zasolenia w jeziorach są: przewodność elektrolityczna, twardość wody oraz koncentracja chlorków i/lub siarczanów (tab. 4.2). W zależności od typu zbiornika lub presji chemicznych, skład wód zasolonych w jeziorach może być bardzo odmienny, a dobór odpowiedniego wskaźnika wymaga dobrej znajomości warunków abiotycznych i zagrożeń ze strony użytkowania zlewni. Wskaźnikiem uniwersalnym, mówiący o ogólnym zmineralizowaniu wody i pośrednio jej zanieczyszczeniu jest przewodność elektrolityczna. Wysoka przewodność charakteryzuje jeziora przybrzeżne i podobnie jak twardość wody - generowana w jeziorach głównie przez jony wapnia, należy w wielu krajach w tym w Polsce do kryteriów typologicznych. Porównując standardy klasyfikacyjne odnośnie zasolenia stosowane przez różne kraje europejskie, wydaje się, że najpowszechniej stosowanym jest przewodność elektrolityczna, stosowanie pozostałych zależy od specyfiki problemów w danym kraju.

Substancje biogenne

Badania koncentracji substancji biogenych, głównie fosforu i azotu, w wodach powierzchniowych sięgają początków XX wieku. Pierwszy kompleksowy raport na temat związku pomiędzy dostawą substancji biogenych w wyniku działalności człowieka a pogarszaniem jakości wód jezior powstał już w latach 60-tych (Vollenweider 1968). W kolejnych dekadach, liczba publikacji naukowych, dotyczących zagadnienia eutrofizacji gwałtownie rosła, a ze względu na globalizację zjawiska nadal znajduje się w centrum zainteresowania limnologów. Stąd analizy koncentracji frakcji całkowitych i rozpuszczalnych związków fosforu i azotu zostały włączone do pierwszych programów monitoringowych, również w Polsce.

Obecnie zdecydowana większość krajów europejskich ustala lub weryfikuje wartości graniczne fosforu i azotu dla bardzo dobrego i dobrego stanu ekologicznego (Phillips i Pitt 2015, Arle i in. 2016, tab. 4.2). Jak wykazały prace Grupy Roboczej ds. Biogenów przy GR ECOSTAT, przeprowadzone w 2014 r. na podstawie danych pochodzących z 28 krajów UE, zróżnicowanie wartości granicznych dla azotu i fosforu pomiędzy krajami jest mniejsze w przypadku jezior niż w przypadku rzek, co wynika prawdopodobnie z lepszego rozpoznania procesu eutrofizacji w zbiornikach wodnych (Phillips i Pitt 2015). W przypadku jezior, stosunkowo zbliżone są również

okresy badań i stosowane do oceny statystyki fosforu i azotu. W przypadku fosforu jest to zwykle wartość średnia (w 13 krajach) z sezonu wegetacyjnego (od marca do października, w krajach skandynawskich - od maja do października) lub średnia roczna (w 10 krajach). Jedynie w czterech krajach (Francja, Hiszpania, Niemcy, Irlandia) kryterium (lub dodatkowe kryterium) stanowi mediana lub wartość 75 percentyla. W przypadku azotu, wszystkie kraje stosują średnią arytmetyczną (sezonową lub roczną) z wyjątkiem Francji (mediana). Spośród 28 krajów, dla których przeprowadzono analizy, jedynie dziewięć wyznacza warunki referencyjne koncentracji fosforu ogólnego, przy czym większość podaje wartości progowe dla stanu bardzo dobrego. Analiza zakresu wartości granicznych stanie dobrego, przeprowadzona w ramach prac grupy, wskazuje na stosunkowo niską i podobną w poszczególnych krajach rozpiętość zakresu stanu dobrego wobec fosforu, znacznie niższą i mniej zróżnicowaną niż w przypadku rzek (Phillips i Pitt 2015). Potwierdza to większą wrażliwość jezior, dla których już mniejszy wzrost koncentracji TP powoduje przejście do stanu umiarkowanego. W skali Europy wartość fosforu ogólnego wyznaczająca granicę pomiędzy dobrym i umiarkowanym stanem ekologicznym zmienia się w znacznym zakresie (od $<10 \mu\text{g/l}$ do $>200 \mu\text{g/l}$), przy czym najniższe wartości ustalono we Włoszech ($10\text{-}20 \mu\text{g/l}$), a najwyższe dla jezior węgierskich ($120\text{-}500 \mu\text{g/l}$).

Wyznaczanie wartości granicznych klas stanu ekologicznego dla elementów wspierających, poza zróżnicowaniem wynikającym z typologicznych cech zbiorników takich jak głębokość czy retencja, niesie ryzyko odmiennej interpretacji przez poszczególne kraje warunków referencyjnych i cech dobrego stanu ekologicznego. Phillips i Pitt (2015) w celu oszacowania wpływu metody krajowej zastosowali porównanie wartości granicznych poszczególnych krajów w grupach jezior o zbliżonej typologii. Porównanie to wykazało, że rozumienie warunków referencyjnych w jeziorach w odniesieniu do koncentracji fosforu jest podobne w prawie wszystkich krajach Europy stosujących ten parametr (z wyjątkiem Portugalii, Rumunii i Węgier), różnica nie przekraczała bowiem $\pm 15 \mu\text{g/l}$. Nieco większe zróżnicowanie odnotowano dla granic stanu dobrego/umiarkowanego, lecz w większości krajów różnica nie była większa jak $\pm 30 \mu\text{g/l}$. Wyjątek stanowiły Portugalia, Polska i Rumunia, w których wartość graniczna TP była nieco wyższa ($<30 \mu\text{g/l}$) oraz Węgry, stosujące znacznie wyższe wartości koncentracji fosforu ($<200 \mu\text{g/l}$). Podobne analizy wykonane dla azotu nie są jednoznaczne ze względu na mniejsze, niż ma to miejsce w przypadku fosforu, zróżnicowanie granic azotu pomiędzy typami abiotycznymi jezior (takie same wartości dla kilku typów), mogą jednak wskazywać na większą rozpiętość granic dla tego parametru.

Porównanie wykazu i wartości granicznych parametrów fizykochemicznych, wspierających ocenę stanu ekologicznego w wybranych krajach UE, w których występują typy jezior zbliżone do tych występujących w Polsce, dokonane w oparciu o obowiązujące akty prawne przedstawia tabela 4.2.

Tabela 4.2 Przykładowe wartości graniczne pomiędzy stanem bardzo dobrym i dobrym (BD/D) oraz dobrym i umiarkowanym (D/U). Źródła wymienione w tekście

Grupa parametrów	Parametr	Kraj	Typ jeziora	Wartość graniczna		
				BD/D	D/U	
Przezroczystość wód	Widzialność krążka Secchiego (m)	Estonia	jeziora niedystroficzne	3,0	2,0	
		Francja	śr. gł. < 3 m	1,3 (1,0 - 1,6)*	0,9 (0,7-1,2)*	
			śr. gł. 3-15 m	2,0 (1,6-2,5)*	1,5 (1,2-1,8)*	
			śr. gł. > 15 m	3,0 (2,5-4,3)*	2,1 (1,9-3,0)*	
		Litwa	śr. gł. < 3 m	2,0	1,3	
			śr. gł. 3-9 m	4,0	2,0	
		Niemcy	stratyfikowane	WS 1,5-15; retencja 1-10 lat	5,0-3,5	3,5-2,0
				WS >15; retencja 0,1-1 rok	4,0-3,0	3,0-2,0
				WS ≤1,5; retencja 1-100 lat	5,5-3,5	3,5-2,5
			polimiktyczne	WS >1,5; retencja >30 dni	3,0-2,3	2,3-1,5
				WS >1,5; retencja >30 dni; śr. gł. ≤3 m	3,0-2,0	2,0-1,3
				WS >1,5; retencja 3-30 dni	2,5-1,5	1,2-0,8
		Polska	1a, 1b, 2a, 5a, 7a 2b, 5b, 7b 3a, 6a 3b, 4, 6b	WS ≤1,5; retencja <10 lat	4,0-2,5	2,5-1,5
				1a, 1b, 2a, 5a, 7a	3,0	2,5
				2b, 5b, 7b	2,5	1,2
				3a, 6a	2,5	1,8
Włochy	śr. gł. >15 m śr. gł. <15 m	3b, 4, 6b	1,5	1		
		śr. gł. >15 m	10,0	5,5		
		śr. gł. <15 m	6,0	3,0		
Warunki tlenowe	Koncentracja tlenu (mg/l)	Anglia, Szkocja, Walia	wody dla ryb łososiowatych	9,0	7,0	
			wody dla ryb karpowatych	8,0	6,0	
		Szwecja	wody dla ryb łososiowatych	9,0	6,0	
			wody pozostałe	8,0	5,0	
	Nasylenie hypolimnionu tlenem (%)	Polska	niestratyfikowane	-	4,0	
			stratyfikowane	-	10	
		Francja	stratyfikowane	-	50	
		Włochy	wszystkie typy	80	40	
BZT (mg/l)	Litwa	śr. gł. < 3 m	2,3	4,2		
		śr. gł. 3-9 m	1,8	3,2		
ChZT (mg/l)	Estonia	jeziora niedystroficzne	15	30		

Grupa parametrów	Parametr	Kraj	Typ jeziora	Wartość graniczna		
				BD/D	D/U	
Zakwaszenie	pH	Estonia	jeziora niedystroficzne	7,0-8,0	8,0-8,3	
	Pojemność buforowa ($\mu\text{val/l}$)	Anglia, Szkocja, Walia	wszystkie typy wód	40	20	
Zasolenie	Siarczany (mg/l)	Estonia	jeziora niedystroficzne	10	50	
	Przewodność ($\mu\text{S/cm}$)	Polska	wszystkie typy	-	800	
		Anglia, Szkocja, Walia		-	1000	
Substancje biogenne	Fosfor ogólny ($\mu\text{g/l}$)	Estonia	jeziora niedystroficzne	30	60	
		Francja	śr. gł. < 3 m	40 (31-52)*	57 (44-90)*	
			śr. gł. 3-15 m	24 (19-31)*	34 (27-43)*	
			śr. gł. > 15 m	17 (10-19)*	23 (15-27)*	
		Litwa	śr. gł. < 3m	40	60	
			śr. gł. 3-9 m	30	50	
		Niemcy	stratyfikowane	WS 1,5-15; retencja 1-10 lat	17-25	25-40
				WS >15; retencja 0,1-1 roku	20-30	30-45
				WS \leq 1,5; retencja 1-100 lat	15-22	25-35
			polimiktyczne	WS >1,5; retencja >30 dni	25-35	35-45
				WS >1,5; retencja >30 dni; śr. gł. \leq 3 m	28-35	35-55
				WS >1,5; retencja 3-30 dni	40-50	60-90
		Anglia, Szkocja, Walia**	śr. gł. >15 m	zasadowość <0,2 mval/l	5	8
				zasadowość 0,2-1,0 mval/l	8	12
			śr. gł. 3-15m	zasadowość <0,2 mval/l	7	10
				zasadowość 0,2-1,0 mval/l	11	16
				zasadowość >1,0 mval/l	16	23
			śr. gł. <3 m	zasadowość <0,2 mval/l	9	14
		zasadowość 0,2-1,0 mval/l		15	22	
		Polska	1a, 1b, 5a, 6a, 7a	zasadowość >1,0 mval/l	23	31
				2a, 3a	30	45
				2b, 3b, 4	45	80
				5b, 6b, 7b	65	120
			45	60		

Grupa parametrów	Parametr	Kraj	Typ jeziora	Wartość graniczna	
				BD/D	D/U
		Szwecja	wartości graniczne ustalane indywidualnie dla każdego jeziora	-	śr. 25 (min. 6-max. 54)
		Włochy	śr. gł. >15 m	8	15
	śr. gł. <15 m		12	20	
	Azot ogólny (mg/l)	Estonia	jeziora nie-dystroficzne	0,5	0,7
		Litwa	wszystkie typy	1	2
		Polska	niestratyfikowane	-	2
			stratyfikowane	-	1,5
	Azot amonowy (mg/l)	Anglia, Szkocja, Walia	>80 m n. p. m.	0,2	0,3
			≤80 m n. p. m.	0,3	0,6
		Francja	śr. gł. < 3 m	0,165 (0,146-0,188)*	0,243 (0,120-0,170)*
			śr. gł. 3-15 m	0,126 (0,108-0,146)*	0,181 (0,152-0,220)*
			śr. gł. > 15 m	0,098 (0,071-0,106)*	0,136 (0,095-0,150)*
	Azot azotanowy (mg/l)		śr. gł. < 15 m	2,2	5,3
śr. gł. > 15 m			1,2	2,6	

*We Francji wartości graniczne parametrów: widzialność krążka Secchiego (mediana), fosfor ogólny (mediana) i azot amonowy (wartość maksymalna) są wyznaczone jako specyficzne dla każdego jeziora. W tabeli przedstawiono wartość mediany, minimalną i maksymalną dla całej puli jezior danego typu.

** Wartości graniczne rekomendowane w przypadkach, gdy niemożliwe jest zastosowanie podejścia *site-specific*.

4.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu jezior w Polsce

Historia oceny jakości jezior, jako odrębnej i specyficznej kategorii wód, sięga w Polsce początku lat siedemdziesiątych, kiedy resort ochrony środowiska podjął działania nad uporządkowaniem kwestii badań i oceny stanu czystości jezior w Polsce (Kudelska i in. 1994). Do tego czasu bowiem jakość wód jezior oceniana była przy wykorzystaniu zakresów wskaźników zanieczyszczenia dla poszczególnych klas czystości wód powierzchniowych, zawartych w rozporządzeniu Rady Ministrów, które nie uwzględniały specyfiki funkcjonowania ekosystemów jeziornych.

W wyniku podjętych prac, pod koniec lat 70-tych opracowana została propozycja Systemu Oceny Jakości Jezior (SOJJ) (Kudelska i in. 1984), która bardzo wyraźnie podkreślała odmiennosc funkcjonowania jezior w porównaniu do rzek oraz uwzględniała odrębność parametrów klasyfikacyjnych tej pierwszej kategorii wód. System uwzględniał 10 parametrów fizykochemicznych, dla których określone zostały wartości graniczne dla trzech klas czystości wód i wód pozaklasowych. Parametry fizykochemiczne obejmowały:

- warunki tlenowe, w tym średnie nasycenie hypolimnionu tlenem (jeziora stratyfikowane) lub tlen rozpuszczony nad dnem (jeziora polimiktyczne);
- ChZT metodą dwuchromianową (lato, warstwa powierzchniowa);
- BZT₅ (lato, warstwa powierzchniowa i naddenna);
- P-PO₄ (wiosna, warstwa powierzchniowa, lato, warstwa naddenna);
- P_{całkowity} (wiosna-lato, warstwa powierzchniowa, lato, warstwa naddenna);
- N_{mineralny} (wiosna, warstwa powierzchniowa);
- N_{amonowy} (lato, warstwa naddenna);
- N_{całkowity} (wiosna-lato, warstwa powierzchniowa);
- przewodność elektrolityczna właściwa (wiosna, warstwa powierzchniowa);
- widzialność krążka Secchiego (wiosna-lato).

Dodatkowo, system uwzględniał elementy biologiczne tj. chlorofil a (wiosna-lato, warstwa powierzchniowa) i miano Coli typu kałowego (wiosna i lato pod powierzchnią i nad dnem) oraz suchą masę sestonu (wiosna-lato, warstwa powierzchniowa).

System został wdrożony do badań jezior początkowo na podstawie instrukcji, przygotowanej w 1980 roku na potrzeby terenowych służb ochrony środowiska, a od 1991, po powołaniu Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska, oficjalnie zalecony do stosowania w monitoringu jezior w kraju. SOJJ opierał się na ekologicznej klasyfikacji zbiorników wodnych i był zgodny ideą ekosystemowego podejścia do gospodarowania wodą, promowaną od końca lat 80-tych przez Europejską Komisję Gospodarczą ONZ oraz Wspólnoty Europejskie (Kudelska i in. 1994). Był on również zgodny z powstającą wówczas ideą dyrektywy Unii Europejskiej dotyczącej ekologicznej jakości wody, która w roku 2000 została opublikowana pod nazwą Ramowej Dyrektywy Wodnej.

Z chwilą przystąpienia Polski do struktur europejskich nastąpiła zmiana podejścia do monitoringu oraz sposobu oceny i klasyfikacji wód. Konieczne stało się dostosowanie krajowych standardów do wymogów RDW. W 2007 r. opracowane zostały wartości graniczne wspierających elementów fizykochemicznych dla stanów dobrego i umiarkowanego. Wartości te zostały opublikowane w rozporządzeniu MŚ z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. nr 162, poz. 1008), a następnie w jego

nowelizacji z roku 2011 (Dz. U. nr 257, poz. 1545). Opracowane wartości graniczne dotyczyły pięciu wskaźników: fosfor całkowity (TP), azot całkowity (TN), przezroczystość wód (SD), przewodność elektrolityczna właściwa oraz warunki tlenowe i były oparte na analizie wyników monitoringowych badań jezior z lat dziewięćdziesiątych XX wieku oraz początku lat dwutysięcznych. Jakość tych danych, a zwłaszcza niski poziom oznaczalności związków biogenych w niektórych wojewódzkich inspektoratach ochrony środowiska, uniemożliwił wówczas wyznaczenie wartości granicznych dla stanów bardzo dobrego/dobrego. W przypadku warunków tlenowych zaproponowano odmienne wskaźniki oceny dla jezior stratyfikowanych i niestratyfikowanych, tj., odpowiednio, średnie nasycenie hypolimnionu tlenem w szczycie stagnacji letniej i natlenienie wód naddennych w szczycie stagnacji letniej. Dla przewodności elektrolitycznej właściwej ustalono taką samą wartość graniczną dla wszystkich typów wód.

Opracowane w roku 2007 kryteria pozostawały w zasadzie niezmiennie aż do roku 2016. Analiza wykazu parametrów jakości wód, określonych w kolejnych rozporządzeniach Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (kolejno z lat 2008, 2011, 2014 oraz 2016) wykazała, że w zasadzie od wejścia w życie pierwszego z tych rozporządzeń, zestaw wskaźników wykorzystywanych do oceny stanu/potencjału ekologicznego jezior nie uległ zmianie od prawie dekady (tab. 4.3).

Tabela 4.3 Porównanie wartości granicznych parametrów fizykochemicznych do oceny stanu ekologicznego jezior, obowiązujących w latach 2008-2016

Numer wskaźnika	Wskaźnik jakości wód (miano)	Typ jeziora	Wartość graniczna dla stanów BDBD/USZ	
			2008-2014	2016
3.1.4	Przezroczystość - widzialność krążka Secchiego (m)	1a, 1b, 2a, 5a, 7a	≥ 2,5	≥ 2,5
		3a, 6a	≥ 1,7	≥ 1,8
		2b, 5b, 7b	≥ 1,5	≥ 1,2
		3b, 4, 6b	≥ 1,0	≥ 1,0
3.2.1	Tlen rozpuszczony mg O ₂ /l	1b, 2b, 3b, 4, 5b, 6b, 7b	≥ 4	≥ 4,0
3.2.5	Średnie nasycenie hypolimnionu tlenem%	1a, 2a, 3a, 5a, 6a, 7a	≥ 10	≥ 10,0
3.3.2	Przewodność w 20 °C uS/cm	Wszystkie typy oprócz 4	≤ 600	≤ 800
3.5.5	Azot ogólny (całkowity) mg N/l	1a, 1b, 2a, 5a, 7a	≤ 1,5	≤ 1,5
		3a, 6a	≤ 2,0	≤ 1,5
		2b, 5b, 7b	≤ 1,6	≤ 2,0
		3b, 4, 6b	≤ 2,5	≤ 2,0
3.5.7	Fosfor ogólny (całkowity) mg P/l	1a, 1b, 5a, 7a	≤ 0,06	≤ 0,045
		2a	≤ 0,06	≤ 0,080
		3a	≤ 0,09	≤ 0,080
		6a	≤ 0,09	≤ 0,045
		2b	≤ 0,10	≤ 0,120
		3b, 4	≤ 0,12	≤ 0,120
		5b, 7b	≤ 0,10	≤ 0,060
6b	≤ 0,12	≤ 0,060		

Dopiero w ramach nowelizacji rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187) zmianie uległy wartości graniczne niektórych parametrów (tab. 4.3). Weryfikacja wartości granicznych parametrów została opracowana na podstawie danych, pochodzących z Państwowego Monitoringu Środowiska z lat 2007-2011 i miała na celu przede wszystkim lepsze dostosowanie standardów środowiskowych do specyfiki typologicznej jezior. Zmiana wartości granicznych obejmowała zarówno zaostrzenie, jak i liberalizację standardów, w zależności od specyfiki typu abiotycznego jezior. Ponadto po raz pierwszy dla jezior polskich opracowane zostały wartości graniczne dla stanów bardzo dobrego i dobrego.

4.3 Dostępność danych i metodyka rekomendacji wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych dla jezior

Zgodnie z zapisami RDW oraz przyjętym podejściem, według którego standardy ustalone dla elementów fizykochemicznych powinny przyjmować takie wartości, które nie stwarzają ryzyka wystąpienia stanu gorszego niż dobry dla elementów biologicznych, podstawą analiz w tej pracy były dane z jezior, dla których dostępne były wyniki badań i klasyfikacja stanu ekologicznego na podstawie elementów biologicznych. Ponadto, analizowane dane powinny charakteryzować się wysoką wiarygodnością, a przyjęta klasyfikacja stanu ekologicznego powinna być wykonana w oparciu o wartości graniczne zinterkalibrowane w skali europejskiej. Kryteria te spełniają dane pochodzące z PMŚ realizowanego w latach 2010-2016 przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska i taka pula danych była podstawą prac nad ustalaniem standardów dla fizykochemicznych wskaźników jakości wód jezior.

Wszystkie analizy były prowadzone w układzie zarówno obecnie obowiązującej typologii jezior (Kolada i in. 2005), uwzględniającej 13 typów abiotycznych, jak i zweryfikowanej typologii (Kolada i in. 2017), planowanej do wdrożenia w najbliższym cyklu wodnym, w latach 2022-2027. Stosowane w pracy kody dla typów jezior w zweryfikowanej typologii, planowanej do wdrożenia w cyklu wodnym 2022-2027 oraz ich przełożenie na obowiązującą typologię przedstawia tabela 4.4.

W pracach wykorzystano dane z ponad 1000 badań dla 531 jezior, z uwzględnieniem badań powtórnych dla jezior reperowych (badanych corocznie) oraz innych jezior badanych od 2 do 4 razy w analizowanym okresie. 218 jezior badanych było jednokrotnie w analizowanym okresie. Wykorzystane dane reprezentowały pełny gradient jakości wód oraz wszystkie typy abiotyczne jezior. Dostępność danych dla poszczególnych wskaźników stanu ekologicznego (zarówno fizykochemicznych, jak i biologicznych) w całej puli jezior, w poszczególnych typach oraz klasach stanu ekologicznego była różna i została przedstawiona w rozdziałach wynikowych dla poszczególnych wskaźników oceny. W przypadku nielicznie reprezentowanego w Polsce typu 5b (7 JCWP), zostały zaadoptowane te same wartości graniczne wskaźników fizykochemicznych, co wypracowane dla analogicznego pod względem uwarunkowań abiotycznych typu 2b (jeziora wysokozasadowe o dużym wpływie zlewni, polimiktyczne).

Ponadto, ze względu na bardzo małą liczbę obiektów w typach „nietypowych” dla zasobów jeziornych Polski tj. 1a, 1b i 4 (oraz analogicznych K_a, K_b i Kond zgodnie z nową typologią),

niemożliwe było zastosowanie do nich podejścia statystycznego, zatem ustalenia standardów środowiskowych dla wskaźników fizykochemicznych dla tych typów dokonano na drodze podejścia indywidualnego, poprzez szczegółową analizę danych pomiarowych oraz w oparciu o dane literaturowe, przede wszystkim *Przewodniki metodyczne do monitoringu siedlisk przyrodniczych 3110* (Wilk-Woźniak i in. 2012) i *1150* (Zalewska-Gałosz, 2010), jak również prace Cieślińskiego (2011a, 2011b) oraz Obolewskiego i in. (2018).

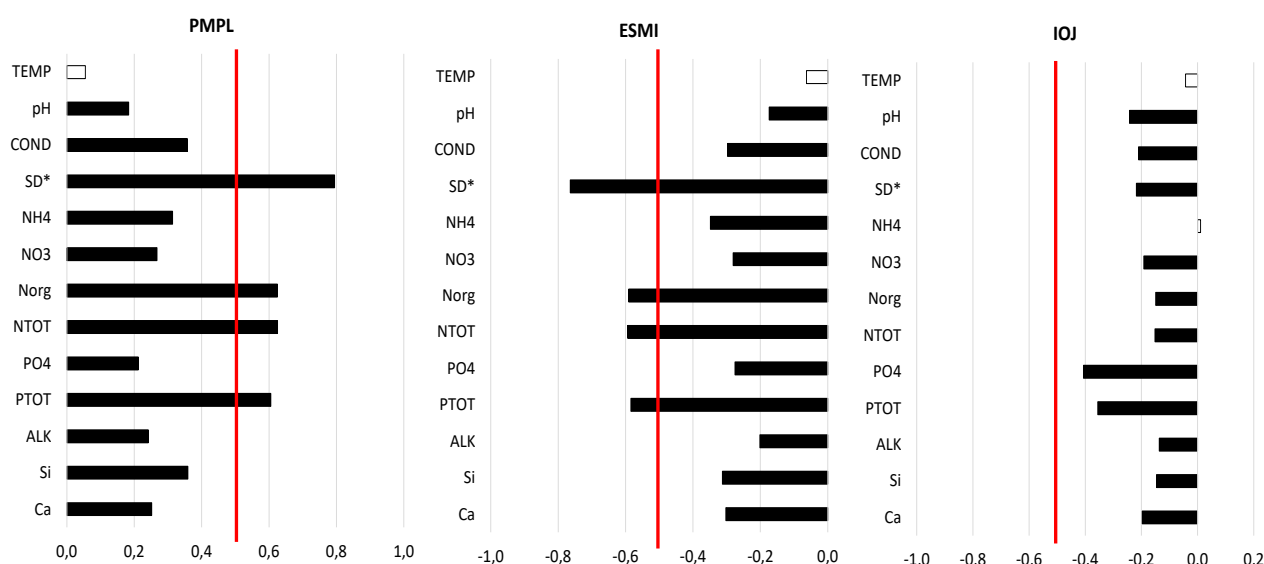
Tabela 4.4 Schemat przełożenia zweryfikowanych typów abiotycznych na dotychczasowe typy abiotyczne

L.p.	Typ abiotyczny nowy	Typ abiotyczny oryginalny	Nazwa typu abiotycznego
1	WSm_a	2a, 5a, 7a	jeziora na podłożu wapiennym ($Ca > 25 \text{ mg l}^{-1}$), o małej wartości wskaźnika Schindlera ($WS = < 2$), stratyfikowane
2	WSm_b	2b, 5b, częściowo 7b (3 jeziora)	jeziora na podłożu wapiennym ($Ca > 25 \text{ mg l}^{-1}$), o małej wartości wskaźnika Schindlera ($WS = < 2$), polimiktyczne
3	WSd_a	3a, 6a, częściowo 7b (1 jezioro)	jeziora na podłożu wapiennym ($Ca > 25 \text{ mg l}^{-1}$), o dużej wartości wskaźnika Schindlera ($WS > 2$), stratyfikowane
4	WSd_b	3b, 6b, częściowo 7b (7 jezior)	jeziora na podłożu wapiennym ($Ca > 25 \text{ mg l}^{-1}$), o dużej wartości wskaźnika Schindlera ($WS < 2$), polimiktyczne
5	Kond	4	jeziora przymorskie, podlegające wpływom wód morskich, o naturalnie podwyższonej przewodności elektrolitycznej, polimiktyczne
6	K_a	1a	jeziora na podłożu krzemionkowym ($Ca = < 25 \text{ mg l}^{-1}$, tzw. lobeliowe), stratyfikowane
7	K_b	1b, częściowo 7a (1 jezioro)	jeziora na podłożu krzemionkowym ($Ca = < 25 \text{ mg l}^{-1}$, tzw. lobeliowe), polimiktyczne
8	Org K_a	1a częściowo (2 jeziora)	jeziora niskozasadowe ($Ca = < 25 \text{ mg l}^{-1}$, tzw. lobeliowe), stratyfikowane, polihumusowe
9	Org K_b	1b częściowo (1 jezioro)	jeziora niskozasadowe ($Ca = < 25 \text{ mg l}^{-1}$, tzw. lobeliowe), polimiktyczne, polihumusowe

Dodatkowego omówienia w tym miejscu wymagają trzy jeziora z województwa pomorskiego, oznaczone w nowej typologii, jako Org K: PLLW21051 Czarne (1a), PLLW21052 Dąbrze (1b) i PLLW21053 Salińskie (1a). Jeziora te zostały wskazane jako organiczne jeziora lobeliowe, których odmienność od pozostałych jezior niskozasadowych zaznacza się istotnie podwyższoną barwą i obniżonym odczynem. Jeziora te pozostają pod wpływem polihumusowych wód drenowanych z okolicznych torfowisk, istotnie modyfikujących właściwości fizykochemiczne, a tym samym stan ekologiczny tych jezior. W związku z tym, jeziora te powinny mieć wyznaczone specyficzne cele środowiskowe i podlegać odrębnej niż pozostałe jeziora niskozasadowe klasyfikacji, przede wszystkim ze względu na barwę, odczyn i przejrzystość wód.

Filozofia podejścia i kierunki poszukiwań dla rozwiązań metodycznych do ustalania wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych były spójne zarówno z podejściem stosowanym przy ustalaniu poprzednich standardów środowiskowych (Soszka i in. 2012), jak i z wytycznymi „Best Practice...” (CIS Guidance, 2018). Wytyczne CIS, jakkolwiek odnoszą się tylko do substancji biogenych – azotu i fosforu, bazują na filozofii zgodnej z RDW, mówiącej o roli elementów fizykochemicznych, jako wspomagających stan elementów biologicznych, które mają ten stan zapewnić.

W pierwszej kolejności przeanalizowano zależności pomiędzy wskaźnikami fizykochemicznymi wód badanymi w monitoringu jezior w ramach PMŚ a zinterkalibrowanymi wskaźnikami biologicznymi metodą korelacji rangowej Spearmana. Analiza ta pozwoliła na stwierdzenie, które parametry fizykochemiczne wykazują najsilniejsze związki z elementami biologicznymi (czyli najsilniej determinują kondycję zespołów biologicznych) oraz które elementy biologiczne dają najsilniejszą odpowiedź na zmiany wartości parametrów fizykochemicznych. Testowaniu poddano fitoplanktonowy wskaźnik PMPL, makrofitowy wskaźnik ESMI oraz fitobentosowy wskaźnik IOJ. Analiza ta nie uwzględniała wskaźnika rybnego LFI+/LFI-CEN ani wskaźnika zoobentosowego LMI. Jakkolwiek niemal wszystkie testowane zależności były istotne statystycznie (co wynikało prawdopodobnie z faktu analizowania dużej puli danych), to najsilniejsze związki ($r > 0,5$) stwierdzono w przypadku przejrzystości wód, azotu i fosforu całkowitego wobec wszystkich testowanych elementów biologicznych, naj słabsze zaś lub nieistotne statystycznie w przypadku temperatury, odczynu, azotanów i fosforanów (rys. 4.1).



Rys. 4.1 Porównanie wartości współczynników korelacji rang Spearmana R pomiędzy wskaźnikami fizykochemicznymi jakości wód (wartości średnie sezonowe) oraz wskaźnikami biologicznymi: PMPL, ESMI i IOJ w jeziorach badanych w ramach PMŚ w latach 2007-2016; słupki czarne oznaczają zależności istotne statystycznie ($p < 0,05$), słupki białe – zależności nieistotnie statystycznie; wskaźniki oznaczone gwiazdką – zależność o odwróconym znaku w celu zwiększenia czytelności wykresu; czerwona linia pozioma oznacza wartość współczynnika korelacji Spearmana $R=0,5$

Ponadto, jak to zostało wykazane już wielokrotnie we wcześniejszych pracach (Kolada i in. 2015; opracowania monitoringowe autorstwa Soszka i in. z lat 2010-2015), najsilniejsze zależności z parametrami środowiskowymi wykazywał fitoplankton, a naj słabsze fitobentos. W związku z powyższym wskaźnik IOJ został znany za najmniej wiarygodny dla ustanawiania standardów środowiskowych dla parametrów fizykochemicznych i odrzucony z dalszych prac. Należy również wskazać, że w latach 2017-2018 indeks fitobentosowy IOJ podlegał weryfikacji w celu poprawy jego wartości wskaźnikowej (Zgrundo i in. 2018), zatem praca na niezwyfikowanym indeksie została uznana za bezpodstawną. Jako podstawę dalszych prac, wybrano wskaźnik fitoplanktonowy PMPL, który wykazywał najsilniejsze związki ze wskaźnikami

fizykochemicznymi. Wskaźnik makrofitowy ESMI o podobnej sile związków co PMPL, nie został wykorzystany w dalszych analizach ze względu na warunki dodatkowe, determinujące klasyfikację stanu ekologicznego jezior na podstawie tego wskaźnika, a zaburzające analizy zależności na podstawie surowych danych (wartości ESMI w około 20% przypadków nie odpowiadają klasyfikacji ze względu na zastosowanie warunków dodatkowych).

W przypadku azotu i fosforu, metody ustalania wartości granicznych stanów dobry/poniżej dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobry/dobry (BDB/D), jak również dobór testów statystycznych zastosowanych w niniejszej pracy, zostały przyjęte wprost za przewodnikiem „*Best Practice...*”. W przypadku wskaźników fizykochemicznych, dla których wytyczne „*Best Practice...*” nie podają narzędzi statystycznych, ze względu na niejednorodny charakter danych (różne rozkłady danych, różna liczba jezior w porównywanych typach i klasach stanu ekologicznego), stosowano testy nieparametryczne lub semi-nieparametryczne, niewrażliwe na niehomogenność wariancji (korelacja rang Spearmana, test U Manna-Whitneya). Oczywiście, brak istotności statystycznej testów nie uniemożliwił podjęcia próby ustalenia standardu środowiskowego dla wskaźnika/typu, jednak znacząco obniżał wiarygodność takiej granicy. Podobnie jak w przypadku rzek, przy opracowaniu wartości granicznych dla tych wskaźników zastosowano metody katagoryczne, tj.: uśrednioną wartość górnego kwartyla klasy wyższej (BDB lub D) i dolnego kwartyla klasy niższej (D lub U), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/PSD (AAQ); uśrednioną wartość mediany klasy wyższej (BDB lub D) i mediany klasy niższej (D lub U), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/PSD (AAM); wartość górnego kwartyla klasy wyższej (BDB lub D), odpowiednio dla granicy BDB/D i D/PSD (Q75).

4.4 Rekomendacja wskaźników fizykochemicznych oceny stanu/potencjału ekologicznego jezior

Podobnie jak w przypadku rzek, głównym zagrożeniem dla stanu jezior w Polsce jest nasilony proces eutrofizacji. Zestaw wskaźników monitorowanych w jeziorach od ponad dekady wydaje się być wystarczający do przeprowadzenia wiarygodnej oceny i klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego jezior.

Analiza korelacji pomiędzy wskaźnikami jakości wód, badanymi w monitoringu jezior w latach 2010-2016 wykazała generalnie wysoki stopień powiązań pomiędzy większością parametrów (tab. 4.5). Szczególnie silnie powiązania stwierdzono pomiędzy parametrami w obrębie grup wskaźników dotyczących tych samych zjawisk (zasolenia czy zawartości substancji biogenych), ale większość korelacji pomiędzy wskaźnikami z różnych grup była również istotna statystycznie. Oznacza to, że w przeciwieństwie do ekosystemów rzecznych, gdzie zależności są stosunkowo słabe, co wskazuje na ich większe skomplikowanie (działanie synergistyczne lub antagonistyczne, oddziaływanie presji wielorakich, tzw. ‘multistressors’), w jeziorach większość wskaźników opisuje ten sam proces (eutrofizacja). Zjawisko to potwierdza, że w przypadku badania jezior nie jest konieczne badanie wielu wskaźników, a do oceny stanu/potencjału wystarczający powinien być zestaw dobrze umocowanych wiarygodnych parametrów.

Tabela 4.5 Korelacje rang Spearmana pomiędzy fizykochemicznymi parametrami jakości wód, badanymi w monitoringu jezior w latach 2010-2016 (liczba pomiarów dla poszczególnych parametru zróżnicowana)

Wskaźnik	Elementy biologiczne					Barwa	Temp.	Zakwaszenie			Warunki tlenowe				Zasolenie				Substancje biogenne							
	PMP L	ESMI	IOJ	LMI	SD			pH	zasadowość	% O ₂ w hypolimn	O ₂ nad dnem	BZT ₅	OWO	Przewod.	Twardość	Krzemionka	Wapń	N amon.	N azotan.	N org.	N og.	N azoty n.	N Kjeld.	Fosforany	P og.	
PMPL	1,00	-0,64	-0,19	-0,40	-0,79	-0,64	-0,07	0,17	0,15	-0,45	0,12	0,50	0,50	0,34	-0,03	0,26	0,20	0,46	0,23	0,64	0,64	bd	0,66	0,35	0,67	
ESMI	-0,64	1,00	0,10	0,43	0,83	bd	-0,32	-0,28	0,05	0,29	-0,20	0,50	-1,00	-0,22	0,07	-0,19	-0,14	-0,58	-0,10	-0,64	-0,65	bd	-0,66	-0,43	-0,65	
IOJ	-0,19	0,10	1,00	0,27	0,23	0,10	-0,07	-0,16	-0,16	0,06	0,01	0,50	-0,07	-0,32	0,07	-0,36	-0,17	-0,04	-0,30	-0,24	-0,27	bd	-0,23	-0,45	-0,42	
LMI	-0,40	0,43	0,27	1,00	0,53	0,43	-0,07	0,00	-0,06	0,22	-0,20	-0,60	-0,20	-0,28	0,09	-0,28	-0,13	-0,42	-0,20	-0,59	-0,61	bd	-0,60	-0,34	-0,50	
SD	-0,79	0,83	0,23	0,53	1,00	0,83	-0,05	-0,14	-0,27	0,23	-0,11	-0,34	-0,74	-0,34	-0,23	-0,43	-0,36	-0,38	-0,24	-0,71	-0,70	-0,41	-0,72	-0,24	-0,64	
Barwa	-0,64	bd	0,10	0,43	0,83	1,00	-0,32	-0,28	0,05	0,29	-0,20	0,50	-1,00	-0,22	0,07	-0,19	-0,14	-0,58	-0,10	-0,64	-0,65	bd	-0,66	-0,43	-0,65	
Temp.	-0,07	-0,32	-0,07	-0,07	-0,05	-0,32	1,00	0,10	-0,16	-0,20	-0,15	0,56	0,33	0,04	-0,16	-0,08	0,01	-0,05	-0,12	-0,04	-0,04	0,04	-0,05	0,09	0,06	
pH	0,17	-0,28	-0,16	0,00	-0,14	-0,28	0,10	1,00	-0,03	0,00	0,22	0,28	-0,69	0,03	0,04	0,08	-0,01	-0,12	-0,02	0,19	0,14	0,00	0,15	0,14	0,17	
zasadowość	0,15	0,05	-0,16	-0,06	-0,27	0,05	-0,16	-0,03	1,00	0,17	0,23	0,18	0,24	0,52	0,39	0,31	0,50	0,21	0,32	0,16	0,24	0,22	0,19	0,14	0,27	
% O ₂ w hypolimn	-0,45	0,29	0,06	0,22	0,23	0,29	-0,20	0,00	0,17	1,00	0,69	0,08	-0,19	-0,05	0,11	-0,07	-0,11	0,02	-0,05	-0,11	-0,10	-0,03	-0,09	-0,02	-0,09	
O ₂ nad dnem	0,12	-0,20	0,01	-0,20	-0,11	-0,20	-0,15	0,22	0,23	0,69	1,00	-0,90	bd	-0,05	0,01	-0,05	-0,17	-0,10	-0,05	0,09	0,07	0,06	0,08	0,04	0,04	
BZT ₅	0,50	0,50	0,50	-0,60	-0,34	0,50	0,56	0,28	0,18	0,08	-0,90	1,00	-0,20	0,02	-0,12	-0,37	-0,12	-0,25	0,22	0,09	0,13	bd	0,06	0,00	0,70	
OWO	0,50	-1,00	-0,07	-0,20	-0,74	-1,00	0,33	-0,69	0,24	-0,19	bd	-0,20	1,00	0,32	0,50	-0,30	0,57	0,55	0,90	0,55	0,90	bd	0,77	0,28	0,07	
Przewod.	0,34	-0,22	-0,32	-0,28	-0,34	-0,22	0,04	0,03	0,52	-0,05	-0,05	0,02	0,32	1,00	0,91	0,26	0,80	0,30	0,48	0,43	0,52	0,26	0,44	0,23	0,41	
Twardość	-0,03	0,07	0,07	0,09	-0,23	0,07	-0,16	0,04	0,39	0,11	0,01	-0,12	0,50	0,91	1,00	0,38	0,87	0,30	0,38	0,26	0,38	0,20	0,28	0,07	0,21	
Krzemionka	0,26	-0,19	-0,36	-0,28	-0,43	-0,19	-0,08	0,08	0,31	-0,07	-0,05	-0,37	-0,30	0,26	0,38	1,00	0,30	0,15	0,20	0,26	0,28	0,15	0,27	0,05	0,25	
Wapń	0,20	-0,14	-0,17	-0,13	-0,36	-0,14	0,01	-0,01	0,50	-0,11	-0,17	-0,12	0,57	0,80	0,87	0,30	1,00	0,21	0,42	0,31	0,40	0,24	0,33	0,21	0,37	
N amon.	0,46	-0,58	-0,04	-0,42	-0,38	-0,58	-0,05	-0,12	0,21	0,02	-0,10	-0,25	0,55	0,30	0,30	0,15	0,21	1,00	0,29	0,35	0,51	0,31	0,48	0,07	0,27	
N azotan.	0,23	-0,10	-0,30	-0,20	-0,24	-0,10	-0,12	-0,02	0,32	-0,05	-0,05	0,22	0,90	0,48	0,38	0,20	0,42	0,29	1,00	0,30	0,48	0,35	0,32	0,11	0,23	
N org.	0,64	-0,64	-0,24	-0,59	-0,71	-0,64	-0,04	0,19	0,16	-0,11	0,09	0,09	0,55	0,43	0,26	0,26	0,31	0,35	0,30	1,00	0,95	0,39	0,98	0,14	0,51	
N og.	0,64	-0,65	-0,27	-0,61	-0,70	-0,65	-0,04	0,14	0,24	-0,10	0,07	0,13	0,90	0,52	0,38	0,28	0,40	0,51	0,48	0,95	1,00	0,46	0,97	0,14	0,52	
N azoty n.	bd	bd	bd	bd	-0,41	bd	0,04	0,00	0,22	-0,03	0,06	bd	bd	0,26	0,20	0,15	0,24	0,31	0,35	0,39	0,46	1,00	0,40	0,24	0,41	
N Kjeld.	0,66	-0,66	-0,23	-0,60	-0,72	-0,66	-0,05	0,15	0,19	-0,09	0,08	0,06	0,77	0,44	0,28	0,27	0,33	0,48	0,32	0,98	0,97	0,40	1,00	0,14	0,51	
Fosforany	0,35	-0,43	-0,45	-0,34	-0,24	-0,43	0,09	0,14	0,14	-0,02	0,04	0,00	0,28	0,23	0,07	0,05	0,21	0,07	0,11	0,14	0,14	0,24	0,14	1,00	0,68	
P og.	0,67	-0,65	-0,42	-0,50	-0,64	-0,65	0,06	0,17	0,27	-0,09	0,04	0,70	0,07	0,41	0,21	0,25	0,37	0,27	0,23	0,51	0,52	0,41	0,51	0,68	1,00	

Podstawowymi parametrami, które powinny służyć ocenie są substancje biogenne, **fosfor ogólny (całkowity) oraz azot ogólny (całkowity)**. Powszechne stosowanie w monitoringu, tak w Polsce, jak i w innych krajach UE, frakcji całkowitych azotu i fosforu wynika z bardzo dużej zmienności w jeziorach zawartości związków mineralnych tych substancji w sezonie wegetacyjnym i w różnych strefach jezior. Ich koncentracje bardzo trudno normować, bo często szczególnie w miesiącach letnich formy mineralne są niewykrywane (wykorzystywane przez glony w procesie produkcji pierwotnej) niezależnie od stanu zbiornika. Nieliczne kraje stosują w klasyfikacji jezior inne niż całkowite frakcje azotu, a mianowicie - azot amonowy, azotany, azotyny i azot nieorganiczny. Zwykle w badaniach monitoringowych wykonuje się analizy wszystkich form mineralnych i organicznych azotu, ponieważ składają się one na azot całkowity. Ponadto z punktu widzenia dyrektywy azotanowej istotne może być stężenie poszczególnych form azotu, żeby określić np. udział różnych źródeł zanieczyszczeń w dopływie związków azotu do jeziora i tym samym ułatwić podejmowanie działań ochronnych. W przypadku związków fosforu badanie zawartości fosforanów, obok będącej podstawą oceny stanu całkowitej zawartości fosforu, ma natomiast silnie ugruntowaną tradycję, a ich oznaczenie może być wykorzystane do interpretacji zmian jakości wody np. w wyniku podjętych działań naprawczych i z tego względu uważa się za uzasadnione. Istnieją podstawy ekologiczne do rekomendacji badań frakcji rozpuszczalnych fosforu w okresie zimowym, przy obniżonej wegetacji glonów, co teoretycznie dałoby bardziej miarodajne wyniki wskazujące na skalę presji ze strony zasilania w biogeny. Wydaje się jednak, że brak dostatecznej bazy danych dla opracowania standardów (uboga liczba analiz zimowych) i większe trudności techniczne tego typu, uniemożliwiają wprowadzenie takiej praktyki do rutyny monitoringowej. Na potrzeby monitoringu jezior rekomenduje się zatem badanie zarówno form azotu i fosforu, jak i ich zawartości całkowitej, ale dokonywanie klasyfikacji jedynie na podstawie tych ostatnich.

Wątpliwości nie budzi również włączenie do monitoringu jezior pomiarów **przejrzystości wód przy pomocy krążka Secchiego**, które, jak wykazano w poprzednich rozdziałach, są od dawna i powszechnie stosowanym w Europie (także w Polsce) wskaźnikiem eutrofizacji wód.

Jednym z trudniejszych pod względem interpretacyjnym parametrem, są **warunki tlenowe**, badane w monitoringu jezior Polski, jako koncentracja tlenu (jeziora polimiktyczne) lub nasycenie wód hypolimnionu tlenem (jeziora stratyfikowane). Obecnie obowiązujące kryteria dla warunków tlenowych od początku ich wprowadzenia do monitoringu rozporządzeniem z 2008 roku, wzbudzają szereg wątpliwości, co do swojej zasadności (m.in., prace Soszki i in. 2013-16, Soszka i in. 2016). Obowiązujące w Polsce od 2008 roku w rutynowym monitoringu jezior kryteria oceny warunków tlenowych w jeziorach stratyfikowanych opierają się na średnim nasyceniu hypolimnionu tlenem w szczycie stagnacji letniej, a w jeziorach polimiktycznych na zawartości tlenu nad dnem latem. Odpowiednie wartości graniczne dla stanu dobrego i umiarkowanego wynoszą 10% nasycenia hypolimnionu tlenem oraz 4 mgO₂/l. Próba weryfikacji wartości granicznych, jak również samego podejścia do oceny jezior na podstawie warunków tlenowych nie przyniosła do końca satysfakcjonujących rozwiązań (García i in. 2012). Obszerną analizę zmian koncentracji tlenu w jeziorach polskich w ostatnich kilkadziesiąt latach przedstawił Marszelewski (2005), stwierdzając znaczne zmniejszenie koncentracji tlenu w większości jezior, zwłaszcza w warstwie hypolimnionu. Wydaje się więc, że zasadne jest włączenie wskaźników tlenowy jako elementu wspierającego ocenę na podstawie metod biologicznych. Wobec zasadniczych trudności interpretacyjnych należy jednak poważnie rozważyć odejście od klasyfikowania jezior na podstawie tego elementu.

Temperatura wód i jej zmiany w kolumnie wody w ciągu roku determinują rozwój organizmów wodnych. Pomimo tego, dla jezior polskich, jak dotąd, nie ustalono żadnych **standardów termicznych**. Zmiany termiki jezior mają charakter naturalny i zależą od warunków pogodowych. Niezależnie od tego, pomiary temperatury w profilu głębokościowym jeziora mają duże znaczenie w badaniach monitoringowych i należy je wykonywać, ponieważ są podstawą wyznaczania pięter termicznych i sposobu poboru prób zintegrowanych. Warto również zaznaczyć, że nasycenie wody tlenem jest zależne od temperatury. Zatem wyznaczenie profilu termiczno-tlenowego na stanowisku badawczym jest działaniem podstawowym w praktyce monitoringowej w odniesieniu do jezior, choć nie ma uzasadnienia dla określania standardów dla temperatury w jeziorach naturalnych. Natomiast zbiorniki, które są odbiornikami zrzutów wód podgrzanych (np. z elektrowni), zazwyczaj ze względu na towarzyszące zrzutom silne wahania poziomu wód, należą do silnie zmienionych części wód i powinny mieć ustalone standardy środowiskowe specyficzne dla stanowiska (*'site specific'*).

Dalszego monitoringu wymaga **przewodnictwo elektrolityczne**, które jest wskaźnikiem zasolenia wód. Przewodność elektrolityczna właściwa jest miarą stężenia rozpuszczonych soli w wodzie. Ekstensywne badania przewodności jezior północnej Polski (1200 zbiorników), przeprowadzone przez Korycką i Dembińskiego (1974) wskazały, że większość jezior polskich miała przewodność w granicach 200-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, jednak parametr ten jest zróżnicowany regionalnie, z wyższymi wartościami na zachodzie kraju w porównaniu do regionów wschodnich. Różnice te wynikają z różnic w budowie geologicznej zlewni i jej hydrologii (Korycka i Dembiński 1974). W analizach przeprowadzonych w ramach realizacji niniejszego zadania, przewodnictwo wykazywało silne związki z innymi wskaźnikami zasolenia (zatem może być uznane za wystarczającego reprezentanta tej grupy parametrów (tab. 4.5), ale wykazywało też istotne statystycznie, w niektórych przypadkach nawet wysokie, korelacje ze związkami biogennymi. Może to wskazywać na istotne znaczenie przewodnictwa w ocenie procesu eutrofizacji wód. W jeziorach bardzo silnie zanieczyszczanych ściekami z zakładów przemysłu sodowego i spożywczego Korycka i Dembiński (1974) również notowali wartości wskaźnika przekraczające 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. W latach 90. nastąpił znaczny wzrost przewodności elektrolitycznej wód jezior, co wykazały analizy porównawcze Marszelewskiego (2005), przeprowadzone dla zbiorników północno-wschodniej Polski. Monitoring tego parametru powinien być utrzymany, ale wartości graniczne dla klasyfikacji jezior powinny zostać poddane szczegółowej weryfikacji, najprawdopodobniej także pod kątem zróżnicowania regionalnego. Wyjątkiem są jeziora przybrzeżne, gdzie przewodność elektrolityczna właściwa może znacznie przekraczać 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ z przyczyn naturalnych. W tego typu jeziorach monitoring przewodnictwa powinien być utrzymany, ale nie rekomenduje się prowadzenia klasyfikacji w oparciu o ten parametr.

Z przewodnością elektrolityczną właściwą silnie związane są **wapń, twardość oraz krzemionka**. Wapń, który jest silnie skorelowany z twardością, należy do podstawowych kryteriów typologicznych polskich jezior, i jako wskaźniki typologiczne nie powinien służyć do oceny stanu ekologicznego. Wskaźniki te powinny być jednak badane w monitoringu, z jednej strony dla potwierdzenia typologii, a także w celu umożliwienia interpretacji występowania innych elementów (np. kadmu). Nie powinny jednak podlegać klasyfikacji.

Podobna sytuacja dotyczy także **zasadowości** oraz **barwy**. Oba te parametry mają w zasadzie charakter typologiczny i o ile powinny być badane w monitoringu, o tyle nie powinny być poddawane klasyfikacji. Wyjątkową sytuacją jest podwyższona barwa w przypadku jezior poddanych procesowi humifikacji, która w warunkach polskich świadczy o presji

antropogenicznej w postaci spływów z meliorowanej zlewni. Jest to sytuacja, w której warto podjąć próbę ustalenia specyficznej klasyfikacji dla barwy w ramach monitoringu operacyjnego.

W dotychczasowym systemie klasyfikacji jezior nie jest ujmowany **odczyn pH wód**, jako parametr klasyfikacyjny. Nizinne jeziora polskie o powierzchni przekraczającej 50 ha (JCWP) nie są zagrożone procesem acydyfikacji. W Polsce wszystkie metody oceny jezior na podstawie elementów biologicznych skalibrowane są na presję eutrofizacji, która stanowi najistotniejsze zagrożenie jakości jezior w kraju). Odczyn pH jest w tym przypadku czynnikiem typologicznym, a nie wskaźnikiem presji oddziałującej na zespoły organizmów. Niemniej jednak parametr ten powinien być monitorowany, a jego wartości odbiegające znacząco od standardowo spotykanego w wodach Polskich zakresu pH=7-9 mogą wskazywać na potrzebę włączenia badań nakierowanych na stwierdzenie przyczyn tego stanu.

Wskaźnik **zawiesina ogólna** nie jest badany w jeziorach polskich, ani też nie wskazuje się takiej potrzeby. Odpowiednikiem tego parametru jest biomasa ujęta w multimetriksie fitoplanktonowym PMPL.

Z powyższego wynika, że zestaw wskaźników rekomendowanych do monitoringu i klasyfikacji jezior pozostaje w dużej mierze niezmienny w stosunku do tego obowiązującego dotychczas. Wynika to w dużej mierze z trafnego doboru wskaźników badanych jak dotąd w monitoringu jezior, umożliwiającego wiarygodną ocenę eutrofizacji wód. Jednakże w toku dalszych prac wskazane parametry zostaną poddane dogłębnej analizie pod kątem zasadności ustalonych wartości granicznych dla stanów dobrego i umiarkowanego, a także bardzo dobrego i dobrego.

Wskazane parametry obejmują pełny zestaw wskaźników dla monitoringu diagnostycznego. W przypadku monitoringu operacyjnego, zgodnie z RDW powinien on obejmować „te elementy jakości, które są wskaźnikowe dla oddziaływania pod wpływem którego znajduje się część wód” (ppkt. 1.3.2. załącznika V). Oznacza to, że parametry powinny być specyficzne dla presji, która była przyczyną nieosiągnięcia przez JCWP celu środowiskowego. Podstawą wskazania parametrów do monitoringu operacyjnego jest zatem najpierw wskazanie przyczyn nieosiągnięcia stanu dobrego, co powinna wykazać analiza presji. Co więcej, dyrektywa nie wskazuje żadnych parametrów fizykochemicznych, mówiąc jedynie o obowiązku badania w ramach monitoringu operacyjnego „(...) innych zanieczyszczeń odprowadzanych w znacznych ilościach”. Można założyć, że w przypadku jezior niespełniających celów środowiskowych z powodu eutrofizacji (znakomita większość jezior w Polsce), parametrami fizykochemicznymi, pozwalającymi na monitoring tego procesu jest większość wskaźników, wskazywanych do monitoringu diagnostycznego (tab. 4.6).

Tabela 4.6 Wskaźniki fizykochemiczne rekomendowane w monitoringu jezior w Polsce; gwiazdką oznaczono parametry rekomendowane do monitoringu, ale wyłączone z klasyfikacji

L.p.	Parametr	Zakres aktualny	Rekomendacja (badania 4 razy w roku oprócz jezior referencyjnych)			
			Wszystkie jeziora	Jeziora zagrożone eutrofizacją	Jeziora zagrożone humifikacją	Jeziora będące odbiornikami wód podgrzanych
1	Przejrzystość wód (SD)	x	x	x		
2	Barwa	x*	x*		x	
3	Temperatura	x*	x*			x*
4	pH	x*	x*		x	

L.p.	Parametr	Zakres aktualny	Rekomendacja (badania 4 razy w roku oprócz jezior referencyjnych)			
			Wszystkie jeziora	Jeziora zagrożone eutrofizacją	Jeziora zagrożone humifikacją	Jeziora będące odbiornikami wód podgrzanych
5	Zasadowość	x*	x*			
6	% O ₂ w hypolimnionie	x	x*			
7	O ₂ nad dnem	x	x*			
10	Przewodnictwo	x	x	x	x	
11	Twardość	x*	x*			
12	Krzemionka	x	x*			
13	Wapń	x*	x*			
14	Azot amonowy	x*	x*	x*		
15	Azot azotanowy	x*	x*	x*		
16	Azot organiczny	x*	x*	x*		
17	Azot ogólny	x	x	x		
18	Azot azotynowy	x*	x*	x*		
19	Azot Kjeldahla	x*	x*	x*		
20	Fosforany	x*	x*	x*		
21	Fosfor ogólny	x	x	x		
Liczba wskaźników		19	19	10	3	1

* Parametry nieuwzględniane w klasyfikacji

Generalnie, system klasyfikacji został uproszony poprzez wyłączenie z oceny wskaźników o niskiej wiarygodności oceny (warunki tlenowe – wyjaśnienia dalej w tekście). W ocenie jezior nie klasyfikuje się również wskaźników, których wartości wynikają często z uwarunkowań naturalnych i nie są wynikiem presji antropogenicznej (wapń, krzemionka, zasadowość, twardość), ale których monitoring jest wskazany ze względu na potwierdzenie typologii lub korelacje z innymi wskaźnikami oceny (np. twardość determinująca klasyfikację na podstawie kadmu, jak również mająca wpływ na dostępność arsenu czy ołowiu). Odstąpiono również od idei klasyfikacji warunków termicznych w jeziorach podgrzanych, gdyż w przypadku jezior pozostających np. pod wpływem wód z elektrowni, eliminacja tego czynnika fizycznego nie jest możliwa ze względów ekonomiczno-społecznych, a negatywne zmiany w ekosystemie spowodowane wzrostem temperatury (zmiany składu gatunkowego, pojawianie się gatunków obcych) powinny zostać i tak odzwierciedlone poprzez obniżenie klas stanu ekologicznego na podstawie elementów biologicznych.

Ostatecznie, w systemie oceny jezior proponuje się klasyfikację: związków biogennych (azotu i fosforu), przejrzystości wód oraz przewodnictwa elektrolitycznego właściwego. Dodatkowo, w jeziorach niskozasadowych, o wodach słabo buforowanych, potencjalnie zagrożonych antropogeniczną humifikacją, proponuje się wprowadzenie klasyfikacji dla odczynu wód i barwy.

4.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w jeziorach

- **Grupa wskaźników charakteryzujących warunki pokarmowe (substancje biogenne)**

Jeziora w Polsce, podobnie jak w większości pozostałych krajów UE, podlegają przede wszystkim presji eutrofizacji, czyli wzbogacania w składniki biogenne. Z tego względu, wskaźniki charakteryzujące warunki pokarmowe (azot i fosfor) są podstawowymi parametrami, służącymi ocenie stanu ekologicznego jezior, stosowanymi w monitoringu wód we wszystkich (fosfor) lub większości (azot) krajów UE, a ich rola w ocenie stanu ekologicznego jezior jest wysoce wiarygodna i niekwestionowana.

AZOT

Azot w wodach powierzchniowych występuje w formie organicznej (rozpuszczonej i w postaci cząstek zawiesiny) oraz mineralnej (w postaci rozpuszczalnych soli azotanowych i amonowych) (Kajak 1998). W praktyce monitoringowej w Polsce, w klasyfikacji stanu ekologicznego jezior stosowany jest azot ogólny, określany metodą obliczeniową na podstawie sumy azotu amonowego, azotu organicznego (te dwie formy są często ujmowane są łącznie w formie tzw. azotu Kjeldahla), azotu azotanowego i azotu azotynowego. Dla oceny stanu trofii (żyźności) wód właściwym kryterium jest stężenie azotu całkowitego = ogólnego (Kudelska i in. 1983, Giziński i Falkowska 2003), a klasyfikacja poszczególnych jego form w okresie sezonu wegetacyjnego wydaje się wysoce niezasadna, przede wszystkim z powodu łatwego przechodzenia poszczególnych form azotu w siebie nawzajem. Z tego względu ocena stanu ekologicznego jezior opiera się na azocie ogólnym i takie też podejście zostało zachowane w niniejszej pracy.

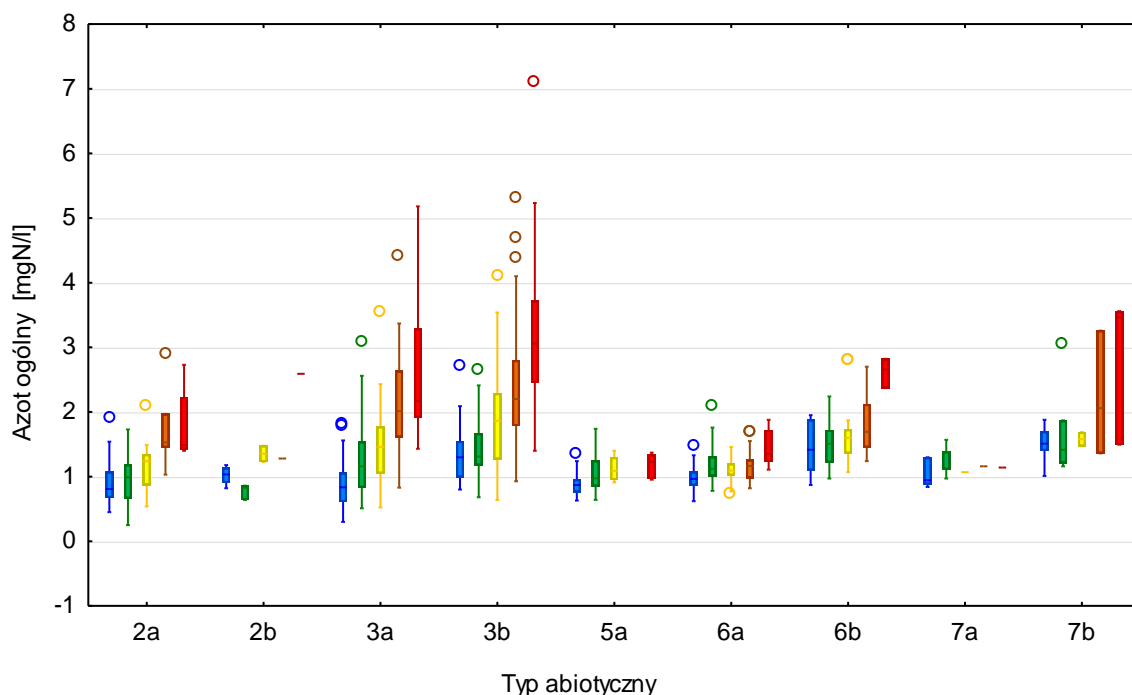
Jeziora wysokozasadowe

Zawartość w wodach jezior związków azotu, wraz ze stężeniem fosforu, decyduje o produktywności ekosystemu, co potwierdziły silne związki pomiędzy azotem ogólnym a wskaźnikiem PMPL w jeziorach badanych w latach 2010-2016. Analizowane zależności były wysoce istotne statystycznie i stosunkowo silne w większości typów abiotycznych (tab. 4.7). Stwierdzono również stosunkowo dobrą dyskryminację stanów dobrego i poniżej dobrego w znakomitej większości typów; natomiast porównanie rozkładu i median wartości w klasach stanu bardzo dobrym i dobrym wykazało różnice nieistotne statystycznie dla większości typów jezior, co poddaje w wątpliwość możliwość wyznaczenia wartości granicznych azotu ogólnego dla tych dwóch klas stanu ekologicznego.

Analiza rozkładu wartości azotu ogólnego w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w poszczególnych typach abiotycznych wykazała wyraźnie większą zasobność w ten składnik pokarmowy jezior „zachodnich” (3a i 3b) niż „wschodnich” (5a, 6a, 6b, 7a), przy czym zróżnicowanie to nie przejawiało się lub nie było tak wyraźne w przypadku jezior o wartościach PMPL wskazujących na stan bardzo dobry i dobry (rys. 4.2). Może to świadczyć o podobnych wartościach „łłowych” azotu ogólnego w obu analizowanych regionach Polski, ale o większej presji antropogenicznej na jeziora np. w postaci stosowania większej ilości nawozów azotowych na obszarze Niziu Środkowopolskiego niż Nizin Wschodniobałtycko-Białoruskich.

Tabela 4.7 Wartości graniczne dla stanów dobry i poniżej dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobry i dobry (BDB/D) dla azotu ogólnego (mgN/l) wyprowadzone przy zastosowaniu metod statystycznych rekomendowanych w przewodniku „Best Practice...” (LR, AAQ, AAM, Q75, MMM – wyjaśnienia w tekście); test W p – p dla testu Wilcozona na istotność różnic rozkładu wartości pomiędzy porównywanymi klasami; wyłuszczone wartości testów spełniające kryteria postawione w podręczniku „Best Practice...” (testy istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$ oraz odpowiednio wysokie wartości współczynników regresji $r^2 > 0,36$ i korelacji $r > 0,60$)

Typ	n	Wyniki regresji liniowej			Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic						Średnia	Propozycja TN (mg/l)
		r ²	r	p		LR	AAQ	AAM	Q75	MMM	Test W p		
2a	126	0,357	-0,597	<0,001	D/PSD	1,16	1,06	1,12	1,21	1,30	0,044	1,17	1,20
					BDB/D	0,83	0,87	0,89	1,01	0,85	0,020		0,89
3a	248	0,515	-0,718	<0,001	D/PSD	1,26	1,30	1,30	1,51	1,42	<0,001	1,36	1,40
					BDB/D	0,87	0,95	0,99	1,06	0,90	<0,001		0,95
5a	75	0,263	-0,513	<0,001	D/PSD	1,10	1,05	1,03	1,16	1,26	0,021	1,12	1,20
					BDB/D	0,88	0,90	0,92	0,89	0,89	0,019		0,90
6a	98	0,279	-0,528	<0,001	D/PSD	1,06	1,12	1,10	1,22	1,08	0,016	1,12	1,20
					BDB/D	0,91	1,00	1,03	0,99	0,89	0,352		0,96
7a	17	0,078	-0,279	0,381	D/PSD	1,61	1,23	1,16	1,38	1,34	0,760	1,34	1,40
					BDB/D	0,91	1,15	1,09	1,23	1,12	0,151		1,10
2b	15	0,460	-0,678	0,011	D/PSD	1,24	1,07	1,09	0,85	1,20	0,042	1,09	1,20
					BDB/D	1,00	0,93	0,93	1,12	1,05	0,990		1,01
3b	264	0,495	-0,704	<0,001	D/PSD	1,45	1,41	1,61	1,53	1,38	<0,001	1,48	1,50
					BDB/D	1,02	1,28	1,24	1,47	1,06	0,168		1,21
6b	50	0,529	-0,727	<0,001	D/PSD	1,43	1,55	1,53	1,63	1,45	0,024	1,52	1,50
					BDB/D	1,07	1,23	1,24	1,27	1,05	0,124		1,17
7b	23	0,488	-0,698	0,012	D/PSD	1,94	1,45	1,45	1,22	1,72	0,110	1,56	1,50
					BDB/D	1,46	1,40	1,35	1,59	1,60	1,000		1,48
WSm_a	225	0,318	-0,564	<0,001	D/PSD	1,13	1,09	1,11	1,25	1,28	<0,001	1,17	1,20
					BDB/D	0,87	0,90	0,91	0,97	0,88	0,023		0,91
WSd_a	337	0,410	-0,640	<0,001	D/PSD	1,21	1,26	1,24	1,45	1,26	<0,001	1,43	1,40
					BDB/D	0,89	0,98	1,02	1,07	0,90	0,002		1,06
WSm_b	31	0,252	-0,502	0,006	D/PSD	1,35	1,45	1,14	1,87	1,32	0,500	1,28	1,30
					BDB/D	1,04	0,99	1,05	1,15	1,08	0,500		0,97
WSd_b	323	0,448	-0,669	<0,001	D/PSD	1,45	1,44	1,53	1,53	1,60	<0,001	1,51	1,50
					BDB/D	1,05	1,30	1,33	1,51	1,05	0,407		1,25



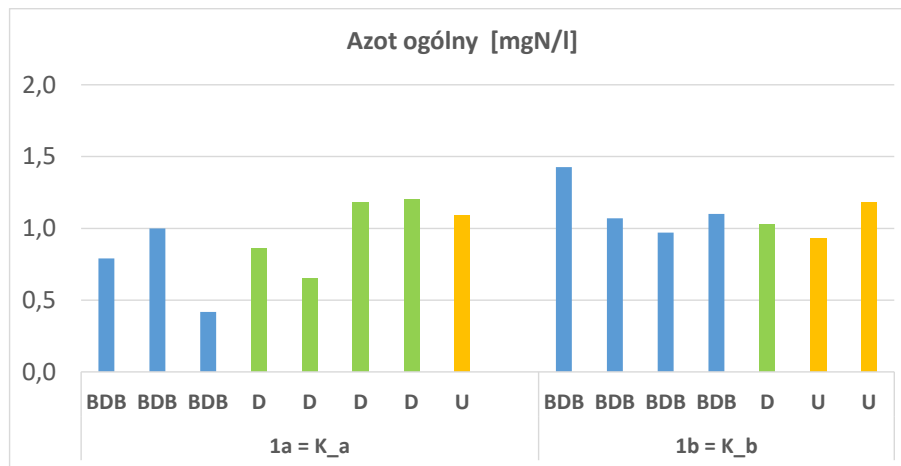
Rys. 4.2 Rozkład wartości azotu całkowitego w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL (kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym) w podziale na obecnie obowiązujące typy abiotyczne jezior w jeziorach badanych w latach 2010-2016

Analiza wartości granicznych klas stanów BDB/D oraz D/PSD dla azotu, wyprowadzone pięcioma metodami wskazanymi w przewodniku „*Best Practice...*” również nie potwierdziła zróżnicowania między jeziorami „zachodnimi” i „wschodnimi”, wykazała natomiast pewne zróżnicowanie pomiędzy jeziorami stratyfikowanymi i polimiktycznymi oraz wskazała na brak podstaw do wyróżnienia odrębnych wartości granicznych dla klas stanu BDB/D w przypadku jezior polimiktycznych. Standardy środowiskowe dla azotu ogólnego zostały opracowane na podstawie uśrednionej wartości granic na podstawie pięciu zastosowanych metod statystycznych zgodnie z podręcznikiem „*Best Practice...*” oraz z przyjęciem zaokrąglenia do jednego miejsca po przecinku (tab. 4.7).

Analogiczne analizy przeprowadzone dla typów jezior zgodnych z typologią planowaną do wprowadzenia w nowym cyklu wodnym od roku 2022 potwierdziły wyraźne zróżnicowanie standardów dla azotu ogólnego pomiędzy jeziorami stratyfikowanymi i polimiktycznymi oraz brak podstaw do wyznaczenia wartości granicznej dla klas stanów BDB i D w tych ostatnich (tab. 4.8). Proponowane wartości graniczne dla typów nowej typologii przedstawia tabela 4.9.

Jeziora niskozasadowe

W jeziorach niskozasadowych, które z natury należą do ekosystemów słabo zasobnych w substancje pokarmowe, koncentracje azotu ogólnego w stanie bardzo dobrym i dobrym oscylowały w zakresie od 0,4 do 1,2 mgN/l, przy czym w jeziorach stratyfikowanych były generalnie nieznacznie niższe niż w polimiktycznych (rys. 4.7).



Rys. 4.3 Wartości pomiarowe (średnie sezonowe) azotu ogólnego, notowane w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach typu 1a (K_a) i 1b (K_b), badanych w latach 2010-2016; oznaczenia klas i kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym

W żadnym typie nie stwierdzono natomiast wyraźnych różnic w stężeniach azotu pomiędzy jeziorami w stanie bardzo dobrym i dobrym. Na potrzeby klasyfikacji proponuje się przyjęcie dla granicy stanów D/PSD wartości górnego kwartyla z jezior zaklasyfikowanych na podstawie PMPL do stanów bardzo dobry i dobry, co w przypadku obu typów miktycznych jezior niskozasadowych wynosi 1,10 mgN/l oraz nieustalenie standardów środowiskowych dla granic BDB/D.

Jeziora przymorskie

W przypadku jezior przymorskich typu 4, których w Polsce zidentyfikowanych zostało 10 JCWP jeziornych, ustalanie standardów środowiskowych na podstawie zależności z elementami biologicznymi nie jest możliwe, gdyż wszystkie są silnie zeutrofizowane (stan słaby lub zły) i nie reprezentują odpowiedniego gradientu jakości. Wartości azotu ogólnego w jeziorach badanych w latach 2010-2016 wahały się od 1,70 (PLLW21045 Łebsko) do 3,63 mg/l (PLLW21950 Kopań), co nie odbiega od zakresów wartości tego wskaźnika notowanych w jeziorach innych typów. Dla jezior przymorskich proponuje się przyjęcie standardów dla azotu na tym samym poziomie co dla pozostałych jezior polimiktycznych o dużym wpływie zlewni, tj. 3b i WSd_b (1,50 mgN/l).

Zweryfikowane wartości graniczne dla azotu ogólnego

Ostateczne wartości graniczne zostały zaproponowane z uwzględnieniem wyników analizy zbieżności klas, przedstawionej w odrębnym opracowaniu „Zadanie 2.6. Analiza zbieżności ocen JCWP na podstawie elementów fizykochemicznych i pozostałych – wersja 2018”. Analiza ta uzasadniła nieznaczną liberalizację wartości granicznych klas w stosunku do tych, wyliczonych arytmetycznie, przedstawionych w tab. 3.3. Ze względu na występowanie istotnych statystycznie różnic w rozkładzie wartości azotu ogólnego w klasach BDB i D w jeziorach stratyfikowanych, w typach tych zaproponowano również wartości graniczne dla klas stanu BDB/D, należy jednak zwrócić uwagę na niewielkie *de facto* różnice tych wartości. W przypadku jezior polimiktycznych zaproponowano jedynie wartości graniczne klas D/PSD. Na podstawie powyższych analiz zaproponowane zostały wartości graniczne BDB/D oraz D/PSD dla grup typów obowiązującej (tab. 4.8) oraz zweryfikowanej typologii jezior (tab. 4.9).

Tabela 4.8 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla azotu ogólnego dla obecnie obowiązujących typów abiotycznych jezior Polski

Typ	2016	2018	
	D	BDB	D
1a	≤ 1,50	-	≤ 1,10
1b	≤ 2,00	-	≤ 1,10
2a, 5a, 6a	≤ 1,50	≤ 0,90	≤ 1,20
3a	≤ 1,50	≤ 1,00	≤ 1,40
7a	≤ 1,50	-	≤ 1,40
2b, 5b	≤ 2,00	-	≤ 1,20
3b, 6b, 7b, 4	≤ 2,00	-	≤ 1,50

Tabela 4.9 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla azotu ogólnego dla zweryfikowanej typologii jezior Polski

Typ	BDB	D
K_a, K_b	-	≤ 1,10
Kond	-	≤ 1,50
WSm_a	≤ 0,90	≤ 1,20
WSm_b	-	≤ 1,30
WSd_a	≤ 1,00	≤ 1,40
WSd_b	-	≤ 1,50

Proponowane normy środowiskowe dobrze mieszczą się w zakresie wartości granicznych dla azotu ogólnego, stosowanych w innych krajach europejskich W porównaniu z klasyfikacją z Rozporządzenia z 2016 r., dla wszystkich typów granice zostały zaostrzone o od 0,20 do 0,90 mg/l (tab. 4.8).

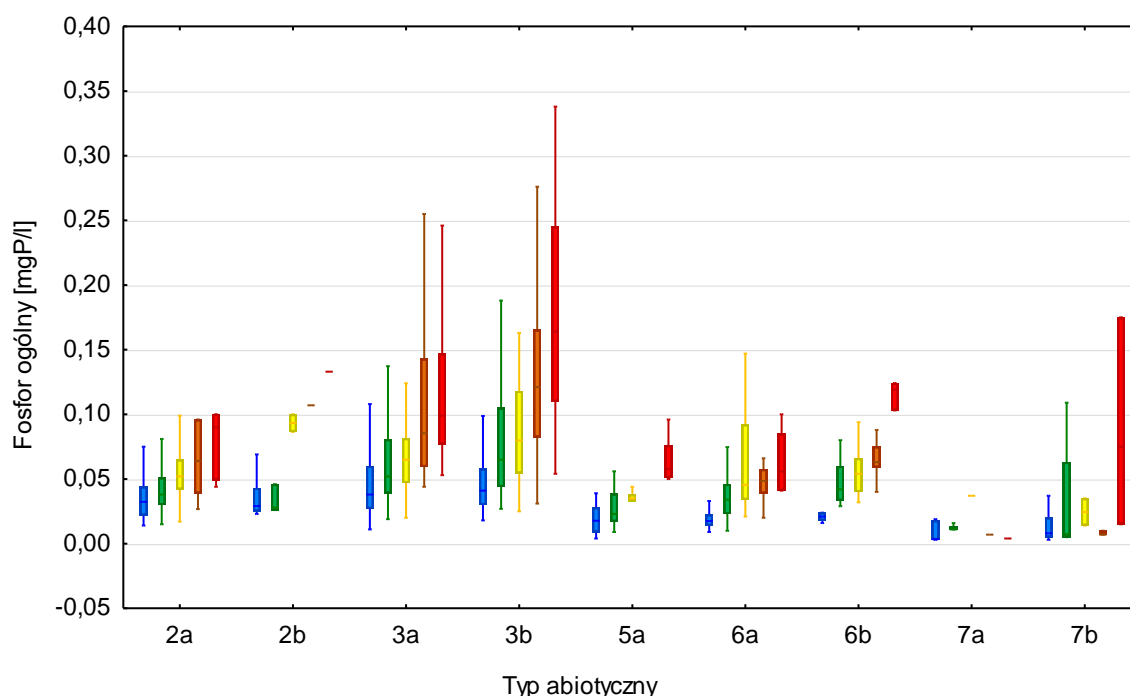
FOSFOR

Drugim podstawowym wskaźnikiem, określającym warunki biogenne jest fosfor. Fosfor w wodach powierzchniowych występuje w wielu formach, przy czym można wyróżnić fosfor w postaci cząsteczkowej (zawiesiny, czyli seston organiczny i abioseton), rozpuszczonej (fosforany), a także koloidalnej (Kajak 1998). W praktyce monitoringowej w Polsce, w klasyfikacji stanu ekologicznego jezior stosowany jest fosfor ogólny, będący sumą wszystkich form fosforu w wodzie. Badana jest również forma fosforanowa (ortofosforany), jednak forma ta, jako łatwo bezpośrednio przyswajalna przez rośliny, jest stosunkowo mało miarodajna. Stężenia ortofosforanów podlegają dużym sezonowym wahaniami, a w okresie wegetacyjnym, podczas ich intensywnego przebiegania przez rośliny, są zazwyczaj bardzo niskie w stosunku do stężenia fosforu ogólnego. Z tego względu ocena stanu ekologicznego jezior opiera się na fosforze ogólnym i takie też podejście zostało zachowane w niniejszej pracy.

Jezióra wysokozasadowe

Kluczową rolę fosforu w procesie eutrofizacji jezior oraz ocenie tego zjawiska potwierdziła analiza związków pomiędzy fosforem ogólnym a wskaźnikiem PMPL w jeziorach badanych w latach 2010-2016. Analizowane zależności były wysoce istotne statystycznie i stosunkowo silne w większości typów abiotycznych (tab. 4.10). Stwierdzono również dobrą dyskryminację stanów akceptowalnych (BDB+D) i nieakceptowalnych (USZ), jak również klasy stanu bardzo dobrego i dobrego w znakomitej większości typów. Oznacza to, że w przypadku fosforu całkowitego zasadne było podjęcie próby wyprowadzenia wartości granicznych dla klas D/PSD oraz BDB/D.

Podobnie jak w przypadku azotu ogólnego, analiza rozkładu wartości fosforu ogólnego w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w poszczególnych typach abiotycznych wykazała wyraźnie większą zasobność w ten składnik pokarmowy jezior „zachodnich” (2a, 2b, 3a i 3b), niż „wschodnich” (5a, 6a, 6b, 7a). Natomiast, w przeciwieństwie do azotu, zróżnicowanie regionalne stężeń fosforu uwidaczniało się nie tylko w jeziorach przekształconych (poniżej stanu dobrego, pozostających pod wpływem nasilonej presji antropogenicznej), ale również w jeziorach pozostających w dobrym i bardzo dobrym stanie ekologicznym (rys. 4.4). Może to sugerować, że jeziora Niziny Środkowopolskiej są naturalnie bardziej zasobne w związki fosforu niż jeziora Niziny Wschodniobałtycko-Białoruskich, chociaż zróżnicowanie to nie przekłada się na stan ekologiczny na podstawie fitoplanktonu, jak również na zróżnicowanie przejrzystości wód (patrz, analizy dla przejrzystości wód). Może to wskazywać, że w jeziorach Niziny Wschodniobałtycko-Białoruskich przejrzystość wód determinowana jest przez jeszcze inne czynniki niż produktywność fitoplanktonu wynikająca z zasobności w składniki biogenne (np. zawiesina lub barwa).



Rys. 4.4. Rozkład wartości azotu całkowitego w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL (kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym) w podziale na obecnie obowiązujące typy abiotyczne jezior w jeziorach badanych w latach 2010-2016

Tabela 4.10 Wartości graniczne dla stanów dobry i poniżej dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobry i dobry (BDB/D) dla fosforu ogólnego (mgP/l) wyprowadzone przy zastosowaniu metod statystycznych rekomendowanych w przewodniku „Best Practice...” (LR, AAQ, AAM, Q75, MMM – wyjaśnienia w tekście); test W p – p dla testu Wilcozona na istotność różnic rozkładu wartości pomiędzy porównywanymi klasami; wyłuszczone wartości testów spełniające kryteria postawione w podręczniku „Best Practice...” (testy istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$ oraz odpowiednio wysokie wartości współczynników regresji $r^2 > 0,36$ i korelacji $r > 0,60$)

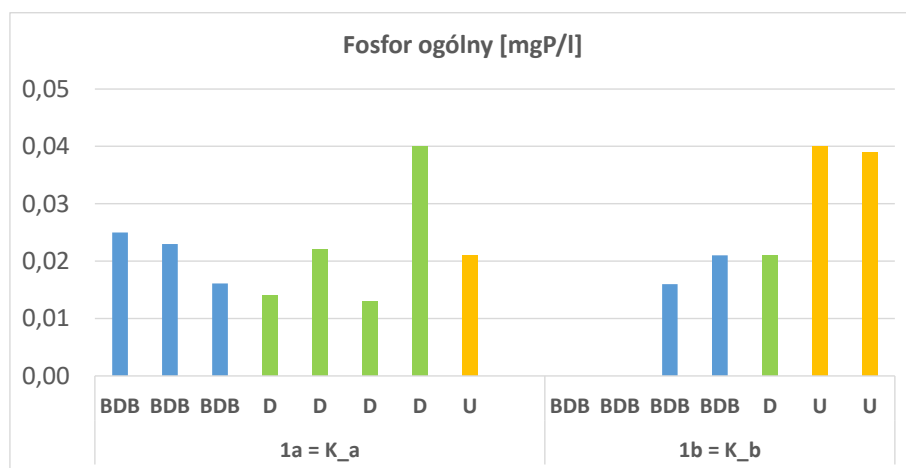
Typ	n	Wyniki regresji liniowej			Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic						Średnia	Propozycja TP (mg/l)
		r ²	r	p		LR	AAQ	AAM	Q75	MMM	Test W p		
2a	126	0,324	-0,569	<0,001	D/PSD	0,052	0,047	0,045	0,051	0,055	0,003	0,050	0,060
					BDB/D	0,032	0,037	0,035	0,043	0,035	0,009		0,036
2b	15	0,803	-0,896	<0,001	D/PSD	0,060	0,065	0,064	0,041	0,065	0,061	0,059	0,060
					BDB/D	0,039	0,033	0,032	0,033	0,040	0,279		0,035
3a	248	0,366	-0,605	<0,001	D/PSD	0,061	0,065	0,059	0,080	0,068	0,029	0,067	0,070
					BDB/D	0,041	0,046	0,044	0,052	0,039	<0,001		0,044
3b	264	0,468	-0,684	<0,001	D/PSD	0,064	0,078	0,070	0,101	0,060	0,030	0,075	0,080
					BDB/D	0,049	0,047	0,051	0,050	0,040	<0,001		0,047
5a	75	0,417	-0,645	<0,001	D/PSD	0,030	0,034	0,029	0,034	0,039	0,068	0,033	0,040
					BDB/D	0,018	0,023	0,021	0,028	0,018	0,073		0,022
6a	98	0,436	-0,660	<0,001	D/PSD	0,032	0,038	0,037	0,042	0,033	<0,001	0,036	0,040
					BDB/D	0,018	0,022	0,024	0,021	0,020	<0,001		0,021
6b	50	0,791	-0,890	<0,001	D/PSD	0,043	0,042	0,045	0,044	0,042	0,013	0,043	0,050
					BDB/D	0,025	0,028	0,028	0,024	0,027	<0,001		0,026
7a	17	0,058	-0,240	0,452	D/PSD	-	-	-	-	-	-	-	-
					BDB/D	-	-	-	-	-	-		-
7b	23	0,196	-0,442	0,045	D/PSD	0,015	0,014	0,015	0,009	0,018	0,123	0,014	0,040
					BDB/D	0,008	0,013	0,007	0,020	0,010	0,780		0,012
WSm_a	225	0,242	-0,492	<0,001	D/PSD	0,039	0,040	0,036	0,046	0,049	0,001	0,042	0,050
					BDB/D	0,025	0,028	0,030	0,035	0,026	0,007		0,029
WSm_b	31	0,388	-0,623	<0,001	D/PSD	0,047	0,048	0,054	0,055	0,049	0,236	0,051	0,050
					BDB/D	0,024	0,030	0,035	0,030	0,030	0,028		0,030
WSd_a	337	0,313	-0,559	<0,001	D/PSD	0,052	0,059	0,054	0,074	0,053	0,001	0,058	0,060
					BDB/D	0,033	0,040	0,040	0,045	0,033	<0,001		0,038
WSd_b	323	0,445	-0,667	<0,001	D/PSD	0,053	0,064	0,059	0,080	0,048	0,006	0,061	0,060
					BDB/D	0,032	0,040	0,040	0,041	0,026	<0,001		0,036

Zróźnicowanie stężeń fosforu ogólnego wynikające z położenia geograficznego (region fizycznogeograficzny), potwierdziła analiza wartości granicznych wyprowadzonych pięcioma metodami zgodnie z przewodnikiem „Best Practice...”, gdzie w jeziorach Niziu Środkowopolskiego wartości graniczne fosforu były zdecydowanie wyższe niż w jeziorach Nizin Wschodniobałtycko-Białoruskich (tab. 4.10). Nieznaczna liberalizacja granic w stosunku do wyliczonych arytmetycznie wynikała z przeprowadzonej analizy zbieżności ocen.

Analogiczne analizy przeprowadzone dla typów jezior zgodnych z typologią planowaną do wprowadzenia w cyklu wodnym 2022-2027 dały podstawy do opracowania wartości granicznych dla klas stanu ekologicznego BDB/D oraz D/PSD w czterech typach wód wysokozasadowych (tab. 4.10).

Jeziora niskozasadowe

W jeziorach niskozasadowych, z natury mało zasobnych w substancje pokarmowe, koncentracje fosforu ogólnego w stanie bardzo dobrym i dobrym wahały się od 0,013 do 0,040 mgP/l, i nie stwierdzono zróźnicowania pomiędzy jeziorami stratyfikowanymi i polimiktycznymi, jak również pomiędzy klasami stanów bardzo dobry i dobry na podstawie fitoplanktonu (rys. 4.5). Na potrzeby klasyfikacji proponuje się przyjęcie dla granicy stanów D/PSD wartości górnego kwartyla z jezior zaklasyfikowanych na podstawie PMPL do stanów bardzo dobry i dobry, co w przypadku obu typów miktycznych jezior niskozasadowych wynosi 0,025 mgP/l oraz nieustalenie standardów środowiskowych dla granic BDB/D.



Rys. 4.5. Wartości pomiarowe (średnie sezonowe) fosforu ogólnego, notowane w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach typu 1a (K_a) i 1b (K_b), badanych w latach 2010-2016; oznaczenia klas i kody barwne zgodnie z rozporządzeniem klasyfikacyjnym

Jeziora przy morskie

Podobnie jak w przypadku azotu, ze względu na silne zeutrofizowanie jezior przy morskich i brak odpowiedniego gradientu jakości do ustalenia standardów środowiskowych na podstawie zależności z elementami biologicznymi (fitoplankton w stanie słabym lub złym), również dla fosforu ogólnego proponuje się przyjęcie standardów na tym samym poziomie co dla pozostałych

jezior polimiktycznych o dużym wpływie zlewni, tj. 3b (0,080 mgP/l), bez ustalania wartości granicznej dla klas stanów bardzo dobry i dobry.

Zweryfikowane wartości graniczne dla fosforu ogólnego

Analiza zbieżności ocen uzasadniła nieznaczną liberalizację wartości granicznych klas w stosunku do tych, wyliczonych arytmetycznie, przedstawionych w tab. 4.10. Ze względu na występowanie istotnych statystycznie różnic w rozkładzie wartości fosforu ogólnego w klasach BDB i D, dla większości typów obowiązującej (tab. 4.11) oraz nowej zweryfikowanej typologii jezior (tab. 4.12), oprócz wartości granicznej stanów D/PSD, zaproponowano również wartości graniczne dla klas stanu BDB/D.

Tabela 4.11 Wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla fosforu ogólnego dla obecnie obowiązujących typów abiotycznych jezior Polski

Typ	2016		2018	
	BDB	D	BDB	D
1a	≤ 0,030	≤ 0,045	-	0,025
1b	≤ 0,030	≤ 0,045	-	0,025
2a	≤ 0,045	≤ 0,080	0,040	0,060
2b	≤ 0,060	≤ 0,120	0,040	0,060
3a	≤ 0,045	≤ 0,080	0,050	0,080
3b	≤ 0,060	≤ 0,120	0,050	0,080
4	≤ 0,060	≤ 0,120	-	0,080
5a, 6a, 7a	≤ 0,030	≤ 0,045	0,025	0,040
5b, 6b, 7b	≤ 0,045	≤ 0,060	0,030	0,050

Tabela 4.12 Wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego i dobrego (BDB/D) oraz dobrego i poniżej dobrego (D/PSD) dla fosforu ogólnego dla zweryfikowanych typów abiotycznych jezior Polski

Typ	BDB/D	D/PSD
K_a, K_b	-	≤ 0,025
Kond	-	≤ 0,080
WSm_a	≤ 0,030	≤ 0,050
WSm_b	≤ 0,030	≤ 0,050
WSd_a	≤ 0,040	≤ 0,060
WSd_b	≤ 0,040	≤ 0,060

Zaproponowane wartości graniczne są zbliżone do tych stosowanych w innych krajach Unii Europejskiej i dobrze mieszczą się w wartościach wyprowadzonych dla wspólnych typów interkalibracyjnych jezior, przytoczonych w podręczniku „Best Practice...”, które wynoszą:

- dla granicy D/PSD:
 - LCB-1: **0,035 – 0,044** (zakres prawdopodobny), **0,028 – 0,061** (zakres możliwy);

- LCB-2: **0,045 – 0,070** (zakres prawdopodobny), **0,035 – 0,122** (zakres możliwy).
- dla granicy BDB/D:
 - LCB-1: **0,022 – 0,032** (zakres prawdopodobny), **0,015 – 0,037** (zakres możliwy);
 - LCB-2: **0,032 – 0,035** (zakres prawdopodobny), **0,022 – 0,055** (zakres możliwy).

- **Grupa wskaźników charakteryzujących stan fizyczny**

PRZEJRZYSTOŚĆ WÓD

Trzecim, po azocie i fosforze, wskaźnikiem jakości wód, o uznanej wartości diagnostycznej w stosunku do eutrofizacji jest przejrzystość wód. Wskaźnik ten jest jednym z najbardziej wiarygodnych i niekwestionowanych w badaniach jakości jezior wskaźników limnologicznych (Kudelska i in. 1983). Najczęściej stosowaną metodą oceny przezroczystości wód jest pomiar widzialności krążka Secchiego, wykorzystywany również w monitoringu jezior w Polsce.

Jeziora wysokozasadowe

Wysoka wiarygodność wskaźnika oraz jego użyteczność w ocenie eutrofizacji jezior zostały jednoznacznie potwierdzone na podstawie analiz korelacji i porównawczych, przeprowadzonych na puli jezior z lat 2010-2016 (tab. 4.13). Zależności pomiędzy przejrzystością wód a wskaźnikiem PMPL były wysoce istotne statystycznie i silne (współczynnik korelacji rang Spearmana w zakresie 0,65-0,93) w zasadzie we wszystkich analizowanych typach jezior. Zaznaczało się też istotne statystycznie zróżnicowanie wartości przejrzystości wód w grupach jezior w różnym stanie ekologicznym.

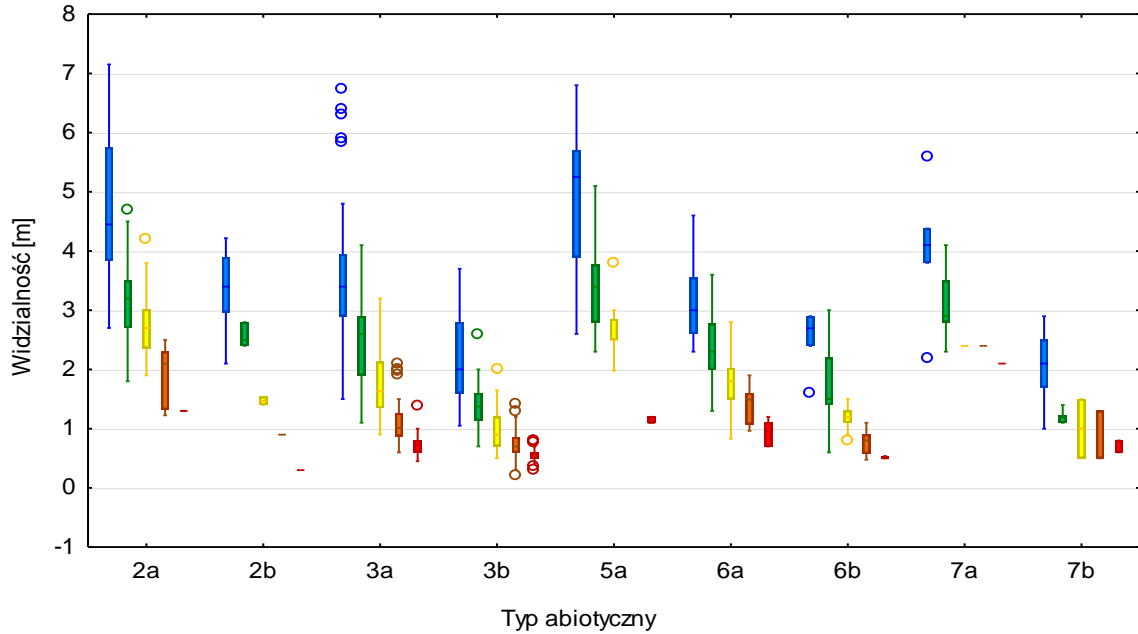
Graficzna interpretacja rozkładu wartości przejrzystości wód (widzialności krążka Secchiego) w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL dla poszczególnych typów abiotycznych potwierdziła wyraźną zmienność wskaźnika pomiędzy klasami oraz zróżnicowanie zakresów wartości pomiędzy jeziorami o małym i dużym wpływie zlewni oraz stratyfikowanymi i polimiktycznymi (rys. 4.6).

Analiza wartości granicznych wyprowadzonych trzema metodami kategoriowymi (górny kwartyl klasy wyższej, uśrednione sąsiadujące kwartyly, uśrednione sąsiadujące mediany) wykazały dużą zbieżność (stabilność) wartości niezależnie od przyjętej metody oraz wyraźne zróżnicowanie norm środowiskowych pomiędzy jeziorami stratyfikowanymi i niestratyfikowanymi oraz tymi o dużym i małym wpływie zlewni wyrażonym wartością współczynnika Schindlera (tab. 4.13). Próba wyprowadzenia norm środowiskowych dla przejrzystości wód na podstawie powyższych analiz zaskutkowało zaostreniem wartości granicznych, wobec obowiązujących na podstawie aktualnego rozporządzenia „klasyfikacyjnego”, o około 20-30 cm dla każdego z analizowanych typów, przy czym nie zmieniła grupowania typów pod względem norm dla przejrzystości.

Tabela 4.13 Wartości graniczne dla stanów dobry i poniżej dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobry i dobry (BDB/D) dla widzialności krążka Secchiego (m) wyprowadzone przy zastosowaniu metod statystycznych rekomendowanych w przewodniku „Best Practice...” (AAQ, AAM, Q75 – wyjaśnienia w tekście); test MW p – p dla testu U Manna-Whitneya na istotność różnic rozkładu wartości pomiędzy porównywanymi klasami; wyłuszczone wartości testów spełniające kryteria postawione w podręczniku „Best Practice...” (testy istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$ oraz wysokie wartości współczynnika korelacji $r > 0,60$)

Typ	n	Wyniki korelacji Spearmana		Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic				Średni a	Propozycja SD (m)
		r	p		AAQ	AAM	Q75	Test MW p		
2a	126	0,79	<0,001	D/PSD	2,9	3,0	2,7	<0,001	2,8	2,8
				BDB/D	3,7	3,8	3,9	<0,001	3,8	3,8
3a	248	0,84	<0,001	D/PSD	2,0	2,1	1,9	<0,001	2,0	2,0
				BDB/D	2,9	3,0	2,9	<0,001	2,9	2,8
5a	75	0,78	<0,001	D/PSD	3,2	3,0	3,5	<0,001	3,2	2,8
				BDB/D	3,8	4,3	4,0	<0,001	4,1	3,8
6a	98	0,86	<0,001	D/PSD	2,0	2,1	2,0	<0,001	2,0	2,0
				BDB/D	2,7	2,7	2,7	0,002	2,7	2,8
7a	17	0,65	0,012	D/PSD	2,6	2,7	2,8	0,062	2,7	2,8
				BDB/D	3,7	3,5	3,9	0,171	3,7	3,8
2b	15	0,93	<0,001	D/PSD	2,0	2,0	2,5	0,005	2,1	1,5
				BDB/D	2,8	3,0	3,0	0,083	2,9	2,5
3b	264	0,81	<0,001	D/PSD	1,2	1,1	1,1	<0,001	1,1	1,0
				BDB/D	1,6	1,7	1,7	<0,001	1,7	1,5
6b	50	0,90	<0,001	D/PSD	1,4	1,4	1,4	<0,001	1,4	1,0
				BDB/D	2,3	2,1	2,5	0,024	2,3	1,5
7b	23	0,80	<0,001	D/PSD	1,2	1,1	1,1	0,005	1,1	1,0
				BDB/D	1,5	1,6	1,7	0,011	1,6	1,5
WSm_a	225	0,78	<0,001	D/PSD	2,9	3,0	2,8	<0,001	2,9	2,8
				BDB/D	3,7	3,9	3,8	<0,001	3,8	3,8
WSd_a	337	0,83	<0,001	D/PSD	1,9	2,0	1,9	<0,001	2,0	2,0
				BDB/D	2,9	2,9	2,8	<0,001	2,8	2,8
WSm_b	31	0,93	<0,001	D/PSD	1,5	1,5	1,4	<0,001	1,5	1,5
				BDB/D	2,5	2,3	2,7	0,003	2,5	2,5
WSd_b	323	0,80	<0,001	D/PSD	1,2	1,2	1,2	<0,001	1,2	1,0
				BDB/D	1,7	1,7	1,6	<0,001	1,7	1,5

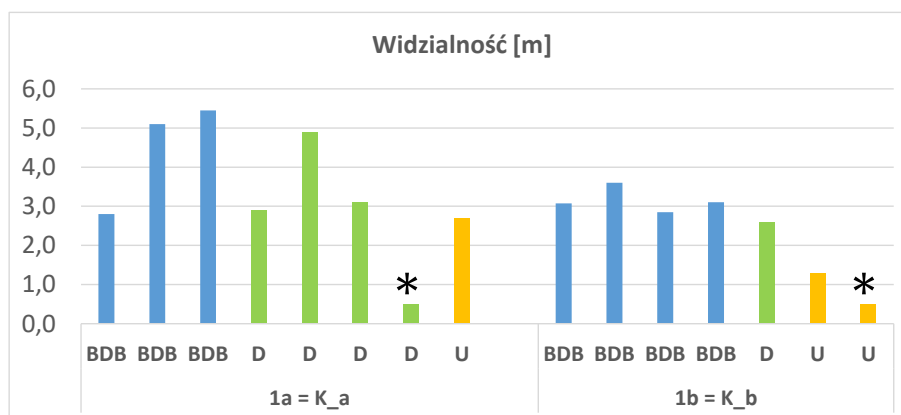
Analogiczne analizy przeprowadzone dla nowych typów jezior, które mają obowiązywać w cyklu wodnym 2022-2027 potwierdziły wyraźne zróżnicowanie wartości norm środowiskowych dla przejrzystości wód pomiędzy jeziorami stratyfikowanymi i niestratyfikowanymi oraz tymi o dużym i małym wpływie zlewni (tab. 4.13).



Rys. 4.6. Rozkład wartości przejrzystości wód (widzialność krążka Secchiego) w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL (kody barwne zgodnie z rozporządzeniem klasyfikacyjnym) w podziale na obecnie obowiązujące typy abiotyczne jezior w jeziorach badanych w latach 2010-2016

Jeziora niskozasadowe

W przypadku jezior o wodach niskozasadowych, tzw. lobeliowych (typ 1a i 1b) analiza wartości przejrzystości wód wykazała, wartości w zakresie 3,0-5,0 m w jeziorach stratyfikowanych i wartości ok. 3,0 m w jeziorach niestratyfikowanych (rys. 4.7). Są to wartości zbliżone do tych, stwierdzanych, w jeziorach wysokozasadowych stratyfikowanych, odpowiednio o małym i dużym wpływie zlewni i takie też wartości proponowane są do przyjęcia w klasyfikacji tego typu jezior (tab. 4.14).



Rys. 4.7. Wartości pomiarowe (średnie sezonowe) przejrzystości wód, notowane w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach typu 1a (K_a) i 1b (K_b), badanych w latach 2010-2016; oznaczenia klas i kody barwne zgodnie z rozporządzeniem klasyfikacyjnym; * jeziora Czarne (1a) i Dąbrze (1b) – wyjaśnienie w tekście

Wartości BDB/D są zbliżone do granicy stanu właściwego i niezadowalającego dla przejrzystości wód zgodnie z *Przewodnikiem metodycznym do monitoringu siedliska przyrodniczego 3110* (Wilk-Woźniak i in. 2012), przy czym przewodnik ten podaje jedną granicę dla jezior stratyfikowanych i niestratyfikowanych, która wynosi 3,5 m.

Na szczególną uwagę w tym miejscu zasługują dwa jeziora lobeliowe, PLLW21051 Czarne (1a) i PLLW21052 Dąbrze (1b) z województwa pomorskiego, opisane już wcześniej w rozdziale 3.1. Jeziora te, zaznaczone na rys. 3.7 gwiazdką, charakteryzują się bardzo niską, jak na jeziora lobeliowe, średnią sezonową przejrzystością wód (0,5 m), co jest wynikiem bardzo wysokiej barwy (>300 mgPt/l). Tak wysokie wartości barwy są z kolei spowodowane dostawianiem się do jeziora substancji humusowych ze spływów z okolicznych torfowisk i zachodzącego w nich procesu humifikacji (K. Bociąg, inf. ustna). Podwyższona barwa wód jest zatem wynikiem presji, a wskaźnik ten powinien stanowić jedno z kryterium oceny stanu ekologicznego jezior lobeliowych. W jeziorach lobeliowych niezdegradowanych i niehumusowych barwa wód nie powinna przekraczać 35 mgPt/l (Kraska 2004). W przypadku tych dwóch jezior (oraz dodatkowo jeziora PLLW21053 Salińskie o podobnej sytuacji ekologicznej) obniżona przejrzystość wód jest skutkiem niepożądanych procesów degradacyjnych, a ich stan ekologiczny powinien być uznany za gorszy od dobrego.

Jeziora przymorskie

W jeziorach przymorskich, które ze względu na naturalne niekorzystne uwarunkowania morfometryczne (duże powierzchnie przy bardzo małej głębokości wód, bardzo silny czynnik falowania i intensywne mieszanie wód, sprzyjające wysokiej mętności) charakteryzują się bardzo słabą przejrzystością, zaproponowana granica dla stanu dobrego i poniżej dobrego wynosi zaledwie 0,5 m. Wartość ta odpowiada granicy stanu właściwego i niezadowalającego dla przejrzystości wody zgodnie z *Przewodnikiem metodycznym do monitoringu siedliska przyrodniczego 1150* (Zalewska-Gałosz 2010). Dla tego typu jezior granicy klas stanów BDB/D nie proponuje się.

Zweryfikowane wartości graniczne dla przejrzystości wód

Na podstawie powyższych analiz zaproponowane zostały wartości graniczne BDB/D oraz D/PSD dla grup typów abiotycznych w obowiązującej obecnie (tab. 4.14) oraz planowanej do wprowadzenia w najbliższym cyklu wodnym (tab. 4.15) typologii jezior. Zaproponowane wartości graniczne są zbliżone do tych stosowanych w innych krajach Unii Europejskiej. Należy tu jednak zwrócić uwagę, że przeprowadzona w ramach zadania 2,6 analiza zbieżności ocen wykazała, że zaostrzenie standardów środowiskowych dla przejrzystości wód dość znacznie obniżyło zgodność pomiędzy oceną jezior na podstawie tego wskaźnika fizycznego a na podstawie wskaźników biologicznych – PMPL i ESMI. Z tego względu zasadność wprowadzenia nowych wartości granicznych w stosunku do obecnie obowiązujących dla tego wskaźnika i dla typów wysokozasadowych budzi wątpliwości i należałoby rozważyć pozostawienie standardów dla przejrzystości wód takich, jak obowiązujące obecnie na mocy rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r.

Tabela 4.14 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla przejrzystości wód dla obecnie obowiązujących typów abiotycznych jezior Polski

Typ	2016		2018	
	BDB	D	BDB	D
1a, 2a, 5a, 7a	≥ 3,0	≥ 2,5	≥ 3,8	≥ 2,8
1b	≥ 3,0	≥ 2,5	≥ 3,0	≥ 2,0
3a, 6a	≥ 2,5	≥ 1,8	≥ 2,8	≥ 2,0
2b, 5b	≥ 2,5	≥ 1,2	≥ 2,5 lub do dna	≥ 1,5
3b, 6b	≥ 1,5	≥ 1,0	≥ 1,5 lub do dna	≥ 1,0
7b	≥ 2,5	≥ 1,2	≥ 1,5 lub do dna	≥ 1,0
4	≥ 1,5	≥ 1,0	do dna	≥ 0,5

Tabela 4.15 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla przejrzystości wód dla zweryfikowanych typów abiotycznych jezior Polski

Typ	BDB	D
K _a , WSm _a	≥ 3,8	≥ 2,8
K _b , Wsd _a	≥ 2,8	≥ 2,0
Kond	do dna	≥ 0,5
WSm _b	≥ 2,5 lub do dna	≥ 1,5
Wsd _b	≥ 1,5 lub do dna	≥ 1,0

WARUNKI TERMICZNE

W przypadku jezior temperatura wód badana jest rutynowo w profilu termiczno-tlenowym, jednak wskaźnik ten nie był nigdy rekomendowany i wykorzystywany do klasyfikacji jezior, ponieważ zmiany termiki jezior mają charakter naturalny. W ramach I etapu pracy, rekomendacja klasyfikacji warunków termicznych została wskazana jedynie w przypadku jezior, będących odbiornikami wód podgrzanych w ramach monitoringu operacyjnego.

W Polsce do jezior realnie zagrożonych skutkami ekologicznymi w wyniku zanieczyszczenia termicznego wód należą przede wszystkim tzw. Jeziora Konińskie, czyli system pięciu jezior (PLLW10094 Gosławskie, PLLW10091 Licheńskie, PLLW10090 Pątnowskie, PLLW10089 Wąsowsko-Mikorzyńskie i PLLW10088 Ślesieńskie), od lat 70-tych XX w. włączonych w otwarty obieg chłodzenia elektrowni „Konin” i „Pątnów”. Jak podają dane literaturowe, wzrost średniej temperatury rocznej badanych jezior w stosunku do jezior niepodgrzanych wynosił od 2 do 7°C (Zdanowski 1994); maksymalna temperatura wody w okresie letnim osiągała nawet do 30°C, a w cyklu rocznym nie spada generalnie poniżej 6-7°C (Socha i Zdanowski 2001, analizy własne)

Skutkiem podgrzania wód w jeziorach tych notowane są liczne gatunki obce, w tym masowy pojaw *Vallisneria spiralis* w zespole makrofitów (Gąbka 2002, analizy własne) oraz licznych gatunków makrobezkręgowców bentosowych (Najberek i Solarz 2011) czy wzmożony wzrost fitoplanktonu i zoobentosu (Socha 1994, Bogacka i Paturej 2006).

Wątpliwości związane z zasadnością klasyfikacji zanieczyszczeń termicznych budzi natomiast fakt, że wszystkie jeziora konińskie, które są odbiornikami zrzutów wód podgrzanych, należą do silnie zmienionych części wód, a presja na nie oddziałująca (elektrownia) jest nie do wyeliminowania ze względów ekonomicznych i społecznych. Potencjał ekologiczny tych jezior jest i tak nieakceptowalny ze względu na stan elementów biologicznych (wysokie wartości PMPL, znaczące przekształcenie zbiorowiska makrofitów), w związku z czym opracowywanie odrębnej klasyfikacji dla warunków termicznych nie wydaje się uzasadnione.

- **Grupa wskaźników charakteryzujących zasolenie**

Jednym z najbardziej uniwersalnych wskaźników zasolenia wód jest **przewodność elektrolityczna właściwa**, która mówi o zdolności roztworu wodnego do przewodzenia prądu elektrycznego, wynikającej ze stężenia jonów. Wskaźnik ten jest zatem miarą stężenia rozpuszczonych soli w wodzie i jest badany i klasyfikowany w monitoringu jezior w Polsce od czasu wejścia w życie Systemu Oceny Jakości Jezior (Kudelska i in. 1983). Wartości graniczne dla stanu dobrego i umiarkowanego, opublikowane w kolejnych rozporządzeniach klasyfikacyjnych, były niespecyficzne dla typów wód i wynosiły 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Dz.U. 2014, poz. 1482) oraz 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Dz.U. 2016, poz. 1187).

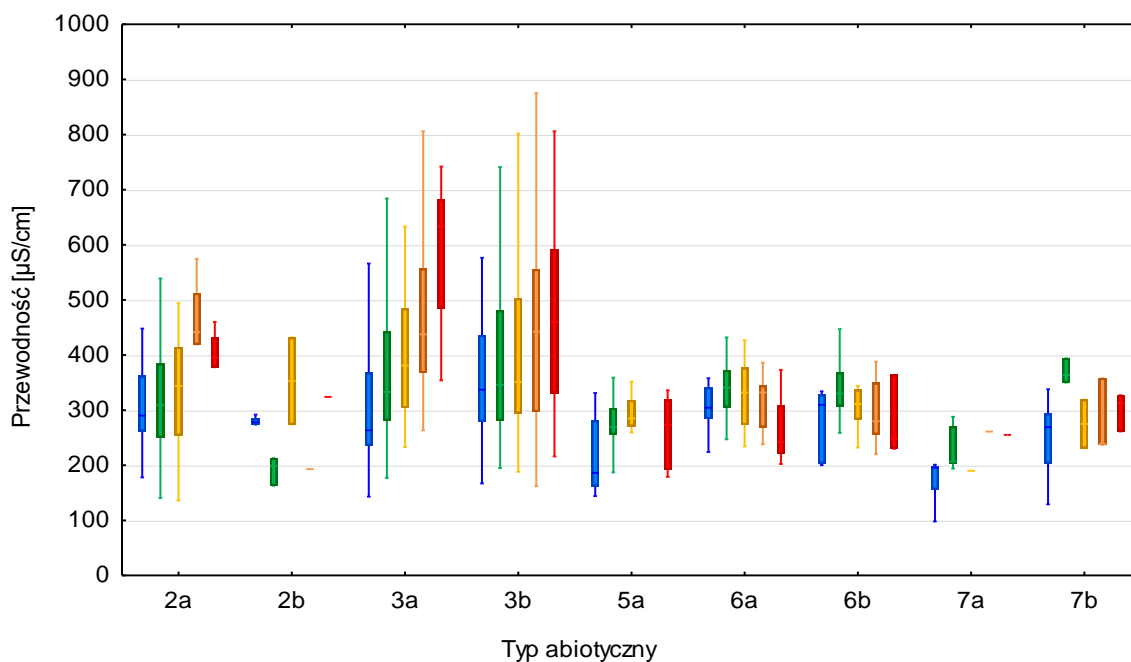
Jeziora wysokozasadowe

Analiza rozkładu wartości przewodności w poszczególnych typach i klasach stanu ekologicznego pozwoliła również stwierdzić bardzo słabe zróżnicowanie pomiędzy klasami stanu, co może sugerować słabą zależność lub jej brak pomiędzy przewodnością a PMPL. Niewielką wartość przewodności jako wskaźnika eutrofizacji wód potwierdziła analiza korelacji z PMPL metodą rang Spearmana (tab. 4.16), która wykazała istotne statystycznie związki jedynie w typie 2a, 3a, 3b i 5a, przy czym w żadnym z tych typów wartości współczynnika korelacji Spearmana nie były satysfakcjonująco wysokie i nie osiągały wartości nawet $r > 0,5$. Oznacza to, że wzrost zasolenia wód w małym stopniu przekłada się na wzrost ich zeutrofizowania. Zatem uwzględnianie tego wskaźnika w ocenie stanu ekologicznego jezior nie jest niezbędne. Ponadto, test U Manna-Whitneya wykazał brak istotnych statystycznie różnic pomiędzy stanami akceptowalnym i nieakceptowalnym w ponad połowie analizowanych typów (tab. 4.16).

Tabela 4.16 Wartości graniczne dla stanów dobry i poniżej dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobry i dobry (BDB/D) dla przewodności elektrolitycznej właściwej ($\mu\text{S}/\text{cm}$) wyprowadzone przy zastosowaniu metod statystycznych rekomendowanych w przewodniku „Best Practice...” (AAQ, AAM, Q75 – wyjaśnienia w tekście); test MW p – p dla testu U Manna-Whitneya na istotność różnic rozkładu wartości pomiędzy porównywanymi klasami; wytłuszczono wartości testów spełniające kryteria postawione w podręczniku „Best Practice...” (testy istotne statystycznie na poziomie $p < 0,05$ oraz odpowiednio wysokie wartości współczynnika korelacji $r > 0,60$)

Typ	n	Wyniki korelacji Spearmana		Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic				Średnia
		r	p		AAQ	AAM	Q75	Test MW p	
2a	126	-0,28	0,002	D/PSD	319,0	326,6	384,0	0,004	343
				BDB/D	305,3	299,5	360,5	<i>0,653</i>	321
2b	15	0,20	<i>0,474</i>	D/PSD	259,7	275,9	206,0	<i>0,557</i>	247
				BDB/D	231,9	238,5	282,8	0,032	251
3a	247	-0,48	<0,001	D/PSD	375,3	357,0	443,0	<0,001	391
				BDB/D	323,2	298,3	364,3	0,001	328
3b	263	-0,19	0,002	D/PSD	388,1	348,5	481,0	0,028	405
				BDB/D	358,3	341,5	435,5	<i>0,422</i>	378
5a	75	-0,42	<0,001	D/PSD	286,4	277,3	301,8	0,049	288
				BDB/D	230,3	227,8	274,5	0,002	244
6a	98	0,14	<i>0,170</i>	D/PSD	324,4	336,4	371,3	<i>0,288</i>	344
				BDB/D	322,8	322,8	336,9	<i>0,122</i>	327
6b	50	0,05	<i>0,716</i>	D/PSD	322,3	320,5	361,5	<i>0,219</i>	334
				BDB/D	321,8	319,8	327,3	<i>0,094</i>	322
7a	14	-0,53	<i>0,054</i>	D/PSD	230,0	198,5	270,0	<i>0,640</i>	232
				BDB/D	200,8	201,3	197,5	<i>0,055</i>	199
7b	23	-0,31	<i>0,157</i>	D/PSD	321,0	319,3	389,0	<i>0,821</i>	343
				BDB/D	322,4	316,3	294,0	0,011	310
WSm_a	225	-0,26	<0,001	D/PSD	331,8	299,2	300,3	0,001	310
				BDB/D	316,0	284,0	280,0	0,049	293
WSm_b	31	-0,09	<i>0,614</i>	D/PSD	284,8	254,4	218,1	<i>0,535</i>	252
				BDB/D	282,8	239,4	240,6	<i>0,482</i>	254
WSd_a	337	-0,36	<0,001	D/PSD	398,2	346,1	348,5	<0,001	364
				BDB/D	356,0	320,5	309,0	0,001	328
WSd_b	321	-0,17	0,003	D/PSD	400,5	347,7	337,3	<i>0,051</i>	361
				BDB/D	379,3	331,4	337,0	<i>0,373</i>	349

Analiza zakresu zmienności przewodności elektrolitycznej w typach abiotycznych jezior, przeprowadzona na podstawie danych z lat 2010-2016 wskazała na duże zróżnicowanie obserwowanych wartości pomiędzy typami „zachodnimi”, a „wschodnimi” (rys. 3.8). Jeziora typu 2a, 3a i 3b charakteryzowały się wartościami przewodności znacznie wyższymi niż pozostałe typy i to niezależnie od ich stanu ekologicznego, określonego na podstawie wskaźnika fitoplanktonowego PMPL. Podczas gdy w jeziorach typu 5a, 6a, 6b, 7a i 7b wartości przewodnictwa wahały się w granicach 200-400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (niezależnie od klasy stanu ekologicznego, co warto podkreślić!), w jeziorach typu 2a, 3a i 3b wskaźnik ten osiągał wartości od 250 do ponad 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i wykazywał wyraźną tendencję wzrostową w kolejnych klasach stanu ekologicznego według PMPL (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Rozkład wartości przewodności elektrolitycznej właściwej w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL (kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym) w podziale na obecnie obowiązujące typy abiotyczne jezior w jeziorach badanych w latach 2010-2016

Wyraźne zróżnicowanie regionalne przewodności w wodach jezior w Polsce zostało wykazane już wcześniej na podstawie prac badawczych innych autorów (Korycka i Dembiński 1974, Dojlido 1995, Marszelewski 2005) i jak również w pracy nad weryfikacją wartości granicznych dla oceny stanu ekologicznego jezior w zakresie elementów fizykochemicznych, przeprowadzonej w 2012 roku na zlecenie ADASA (Soszka i in. 2012). Badania przewodności jezior Polski północnej, przeprowadzone w latach 60. i 70. przez Korycką i Dembińskiego (1974) na próbie ponad 1000 zbiorników wskazały, że większość jezior miała przewodność w granicach 200-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Badania te pozwoliły też ustalić, że parametr ten jest zróżnicowany regionalnie, przy czym różnice te wynikają ze zróżnicowania w budowie geologicznej zlewni i jej hydrologii (Korycka i Dembiński 1974). Najczęściej spotykane wartości wskaźnika w Wielkopolsce oscylowały wokół wartości 354,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$, w rejonie Szczecina 295,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, w rejonie Bydgoszczy 251,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ełku 246,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a Olsztyna 248,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. W jeziorach przymorskich przewodność elektrolityczna właściwa znacznie przekraczała 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Również Marszelewski (2005) na podstawie analiz porównawczych przeprowadzonych dla zbiorników północno-wschodniej Polski, zwraca uwagę na utrzymujące się regionalne zróżnicowanie wartości parametru pomiędzy stosunkowo małymi jednostkami geograficznymi, jak np. Pojezierze Olsztyńskie, Pojezierze Iławskie, Pojezierze Suwalskie, Równina Augustowska, Równina Mazurska, czy Kraina Wielkich Jezior Mazurskich.

Natomiast analiza wyników dla jezior w stanie bardzo dobrym i dobrym oraz zastosowania metod kategorycznych do ustalenia wartości granicznych klas stanów BDB/D i D/PSD wskazała, że w przypadku warunków „łowych” i zbliżonych do „łowych” różnice regionalne przewodności nie są już tak wyraźne (tab. 4.16). Może dowodzić to, że wysokie przewodnictwo w jeziorach typów „zachodnich” jest wynikiem silniejszej presji antropogenicznej, np. użycia wyższych dawek nawozów na terenach użytkowanych rolniczo. Obserwacje te są zgodne z tendencjami

stwierdzonymi również dla azotu całkowitego. Analiza ta potwierdziła również brak podstaw do wyprowadzenia odrębnych wartości dla klas BDB/D oraz D/PSD. Brak wyraźnego zróżnicowania przewodności wód pomiędzy typami obserwowane było również przy porównaniu zakresów i rozkładu wartości wskaźnika w typach jezior zgodnych z nową typologią, przewidzianą do wdrożenia w cyklu wodnym 2022-2027 (tab. 4.16).

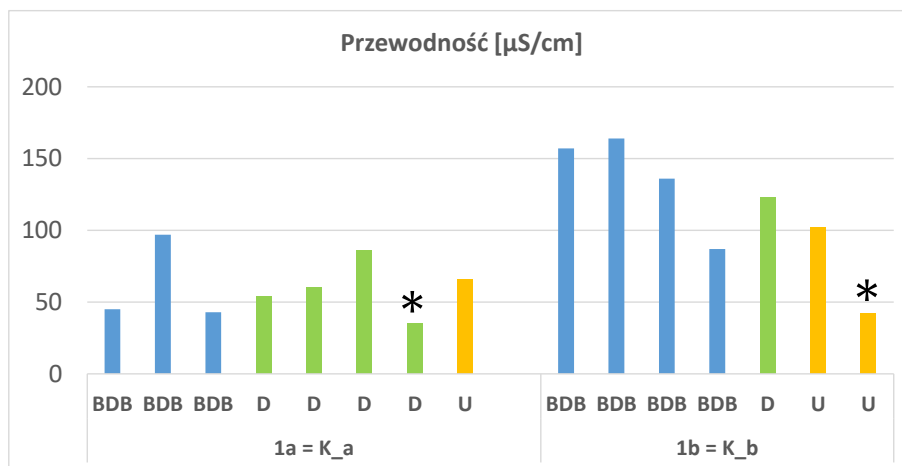
Obecnie obowiązująca granica stanów D/PSD dla przewodności, wprowadzona rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 roku jest jednolita dla wszystkich typów jezior wysokozasadowych i wynosi 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wobec generalnie słabej lub nieistotnej statystycznie zależności przewodności elektrolitycznej ze stanem ekologicznym na podstawie PMPL (tab. 4. 16), również w niniejszej pracy ustalanie klasyfikacji specyficznej dla typów w przypadku jezior wysokozasadowych uznano za nieuzasadnione. Podwyższenie (złagodzenie) standardu z 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w rozporządzeniu z 2014 roku do 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w rozporządzeniu z 2016 roku obniżyło zgodność klas pomiędzy przewodnością elektrolityczną a wskaźnikami biologicznymi. Wobec wyników niniejszej pracy wydaje się zasadne ponowne zaostrzenie standardu środowiskowego dla przewodności elektrolitycznej właściwej do poziomu 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, przy czym klasyfikacja tego wskaźnika wydaje się być zasadna właściwie wyłącznie w jeziorach typów „zachodnich” (2a, 2b, 3a, 3b), gdzie stwierdzono związek pomiędzy przewodnością a stopniem zeutrofizowania wód (tab. 4.16). W jeziorach „wschodnich” (typy 5a, 5b, 6a, 6b, 7a, 7b), wobec wykazanego braku związków przewodności ze stopniem zeutrofizowania wód, zasadnym wydaje się bądź całkowite odstąpienie od klasyfikacji tego parametru, bądź przyjęcie wartości granicznej dla stanów D/PSD również na poziomie 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, której jeziora typów „wschodnich” w zasadzie nigdy nie osiągają. Stwierdzenie takich przewodności w tych jeziorach będzie mogło być przesłanką, wskazującą na duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia jeziora np. ściekami.

Warto tutaj podkreślić, że przewodność elektrolityczna właściwa jest uwarunkowana stężeniem rozpuszczonych soli, a więc również między innymi obecnością jonów wapnia oraz chlorków, które są kryteriami wykorzystywanymi w typologii abiotycznej jezior. Z tego względu przewodność elektrolityczna w znacznej mierze jest parametrem bardziej typologicznym niż klasyfikacyjnym. Wskaźnik ten ma stosunkowo słabą wartość diagnostyczną dla eutrofizacji w przypadku jezior wysokozasadowych, ogromne znaczenie ma natomiast dla funkcjonowania jezior niskozasadowych, zasiedlanych przez roślinność lobeliową, reprezentujących w typologii polskiej typy 1a i 1b (a nowej typologii typy K_a i K_b), jak również dla jezior przyziemnych, pozostających pod wpływem wód Bałtyku typu 4 (typ Kond w nowej typologii).

Jeziora niskozasadowe

W jeziorach typu lobeliowego, badanych w latach 2010-2016, przewodność elektrolityczna wahała się w granicach od 35 do 165 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i nie wykazywała wyraźnego związku ze stanem ekologicznym na podstawie PMPL, szczególnie w jeziorach stratyfikowanych (rys. 4.9). Dane historyczne (pochodzące z monitoringu wód z lat 1989-2009) wskazują, że wartości tego wskaźnika mogły wahać się kilkunastu do ponad 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, dane te nie pozwalają jednak stwierdzić, które z analizowanych jezior reprezentowały stan ekologiczny dobry, a które poniżej dobrego (brak systematycznych danych biologicznych z okresu przed uruchomieniem monitoringu zgodnego z RDW). Dane literaturowe oraz *Przewodnik metodyczny do oceny siedliska 3110* (Wilk-Woźniak i in. 2010) wskazują wartość <100 $\mu\text{S}/\text{cm}$, jako właściwą dla jezior niskozasadowych. O ile dane monitoringowe potwierdzają to zjawisko dla jezior

stratyfikowanych, o tyle w jeziorach polimiktycznych w stanie bardzo dobrym na podstawie PMPL notowane były wartości nawet powyżej 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Z tego względu dla jezior typu 1a (K_a) proponuje się przyjęcie wartości wskaźnika 100, natomiast dla polimiktycznych 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, jako granicznej dla klas stanu D/PSD, bez wyróżniania granicy dla stanów BDB/D.



Rys. 4.9. Wartości pomiarowe (średnie sezonowe) przewodnictwa elektrolitycznego, notowane w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach typu 1a (K_a) i 1b (K_b), badanych w latach 2010-2016; oznaczenia klas i kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym*jezióra Czarne (1a) i Dąbrze (1b) – wyjaśnienie w tekście

Jeziora przymorskie

W przypadku jezior przymorskich, powiązanych hydrologicznie w mniejszym lub większym stopniu z wodami Morza Bałtyckiego, przewodność elektrolityczna jest parametrem typologicznym. Jeziora tego typu, obejmującego 10 JCWP, są bardzo zróżnicowane pod względem łączności hydrologicznej z morzem, a tym samym różnią się one znacząco poziomem zasolenia, charakterystyką zasiedlających je zespołów biologicznych oraz funkcjonowaniem ekologicznym (różne typy hydroekologiczne sensu Obolewski i in. (2018)). Niemniej jednak wszystkie one pozostają w faktycznym bądź potencjalnym powiązaniu z wodami morskimi o podwyższonym zasoleniu. Ponieważ w jeziorach przymorskich trudno jest wyróżnić, jaki udział w zasoleniu ich wód mają uwarunkowania naturalne, a jaki oddziaływania antropogeniczne, proponuje się utrzymanie zasady nieuwzględniania przewodności elektrolitycznej w ocenie stanu ekologicznego tych ekosystemów.

Zweryfikowane wartości graniczne dla azotu ogólnego

Na podstawie powyższych analiz zaproponowane zostały wartości graniczne BDBD/D oraz D/PSD dla przewodności elektrolitycznej właściwej dla grup typów abiotycznych w obowiązującej obecnie (tab. 4.17) oraz planowanej do wprowadzenia w najbliższym cyklu wodnym (tab. 4.18) typologii jezior.

Tabela 4.17 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla przewodności elektrolitycznej właściwej dla obecnie obowiązujących typów abiotycznych jezior Polski

Typ	2016		2018	
	BDB	D	BDB	D
1a	-	≤ 800	-	≤ 100
1b	-	≤ 800	-	≤ 150
2a, 2b, 3a, 3b, 5a, 5b, 6a, 6b, 7a, 7b 5a, 7a 3a, 6a	-	≤ 800	-	≤ 600
4	-	nie ocenia się	-	nie ocenia się

Tabela 4.18 Proponowane wartości graniczne dla klas stanu ekologicznego bardzo dobrego (BDB) i dobrego (D) dla przewodności elektrolitycznej właściwej dla zweryfikowanych typów abiotycznych jezior Polski

Typ	BDB	D
K_a	-	≤ 100
K_b,		≤ 150
WSm_a, WSm_b, WSd_a, WSd_b	-	≤ 600
Kond	-	nie ocenia się

- **Grupa wskaźników charakteryzujących zakwaszenie**

Odczyn pH

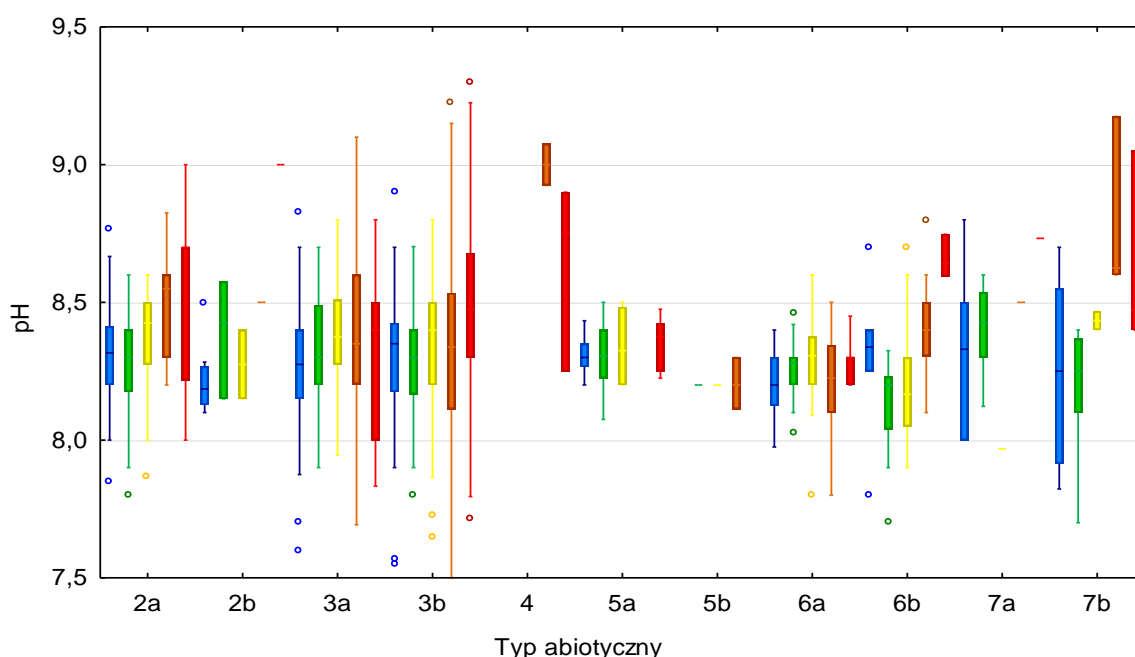
Jednym z podstawowych parametrów określających zakwaszenie wód jest odczyn pH. Odczyn wód śródlądowych zależy od charakteru podłoża (skały macierzystej) i jest czynnikiem w dużym stopniu typologicznym. Na podłożu wapiennym przeważają wody zasadowe, o wysokiej zawartości jonów wapnia, na granitowym – kwaśne, co zostało uwzględnione w typologii abiotycznej jezior.

Jeziora wysokozasadowe

Znakomita większość jezior polskich, położonych na glinach zwałowych ostatniego zlodowacenia, należy do ekosystemów tzw. wysokozasadowych, o wysokiej koncentracji wapnia i odczynie pH zasadowym (pH > 7) lub silnie zasadowych (nawet 9 pH). Ekosystemy te mają dużą zdolność buforowania kwasów, a więc są odporne na zjawisko zakwaszenia z powodu rozkładu materii organicznej lub tzw. kwaśnych deszczy.

Związki odczynu wód ze zjawiskiem eutrofizacji, wyrażonym stanem ekologicznym na podstawie fitoplanktonu były w większości typów nieistotne statystycznie, a jeżeli nawet były istotne (jedynie w typach 3a, 3b i 6b), to bardzo słabe (wskaźnik korelacji rangowej Spearmana $r < -0,3$).

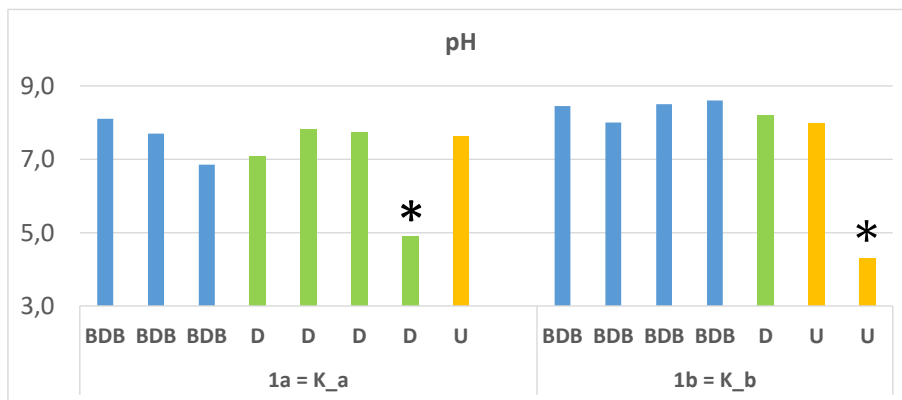
Analiza rozkładu wartości odczynu wód w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach wysokozasadowych wykazała brak gradientu tego wskaźnika we wszystkich analizowanych typach jezior (rys. 5.10). Średnie sezonowe wartości odczynu wód mieściły się generalnie w zakresie 7,5-9,5 pH, z wartościami typowymi (między 25 a 75 kwantylem) w przedziale 8,1-8,6. Wyniki te jednoznacznie wskazują na brak podstaw do klasyfikacji stanu ekologicznego na podstawie odczynu jezior o wodach wysokozasadowych, dobrze zbuforowanych, w tym jezior przyziemnych.



Rys. 4.10. Rozkład wartości odczynu wód w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL (kody barwne zgodnie z rozporządzeniem klasyfikacyjnym) w podziale na obecnie obowiązujące typy abiotyczne jezior w jeziorach badanych w latach 2010-2016

Jeziora niskozasadowe

Odczyn wód ma znaczenie diagnostyczne przy ocenie zakwaszenia w ekosystemach o małej zdolności buforowej, co wymaga szczególnie odniesienia się w tym miejscu do grupy jezior niskozasadowych, lobeliowych 1a (K_a) oraz 1 b(K_b). Wśród jezior niezdegradowanych tego typu w Polsce, badanych w latach 2010-2016 w ramach PMŚ, odczyn wahał się w zakresie wartości 6,9-8,6 pH i nie wykazywał związków ze stanem ekologicznym na podstawie fitoplanktonu, chociaż w jeziorach polimiktycznych był wyraźnie wyższy niż w stratyfikowanych (rys. 4.11). Skonfrontowanie podobnych zależności z kondycją zespołu makrofitów nie było możliwe, ponieważ zespół makrofitów nie jest badany w ramach PMŚ w jeziorach lobeliowych ze względu na brak właściwej metodyki do badania zbiorowisk lobeliowych.



Rys. 4.11. Wartości pomiarowe (średnie sezonowe) odczynu pH, notowane w klasach stanu ekologicznego na podstawie PMPL w jeziorach typu 1a (K_a) i 1b (K_b), badanych w latach 2010-2016; oznaczenia klas i kody barwne zgodne z rozporządzeniem klasyfikacyjnym, * jeziora Czarne (1a) i Dąbrze (1b) – wyjaśnienie w tekście

Według *Przewodnika metodycznego do monitoringu siedlisk przyrodniczych 3110* (Wilk-Woźniak i in. 2012), odczyn zrównoważonych jezior lobeliowych we właściwym stanie zachowania powinien mieścić się w zakresie pH 5,5-7,5, a spadek odczynu do pH <4,5 oraz jego wzrost do odczynu >8,5 świadczy o złym stanie siedliska. Takie też wartości proponuje się przyjąć do klasyfikacji stanu ekologicznego jezior typu 1a i 1b.

- **Grupa wskaźników charakteryzujących warunki tlenowe**

Pomiary temperatury i zawartości tlenu w wodzie są jednymi z najpowszechniej wykonywanych w badaniach limnologicznych. Zawartość tlenu w wodach jezior jest ściśle związana z nasileniem procesów produkcji pierwotnej i rozkładu wytworzonej materii organicznej. Przetlenienie wód powierzchniowych i spadek natlenienia wód hypolimnionu są wtórnymi efektami eutrofizacji, a zawartość tlenu w hypolimnionie i tempo jego ubywania w tej warstwie mogą być wczesnymi symptomami zmian trofii jeziora (Gibson i in. 2000). Wartość diagnostyczna warunków tlenowych w ocenie eutrofizacji wód jest oczywista i niekwestionowana. Jednak realny problem dla monitoringu wód stanowią aspekty metodyczne, takie jak dobór odpowiedniego wskaźnika czy częstotliwość pomiarów, które mają kardynalny wpływ na wiarygodność oceny tego parametru, jest on bowiem bardzo zmienny zarówno w skali roku, pomiędzy sezonami, jak i w skali wielolecia, pomiędzy latami (Soszka i in. 2016).

Na letnie stosunki termiczno-tlenowe w dużym stopniu oddziałują zmieniające się z roku na rok warunki pogodowe (Korycka 1969, Zachwieja 1975), a przede wszystkim intensywność wiosennego mieszania wód. Jeśli wymieszanie jest niepełne, w wyniku gwałtownego ocieplenia powietrza, szybkiego ogrzania powierzchniowych warstw wody i wczesnego powstania ich termicznej stratyfikacji, jeziora wchodzą w okres wegetacyjny z niewielkim zasobem tlenu w hypolimnionie, którego szybko zaczyna brakować (Patalas 1960, Livingstone i Imboden 1996, Kajak 1998). Występowanie okresowych deficytów tlenowych przy dnie w płytkich, nietrwale uwarstwionych jeziorach polskich są również odnotowywane (Radwan i in. 1973, Olszewski i Paschalski 1959). Spowodowane są one chwilowymi zastojami wód, na przemian z chwilowymi

ruchami wód, z których jedno lub drugie mogą być trwalsze. Okresom zastoju towarzyszyć może obniżenie zawartości tlenu nad dnem. W tej sytuacji przypadkowość wyniku, przy nie dość dużej częstotliwości pomiarów jest bardzo prawdopodobna.

Kryteria do oceny stanu ekologicznego jezior na podstawie warunków tlenowych, które zostały wdrożone do monitoringu jezior rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. nr 162, poz. 1008) i obowiązują do dzisiaj, opierają się na średnim nasyceniu hypolimnionu tlenem w szczycie stagnacji letniej w jeziorach stratyfikowanych oraz zawartości tlenu nad dnem latem w jeziora polimiktycznych. Odpowiednie wartości graniczne dla stanu dobrego i poniżej dobrego wynoszą 10% nasycenia hypolimnionu tlenem oraz 4 mgO₂/l. Kolejne lata stosowania tych kryteriów wykazały, że z powodu dużej naturalnej zmienności warunków tlenowych oraz częstego występowania deficytów tlenowych w jeziorach nawet niepoddanych presji antropogenicznej, mają one ograniczoną wartość w ocenie stanu ekologicznego (rozumianego jako odchylenie od specyficznego dla typu stanu referencyjnego). Na konieczność ostrożnego traktowania tych kryteriów wskazywano już w momencie ich propozycji, a także w syntezach wyników badań monitoringowych, prowadzonych przez wojewódzkie inspektoraty ochrony środowiska (sprawozdania monitoringowe z lat 2008-2011 autorstwa Soszki i wsp.). Główną przyczyną wątpliwości związanych z tym wskaźnikiem były często zachodzące sytuacje, kiedy ocena stanu ekologicznego jeziora, które reprezentowało stan bardzo dobry lub dobry na podstawie innych kryteriów, przede wszystkim biologicznych, była obniżana (zgodnie z zasadą 'one out all out') do umiarkowanego, ponieważ warunki tlenowe nie spełniały kryterium stanu dobrego. Problem ten został wyczerpująco przeanalizowany w ramach opracowania pierwszej weryfikacji kryteriów fizykochemicznych oceny stanu ekologicznego wód, przeprowadzonej w 2012 r. (Soszka i in. 2012), a przedstawiony tam przegląd piśmiennictwa nie pozostawia wątpliwości co do zawodności obecnie obowiązujących normatywów tlenowych i konieczności weryfikacji podejścia do zagadnienia.

Opracowana w ramach tej weryfikacji propozycja modyfikacji pierwotnych standardów środowiskowych dla warunków tlenowych opierała się na analizie kondycji zespołu ryb oraz warunków termicznych i tlenowych, właściwych dla bytowania tego zespołu z uwzględnieniem rybackich typów jezior. (Soszka i in. 2012). Kryterium tlenowe do oceny stanu ekologicznego jezior głębokich stratyfikowanych, odnosiło się do warstwy skoku termicznego (o temperaturze 10-15°C) i mówiło, że jeśli średnie stężenie tlenu w warstwie skokowej, w jeziorach stratyfikowanych głębokich w szczycie stagnacji letniej wynosi 4 mgO₂/l, to odpowiada ono co najmniej dobremu stanowi ekologicznemu. W przypadku jezior, w których występuje zjawisko metalimnetycznego minimum tlenowego, dodatkowymi kryteriami powinno być stężenie tlenu w hypolimnionie (wzrost zawartości tlenu w tej warstwie do 4 mgO₂/l) oraz średnia zawartość tlenu w warstwie wody 0-20 m (minimum 4 mgO₂/l). Zaproponowane wówczas podejście do standardów środowiskowych dla warunków tlenowych na potrzeby oceny stanu ekologicznego jezior zostało zaprezentowane szerokiemu gronu naukowemu w formie manuskryptu wysłanego do redakcji międzynarodowego czasopisma. Kryteria te jednak nie znalazły uznania wśród ekologów i ichtologów, a głównym zastrzeżeniem była zbyt mała częstotliwość pomiarów (4 razy w sezonie), która według recenzentów nie daje podstaw do przeprowadzenia wiarygodnej oceny warunków tlenowych w jeziorze. Optymalna sugerowana częstotliwość powinna zakładać pomiar raz na 2 tygodnie (co jest niemożliwe do zrealizowania w praktyce w systemie monitoringu

stosowanym w Polsce) lub co najmniej raz w miesiącu (co jest stosowane tylko w przypadku 22 jezior reperowych).

Na podstawie danych z polskich jezior reperowych, wykazano z kolei dużą niejednoznaczność wyników pomiarów warunków tlenowych i ich ograniczoną wiarygodność w ocenie stanu ekologicznego na potrzeby rutynowego monitoringu wód (Soszka i in. 2016). W pracy tej wykazano na dużą zmienność warunków tlenowych z roku na roku w zależności od warunków pogodowych oraz niewielkie powiązania tego wskaźnika ze stanem ekologicznym na podstawie wskaźników biologicznych stosowanych w monitoringu jezior w Polsce. Próba poszukiwania alternatywnego właściwego wskaźnika tlenowego do oceny stanu ekologicznego jezior niż stosowane obecnie nasycenie hypolimnionu tlenem bądź bezwzględna zawartość tlenu nad dnem latem w jeziorach polimiktycznych nie przyniosła zadowalających rezultatów (Soszka i in. 2016).

Ogromna zmienność naturalna warunków tlenowych, podważa możliwość zastosowanie tego wskaźnika w ocenie w prostej formie (jako zawartość/nasycenie wody tlenem). Według RDW (Annex II, 1.3) element odznaczający się wysokim stopniem naturalnej zmienności (ale nie wynikającej z naturalnych zmian sezonowych) może zostać wyłączony z oceny stanu ekologicznego dla danego typu wód powierzchniowych. Zasadniczą cechą wskaźnika służącego ocenie stanu ekologicznego jest bowiem niewielka zmienność naturalna, a wartości referencyjne wskaźnika muszą odznaczać się wystarczającym poziomem ufności, co zapewnia odpowiedni poziom wiarygodności klasyfikacji (CIS Guidance document 2.3, 2003). W przypadku wskaźnika tlenowego wydaje się niemożliwe ustalenie wiarygodnej wartości referencyjnej w kategoriach stężenia tlenu lub nasycenia wody tlenem.

Kraje europejskie na ogół unikają włączania warunków tlenowych do systemu oceny jezior zgodnego z RDW. Standardy takie zostały opracowane w Anglii, Szwecji czy Norwegii, lecz również w tych krajach wytyczne zalecają dużą ostrożność w ich stosowaniu. W krajach takich jak Niemcy czy Finlandia, warunki termiczno-tlenowe są badane (pomiaru te są niezbędne chociażby do wyznaczenia epilimnionu w jeziorach stratyfikowanych, a więc głębokości poboru wód na badania biologiczne i fizykochemiczne), jednak nie stanowią one kryterium klasyfikacyjnego. Takie też podejście proponowane jest do wprowadzenia w monitoringu jezior w Polsce.

5. WSKAŹNIKI FIZYKOCHEMICZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD PRZEJŚCIOWYCH I PRZYBRZEŻNYCH

5.1 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu wód przejściowych i przybrzeżnych w krajach europejskich o podobnej sytuacji prawnej i środowiskowej

Doprecyzowanie zapisów RDW, w zakresie monitoringu i oceny fizykochemicznych elementów stanu wód przybrzeżnych i przejściowych, opracowane na szczeblu Komisji Europejskiej zostało przedstawione w Wytycznych Wspólnej Strategii Wdrażania RDW, tzw. Guidance Documents. Kwestie dotyczące monitoringu wyjaśniono w Guidance document no. 7 „Monitoring under the Water Framework Directive”, a szczegóły oceny stanu/potencjału ekologicznego zawarto w dokumencie przygotowanym przez Grupę Roboczą ECOSTAT, w Guidance no. 13 „Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential” oraz w Guidance no 5 „Transitional and Coastal Waters”.

Na podstawie informacji zaczerpniętych ze strony internetowej <http://ec.europa.eu/environment/> można stwierdzić, że monitoring wód przejściowych i przybrzeżnych Morza Bałtyckiego w poszczególnych państwach prowadzony jest zgodnie z RDW. Wyznaczona sieć punktów pomiarowo-kontrolnych pozwala na realizację wymaganych Dyrektywą zadań. Wybór miejsc oraz częstotliwość, z jaką prowadzone są badania w punktach monitoringowych zostały zaprojektowane z uwzględnieniem reprezentatywności oraz wiarygodności. Podział na monitoring operacyjny i diagnostyczny oraz badawczy został dokonany przez państwa w obrębie ich wód i pozwala na przeprowadzanie ocen, wyznaczanie celów środowiskowych dla JCWP oraz działań planistycznych związanych z ochroną wód zgodnie z kalendarzem RDW. Ustalono dla każdego rodzaju monitoringu oraz każdego punktu pomiarowego wskaźniki fizykochemiczne oraz specyficzne dla obszaru substancje zanieczyszczające są badane z określoną w programie monitoringu częstotliwością, jako elementy wspomagające w ocenie stanu ekologicznego oraz dostarczające informacji o głównych presjach antropogenicznych wywieranych na daną JCWP (np. zanieczyszczeń organicznych, eutrofizacji). Są to zanieczyszczenia, które są odprowadzane w znacznych ilościach. Zapewnienie dobrego stanu ekologicznego w odniesieniu do substancji zanieczyszczających wymaga ustanowienia na poziomie krajowym norm dla substancji chemicznych określonych jako substancje wzbudzające obawy na poziomie lokalnym, krajowym lub poziomie dorzecza. Na przykład w Niemczech za znaczące ilości uznaje się takie zanieczyszczenia, które prowadzą do stężenia w wodzie większego niż połowa normy środowiskowej (Arle i in. 2016). Natomiast dla substancji traktowanych jako priorytetowe dla UE normy te ustalane są na poziomie wspólnotowym.

W odniesieniu do oceny stanu, z opracowań Grupy Roboczej ECOSTAT wynika, że wszystkie kraje basenu Morza Bałtyckiego w ocenach swoich wód stosują zasadę „one out all out” zgodną z zaleceniami RDW, czyli ocena stanu wód jest taka, jak najgorszy element jej oceny. Wartości referencyjne dla fizykochemicznych elementów jakości były wyznaczane w państwach nadbałtyckich jako kombinacja możliwych metod sugerowanych przez RDW. Zgodnie z CIS Guidance No. 5 rozdział 4.5 są cztery możliwości wyznaczenia warunków referencyjnych: wykorzystanie istniejących miejsc z niewielkimi zakłóceniami antropogenicznymi, dane i informacje historyczne, modelowanie oraz ocena ekspercka. Przy ustanawianiu wartości granicznych kraje basenu Morza Bałtyckiego najczęściej wykorzystywały średnią, za wyjątkiem Niemiec gdzie użyta była mediana. Informacje przedstawione przez van de Bunda i in. (2015) wskazują zarówno na znaczną rozbieżność wartości granicznych dla wskaźników elementów

fizykochemicznych wyznaczonych przez państwa basenu Morza Bałtyckiego, jak i duże różnice w podejściu poszczególnych krajów do ustalania tych granic (van de Bund i in. 2015).

W basenie Morza Bałtyckiego cztery kraje nie wyznaczyły wód przejściowych: Niemcy, Dania, Estonia i Finlandia. Pozostałe kraje wartości referencyjne oraz granice między stanem dobrym i umiarkowanym dla poszczególnych elementów fizyko-chemicznych wyznaczyły dla wartości zagregowanych dla całego roku lub wybranych sezonów (zimy i lata).

Wartość graniczna między stanem dobrym a umiarkowanym, dla wód przejściowych i przybrzeżnych Bałtyku, najczęściej była ustanawiana przez dodanie akceptowalnego odchylenia do wartości odpowiadającej warunkom referencyjnym, najczęściej jest to 50% (Dworak i in. 2016). Wybór poszczególnych elementów, ich liczba (od 1 na Litwie do 11 w Polsce), poziom agregacji (sezon, rok) i stosowane statystyki (średnia, mediana lub percentyl) jest różny w różnych krajach.

Wśród krajów nadbałtyckich dla wód przejściowych (TW) najczęściej wykorzystywane do oceny są stężenie rozpuszczonego tlenu (DO) i fosforanów (DIP) oraz przezroczystość (SEC), natomiast dla wód przybrzeżnych najczęściej stosowane są przezroczystość, stężenie azotu całkowitego (TN) oraz fosforanów (tab. 5.1 i 5.2). Stwierdzono duże różnice między wartościami granicznymi w zależności od wyznaczonych typów jednolitych części wód w poszczególnych państwach. Dla przykładu, dla wód przejściowych (TW) Bałtyku wartości graniczne stanów dobrego i umiarkowanego dla fosforanów wahają się w zakresie 0,003 do 0,090 mg/l, a dla przezroczystości od 0,7 do 4,5 m. Dla wód przybrzeżnych (CW) wartość graniczna stanów dobrego i umiarkowanego dla przezroczystości waha się od 2,3 do 8,0 m, w przypadku fosforanów od 0,006 do 0,024 mg/l, a dla azotu całkowitego w zakresie 0,17-0,48 mg/l. (Claussen i in. 2012).

Tabela 5.1 Przegląd fizykochemicznych elementów wspierających stosowanych w monitoringu wód przejściowych przez kraje Unii Europejskiej. Na podstawie Claussen i in. 2012. Skrótów nazw krajów: DE – Niemcy, LV – Łotwa, RO – Rumunia, ES – Hiszpania, PL – Polska, BG – Bułgaria, FR – Francja, UK – Wielka Brytania, NL – Holandia, SE – Szwecja

Grupa wskaźników charakteryzujących	Badany parametr	Kraj UE											Razem
		DE	LV	RO	ES	BG	IT	FR	UK	NL	SE	PL	
Stan fizyczny, w tym warunki termiczne	Przezroczystość (m)		X	X	X	X				X	X	X	7
	Temperatura (°C)									X			1
warunki tlenowe	Tlen rozpuszczony (mg/l)	X		X		X	X	X	X		X	X	8
	Nasylenie tlenem (%)			X	X					X		X	4
	OWO (mg/l)				X							X	2
zasolenie	Zasolenie			X									1
zakwaszenie	pH			X								X	2
warunki biogenne	Azot amonowy (mg/l)			X	X							X	3
	Azot azotanowy (mg/l)	X		X	X							X	4
	Azot ogólny (mg/l)	X				X				X	X	X	5
	Fosfor fosforanowy (mg/l)	X										X	2
	Fosfor ogólny (mg/l)	X				X				X	X	X	5
	Azot mineralny (mg/l)	X			X		X		X		X	X	6
Razem		6	1	7	6	4	2	1	2	5	5	11	-

Tabela 5.2 Przegląd fizykochemicznych elementów wspierających stosowanych w monitoringu wód przybrzeżnych przez kraje Unii Europejskiej. Na podstawie Claussen i in. 2012. Skrótów nazw krajów: DE – Niemcy, , LV – Łotwa, RO – Rumunia, ES – Hiszpania, PL –Polska, IT – Włochy, FR – Francja, UK – Wielka Brytania, EE – Estonia, FI – Finlandia, NL – Holandia, SE – Szwecja.

Grupa wskaźników charakteryzujących	Badany parametr	Kraj UE											Razem	
		DE	LV	RO	ES	IT	FR	UK	EE	FI	NL	SE		PL
stan fizyczny, w tym warunki termiczne	Przezroczystość (m)	X	X	X	X				X	X	X	X	X	9
	Temperatura (°C)						X				X			2
warunki tlenowe	Tlen rozpuszczony (mg/l)			X		X	X	X				X	X	6
	Nasylenie tlenem (%)	X		X	X						X			4
	OWO (mg/l)				X								X	2
zasolenie	Zasolenie			X		X								2
zakwaszenie	pH			X									X	2
warunki biogenne	Azot amonowy (mg/l)			X	X									2
	Azot azotanowy (mg/l)	X		X	X								X	3
	Azot ogólny (mg/l)	X					X		X	X	X	X	X	7
	Fosfor fosforanowy (mg/l)	X		X	X	X	X					X	X	7
	Fosfor ogólny (mg/l)	X							X	X	X	X	X	6
	Azot mineralny (mg/l)	X			X	X		X				X		X
Razem		7	1	8	7	4	4	2	3	3	6	5	9	-

W krajach nadbałtyckich stężenia substancji biogenych, odpowiedzialnych za eutrofizację, są traktowane, zgodnie z RDW, jako elementy fizykochemiczne wspomagające ocenę stanu ekologicznego, a wartości graniczne pomiędzy stanami dobrym i umiarkowanym wahają się w szerokim zakresie. Na przykład stosowane dla wód przejściowych na Litwie wartości graniczne stanów dobrego i umiarkowanego dla stężeń azotu całkowitego i fosforu całkowitego, służące do oceny różnych JCWP zmieniają się w szerokim zakresie: dla TN 0,25 mg/l – 1,08 mg/l; dla TP: 26-80 µg/l, podczas gdy w Polsce dla TN: 0,03-1,90 mg/l; dla TP: 30-150 µg/l. W Szwecji granice te są zbliżone. Dla wód przybrzeżnych wartości graniczne stanów dobrego i umiarkowanego zdefiniowane przez Polskę, Szwecję, Estonię, Finlandię, Litwę mieszczą się w bardzo szerokim zakresie: dla TN 0,20-1,0 mg/l; dla TP: 7-38 µg/l (ECOSTAT 2015). W odniesieniu do azotu całkowitego najwyższe wartości ustaliła Szwecja, a dla fosforu całkowitego Polska. We wszystkich swoich wodach morskich Szwecja stosuje wskaźnik rozpuszczony azot mineralny (DIN), który jest średnią z okresu zimy oraz lata. Niemcy oceniają azot całkowity dla całego roku jako medianę w wodach przybrzeżnych (przejściowe nie są wyznaczone); podobnie jest dla fosforu (Dworak i in. 2016).

5.2 Monitoring i ocena wskaźników fizykochemicznych stanu wód przejściowych i przybrzeżnych w Polsce

Dla wód przejściowych normatywne definicje klasyfikacji stanu ekologicznego wg RDW dla elementów jakości fizykochemicznych dla stanu bardzo dobrego odpowiadają całkowicie lub prawie całkowicie warunkom niezakłóconym, stężenia substancji biogenych pozostają w zakresie odpowiadającym normalnie warunkom niezakłóconym, temperatura, warunki tlenowe i przezroczystość nie wykazują oznak zmian na skutek działalności antropogenicznych i pozostają w zakresie odpowiadającym normalnie warunkom niezakłóconym. W stanie dobrym

temperatura, warunki tlenowe i przezroczystość nie osiągają poziomów przekraczających ustanowione w celu zapewnienia prawidłowego funkcjonowania ekosystemu i osiągnięcia wartości dla biologicznych elementów jakości w stanie dobrym. Stężenia substancji biogennych nie przekraczają poziomów ustalonych dla zapewnienia funkcjonowania ekosystemu i osiągnięcia stanu dobrego wartości dla elementów jakości biologicznej.

Wymagania dotyczące wód przejściowych i przybrzeżnych w polskich obszarach morskich w zakresie monitoringu fizykochemicznych elementów jakości obszarów chronionych dotyczą obszarów ochrony gatunków i siedlisk. Części wód stanowiące takie obszary włączone są do programu monitorowania operacyjnego określonego powyżej, jeżeli na podstawie oceny wpływu i monitorowania diagnostycznego zostały zidentyfikowane jako zagrożone niespełnieniem określonych dla nich celów środowiskowych. Monitorowanie przeprowadzane jest w celu oceny wielkości i wpływu odpowiednich znaczących oddziaływań wywieranych na te części wód oraz, w miarę potrzeby, dla oceny zmian stanu tych części wód wynikających z podjętych programów działań. Monitorowanie kontynuowane jest dopóki obszary te nie spełnią wymagań zawartych w prawodawstwie dotyczącym wody, na mocy którego zostały wyznaczone oraz nie spełnią określonych dla nich celów środowiskowych.

Rodzaje obszarów chronionych zostały wymienione w załączniku IV RDW. Polskich obszarów morskich, objętych jurysdykcją RDW, dotyczą następujące rodzaje obszarów chronionych:

- części wód przeznaczone do celów rekreacyjnych, w tym obszary wyznaczone jako kąpieliska na mocy Dyrektywy kąpieliskowej (Dz. Urz. WE L 64 z 04.03.2006, str. 37 z późn. zm.);
- obszary wrażliwe na substancje biogenne, w tym obszary wyznaczone jako strefy wrażliwe na mocy dyrektywy Azotanowej oraz Dyrektywy ściekowej;
- obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, gdzie utrzymanie lub poprawa stanu wód jest ważnym czynnikiem w ich ochronie, w tym właściwe miejsca w ramach programu Natura 2000, wyznaczone na mocy Dyrektywy siedliskowej (Dz. Urz. WE L 206 z 22.07.1992, str. 7, z późn. zm.) oraz Dyrektywy ptasiej (Dz. Urz. WE L 20 z 26.01.2010, str. 7 z późn. zm.).

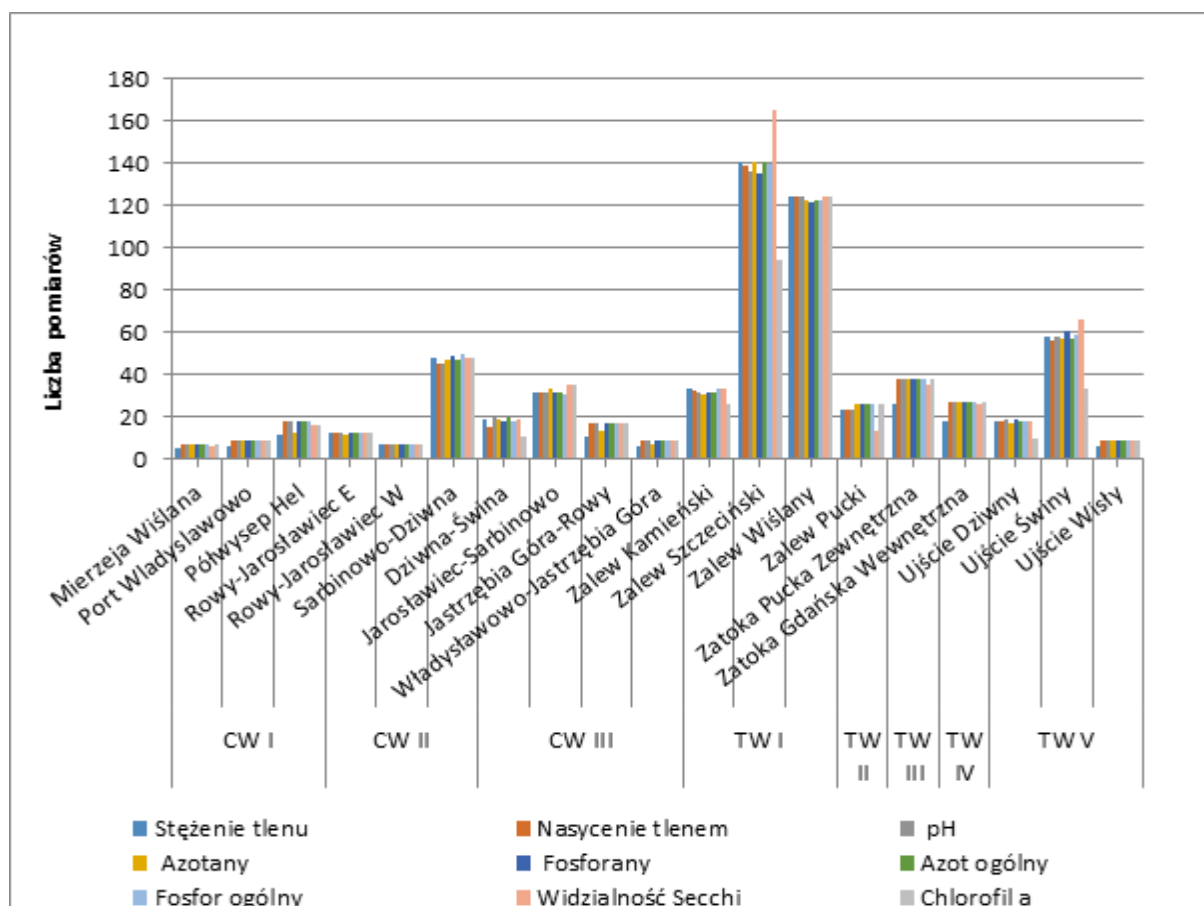
We wszystkich tych obszarach osiągnięcie dobrego stanu JCW zapewnia dotrzymanie wymagań dla tych obszarów.

5.4 Dostępność danych i metodyka rekomendacji wskaźników fizykochemicznych oraz ustalania standardów środowiskowych w wodach przybrzeżnych

W przypadku wód przejściowych i przybrzeżnych złożoność powiązań pomiędzy wskaźnikami stanu, a czynnikami determinującymi ich wartości jest znacznie większa niż w przypadku rzek oraz nieco większa w porównaniu do jezior. W odniesieniu do tych ostatnich, głównym czynnikiem różnicującym jest skala przestrzenna zjawisk, oraz stosunek wielkości dopływu rzecznoego do ocenianego obszaru.

Niewątpliwie zasadne jest uwzględnianie relacji pomiędzy EQR, a stężeniami fosforanów czy też azotanów, tak jak zaleca przewodnik ECOSTAT, oddziaływanie takich czynników jak zmienna dynamika wód, znaczne zmiany głębokości warstwy mieszania po każdym sztormie lub silnym wietrze powodują, że przypisanie tylko wartości granicznych stężeń biogenów do oceny może powodować zafałszowanie rzeczywistego stanu ekologicznego JCWP. Uwzględnianie tej zmienności powinno być także brane pod uwagę przy ustalaniu częstości pomiarów, szczególnie

wtedy, kiedy mamy do czynienia z wyznaczaniem średniej sezonowej. Jedna lub dwie wartości na danym ppk dla okresu czterech miesięcy, to jest zbyt mała liczba danych dla uzyskania wiarygodnej wartości wskaźnika. Utrzymanie większej liczby pomiarów mogłoby odbyć się kosztem zmniejszenia ich liczby w pozostałych miesiącach. Ogólne zestawienie liczby danych dla wybranych parametrów w odniesieniu do warstwy powierzchniowej (0, 05 i 1 metr) w okresie letnim (czerwiec do września) latach 2010-2015 przedstawia rys. 5.1.



Rys. 5.1. Rozkład łącznej liczby pomiarów wybranych parametrów fizykochemicznych w okresie 2010-2015 w obrębie poszczególnych JCWP wód przejściowych (TW) i przybrzeżnych (CW)

W zestawieniu zauważalna jest duża liczba danych w obrębie zalewów, najwięcej pomiarów wykonywano w Zalewie Szczecińskim i Wiślany, a także w ujściu Świny i JCWP Sarbinowo-Dziwna. W pozostałych przypadkach liczba danych jest mniejsza, a częstość wykonywania danych w poszczególnych latach w niektórych przypadkach znacznie odbiega od wyżej wspomnianych JCWP.

Zestawienie opracowane na podstawie surowych danych pomiarowych nie uwzględnia liczby stacji w danej JCWP (tab. 5.3), co wpływa na ocenę pokrycia czasowego pomiarami. Największa liczba stacji występuje w Zalewie Wiślany, co w przeliczeniu na liczbę ekspedycji terenowych daje liczbę 3-4 w latach 2013-2015.

Tabela 5.3 Zestawienie liczby stacji monitoringowych w JCWP uszeregowane według wartości liczbowej.

JCWP	Liczba stacji
Dziwna-Świna	1
Mierzeja Wiślana	1
Port Władysławowo	1
Rowy-Jarosławiec W	1
Ujście Dziwny	1
Władysławowo-Jastrzębia Góra	1
Zatoka Pucka	1
Jarosławiec-Sarbinowo	2
Półwysep Hel	2
Rowy-Jarosławiec E	2
Zalew Kamieński	2
Jastrzębia Góra-Rowy	3
Sarbinowo-Dziwna	3
Zatoka Gdańska Wewnętrzna	3
Ujście Świny	4
Zalew Pucki	4
Zatoka Pucka Zewnętrzna	4
Zalew Szczeciński	7
Zalew Wiślany	11

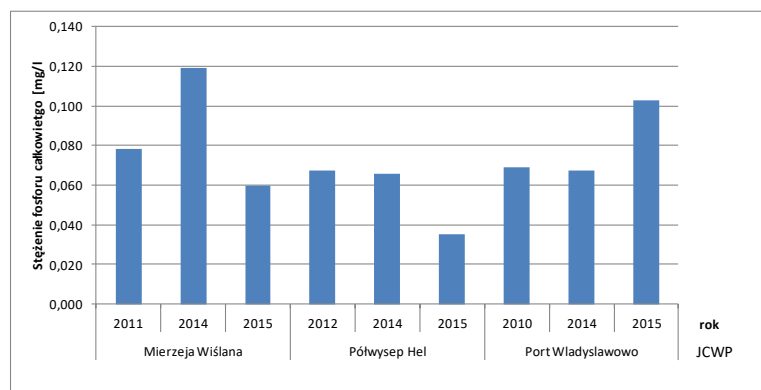
Niezależnie od bezwzględnej liczby pomiarów, istotna jest możliwość zestawienia wybranych danych do analiz statystycznych. Analiza dostępnych równoległych pomiarów przezroczystości i chlorofilu *a* w latach 2010-2014 wykazała, że w niektórych JCWP liczba par danych była znikoma. Brak takich danych powoduje brak możliwości ich wykorzystania na przykład do weryfikacji wartości granicznych przezroczystości. Podobną sytuację stwierdzono w przypadku azotanów i chlorofilu *a*.

Przy wyznaczaniu wartości granicznych podstawowych wskaźników fizykochemicznych zgodnie z wytycznymi „*Best Practice...*” (CIS Guidance, 2018) przyjęto założenie, że podstawą ich wyprowadzenia jest stan elementów biologicznych. Zgodnie z zawartymi zaleceniami w pierwszym kroku należy ocenić, czy są znane zinterkalibrowane metryki dla elementów jakości biologicznej, o których wiadomo, że reagują na zmiany stężenia nieorganicznych biogenów. W przypadku Polski, takim zinterkalibrowanym metriksem jest wskaźnik B dla oceny stanu makrozoobentosu dla ogólnego typu wód przybrzeżnych BC7. W tym przypadku ważne jest to, że wartości referencyjne zostały wyznaczone na podstawie wieloletnich danych historycznych, a wartości progowe wskaźnika B wynoszą: dla stanu bardzo dobrego $B > 3,72$, dobrego - 3,18, umiarkowanego - 2,70, słabego - 1,91. Biorąc pod uwagę wartość referencyjną $B=4,9$ wyznaczono wartości BQR.

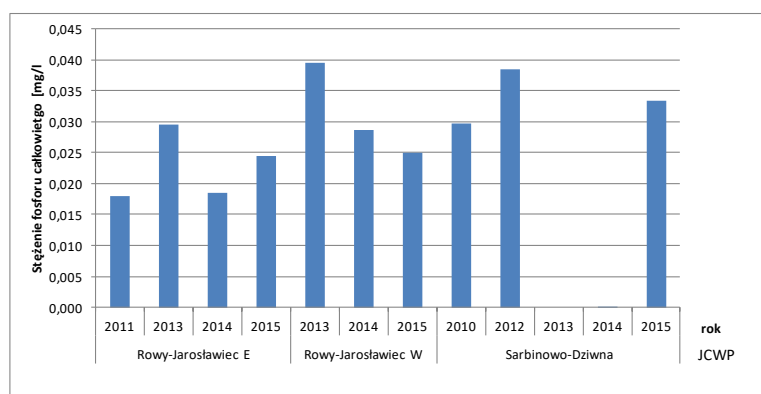
Wytyczne „*Best Practice...*” (CIS Guidance, 2018) proponują kilka podejść do ustalania wartości granicznych stanów dobry/poniżej dobrego (D/PSD) oraz dodatkowo bardzo dobry/dobry (BDB/D); wszystkie one opierają się bądź na analizie zależności pomiędzy wskaźnikami fizykochemicznymi i biologicznymi (analiza regresji liniowej lub kwartylowej, których warunkiem zastosowania jest występowanie istotnej statystycznie ($p < 0,05$) i stosunkowo silnej

($r^2 > 0,36$) zależności pomiędzy analizowanymi wskaźnikami), bądź na metodach kategoriycznych (regresja binominalna, analiza rozkładu danych w klasach stanu ekologicznego, minimalizacja niedopasowania klas).

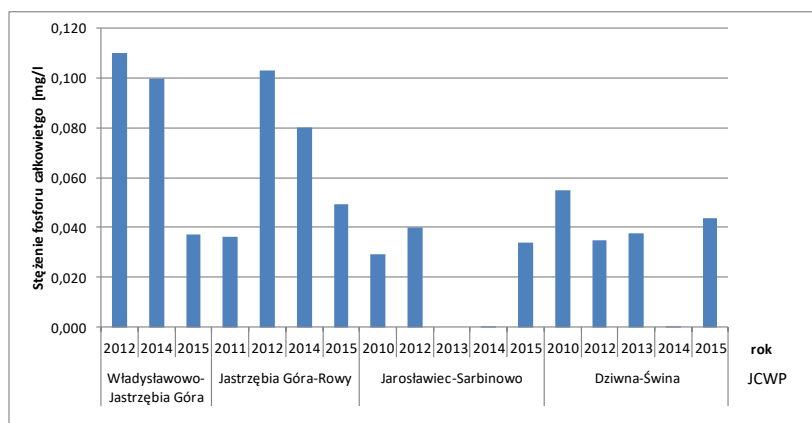
Na potrzeby wykorzystania narzędzia statystycznego, rekomendowanego przez GR ECOSTAT do opracowania standardów środowiskowych dla substancji biogennych, dokonano analizy zakresu wyników oceny oraz wyznaczono wartości fosforu ogólnego i azotu ogólnego dla poszczególnych typów wód przybrzeżnych w miesiącach letnich (czerwiec-wrzesień) w okresie 2010-2015 (rys. 5.2 - 5.7). W przypadku fosforu, tylko wody JCWP Jarosławiec – Rowy (E i W) osiągały dwukrotnie stan bardzo dobry (poniżej 0,20 mg P/l) oraz pięć razy stan bardzo dobry (poniżej 0,030 mg P/l). W pozostałych przypadkach klasa wód była poniżej stanu dobrego. Wskaźniki azotu ogólnego tylko w dwóch przypadkach JCWP Jarosławiec-Sarbinowo w latach 2014-2015 miały wartości dla klasy 4 – stan dobry (poniżej 0,30 mg N/l), a także jednym w JCWP Dziwna-Świna (poniżej 0,40 mg N/l).



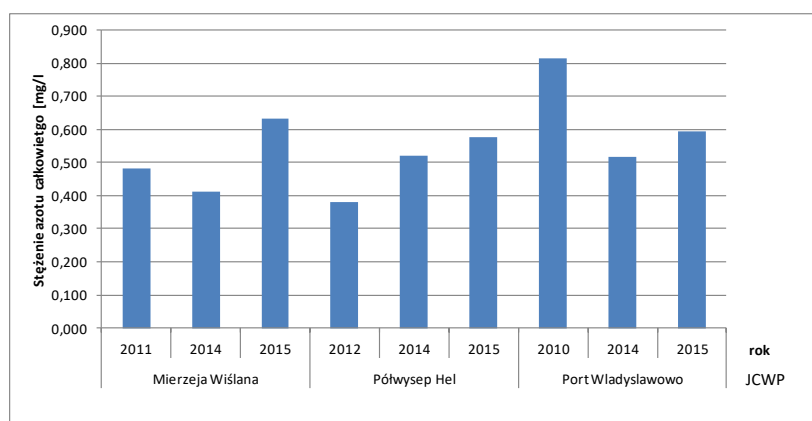
Rys. 5.2. Zmiany stężenia średniej wartości fosforu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW I



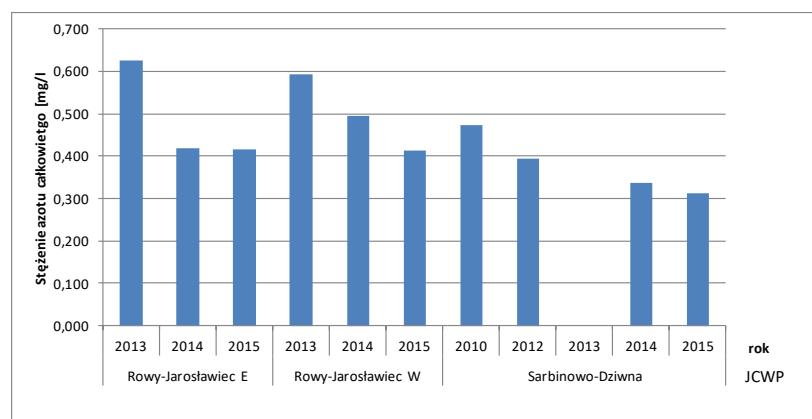
Rys. 5.3. Zmiany stężenia średniej wartości fosforu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW II



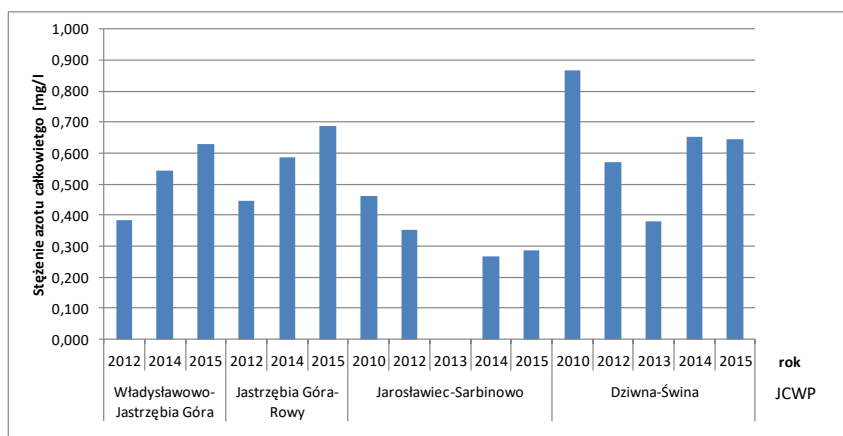
Rys. 5.4. Zmiany stężenia średniej wartości fosforu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW III



Rys. 5.5. Zmiany stężenia średniej wartości azotu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW I



Rys. 5.6. Zmiany stężenia średniej wartości azotu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW II



Rys .5.7. Zmiany stężenia średniej wartości azotu ogólnego w miesiącach letnich w wodach typu PLCW III

Pomimo braku zrównoważonego rozkładu wartości wskaźników od stanu złego do bardzo dobrego, zdecydowano się na podjęcie próby wykorzystania narzędzia Excel do wyznaczenia wartości progowych dobrego i bardzo dobrego stanu biorąc pod uwagę wszystkie dostępne dane dla JCWP TW i CW oraz tylko dane dla wód przybrzeżnych (JCWP CW) zgodnie z wytycznymi „Best Practice...” (CIS Guidance, 2018). Nie zdecydowano się na wykonanie obliczeń dla poszczególnych JCWP, czy też typów wód ze względu na małą liczbę danych.

5.3 Rekomendacja wskaźników charakteryzujących fizykochemiczne elementy oceny stanu/potencjału ekologicznego wód przejściowych i przybrzeżnych

Zgodnie z zapisami załącznika V RDW oraz wytycznymi zawartymi w WFD CIS Guidance Document No. 13 zestaw elementów fizykochemicznych, wykorzystywanych do oceny stanu ekologicznego wód przejściowych i przybrzeżnych obejmuje: (i) przejrzystość, (ii) warunki cieplne, (iii) warunki natlenienia, (iv) zasolenie oraz (v) substancje biogenne.

Spośród wymienionych, wskaźniki określające fizyczny stan wód: temperatura i zasolenie wód przejściowych i przybrzeżnych nie wymagają klasyfikacji w Polsce. Niosą jednak ważne informacje, pomocne w określeniu pochodzenia wód, stopnia mieszania wód słodkich i morskich, powierzchniowych i głębinowych, rozplywu, zasięgu wód rzecznych, a tym samym dopływu zanieczyszczeń. Zmiany temperatury wody w polskich obszarach morskich mają charakter naturalny – sezonowy w bardzo dużym zakresie, nie wymagają ustalenia kryteriów oceny.

Na polskim wybrzeżu, jak dotąd nie występują zrzuty wód podgrzanych, jednak monitorowanie temperatury wód a także zasolenia jest ważne m.in. ze względu na zjawiska zachodzące w morzu, możliwe do wykrycia za pomocą tych pomiarów. Od temperatury zależy ilość gazów rozpuszczonych w wodzie, stopień jej nasycenia. Sposób poboru próbek biologicznych również jest uzależniony od rozkładu temperatury i zasolenia w profilu pionowym.

Pozostałe z wymienionych wyżej wskaźników wymagają zarówno systematycznego badania jak i klasyfikacji, ze względu na wyraźną ich odpowiedź na antropopresję. Głównym problemem w polskich wodach przejściowych a także przybrzeżnych jest eutrofizacja, wynikająca z działalności człowieka. Wskaźnikami określającymi ten proces są przede wszystkim stężenia substancji biogennych. Zatem monitorowanie w cyklu całorocznym poziomu stężeń azotu i fosforu, zarówno mineralnego, jak i całkowitego, jest niezbędne w celu gromadzenia informacji

na temat trendów tych parametrów, skuteczności podejmowanych działań zmniejszających dopływ substancji pokarmowych.

Do oceny stanu ekologicznego rekomenduje się dalsze wykorzystywanie metryk:

- oznaczanie zimowych fosforanów i azotu nieorganicznego jako puli dostępnych związków odżywczych możliwych do wykorzystania przez fitoplankton podczas wiosennego zakwitów,
- stężenia całkowitego azotu i fosforu w szczycie sezonu wegetacyjnego w celu określenia wielkości zakwitów letniego,
- średnie roczne stężenia DIN, DIP, TN, TP, jako wskaźników mających największą moc statystyczną dzięki największej liczbie danych.

Wśród parametrów uwzględnianych w klasyfikacji stanu ekologicznego nie powinno zabraknąć stężeń tlenu rozpuszczonego przy dnie w okresie letnim, dostarczających informacji o warunkach tlenowych panujących w miejscu wegetacji fitobentosu lub bytowania organizmów zoobentosowych.

Kolejnym wskaźnikiem eutrofizacji jest przezroczystość, która powinna być monitorowana oraz klasyfikowana. Pomiar głębokości widzialności krążka Secchiego jest prosty, łatwy i nie wymaga nakładów finansowych, a zbierane dane z okresu letniego oraz z całego roku służą m.in. do oceny intensywności zakwitów.

Stężenia krzemianów w wodzie morskiej podlegają naturalnym zmianom sezonowym wynikającym z konsumpcji przez okrzemki. Ich występowanie nie jest związane z presją antropogeniczną. Natomiast badanie zawartości tych soli pozwala np. na śledzenie rozptywu wód rzecznych w środowisku morskim. Nie jest konieczne ustalanie kryteriów dobrego stanu. Natomiast wskazane jest ich monitorowanie.

Pomiary pH również wymagają monitorowania w celu wychwycenia trendów czasowych, jako wyniku oddziaływania czynników antropogenicznych, śledzenia zmian w zakwaszeniu wód morskich spowodowanych m.in. zwiększonym dopływem dwutlenku węgla z atmosfery związanym z działalnością człowieka.

Syntetyczne zestawienie wskaźników rekomendowanych do monitoringu i klasyfikacji w wodach przejściowych i przybrzeżnych zawiera tabela 5.4.

Podtrzymano listę wskaźników do klasyfikacji, jednocześnie rekomendując dodanie parametru krzemiany, wymaganego do monitorowania, ale nie uwzględnionego na obowiązującej liście wskaźników zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (rozp. MŚ z 2016 r.) oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Rozporządzenie to wymaga istotnej korekty i uporządkowania odnośników do wartości granicznych dla poszczególnych JCWP TW i JCWP CW oraz doprecyzowania okresów pomiarowych, dla których wyznacza się wartości do oceny, bowiem występują istotne niezgodności z poprzednim rozporządzeniem.

Tabela 5.4 Wskaźniki fizykochemiczne rekomendowane w monitoringu wód przejściowych w Polsce; gwiazdką oznaczono parametry rekomendowane do monitoringu, ale wyłączone z klasyfikacji

L.p.	Wskaźnik	Wody przejściowe		Wody przybrzeżne	
		Wymagania aktualne	Propozycja	Wymagania aktualne	Propozycja
1	Temperatura wody	x	x*	x	x*
2	Przezroczystość	x	x	x	x
3	Tlen rozpuszczony	x	x	x	x
4	Ogólny węgiel organiczny	x	x	x	x
5	Nasylenie tlenem	x	x	x	x
6	Zasolenie	x	x*	x	x*
7	Odczyn pH	x	x	x	x
8	Azot amonowy	x	x	x	x
9	Azot azotanowy	x	x	x	x
10	Azot azotynowy	x	x*	x	x*
11	Azot ogólny	x	x	x	x
12	Azot mineralny	x	x	x	x
13	Fosfor fosforanowy	x	x	x	x
14	Fosfor ogólny	x	x	x	x
15	Krzemiany		x*		x*
Liczba wskaźników		14	15	14	15

Uzasadnieniem wniosku o włączenie krzemianów do listy wskaźników dla klasyfikacji JCWP TW i CW mogą być między innymi wyniki prac nad zagadnieniem eutrofizacji (Pastuszek i in. 2016). Krzemionka (Si), podlegająca zmianom w wyniku naturalnych procesów środowiskowych, wpływa limitująco na rozwój użytecznych dla ekosystemu gatunków fitoplanktonu, co sprzyja pojawianiu się gatunków nieużytecznych, w tym sinic, co obserwowano już w latach 90. ub. wieku w Basenie Bornholmskim i Gotlandzkim. Według Pastuszek i in. (2016) przyczyn eutrofizacji Bałtyku należy szukać także w zachwianym stosunku Si:N i Si:P oraz N:P. Zgromadzone w wyniku włączenia tego parametru do programu monitoringu dane powinny pozwolić również na analizę trendu wiosennych zakwitów okrzemkowych – procesu istotnie związanego z eutrofizacją.

Ze względu na bliskość niektórych wód przybrzeżnych w stosunku do ujść Wisły i Odry oraz rzek Przymorza wskazane jest uwzględnienie badania krzemionki także w tych wodach przybrzeżnych.

Pozostałe, wymienione w niniejszym opracowaniu parametry, były elementami dotychczas prowadzonego monitoringu. W przedstawionej propozycji trzy spośród nich: temperatura wody, zasolenie i azot azotynowy nie byłyby uwzględniane w klasyfikacji. W przypadku dwóch pierwszych parametrów ich zmienność ma charakter naturalny i nie jest powiązana bezpośrednio z presją antropogeniczną. Potrzeba ich monitorowania podyktowana jest ich przydatnością do śledzenia istotnych dla stanu środowiska zjawisk zachodzących w morzu (np. wlewy słonych wód z Morza Północnego), jak i koniecznością znajomości pionowego rozkładu tych parametrów dla prawidłowego poboru prób biologicznych.

Konieczność monitorowania i uwzględniania w klasyfikacji pozostałych parametrów wynika z powiązania ich zmienności przestrzennej i czasowej z presją antropogeniczną.

Analiza prawidłowości częstotliwości i terminów badań monitoringowych wskazuje, że badania prowadzone są w sposób zapewniający reprezentatywność wyników zarówno dla sezonu wegetacyjnego jak i poza nim.

Poza powyższym istnieje potrzeba zharmonizowania listy wskaźników wykorzystywanych do ceny JCWP TW i JCWP CW z listą parametrów wymaganych do monitorowania TW zgodnie z rozporządzeniem „klasyfikacyjnym” z 2016 r., która wymaga monitorowania wielu zbędnych wskaźników, nie stosowanych w badaniach wód morskich, jak np. BZT₅, ChZT- Cr, twardość ogólna, zasadowość ogólna lub też niewykorzystywanych w ocenach i analizie zmian długookresowych środowiska morskiego.

5.5 Opracowanie nowych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych w wodach przejściowych i przybrzeżnych

Zestawienie nowowyprowadzonych wartości granicznych dla wskaźników fizykochemicznych zawierają tabele 5.5 i 5.6.

FOSFOR OGÓLNY

Zakres wartości fosforu ogólnego w klasach stanu ekologicznego wg. rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r. dla JCWP TW wynosi:

- dla JCWP TW od 0,020 do 0,100 mg P/l dla klasy I oraz od 0,030 mg P/l do 0,150 mg P/l dla klasy II,
- dla JCWP CW od 0,020 do 0,025 mg P/l dla klasy I oraz od 0,030 mg P/l do 0,038 mg P/l dla klasy II.

Wyniki przedstawione w tabeli 5.5 wskazują na dużą zbieżność wyznaczonych wartości progowych dla fosforu ogólnego dla klasy I i II niezależnie od zastosowanej metody obliczeń statystycznych. Wyznaczone wartości dla klas są tylko o około 20% niższe od minimalnych wartości granic klasy w rozporządzeniu, co może być spowodowane brakiem wśród danych stężeń fosforu ogólnego mieszczących się w I i II klasie. Powoduje to nierównomierność rozkładu statystycznego danych i obniża statystyczną ufność wyznaczonych wartości progowych.

Tabela 5.5 Wyniki wyznaczania wartości granicznych wskaźnika jakości wód fosfor ogólny dla klasy dobrej i poniżej stanu dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobrej i dobrej (BDB/D) przy użyciu metod zgodnie z „Best Practice...” (CIS Guidance, 2018) dla wód przejściowych i przybrzeżnych łącznie (CW+TW) oraz dla wód przybrzeżnych (typ BC7)

Typ	Wyniki regresji liniowej			Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic					
	r ²	r	p		LR	AAQ	AAM	Q75	MMM	Test Wp
CW+TW	0,472	-0,687	<0,001	D/PSD	0,025	0,033	0,027	0,042	0,026	NS
				BDB/D	0,016	0,026	0,027	0,031	0,019	NS
CW_BC7	0,116	-0,341	0,002	D/PSD	0,021	0,027	0,025	0,029	0,025	NS
				BDB/D	0,013	0,026	0,026	0,031	0,019	NS

Wartości progowe, wyznaczone tylko dla wód przybrzeżnych (CW_BC7, tab. 5.5) wykazują większe zróżnicowanie niż w przypadku wszystkich JCWP CW i TW. Uzyskane wyniki wskazują w niektórych przypadkach na dużą zgodność wyznaczonych wartości z wartościami progowymi z rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r. na poziomie wartości 0,02 mg P/l dla klasy I i 0,025 mg P/l dla klasy drugiej.

AZOT OGÓLNY

Zakres wartości granicznych wskaźników stężenia azotu ogólnego w klasach stanu ekologicznego wg rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r.:

- dla JCWP TW mieści się w granicach od 0,18 mg N/l do 0,65 mg N/l dla klasy I oraz od 0,19 mg N/l do 0,98 mg N/l dla klasy II.
- dla JCWP CW zakresy te wynoszą 0,20 mg N/l do 0,25 mg N/l dla klasy I i 0,30 mg N/l do 0,40 mg N/l dla klasy II.

Jak wynika z zestawienia wyników w tabeli 5.6, wartości graniczne klasy II wyznaczone na podstawie danych dla wszystkich typów wód zbieżne są z powyższymi danymi dla wód przybrzeżnych, a różnice wynoszą tylko kilka procent. W przypadku klasy I wyniki uzyskane różnymi metodami statystycznymi znacznie różnią się między sobą, nie dając podstawy do oceny wartości progowych z rozporządzenia z 2016 roku. Podobnie jak powyżej, wartości progowe dla wód przybrzeżnych wyznaczone różnymi metodami (tab. 5.6) są porównywalne tylko klasy II, natomiast wartości dla klasy I wykazują bardzo znaczny rozrzut między sobą, a niektóre wartości wydają się być znacznie zaniżone.

Porównując je z wartościami granicznymi wg rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r. widać dużą zbieżność w klasie II, z różnicami na poziomie zaledwie kilku %, natomiast wartości dla klasy I są w niektórych przypadkach o jeden rząd wielkości niższe od wymaganych. Gdyby przyjąć najczęstszy wynik wyznaczonej wartości progowej, to dla klasy II byłaby to wartość 0,36, co mieści się w środku obowiązującego zakresu, gdzie dla klasy II jakości wód przybrzeżnych wynosi on od 0,30 mg N/l do 0,40 mg N/l. Potwierdza to w zasadzie obowiązujące wartości progowe według aktualnego rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r.

Tabela 5.6 Wyniki wyznaczania wartości granicznych wskaźnika jakości wód azotu ogólny dla klasy dobrej i poniżej stanu dobrego (D/PSD) oraz bardzo dobrej i dobrej (BDB/D) przy użyciu metod zgodnie z „Best Practice...” (CIS Guidance, 2018) dla wód przejściowych i przybrzeżnych łącznie (CW+TW) oraz dla wód przybrzeżnych (typ BC7)

Typ	Wyniki regresji liniowej			Granica klas stanu ekol.	Metoda ustalenia granic					
	r ²	r	p		LR	AAQ	AAM	Q75	MMM	Test Wp
CW+TW	0,452	-0,672	<0,001	D/PSD	0,36	0,41	0,41	0,48	0,39	NS
				BDB/D	0,13	0,31	0,36	0,34	0,11	NS
CW_BC7	0,128	-0,358	<0,001	D/PSD	0,33	0,37	0,37	0,41	0,36	NS
				BDB/D	0,08	0,31	0,34	0,34	0,12	NS

Podsumowując powyższe analizy należy rozważyć czy spełnione są wszystkie warunki do weryfikacji wartości granicznych klas dla elementów fizykochemicznych zgodnie z wytycznymi z przewodnika *Best Practice...* (CIS Guidance, 2018) oraz zaleceniami grupy ECOSAT. Należy zadać sobie pytanie, czy można udokumentować związek przyczynowo- skutkowy, a nie tylko powiązanie statystyczne? W przypadku makrozoobentosu jest to trudne, gdyż zawartość biogenów w morzu pośrednio wpływa na stan warunków w jakich bytują organizmy bentosowe, natomiast główną rolę odgrywa stan siedliska. Ponadto, wprowadzenie powyższych wartości granicznych spowodowałoby istotny wzrost ryzyka nieosiągnięcia dobrego stanu ekologicznego przez JCWP.

Ograniczoność wykonanych analiz nie daje podstaw do zmiany wartości granicznych wskaźników jakości środowiska dla wskaźników fizykochemicznych dla JCWP przejściowych i przybrzeżnych. Jednocześnie wyniki w dużym stopniu potwierdzają poprawność stosowanych obecnie wartości progowych wskaźników jakości tych wód dla fosforu i azotu ogólnego.

Niezależnie od powyższego wniosku, wyniki analizy wskazują na użyteczność zastosowanego narzędzia statystycznego, które pozwala na szybką ocenę kompletności zbioru danych oraz eliminację wartości odstających.

PRZEJRZYSTOŚĆ WÓD

Kolejnym wskaźnikiem, który może być rozpatrywany w powiązaniu ze wskaźnikiem biologicznym jest przezroczystość wody, mierzona przy pomocy krążka Secchiego. Spadek przezroczystości wody jest powodowany między innymi wzrostem ilości glonów, unoszących się w toni wodnej, ale też ilością materii zawieszanej w wodzie. Sezonowa zmienność przezroczystości związana jest więc z intensywnością produkcji pierwotnej, a jej zmiany, wyrażone widzialnością krążka Secchiego, ocenia się dla tych samych okresów, jak dla koncentracji chlorofilu *a*.

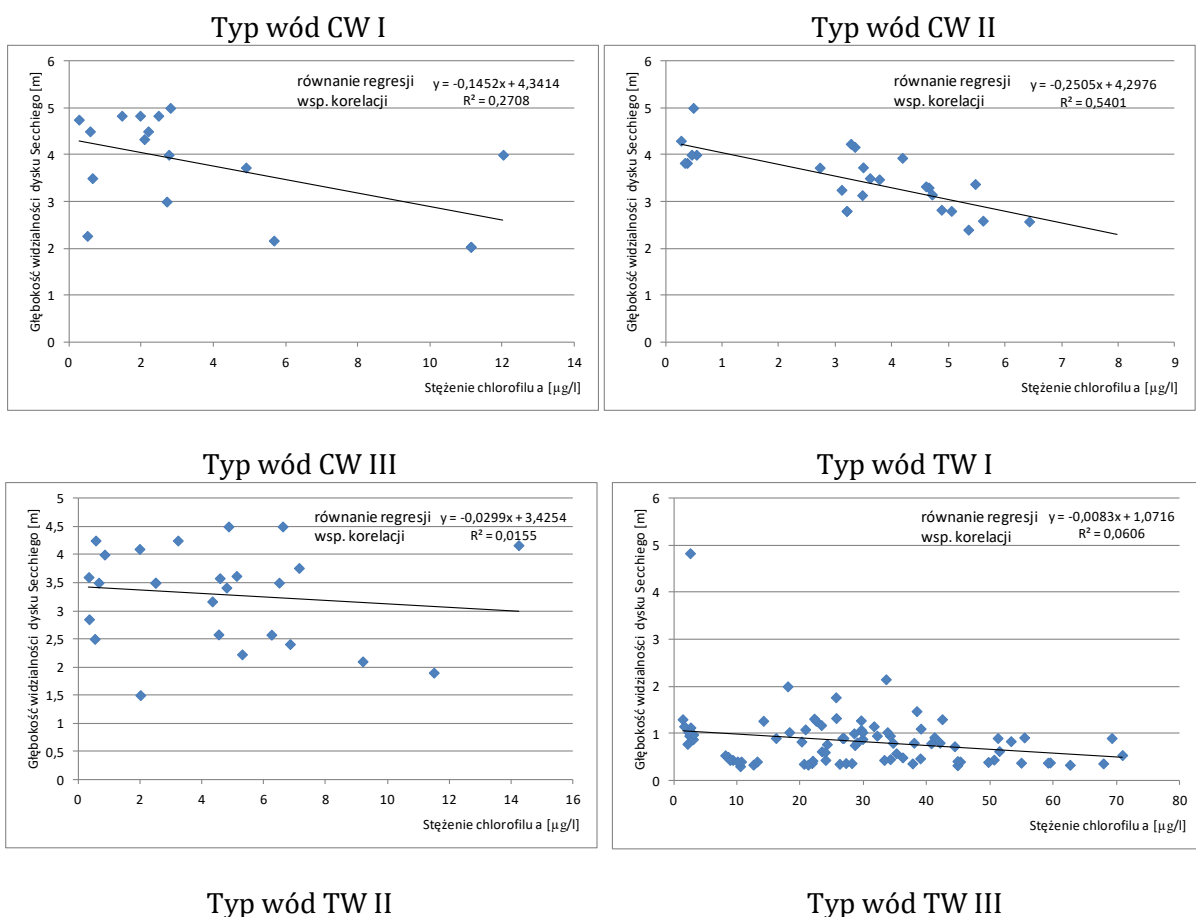
Dotychczasowe wartości progowe dla widzialności krążka Secchiego zostały zaproponowane przez Łysiak-Pastuszek i wsp. (2009) na podstawie statystycznej analizy korelacji i regresji liniowej pomiędzy tym parametrem, a stężeniem chlorofilu *a*. Wartości referencyjne zostały wyznaczone na podstawie danych historycznych od 1938 roku. W samej analizie wykorzystywane były wieloletnie dane pomiarowe z okresu 1999-2005, zgromadzone podczas rejsów monitoringowych Oddziału Morskiego IMGW-PIB w ramach PMŚ. Dane pochodziły z głębokowodnej strefy otwartego morza oraz płytkowodnej, jednak w wielu przypadkach z rejonów położonych w znacznej odległości od obecnych wód przybrzeżnych w rozumieniu RDW. W wyniku tych prac wyznaczono wartości progowe wskaźnika jakości dla dwóch klas (BD i D) przyjmując arbitralnie dopuszczalne odchylenia wartości wskaźnika 50% lub 25% od wartości referencyjnych dla stanu BD/D, ponieważ uznano, że ujawnione zależności statystyczne nie są dostatecznie wiarygodne (Łysiak-Pastuszek E. i in. 2009).

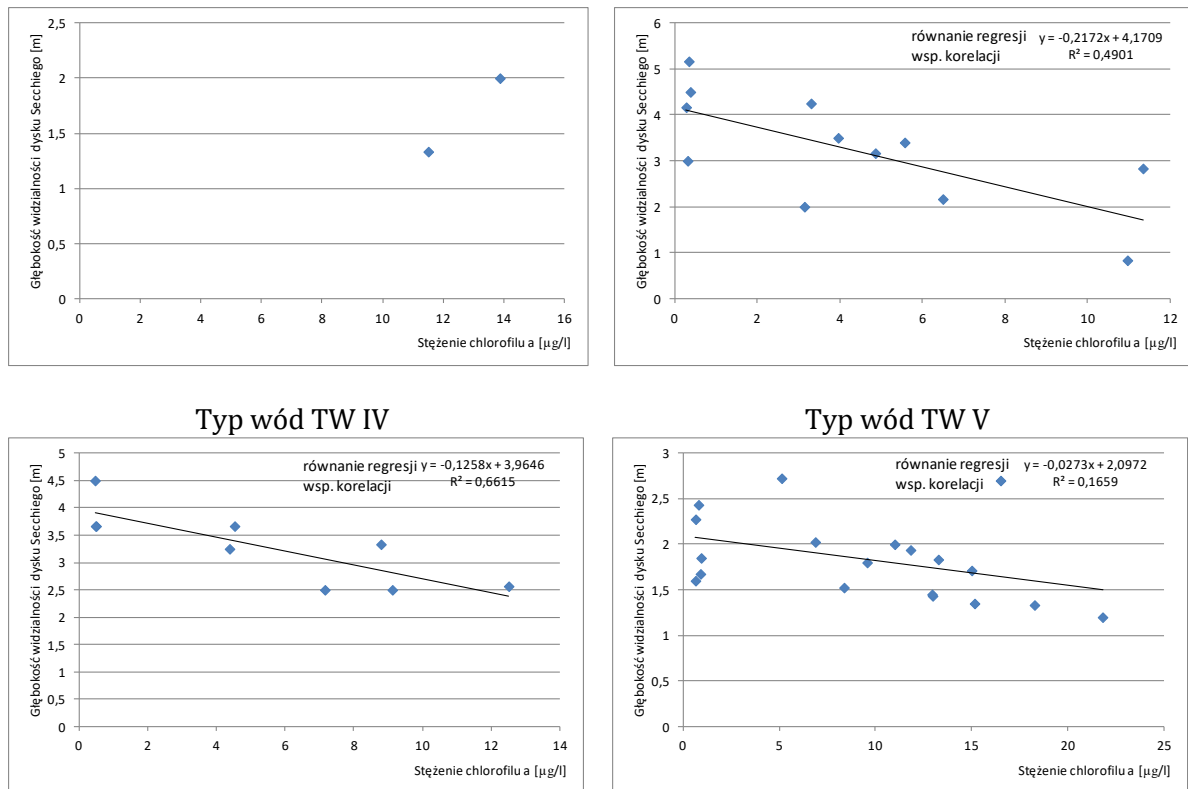
W celu sprawdzenia możliwości zaktualizowania powyższych wartości progowych wykorzystano dostępne dane zgromadzone od 2010 roku w ramach monitoringu RDW w obrębie JCWP TW i CW. Rozpatrując zagadnienie zależności występujących koncentracji chlorofilu *a* wpływającego na przezroczystość, odpowiednie dane dla poszczególnych ppk pogrupowano w zbiory średnich wartości sezonowych (czerwiec – wrzesień) w każdym roku i wykonano obliczenia regresji

i korelacji liniowej dla każdego z typów wód, tak jak sugerowała Łysiak-Pastuszek i in. (2009). Graficzną ilustrację tych obliczeń przedstawiono na rys. 5.8.

Pierwsze, co zwraca uwagę, to bardzo mała liczba par danych w niektórych przypadkach, jak również bardzo słaba korelacja, pomimo pozornej, liniowej zależności pomiędzy wskaźnikami.

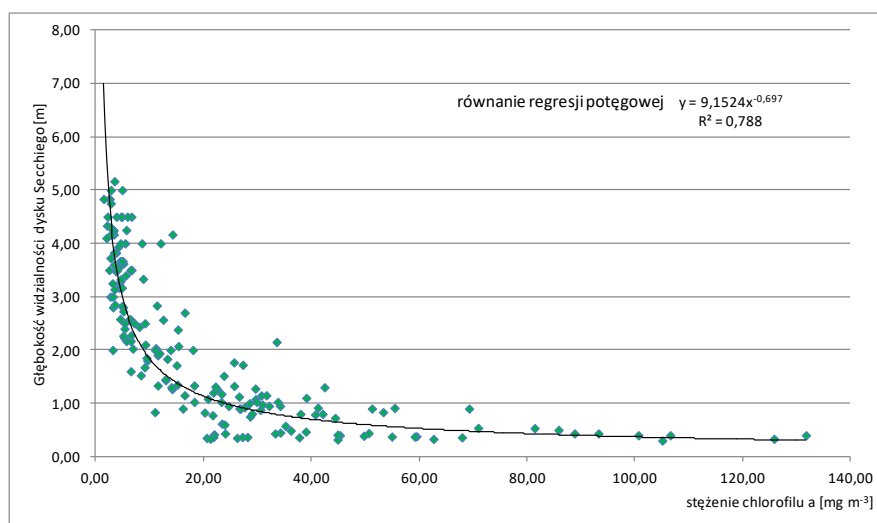
Najbardziej liniowy charakter ma zależność w obrębie typu CW II, do którego należą JCWP Rowy-Jarosławiec E, Rowy-Jarosławiec W oraz Sarbinowo-Dziwna. W przypadku typu CW III zależności są bardzo słabe, pomimo stosunkowo dużej liczby danych. Z kolei w Zalewie Wiślanym, który należy do typu TW I zgromadzono bardzo dużą liczbę danych, co jednak nie przekłada się na pozytywny wynik obliczeń. W tym przypadku, praktycznie już dla małych wartości koncentracji chlorofilu a przezroczystość spada do wartości poniżej 1 metra i utrzymuje się niezmiennie na niskim poziomie niezależnie do wartości koncentracji wskaźnika biologicznego.





Rys. 5.8. Zmiany głębokości widzialności krążka Secchiego w zależności od stężenia chlorofilu *a* dla typów wód przejściowych i przybrzeżnych w latach 2010-2015

Biorąc pod uwagę, że wszystkie dane łącznie reprezentują zróżnicowany zbiór niezależnych przypadków wyznaczono zależność pomiędzy przezroczystością a chlorofilem *a* niezależnie od typu wód (rys. 6.9). Dzięki temu uzyskano zadowalający obraz relacji w postaci funkcji potęgowej, przy współczynniku korelacji $r^2 = 0,788$: $y = 0,1524x^{-0,697}$, (gdzie *x* oznacza widzialność krążka Secchiego [m], a *y* – koncentrację chlorofilu *a* [$\mu\text{g/l}$]).



Rys. 5.9. Zmiany głębokości widzialności krążka Secchiego w zależności od stężenia chlorofilu *a* dla wszystkich danych pomiarowych z wód przejściowych i przybrzeżnych z okresu czerwiec-wrzesień w latach 2010-2015

Wychodząc z założenia, że stan elementów fizykochemicznych powinien być zgodny ze stanem elementów biologicznych, wykorzystano otrzymaną zależność funkcyjną do wyznaczenia wartości progowych dla widzialności krążka Secchiego na podstawie obecnych wartości progowych dla chlorofilu a (tab. 5.7) dla określonych JCWP. W przypadku Zalewu Puckiego przyjęto arbitralną wartość graniczną ze względu na płytkość akwenu i małe głębokości uniemożliwiające osiągnięcie znacznych głębokości widzialności.

Tabela 5.7 Wartości progowe widzialności krążka Secchiego (SD) dla JCWP przejściowych i przybrzeżnych wyznaczone na podstawie wartości progowych chlorofilu a (chl_a).

Typ	JCWP	Granica klas stanu BDB/D		Granica klas stanu D/PSD	
		Chl _a [µg/l]	SD [m]	Chl _a [µg/l]	SD [m]
TW	Zat. Gdańska wewnętrzna,	1,94	5,8	3,76	3,6
	Zat. Pucka zewnętrzna	1,94	5,8	3,76	3,6
TW V	Ujście Wisły	2,50	4,8	5,50	2,8
TW V	Ujście Świny	5,00	3,0	7,50	2,2
TW V	Ujście Dziwny	2,50	4,8	3,80	3,6
TW I	Zalew Wiślany	15,00	1,4	23,20	1,0
TW I	Zalew Szczeciński	10,00	1,8	20,00	1,1
TW I	Zalew Pucki	--	2,5	--	1,5
CW I, CW II i CW III	JCWP środkowego wybrzeża	1,50	6,9	1,90	5,9
CW I, CW II	Mierzeja Wiślana, Dziwna-Świna	2,00	5,6	3,15	4,1

6. MONITORING I OCENA SPEŁNIENIA DODATKOWYCH WYMOGÓW DLA OBSZARÓW CHRONIONYCH W POLSCE

6.1 Wymogi dla monitorowania obszarów chronionych

Monitorowanie obszarów chronionych ma charakter uzupełniający do monitoringu stanu JCWP (monitoringu diagnostycznego, monitoringu operacyjnego). Sposób oceny stanu jednolitych części wód powierzchniowych reguluje załącznik nr 11 rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187). Zakłada się w nim, że tak jak i w przypadku wód dla obszarów niechronionych, stan jednolitych części wód powierzchniowych ocenia się przez porównanie wyników klasyfikacji stanu ekologicznego lub potencjału ekologicznego i stanu chemicznego. Jednolita część wód powierzchniowych jest oceniana, jako będąca w dobrym stanie, jeżeli jej stan chemiczny jest dobry i jednocześnie jej stan ekologiczny lub potencjał ekologiczny są co najmniej dobre.

Dodatkowo przy ocenie stanu jednolitych części wód powierzchniowych występujących na obszarach chronionych oceniane są one w zakresie spełnienia wymagań dla danego obszaru chronionego, co wykonuje się na podstawie danych uzyskanych z punktów pomiarowo-kontrolnych monitoringu obszarów chronionych. Przyjmuje się, że jednolite części wód powierzchniowych występujące na obszarach chronionych spełniają dodatkowe wymagania, jeżeli wyniki w każdym punkcie pomiarowo-kontrolnym monitoringu obszarów chronionych wskazują, że zostały spełnione wymagania określone dla tych obszarów.

Jeżeli w jednolitej części wód powierzchniowych ustanowiono więcej niż jeden punkt pomiarowo-kontrolny monitoringu obszarów chronionych, ocenę spełnienia wymagań dodatkowych wykonuje się osobno dla każdego punktu.

Monitoring obszarów chronionych jest prowadzony dla JCWP:

- przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia,
- występujące na obszarach przeznaczonych do ochrony siedlisk lub gatunków, w tym gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym,
- przeznaczonych do celów rekreacyjnych, w tym kąpieliskowych,
- występujące na obszarach wrażliwych na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze źródeł komunalnych,
- występujące na obszarach narażonych na zanieczyszczenia związkami azotu pochodzącymi ze źródeł rolniczych.

Zgodnie z załącznikiem 11 do obowiązującego aktualnie rozporządzenia MŚ z dnia 21 lipca 2016 r. (Dz.U. 2016, poz. 1187), ocenę spełnienia wymogów dla obszarów chronionych przeprowadza się w następujący sposób:

- **Obszary chronione będące jednolitymi częściami wód powierzchniowych, przeznaczonymi do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia**

1. Ocenę spełnienia wymagań dodatkowych dla obszaru chronionego będącego jednolitą częścią wód powierzchniowych przeznaczoną do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przeprowadza się na podstawie porównania wyników pomiarów przeprowadzonych w punkcie monitoringu obszarów chronionych z maksymalnymi dopuszczalnymi stężeniami wskazanymi w przepisach określających wymagania, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w szczególności z przepisami wydanymi na podstawie art. 50 ust. 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne, a w przypadku wskaźników nieujętych w powyższych przepisach – na podstawie norm jakości przedstawionych w załącznikach nr 6 i 9 do rozporządzenia. W przypadku gdy normy jakości przedstawione w załącznikach nr 6 i 9 do rozporządzenia nie wskazują na maksymalne dopuszczalne stężenia, wyniki pomiarów porównuje się z normami średniorocznymi.

2. Ocenę, o której mowa w ust. 1, sporządza się, obliczając procent wyników oznaczeń, dla których nie zostały przekroczone właściwe dla danej kategorii wód wartości dopuszczalne, przy czym do obliczeń tych nie uwzględnia się przekroczeń będących skutkiem powodzi, klęsk żywiołowych albo wyjątkowych warunków pogodowych, takich jak intensywne opady atmosferyczne, intensywne topnienie śniegu albo wysokie temperatury powietrza.

3. Przyjmuje się, że są spełnione warunki dodatkowe określone dla obszaru chronionego będącego jednolitą częścią wód powierzchniowych przeznaczoną do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, jeżeli są spełnione wymagania, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, w szczególności z przepisami wydanymi na podstawie art. 50 ust. 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne, a w przypadku wskaźników nieujętych w powyższych przepisach – jeżeli dla 90% wyników oznaczeń nie zostały przekroczone właściwe dla danej kategorii wód wartości dopuszczalne, o których mowa w załącznikach nr 6 i 9 do rozporządzenia, przy czym pozostałe 10% wyników oznaczeń, dla których stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnych:

- a) nie wskazuje na zagrożenie dla zdrowia człowieka,
- b) w kolejnych próbkach wody, pobranych w regularnych odstępach czasu, nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych wskaźników jakości wody.

- **Obszary chronione przeznaczone do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym**

Dotyczy obszarów, o których była mowa w art. 113 ust. 4 pkt 2 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne, oraz obszary chronione przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, dla których utrzymanie lub poprawa stanu wód powierzchniowych jest ważnym czynnikiem w ich ochronie, o których mowa w art. 113 ust. 4 pkt 6 tej ustawy.

1. Ocenę spełnienia wymogów dla obszarów chronionych przeznaczonych do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym, o których stanowił art. 113 ust. 4 pkt 2 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne, oraz ocenę spełnienia wymogów dla obszarów

chronionych przeznaczonych do ochrony siedlisk lub gatunków, dla których utrzymanie lub poprawa stanu wód powierzchniowych jest ważnym czynnikiem w ich ochronie, o których mowa w art. 113 ust. 4 pkt 6 tej ustawy, przeprowadza się na podstawie danych uzyskanych z punktu monitoringu obszarów chronionych w sposób określony w części A.

2. Przyjmuje się, że są spełnione wymogi dla obszaru chronionego, jeżeli wyniki oceny wykonanej na podstawie danych z punktu monitoringu obszarów chronionych wskazują na dobry stan chemiczny i jednocześnie na przynajmniej dobry stan ekologiczny lub potencjał ekologiczny.

3. Jeżeli dla obszarów, o których mowa w ust. 1, ustalono w odrębnych przepisach określających wymogi dotyczące ochrony siedlisk lub gatunków dodatkowe normy i cele środowiskowe, przyjmuje się, że są spełnione wymogi dla obszaru chronionego, jeżeli oprócz spełnienia warunku, o którym mowa w ust. 2, jednocześnie są spełnione dodatkowo te normy i cele środowiskowe.

- ***Obszary chronione będące jednolitymi częściami wód powierzchniowych przeznaczonymi do celów rekreacyjnych, w tym kąpieliskowych***

1. Ocenę obszarów chronionych będących jednolitymi częściami wód powierzchniowych przeznaczonymi do celów rekreacyjnych, w tym kąpieliskowych, przeprowadza się na podstawie danych uzyskanych z punktu monitoringu obszarów chronionych w sposób opisany w części A.2. Przyjmuje się, że warunki dla obszaru chronionego są spełnione, jeżeli:

- wyniki oceny wykonanej na podstawie danych uzyskanych z punktu monitoringu obszarów chronionych wskazują na stan dobry;
- nie stwierdzono występowania zjawiska przyspieszonej eutrofizacji wywołanej antropogenicznie wskazującego na możliwość zakwitu glonów.

- ***Obszary chronione występujące na obszarach wrażliwych na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze źródeł komunalnych oraz obszary chronione narażone na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych***

1. Ocenę spełnienia wymogów dla obszarów chronionych wrażliwych na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze źródeł komunalnych lub obszarów chronionych narażonych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych przeprowadza się na podstawie danych uzyskanych z punktu monitoringu obszarów chronionych w sposób określony w części A oraz, dodatkowo, porównując wartości wskaźników jakości wód powierzchniowych wchodzących w skład elementów biologicznych, elementów fizykochemicznych z grup wskaźników jakości wód 3.2 oraz 3.5 uzyskanych w wyniku badań monitoringowych z granicznymi dla klasy II wartościami tych wskaźników jakości wód określonymi w załącznikach nr 1–4 do rozporządzenia.

2. W przypadku obszarów chronionych narażonych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych, dodatkowo wykonuje się ocenę dla obszaru chronionego, na podstawie przepisów określających kryteria wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych, w szczególności wydane na podstawie art. 47 ust. 8 pkt 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne, na podstawie danych zebranych w wyniku odpowiedniego programu monitoringu realizowanego w punktach pomiarowo-kontrolnych monitoringu operacyjnego. [Przepis ten, obowiązujący na mocy rozporządzenia MŚ z 2016 r., od dnia 24

sierpnia 2017 r. staje się nieaktualny na mocy nowelizacji ustawy – Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017 r. –komentarz na końcu sekcji].

3. Przyjmuje się, że są spełnione wymogi dla obszaru chronionego, jeżeli wyniki oceny wykonanej na podstawie danych uzyskanych z punktu monitoringu obszarów chronionych wskazują na stan dobry oraz nie stwierdza się na tym obszarze przyspieszonej eutrofizacji wywołanej antropogenicznie, to jest:

- jeżeli wyniki badań wskaźników, o których mowa w ust. 1, uzyskane z badań monitoringowych prowadzonych w ciągu ostatnich 3 lat w punkcie monitoringu obszarów chronionych i zinterpretowane zgodnie z warunkami określonymi w części B załącznika nr 7 do rozporządzenia albo warunkami określonymi w załączniku nr 8 do rozporządzenia wskazują na klasę I lub II jakości wód powierzchniowych;
- jeżeli wyniki badań obszaru chronionego, o którym mowa w ust. 2, spełniają wymogi określone w przepisach wydanych na podstawie art. 47 ust. 8 pkt 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne.

W przypadku, gdy jednolita część wód powierzchniowych występuje na kilku obszarach chronionych, przyjmuje się, że są spełnione wymagania dodatkowe, jeżeli są spełnione jednocześnie wszystkie warunki określone w pkt V–IX dla tych obszarów chronionych.

Przytoczony powyżej sposób oceny jest zgodny z zapisami rozporządzenia MŚ z dnia 21 lipca 2016 r., które odwołuje się do zapisów ustawy Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 r. (Dz.U. z 2017 r., poz. 1121 z późn. zm.). W dniu 23 sierpnia 2017 r. ogłoszona została nowelizacja ustawy Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017 r. (Dz. U. z 2017 r., poz. 1566), a jej przepisy, zgodnie z art. 574, weszły w życie bądź w dniu następującym po dniu jej ogłoszenia, bądź wejdą w życie z dniem 1 stycznia 2018 r. Należy tu jednak podkreślić, że sposób oceny spełniania dodatkowych wymagań przez obszary chronione, zarówno w przypadku starego jak i nowego Prawa wodnego, nie wynika wprost z ustawy lecz z rozporządzenia klasyfikacyjnego i ustawa z dnia 20 lipca 2017 - Prawo wodne nie wprowadzi pod tym względem istotnych zmian. Jedynie co, to obowiązujące od dnia 24 sierpnia 2017 przepisy art. 102-112, ustanawiają nowe zasady ochrony wód przed zanieczyszczeniem azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych. **Przepisy te zniosły OSN i wprowadziły obowiązek opracowania i wdrożenia programu działań ochronnych dla całego kraju** (art. 104 ust. 1). W związku z tym definicja obszarów chronionych zawarta w art. 16 pkt 32 ustawy nie uwzględnia OSN, gdyż już one nie istnieją.

6.2 Rekomendacja wskaźników charakteryzujących fizykochemiczne elementy oceny obszarów chronionych

Na podstawie szczegółowego przeglądu wymogów do oceny spełnienia celów dodatkowych dla obszarów chronionych, dokonanego w rozdziale 1.3, opracowane zostały poniższe rekomendacje dla obszarów chronionych w zakresie wskaźników fizykochemicznych.

- **Jednolite części wód powierzchniowych przeznaczone do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi**

Analizę wymagań co do zakresu monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi w zakresie parametrów fizykochemicznych, wynikających z obowiązujących przepisów, przedstawia tabela 6.1.

Tabela 6.1 Szczegółowy zakres monitoringu JCWP wykorzystywanych do poboru wody pitnej – wskaźniki fizykochemiczne normowane przez dyrektywę 98/83/WE

Grupa wskaźników	Wskaźnik	Monitorowanie w JCWP
Wskaźniki fizyczne	Zapach	Tak
	Barwa	
	Smak	Nie – monitoring tylko w wodzie po uzdatnieniu
	Mętność	Tak (jako zawiesiny ogólne – wskaźnik monitorowany również dla potrzeb klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego JCWP – tylko dla cieków, z wyjątkiem typu 0)
Wskaźniki warunków tlenowych i zanieczyszczeń organicznych	ChZT-Mn	Tak – są to również wskaźniki monitorowane dla potrzeb klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego JCWP (ChZT-Mn, OWO, siarczany i chlorki są wskaźnikami stanu/potencjału ekologicznego tylko dla cieków (ChZT-Mn, siarczany i chlorki – z wyjątkiem typu 0, OWO – z wyjątkiem cieków typu 0 będących kanałami). Przewodność stanowi wskaźnik stanu/potencjału ekologicznego zarówno cieków (z wyjątkiem cieków typu 0 będących kanałami), jak i jezior
	OWO	
Wskaźniki zasolenia	Przewodność	Tak
	Siarczany	
	Chlorki	
	Sód	
Wskaźniki zakwaszenia	pH	Tak – są to również wskaźniki monitorowane dla potrzeb klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego JCWP
Substancje biogenne	Jony amonowe	(pH jest wskaźnikiem stanu/potencjału ekologicznego tylko dla cieków, z wyjątkiem cieków typu 0 będących kanałami; w przypadku klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego jezior azot amonowy, azotanowy i azotynowy sumuje się łącznie z azotem organicznym, jako azot ogólny)
	Azotany	
	Azotyny	
Specyficzne syntetyczne i niesyntetyczne substancje zanieczyszczające	Arsen	
	Bor	
	Chrom ogólny	
	Miedź	
	Glin	
	Cyjanki ogółem	
	Selen	
	Antymon	
Fluorki		
Substancje priorytetowe oraz niepriorytetowe związki chloroorganiczne	Benzen	Tak – są to również wskaźniki monitorowane dla potrzeb klasyfikacji stanu chemicznego JCWP. Trichlorometan jest także ubocznym produktem dezynfekcji wody.
	Kadm	
	1,2-dichloroetan	
	Ołów	
	Rtęć	
	Nikiel	
	WWA	
	Trichlorometan	
	Pestycydy	
	Trichloroeten	
	Tetrachloroeten	

Grupa wskaźników	Wskaźnik	Monitorowanie w JCWP
Uboczne produkty dezynfekcji wody	Bromiany	Nie – monitoring tylko w wodzie po uzdatnieniu.
	Trihalometany (z wyjątkiem trichlorometanu)	
Produkty depolimeryzacji materiałów do uzdatniania wody i budowy instalacji wodociągowych	Akrylamid	
	Chlorek winylu	
	Epichlorohydryna	
Inne substancje chemiczne	Żelazo	Tak – są to wskaźniki pokrewne metalom z grupy substancji specyficznych i priorytetowych.
Substancje priorytetowe oraz niepriorytetowe związki chloroorganiczne	Benzen	Tak – są to również wskaźniki monitorowane dla potrzeb klasyfikacji stanu chemicznego JCWP. Trichlorometan jest także ubocznym produktem dezynfekcji wody.
	Kadm	
	1,2-dichloroetan	
	Ołów	
	Rtęć	
	Nikiel	
	WWA	
	Trichlorometan	
	Pestycydy	
	Trichloroeten	
Uboczne produkty dezynfekcji wody	Bromiany	Nie – monitoring tylko w wodzie po uzdatnieniu.
	Trihalometany (z wyjątkiem trichlorometanu)	
Produkty depolimeryzacji materiałów do uzdatniania wody i budowy instalacji wodociągowych	Akrylamid	
	Chlorek winylu	
	Epichlorohydryna	
Inne substancje chemiczne	Żelazo	Tak – są to wskaźniki pokrewne metalom z grupy substancji specyficznych i priorytetowych.
	Mangan	

Zgodnie z art. 22 ust. 1 RDW, dyrektywy EWG, 75/440/EWG z dnia 16 czerwca 1975 r. (Dz. Urz. WE L 194 z 25.07.1975) oraz 79/869/EWG z dnia 9 października 1979 r. (Dz. Urz. WE L 271 z 29.10.1979), obie odnoszące się do wód wykorzystywanych na cele spożywcze, utraciły moc siedem lat od dnia wejścia w życie RDW, czyli 22 grudnia 2007 r. Dyrektywy te nie są formalnie wdrażane przez ustawę z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne (brak ich w odnośniku nr 1 do ustawy), jednak projektodawca (Ministerstwo Środowiska) wprowadził do niej, a ustawodawca podtrzymał wynikające z tych dyrektyw przepisy (tab. 6.2).

Nie jest jasna przyczyna faktycznej transpozycji przepisów uchylonych dyrektyw EWG do prawa polskiego. Można zakładać, że jedyną racjonalną przesłanką była chęć wykorzystania starych przepisów europejskich, jako najprostszego i dającego się najszybciej zastosować narzędzia do osiągnięcia dodatkowego celu środowiskowego, sformułowanego w art. 7 ust. 2 RDW dla obszarów chronionych – JCWP wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę pitną, jakim jest spełnianie przez wodę po uzdatnieniu wymagań dyrektywy 98/83/WE. Ewentualne alternatywne rozwiązania wymagałyby bowiem przeprowadzenia, być może czasochłonnych

i kosztownych, ekspertyz w dziedzinie chemii, mikrobiologii oraz efektywności metod uzdatniania wody.

Tabela 6.2 Regulacje dyrektyw 75/440/EWG i 79/869/EWG a przepisy ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne

Dyrektywy EWG	Ustawa – Prawo wodne
<p><u>Art. 4 ust. 3 dyrektywy 75/440/EWG</u> <i>Wody powierzchniowe posiadające cechy fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne różniące się nieznacznie od obowiązkowych wartości granicznych odpowiadających oczyszczaniu rodzaju A3 nie mogą być wykorzystywane do pozyskiwania wody pitnej. (...)</i></p>	<p><u>Art. 73</u> <i>Wody powierzchniowe, które nie spełniają wymagań określonych w przepisach wydanych na podstawie art. 74 ust. 1, nie mogą być wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi.</i></p>
<p><u>Art. 3 ust. 1 dyrektywy 75/440/EWG</u> <i>Państwa Członkowskie określą dla wszystkich punktów pobierania próbek lub dla każdego indywidualnego punktu pobierania próbek wartości mające zastosowanie do wód powierzchniowych w przypadku wszystkich parametrów podanych w załączniku II. (...)</i></p>	<p><u>Art. 74 ust. 1</u> <i>Minister właściwy do spraw gospodarki wodnej w porozumieniu z ministrem właściwym do spraw zdrowia określi, w drodze rozporządzenia, wymagania, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, a także częstotliwość pobierania próbek wody, metodyki referencyjne analiz (...).</i></p>
<p><u>Art. 6 ust. 1 dyrektywy 79/869/EWG</u> <i>Właściwe władze Państw Członkowskich ustalają częstotliwości pobierania próbek i dokonywania analiz każdego parametru dla każdego punktu pobierania próbek.</i></p>	
<p><u>Art. 3 ust. 2 dyrektywy 79/869/EWG</u> <i>Państwa Członkowskie stosują referencyjne metody pomiaru, określone w załączniku I do niniejszej dyrektywy, w jak najszerszym zakresie.</i></p>	
<p><u>Art. 2 dyrektywy 75/440/EWG</u> <i>Do celów niniejszej dyrektywy wody powierzchniowe dzielą się zgodnie z wartościami granicznymi na trzy kategorie: A1, A2 i A3, które odpowiadają stosownym standardowym metodom uzdatniania podanym w załączniku I. (...)</i></p>	<p><u>Art. 74 ust. 2</u> <i>Wydając rozporządzenie, o którym mowa w ust. 1, minister właściwy do spraw gospodarki wodnej uwzględni podział wód na 3 kategorie w dostosowaniu do standardowych procesów uzdatniania, jakim wody, z uwagi na ich zanieczyszczenie, powinny być poddane w celu uzyskania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (...).</i></p>

Jeżeli teza ta jest prawdziwa, to klasyfikacja JCWP przeznaczonych do poboru wody pitnej, mimo iż bazująca na nieobowiązujących dyrektywach EWG, powinna dotyczyć wskaźników, dla których prawodawca europejski określił normy jakości w dyrektywie 98/83/WE. Jest to klasyfikacja specjalna, czyli funkcjonująca niezależnie od klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (stanu/potencjału ekologicznego i stanu chemicznego), może więc (i musi) odnosić się do wszystkich typów cieków i jezior, na których zlokalizowane są ujęcia wody pitnej. W związku z powyższym, proponowane jest następujące rozszerzenie zakresu klasyfikowanych wskaźników:

- z grupy wskaźników fizycznych – zapach, barwa i zawiesiny ogólne;

- z grupy wskaźników warunków tlenowych i zanieczyszczeń organicznych – ChZT-Mn i OWO;
- z grupy wskaźników zasolenia – przewodność, siarczany, chlorki i sól;
- z grupy wskaźników zakwaszenia – pH;
- z grupy substancji biogenych – azot amonowy, azot azotanowy i azot azotynowy;
- z grupy specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych substancji zanieczyszczających – arsen, bor, chrom ogólny, miedź, glin, cyjanki ogółem, selen, antymon i fluorki;
- z grupy innych substancji chemicznych – żelazo i mangan.

Powyższe zestawienie pomija substancje priorytetowe oraz niepriorytetowe substancje chloroorganiczne, które choć są normowane w dyrektywie 98/83/WE, a tym samym powinny również zostać objęte klasyfikacją jakościową wód powierzchniowych ujmowanych do celów pitnych, to jednak równolegle służą do klasyfikacji stanu chemicznego, a nie stanu/potencjału ekologicznego JCWP.

Ze względu na zmiany legislacyjne wprowadzone na skutek wejścia w życie nowej ustawy Prawo wodne z 2017 r., dodatkowego komentarza wymaga monitoring jednolitych części wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Choć generalnie art. 349 ust. 2 nowego Prawa wodnego stanowi, że badania i oceny stanu wód obszarów chronionych dokonuje się w ramach PMŚ, to ustawa czyni wyjątek dla jednolitych części wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, zobowiązując do ich monitorowania przedsiębiorstwa wodociągowe (tab. 6.3).

Tabela 6.3 Przepisy nowego prawa wodnego ustalające podmioty odpowiedzialne za monitoring JCWP wykorzystywanych do celów pitnych

Jednostka redakcyjna	Tekst przepisu
Art. 349 ust. 15	Właściciele ujęć wód powierzchniowych zlokalizowanych na jednolitych częściach wód powierzchniowych przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi prowadzą badania i ocenę, o których mowa w przepisach wydanych na podstawie art. 74 ust. 1, i przekazują nieodpłatnie wyniki tych badań i ocenę Wodom Polskim, właściwym organom Inspekcji Ochrony Środowiska oraz Państwowej Inspekcji Sanitarnej.
Art. 74 ust. 1	Minister właściwy do spraw gospodarki wodnej w porozumieniu z ministrem właściwym do spraw zdrowia określi, w drodze rozporządzenia, wymagania, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, a także częstotliwość pobierania próbek wody, metodyki referencyjne analiz i sposób oceny, czy wody odpowiadają wymaganiom.

W świetle jeszcze obowiązujących aktów wykonawczych wydanych na mocy starego prawa wodnego funkcjonuje podwójny monitoring JCWP przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, tj. monitoring na potrzeby klasyfikacji zgodnie z rozporządzeniem w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych oraz monitoring obszarów chronionych według rozporządzenia monitoringowego, przy czym obydwa schematy monitoringu mają w praktyce ten sam cel – uzyskanie wody pitnej bezpiecznej dla zdrowia ludzkiego.

W aktach wykonawczych wydanych na podstawie starego Prawa wodnego istnieją również dublujące się przepisy w kwestii oceny spełniania warunków jakościowych przez jednolite części wód powierzchniowych przeznaczone do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia: § 4 rozporządzenia w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych oraz pkt VI części B załącznika nr 11 do rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r, przy czym tak naprawdę regulacje rozporządzenia „klasyfikacyjnego” zawierają w sobie przepisy rozporządzenia w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych, dodając do nich wymóg nieprzekraczania wartości granicznych przez specyficzne syntetyczne i niesyntetyczne substancje zanieczyszczające: aldehyd mrówkowy, arsen, bar, bor, chrom (VI), chrom ogólny, cynk, miedź, fenole lotne, węglowodory ropopochodne, glin, cyjanki wolne i związane, molibden, selen, srebro, tal, tytan, wanad, antymon, fluorki, beryl, kobalt oraz cynę.

W związku z przeniesieniem obowiązku monitoringu oraz oceny stanu obszarów chronionych – JCWP przeznaczonych do poboru wody na potrzeby zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia z Inspekcji Ochrony Środowiska na przedsiębiorstwa wodociągowe, należy usunąć regulacje dotyczące tych działań z rozporządzenia „klasyfikacyjnego” i „monitoringowego”. Natomiast nowe rozporządzenie w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych, wydane na podstawie art. 74 ust. 1 nowego Prawa wodnego powinno uwzględniać zakres wskaźników zgodny z RDW, a wyniki monitoringu wszystkich wskaźników oraz informacje o wynikach oceny jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych powinny być przekazywane Inspekcji Ochrony Środowiska przez przedsiębiorstwa wodociągowe, zgodnie z art. 349 ust. 15 nowego Prawa wodnego.

- ***Jednolite części wód przeznaczone do celów rekreacyjnych, w tym kąpieliskowych***

W związku z brakiem dodatkowych wymogów co do parametrów fizykochemicznych dla jakości wód przeznaczonych do kąpeli, do monitorowania i klasyfikacji tego typu wód nie rekomenduje się wskaźników fizykochemicznych innych niż służące do klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego JCWP.

- ***Obszary chronione występujące na obszarach wrażliwych na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami pochodzącymi ze źródeł komunalnych oraz obszary chronione narażone na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych***

Ewentualny monitoring wykonywany zgodnie z art. 15 ust. 2 dyrektywy 91/271/EWG powinien obejmować wskaźniki, dla których dyrektywa określa normy emisji. Oznacza to, że oprócz wskaźników fizykochemicznych służących do klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego danego typu JCWP należy monitorować:

- w ciekach typu 0 będących kanałami – zawiesiny ogólne, BZT₅, ChZT-Cr, azot ogólny i fosfor ogólny;
- w ciekach typu 0 będących zbiornikami zaporowymi – zawiesiny ogólne;
- w jeziorach – zawiesiny ogólne, BZT₅ i ChZT-Cr.

Należy tu podkreślić, że art. 15 ust. 2 dyrektywy 91/271/EWG wprowadza wymóg odpowiedniego monitoringu wód, do których są zrzucane ścieki komunalne, tylko tam, **gdzie**

przewiduje się znaczący wpływ zrzutów na stan środowiska. Art. 75 pkt 2 lit. d i e ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne zakazuje wprowadzania ścieków do jezior oraz do cieków naturalnych i kanałów będących dopływami jezior, jeżeli czas dopływu ścieków do jeziora byłby krótszy niż 24 godziny. Oznacza to, że w przypadku jezior przepis ten nie powinien znajdować zastosowania.

W przypadku ochrony wód przed zanieczyszczeniem azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych, nowe zasady wprowadzone ustawą Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017 r., nakładają obowiązek opracowania i wdrożenia programu działań ochronnych dla całego kraju. Miarą skuteczności programu działań ochronnych jest monitoring stężeń azotanów. Zatem, jedynym wskaźnikiem, który musi być w tym przypadku monitorowany, jest azot azotanowy, który jest monitorowany także na potrzeby oceny stanu/potencjału ekologicznego JCWP.

- ***Obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków, dla których utrzymanie lub poprawa stanu wód jest ważnym czynnikiem w ich ochronie***

Przepisy Unii Europejskiej nie wymagają rozszerzenia monitoringu JCWP – obszarów ochrony przyrody, o wskaźniki inne niż niezbędne do klasyfikacji stanu chemicznego oraz stanu/potencjału ekologicznego. Konieczne może być jedynie zwiększenie częstotliwości monitoringu niektórych wskaźników w sytuacji nieosiągnięcia celów środowiskowych.

Nie stoi to jednak na przeszkodzie do samodzielnego wprowadzenia przez państwa członkowskie dodatkowych wskaźników do monitorowania i/lub ustalenia specjalnych granic klas stanu/potencjału ekologicznego, bądź nawet wprowadzenia specjalnej klasyfikacji dla określonych wskaźników w niektórych typach JCWP albo JCWP istotnych dla istnienia siedlisk lub bytowania gatunków szczególnie wrażliwych na pewne zanieczyszczenia wód. Takie działania będą wymagały stosownych ekspertyz przyrodniczych dla poszczególnych obszarów chronionych.

- ***Obszary przeznaczone do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym***

Art. 85 ust. 4 ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne upoważnia ministra właściwego do spraw rybołówstwa (którym jest minister gospodarki morskiej i żeglugi śródlądowej) do określenia, w drodze rozporządzenia, gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym oraz obszarów przeznaczonych do ochrony tych gatunków. Wstępny projekt rozporządzenia, który 25 kwietnia 2017 r. został informacyjnie przekazany do Sejmu wraz z projektem ustawy – Prawo wodne uznaje za organizmy wodne o znaczeniu gospodarczym dwa gatunki ryb: troć wędrowną (*Salmo trutta m. trutta*) oraz węgorza (*Anguilla anguilla*). W załącznikach nr 1 i 2 do projektowanego rozporządzenia, za obszary ochrony troci wędrownej i węgorza uznaje się jednolite części wód będące ciekami naturalnymi i zbiornikami zaporowymi. Art. 1 ust. 4 lit. a) i b) dyrektywy 78/659/EWG (2006/44/WE) wyróżniał „wody łososiowe”, w których żyje lub będzie mógł żyć między innymi pstrąg (*Salmo trutta*) – w tym rzecz jasna troć wędrowną (*Salmo trutta m. trutta*), oraz „wody karpiove”, w których żyje lub będzie mógł żyć między innymi węgorz (*Anguilla anguilla*).

Pytanie, czy stosować w odniesieniu do tych wód specjalną klasyfikację i monitoring wskaźników fizykochemicznych, wzorowane na postanowieniach dyrektywy 78/659/EWG (2006/44/WE), pozostaje otwarte albowiem rzetelnie podjęta decyzja, tak jak w przypadku obszarów ochrony przyrody, wymagałaby uprzedniego wykonania ekspertyz naukowych. Jeśli tak, to zakres obejmowałby wskaźniki monitorowane w celu klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego (dla cieków typu 0 będących zbiornikami zaporowymi uzupełniony o zawiesiny ogólne i azot amonowy) oraz amoniak niejonowy (niezdysocjowany) i chlor pozostały, zwykle niewystępujący w wodach naturalnych, natomiast mogący się pojawiać w miejscu zrzutu ścieków poddanych dezynfekcji (Dojlido 1999). Należałoby w takiej sytuacji określić granice stanu/potencjału ekologicznego dla amoniaku i chloru w poszczególnych typach JCWP wyznaczonych jako obszary ochrony troci wędrownej oraz węgorza. Należy tu jednak wyraźnie podkreślić konieczność przeprowadzenia stosownych badań w celu stwierdzenia, czy rzeczywiście istnieje zagrożenie dla obydwu gatunków ryb wywołane zanieczyszczeniem wód akurat tymi substancjami oraz czy nie ma potrzeby ustanowienia dodatkowej klasyfikacji dla jeszcze innych wskaźników nieobjętych klasyfikacją stanu/potencjału ekologicznego JCWP.

Podsumowując, poniższe zestawienie przedstawia wskaźniki charakteryzujące elementy fizykochemiczne służące do oceny spełniania wymogów dodatkowych dla obszarów chronionych, rekomendowane do monitoringu i klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych (tab. 6.4).

Tabela 6.4 Monitoring i klasyfikacja dodatkowych wskaźników fizykochemicznych (oprócz wskaźników stanu/potencjału ekologicznego danego typu JCWP) dla JCWP stanowiących obszary chronione

Obszary chronione	Monitoring	Klasyfikacja
Jednolite części wód przeznaczone do poboru wody pitnej	W związku z klasyfikacją specjalną dodatkowy monitoring: <u>Cieki typu 0 (kanały):</u> zapach, barwa, zawiesiny ogólne, ChZT-Mn, OWO, przewodność, siarczyn, chlorki, sól, pH, azot amonowy, azot azotanowy, azot azotynowy, żelazo, mangan, <u>Cieki typu 0 (zbiorniki zaporowe):</u> zapach, barwa, zawiesiny ogólne, ChZT-Mn, siarczyn, chlorki, sól, azot amonowy, azot azotynowy, żelazo, mangan, <u>Cieki pozostałych typów:</u> zapach, barwa, sól, żelazo, mangan, <u>Jezióra:</u> zapach, barwa, zawiesiny ogólne, ChZT-Mn, OWO, siarczyn, chlorki, pH, sól, żelazo, mangan.	Klasyfikacja specjalna (niezależna od klasyfikacji stanu/potencjału ekologicznego – podano więc wszystkie wskaźniki, nie tylko dodatkowe): <u>Wszystkie typy cieków i jezior, na których znajdują się ujęcia wody pitnej:</u> zapach, barwa, zawiesiny ogólne, ChZT-Mn, OWO, przewodność, siarczyn, chlorki, sól, pH, azot amonowy, azot azotanowy, azot azotynowy, arsen, bor, chrom ogólny, miedź, glin, cyjanki ogólny, selen, antymon, fluorki, żelazo, mangan.
Jednolite części wód przeznaczone do kąpielii	Brak potrzeby monitoringu dodatkowych wskaźników.	Brak potrzeby klasyfikacji dodatkowych wskaźników.
Obszary wrażliwe na eutrofizację wywołaną zanieczyszczeniami komunalnymi	Dodatkowy monitoring w przypadku znaczącego oddziaływania ścieków na środowisko: <u>Cieki typu 0 (kanały):</u> zawiesiny ogólne, BZT₅, ChZT-Cr, azot ogólny, fosfor ogólny, <u>Cieki typu 0 (zbiorniki zaporowe):</u> zawiesiny ogólne,	Brak potrzeby klasyfikacji dodatkowych wskaźników.

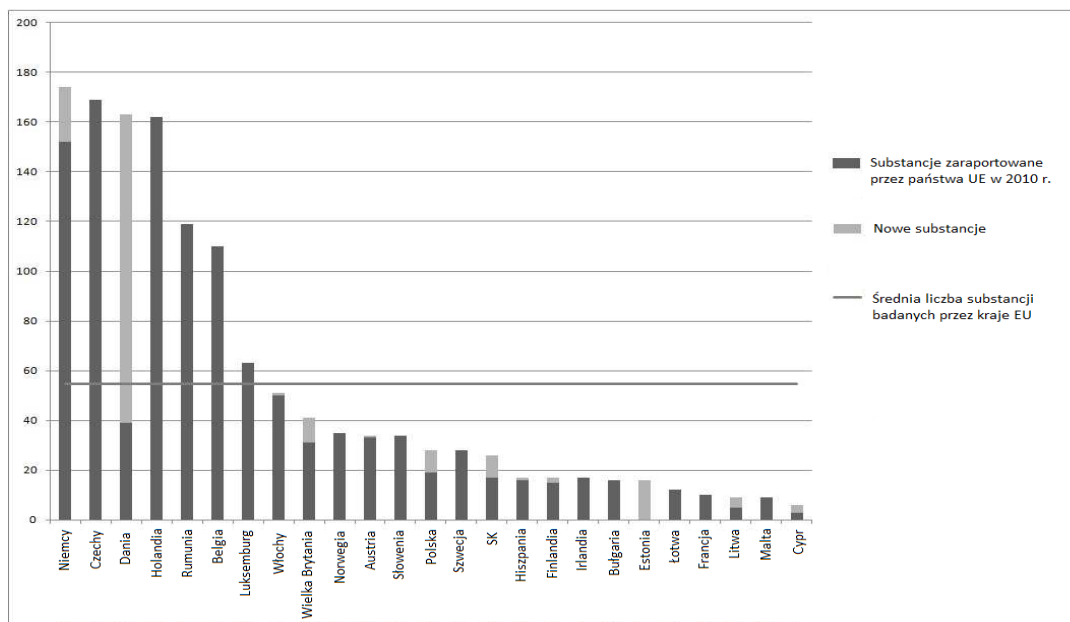
Obszary chronione	Monitoring	Klasyfikacja
	<u>Jeziora:</u> <i>zawiesiny ogólne, BZT₅, ChZT-Cr.</i>	
Obszary przeznaczone do ochrony siedlisk lub gatunków	Ewentualny dodatkowy monitoring wymaga ekspertyzy przyrodniczej.	Ewentualna dodatkowa klasyfikacja wymaga ekspertyzy przyrodniczej.
Obszary przeznaczone do ochrony gatunków zwierząt wodnych o znaczeniu gospodarczym	Ewentualny dodatkowy monitoring: <u>Cieki typu 0 (zbiorniki zaporowe):</u> <i>zawiesiny ogólne, azot amonowy,</i> <u>Cieki naturalne pozostałych typów:</u> <i>amoniak niejonowy (niezdysocjowany), chlor pozostały</i> (zalecana ekspertyza w celu ustalenia zasadności monitorowania tych lub jeszcze innych wskaźników).	Ewentualna dodatkowa klasyfikacja: <u>Cieki typu 0 (zbiorniki zaporowe):</u> <i>zawiesiny ogólne, azot amonowy,</i> <u>Cieki naturalne pozostałych typów:</u> <i>amoniak niejonowy (niezdysocjowany), chlor pozostały</i> (zalecana ekspertyza w celu ustalenia zasadności klasyfikowania tych lub jeszcze innych wskaźników).

7. SUBSTANCJE SPECYFICZNE SYNTETYCZNE I NIESYNTETYCZNE W OCENIE STANU EKOLOGICZNEGO WÓD

7.1 Monitoring substancji szczególnie niebezpiecznych w wodach krajów Europy

Środowiskowe normy jakości dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych i niesyntetycznych) są istotne dla wdrażania RDW. Ich badania mają na celu ochronę naturalnych ekosystemów wodnych przed zanieczyszczeniem toksycznymi substancjami. Ocena parametrów fizykochemicznych, do których należą ww. substancje wraz z oceną na podstawie elementów biologicznych i hydromorfologicznych determinuje ocenę stanu ekologicznego. W przypadku, stwierdzenia przekroczenia choćby jednej substancji z grupy specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych i niesyntetycznych (grupa 3.6) pomimo, iż stan elementów biologicznych oceniony jest jako dobry, końcowa ocena stanu ekologicznego zbiornika nie może być wyższa niż umiarkowana.

Państwa członkowskie UE klasyfikują stan ekologiczny na podstawie bardzo zróżnicowanej liczby substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (rys. 7.1). Dane dotyczące specyficznych zanieczyszczeń w dorzeczach zostały przekazane Komisji Europejskiej po raz pierwszy w 2010 roku. W raporcie sporządzonym przez Arle i in. w 2012 porównane zostały środowiskowe normy jakości specyficznych zanieczyszczeń w dorzeczu na podstawie danych przedłożonych przez państwa członkowskie w 2010 roku. Największa liczba substancji została zaraportowana przez Czechy i Holandię, odpowiednio 169 i 162. Na trzecim miejscu znalazły się Niemcy, gdzie przebadane zostały 152 substancje, natomiast najmniejsza ich liczba – jedynie trzy substancje – została zgłoszona przez Cypr.



Rys. 7.1. Porównanie liczby badanych substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego w 25 krajach UE (na podstawie Arle i in. 2012)

Po spotkaniu grupy ECOSTAT w Brukseli w 2012 roku oraz w Isprze w 2013 roku postanowiono powtórzyć porównanie norm jakości specyficznych substancji szkodliwych dla środowiska wodnego. W tym celu państwa członkowskie zostały poproszone o sporządzeniu wykazu

standardów jakości ww. substancji. Substancje zostały zidentyfikowane według nazwy oraz numeru CAS. Odpowiedziało 19 państw, jednak nie wszystkie przesłały nowe dane. Piętnaście państw wymieniło nowe substancje lub dodało nowe standardy. Łącznie z 25 krajów europejskich zaraportowane zostały 452 substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, natomiast średnia ich liczba przypadająca na jedno państwo wynosi 55 (Irmer i in. 2014).

W większości krajów liczba badanych zanieczyszczeń waha się w zakresie od kilku do około 40. Do grupy tej należy również Polska, gdzie aktualnie badane są 24 substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego (tab. 7.1). Spośród nich miedź i cynk zostały wymienione w 21 krajach, są zatem najczęściej monitorowanymi substancjami w UE. Substancjami badanymi przez większość krajów są: chrom - 20 krajów i arsen - 19 krajów. W 14 krajach badane są również ksyleny, a w 13 toluen, które nie znalazły się na liście substancji z grupy 3.6. badanych w Polsce. Pozostałe substancje, badane rutynowo w polskim monitoringu wód śródlądowych, badane są w różnym zakresie w pozostałych krajach UE (tab. 7.1), natomiast aldehyd mrówkowy, fenole lotne oraz węglowodory ropopochodne badane są jedynie w Polsce.

Tabela 7.1 Wykaz wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego zgodnie badanych w Polsce oraz liczba krajów UE badających te substancje

Numer CAS	Numer wskaźnika	Wskaźnik	PL	Pozostałe kraje UE (liczba)
50-00-0	3.6.1	Aldehyd mrówkowy	X	-
7440-38-2	3.6.2	Arsen	X	19
7440-39-3	3.6.3	Bar	X	7
7440-42-8	3.6.4	Bor	X	7
brak	3.6.5	Chrom sześciowartościowy	X	20
7440-47-3	3.6.6	Chrom ogólny	X	-
7440-66-6	3.6.7	Cynk	X	21
7440-50-8	3.6.8	Miedź	X	21
brak	3.6.9	Fenole lotne - indeks fenolowy	X	-
brak	3.6.10	Węglowodory ropopochodne - indeks oleju mineralnego	X	-
7429-90-5	3.6.11	Glin	X	2
57-12-5	3.6.12	Cyjanki wolne	X	9
brak	3.6.13	Cyjanki związane	X	1
7439-98-7	3.6.14	Molibden	X	1
7782-49-2	3.6.15	Selen	X	9
7440-22-4	3.6.16	Srebro	X	6
15035-09-3	3.6.17	Tal	X	5
7440-32-6	3.6.18	Tytan	X	2
14867-38-0	3.6.19	Wanad	X	5
35734-21-5	3.6.20	Antymon	X	5
brak	3.6.21	Fluorki	X	8
1932-52-9	3.6.22	Beryl	X	5
7440-48-4	3.6.23	Kobalt	X	8
brak	3.6.24	Cyna	X	5

Z przytoczonego raportu wynika, że nie istnieje jednolita i oficjalna technika pobierania próbek, a normy dla wielu substancji na poziomie europejskim są bardzo różne.

7.2 Wymogi do monitorowania substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficzne zanieczyszczenia syntetyczne i niesyntetyczne)

Załącznik 6 do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187) wymienia 24 substancje, uznane za szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego i podaje dla nich normy środowiskowe (tab. 7.2). Dobór wskaźników przyjętych do monitorowania w tej grupie nie jest do końca jasny. Załącznik do rozporządzenia Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 roku (poz. 503), mówiący o wartościach wskaźników zanieczyszczeń śródlądowych wód powierzchniowych obejmował 13 substancji spośród 24 wymienionych we współczesnym rozporządzeniu klasyfikacyjnym. Rozporządzenie MŚ z 2008 roku (Dz.U. nr 162, poz. 1008) w załączniku 5 wprowadzało już listę 23 substancji (z wyłączeniem aldehydu mrówkowego). Obecnie obowiązujący wykaz wszedł w życie zgodnie z rozporządzeniem z 2011 roku (Dz.U. nr 257, poz. 1545) i pozostał niezmienny co do zakresu oraz obowiązujących wartości granicznych aż do chwili obecnej.

Tabela 7.2 Wartości graniczne dla dobrego i umiarkowanego stanu/potencjału ekologicznego wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego zgodnie z załącznikiem 6 do rozporządzenia MŚ z 2016 r. (Dz.U. 2016, poz. 1187) oraz w poszczególnych okresach obowiązywania kolejnych rozporządzeń klasyfikacyjnych

Numer wskaźnika	Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna		
			1991 (II klasa)	2008-2014	2016
3.6.1	Aldehyd mrówkowy	mg/l	≤ 0,05	≤ 0,05 ¹	≤ 0,05
3.6.2	Arsen	mg As/l	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.3	Bar	mg Ba/l	-	≤ 0,5	≤ 0,5
3.6.4	Bor	mg B/l	≤ 1	≤ 2	≤ 2
3.6.5	Chrom sześciowartościowy	mg Cr ⁶⁺ /l	≤ 0,05	≤ 0,02	≤ 0,02
3.6.6	Chrom ogólny	mg Cr/l	-	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.7	Cynk	mg Zn/l	≤ 0,2	≤ 1	≤ 1
3.6.8	Miedź	mg Cu/l	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.9	Fenole lotne - indeks olejowy	mg/l	≤ 0,02	≤ 0,01	≤ 0,01
3.6.10	Węglowodory ropopochodne - indeks oleju mineralnego	mg/l	-	≤ 0,2	≤ 0,2
3.6.11	Glin	mg Al/l	-	≤ 0,4	≤ 0,4
3.6.12	Cyjanki wolne	mg CN/l	≤ 0,01	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.13	Cyjanki związane	mg Me(CN) _x /l	≤ 2	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.14	Molibden	mg Mo/l	-	≤ 0,04	≤ 0,04

¹ włączony do wykazu dopiero od 2011 na mocy rozporządzenia MŚ z 2011 r. (Dz.U. Nr 257, poz. 1545)

Numer wskaźnika	Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna		
			1991 (II klasa)	2008-2014	2016
3.6.15	Selen	mg Se/l	≤ 0,01	≤ 0,02	≤ 0,02
3.6.16	Srebro	mg Ag/l	≤ 0,01	≤ 0,005	≤ 0,005
3.6.17	Tal	mg Tl/l	-	≤ 0,002	≤ 0,002
3.6.18	Tytan	mg Ti/l	-	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.19	Wanad	mg V/l	≤ 1,0	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.20	Antymon	mg Sb/l	-	≤ 0,002	≤ 0,002
3.6.21	Fluorki	mg F/l	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5
3.6.22	Beryl	mg Be/l	-	≤ 0,0008	≤ 0,0008
3.6.23	Kobalt	mg Co/l	-	≤ 0,05	≤ 0,05
3.6.24	Cyna	mg Sn/l	-	-	-

7.3 Przekroczenia wskaźników charakteryzujących substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego w wodach Polski

W przypadku substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, w wodach polskich badane są wszystkie wskazane w załączniku 6 do rozporządzenia substancje z grupy 3.6.

Niemniej jednak, spośród 938 JCWP rzecznych, w których badano substancje syntetyczne i niesyntetyczne w ramach PMŚ w latach 2010-2015, przekroczenia zanotowano zaledwie w 46 (niecałe 5%). W przypadku 38 rzek stwierdzono przekroczenie po jednej substancji, w sześciu rzekach – dwóch substancji. Przekroczenia trzech substancji (fenoli lotnych, węglowodorów ropopochodnych – indeksu mineralnego oraz cyjanków związanych) odnotowano w jednej JCWP (PLRW2000521292 Wąwolnica), natomiast w jednej JCWP rzecznej (PLRW20000212838 Sztolnia) zanotowano aż cztery przekroczenia (tal, miedzi, chromu ogólnego oraz chromu sześciowartościowego).

W analizowanych rzekach najczęściej przekraczane były normy dla węglowodorów ropopochodnych – indeksu oleju mineralnego (14 JCWP) oraz fenoli lotnych – indeksu fenolowego (11 JCWP), a także tal (9 JCWP) i aldehyd mrówkowy (4 JCWP). W przypadku pozostałych substancji przekroczenia odnotowywano sporadycznie (tab. 7.3). Należy także podkreślić, że żadne ze zidentyfikowanych przekroczeń nie zostało zweryfikowane powtórными badaniami, a więc nie zostało potwierdzone.

Wśród jezior badanych w PMŚ, w latach 2010-2015, w 21 zanotowano przekroczenia substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (specyficznych zanieczyszczeń syntetycznych i niesyntetycznych). Przekroczenia te dotyczyły trzech substancji tj.: aldehydu mrówkowego, fenoli lotnych oraz węglowodorów ropopochodnych - indeksu olejowego (tab. 7.3). Większość przekroczeń (10 jezior) notowano w województwie podlaskim. Dotyczyły one w większości przypadków węglowodorów ropopochodnych - indeksu olejowego. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku JCWP rzecznych. Dodatkowo w jeziorze Kolno (PLLW30038) stwierdzono również przekroczenie aldehydu mrówkowego. Przekroczenia węglowodorów ropopochodnych - indeksu olejowego notowano również w dwóch jeziorach położonych w województwie wielkopolskim – jezioro Bnińskie (PLLW10148) oraz jezioro Śremskie (PLLW10292). Przekroczenia fenoli lotnych stwierdzono jedynie w województwie kujawsko-pomorskim i dotyczyły one sześciu jezior.

Natomiast przekroczenia aldehydu mrówkowego, poza wspomnianym wcześniej jeziorem Kolno, zanotowano w jeziorze Trzesiecko (PLLW10533), położonym na terenie województwa zachodniopomorskiego oraz Jeziorze Stryjewskim (PLLW30412), leżącym w województwie warmińsko-mazurskim.

Badania węglowodorów ropopochodnych - indeksu olejowego zostały powtórzone w trzech jeziorach: Bnińskim (PLLW10148), Śremskim (PLLW10292) oraz jeziorze Necko (PLLW30031). W przypadku jeziora Bnińskiego powtórne badania wykonano w latach 2013-2015, przekroczenia środowiskowych norm jakości dla tej substancji stwierdzono jedynie w 2013 roku. W przypadku pozostałych dwóch zbiorników w kolejnych latach badań nie odnotowano przekroczeń tych substancji. W przypadku badań jezior, powtórne badania przekroczonych substancji w kolejnym roku/latach pozwoliło na zweryfikowanie negatywne pięciu z 21 przypadków przekroczeń. Na podstawie danych z lat 2010-2015 można wnioskować, że przekroczenia notowane w pierwszym roku badań mogły stanowić jedynie przypadek – podwyższone wartości koncentracji ww. substancji nie potwierdziły się w kolejnych latach badań lub wynikać z niedokładności stosowanej metody.

Co interesujące, w wodach polskich najczęściej stwierdzane są przekroczenia standardów środowiskowych tych substancji, które nie są badane przez żaden inny kraj członkowski UE (por. tab. 7.3).

Tabela 7.3 Wykaz liczby przekroczeń substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska wodnego z grupy 3.6 w rzekach i jeziorach, badanych w latach 2010-2015 w ramach PMS

Nazwa substancji	Rzeki	Jeziora
Aldehyd mrówkowy (mg/l)	4	3
Arsen (mg/l)	-	-
Bar (mg/l)	-	-
Bor (mg/l)	1	-
Chrom sześciowartościowy (mg/l)	2	-
Chrom ogólny (suma +Cr ³ i +Cr ⁶) (mg/l)	2	-
Cynk (mg/l)	3	-
Miedź (mg/l)	2	-
Fenole lotne - indeks fenolowy (mg/l)	11	6
Węglowodory ropopochodne - indeks oleju mineralnego (mg/l)	14	8
Glin (mg/l)	3	-
Cyjanki wolne (mg/l)	-	-
Cyjanki związane (mg/l)	1	-
Molibden (mg/l)	-	-
Selen (mg/l)	-	-
Srebro (mg/l)	-	-
Tal (mg/l)	9	-
Tytan (mg/l)	-	-
Wanad (mg/l)	-	-
Antymon (mg/l)	3	-

Fluorki (mg/l)	2	-
Beryl (mg/l)	-	-
Kobalt (mg/l)	-	-
Liczba substancji z przekroczeniami	13	3

Analiza rozmieszczenia wszystkich JCWP, w których stwierdzono przekroczenia jakiejkolwiek z substancji z grupy 3.6 pozwoliła na wskazanie obszarów Polski, gdzie incydenty przekroczeń mają miejsce; były to głównie obszary województwa podlaskiego (rzeki i jeziora), obszar Polski Centralnej (jeziora województwa kujawsko-pomorskiego) oraz obszar Wyżyny Śląskiej (rzeki).

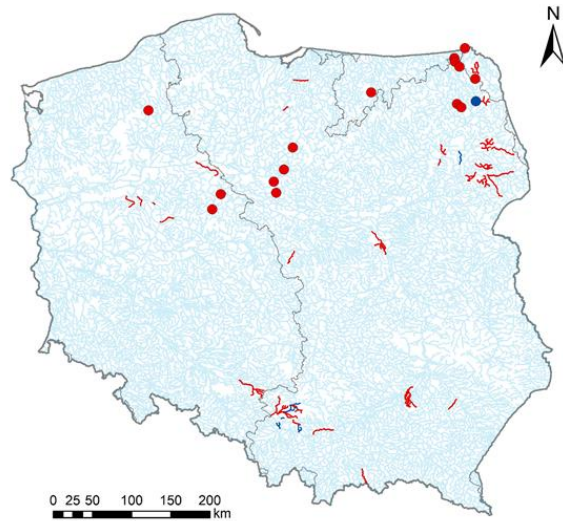
Z kolei analiza rozmieszczenia JCWP śródlądowych z przekroczonymi normami środowiskowymi dla poszczególnych substancji z grupy 3.6 na terenie Polski pozwoliła na wskazanie obszarów o zwiększonym prawdopodobieństwie występowania przekroczeń danych substancji (rys. 7.2). Analiza taka, z oczywistych względów, mogła być zrobiona jedynie dla czterech substancji, których przekroczenia stwierdzono w znacznej liczbie JCWP. W przypadku substancji stwierdzanych sporadycznie trudno mówić o poszukiwaniu zależności przestrzennych.

Wyraźne zależności przestrzenne wykazywały przekroczenia węglowodorów ropopochodnych – indeksu oleju mineralnego, stwierdzane zarówno w rzekach, jak i jeziorach niemal wyłącznie na terenie województwa podlaskiego, a mniej licznie w rzekach województwa wielkopolskiego. Wyraźny wzorec rozmieszczenia wykazywał także tal, którego przekroczenia stwierdzano wyłącznie w JCWP rzek województwa śląskiego (okolice Dąbrowy Górniczej). Przekroczenia fenoli lotnych i aldehydu mrówkowego, jakkolwiek stosunkowo liczne, nie wykazywały wyraźnej zależności przestrzennej, chociaż w przypadku jezior przekroczenia fenoli lotnych stwierdzano wyłącznie w jeziorach województwa kujawsko-pomorskiego.

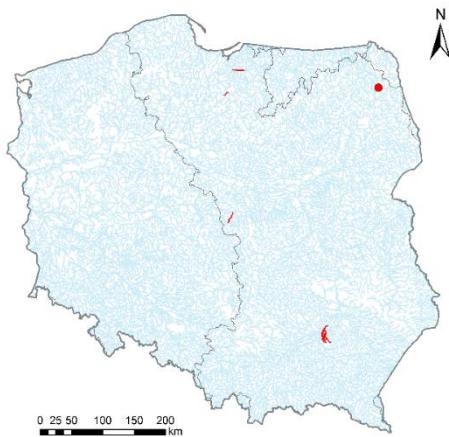
Wobec braku rzetelnej informacji na temat przyczyn włączenia obecnego zestawu 24 substancji szczególnie szkodliwych do monitoringu wód oraz faktu, że większość z nich w ciągu ostatnich sześciu lat badań nie wykazywała przekroczeń norm środowiskowych, należy dogłębnie rozpatrzyć zasadność dalszego prowadzenia monitoringu dla wszystkich 24 wskaźników. Wydaje się, że monitoring diagnostyczny można by zawęzić jedynie do substancji, których przekroczenia stwierdzano zgodnie z tabelą 7.3. Ewentualnie należałoby rozpatrzyć badanie tych substancji w monitoringu operacyjnym tylko w tych częściach wód, w których zostały stwierdzone przekroczenia (np. rzeki Wyżyny Śląskiej) oraz odstąpienie od badania wszystkich pozostałych wskaźników we wszystkich pozostałych częściach wód. Badanie wszystkich 24 wskaźników, szczególnie wobec sporadycznie lub wcale niestwierdzanych ich przekroczeń w wodach wydaje się być ekonomicznie i ekologicznie nieuzasadnione. Ponadto, wobec faktu prowadzenia monitoringu wielu z substancji szczególnie niebezpiecznych, również tych z grupy 3.6 w osadach i bocie, warto również rozpatrzyć możliwość całkowitego odstąpienia od ich monitorowania w wodzie.

Decyzja o odstąpieniu od monitorowania substancji szczególnie niebezpiecznych wymaga jednak dużo dogłębszych analiz na danych rzeczywistych, nie tylko przekroczeniach, ale i stężeniach poniżej granicy standardu środowiskowego oraz wobec stężeń tłowych. Wobec faktu przemieszczania się wielu z tych substancji, np. węglowodorów ropopochodnych czy aldehydu mrówkowego z powietrzem (Bielczyńska i Ochocka 2016) warto przeprowadzić również analizy ich depozycji atmosferycznej. Analizy takie będą przedmiotem prac w następnym etapie.

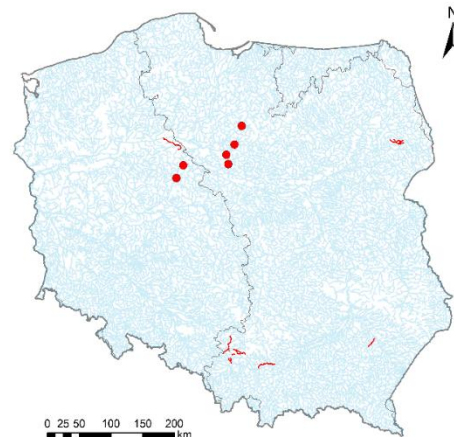
WSZYSTKIE PRZEKROCZENIA



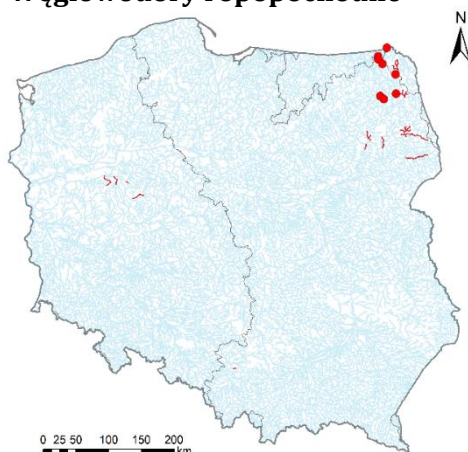
Aldehyd mrówkowy



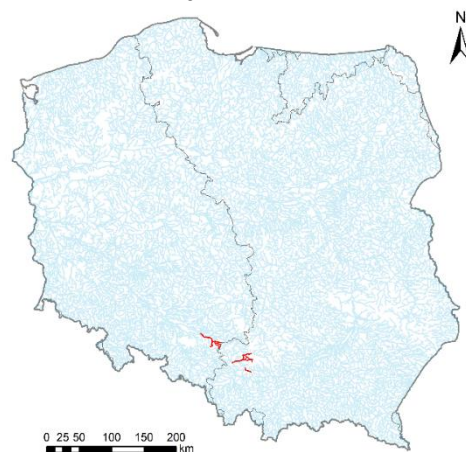
Fenole lotne - indeks fenolowy



Węglowodory ropopochodne



Tal



Rys. 7.2. Rozmieszczenie na terenie Polski JCWP rzek (obiekty liniowe) i jezior (symbol kółka), w których w latach 2010-2015 stwierdzono przekroczenia substancji szczególnie niebezpiecznych z grupy 3.6 (przekroczenia w więcej niż czterech JCWP); na mapie z przedstawionymi wszystkimi przekroczeniami, kolorem czerwonym zaznaczono JCWP z przekroczeniami jednej substancji, a kolorem granatowym JCWP z przekroczeniami dla 2-4 substancji

7.4 Weryfikacja wykazu i norm dla specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych

Ocena stanu ekologicznego obejmuje również wskaźniki fizykochemiczne, należące do grupy tzw. specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych substancji zanieczyszczających (zwanymi również w literaturze przedmiotu „substancjami specyficznymi”). Realizując zapisy RDW, każdy kraj członkowski UE opracowuje listę zanieczyszczeń specyficznych dla zlewni (RBSP - River Basin Specific Pollutants) oraz normy dla tych substancji (EQS – Ecological Quality Standards) z uwzględnieniem warunków lokalnych i regionu.

Ocena wpływu zanieczyszczeń na ekosystem wodny stanowi istotny element w kompleksowej ocenie stanu środowiska wodnego. W świetle przepisów RDW, ocena potencjalnego wpływu zanieczyszczeń na organizmy wodne odgrywa bardzo istotną rolę w procesie monitorowania i zarządzania zlewnią. Ocena ta jest szczególnie istotna w przypadku zlewni poddanych silnej antropopresji, gdzie istnieje wiele potencjalnych źródeł zanieczyszczeń komunalnych i przemysłowych.

Ramowa Dyrektywa Wodna podaje zakres zanieczyszczeń specyficznych. Określone zanieczyszczenia są zdefiniowane jako substancje, które mogą mieć szkodliwy wpływ na jakość biologiczną i które mogą być zidentyfikowane przez państwa członkowskie jako odprowadzane do wody w "znaczących ilościach". W przypadku specyficznych zanieczyszczeń niesyntetycznych, w tym metali oraz związków syntetycznych, rekomendowana lista została zamieszczona w Załączniku VIII RDW i obejmuje następujące grupy substancji:

1. Organiczne związki chlorowcowe oraz substancje, które mogą tworzyć takie związki w środowisku wodnym;
2. Organiczne związki fosforu;
3. Związki cynoorganiczne;
4. Substancje i preparaty lub produkty ich rozkładu, wobec których udowodniono, że posiadają właściwości rakotwórcze lub mutagenne lub właściwości mogące zakłócać funkcje steroidogenowe, funkcje hormonów dotarczycowych, reprodukcyjne lub inne funkcje endokrynologiczne w lub za pośrednictwem środowiska wodnego;
5. Trwałe węglowodory oraz trwałe i biokumulujące się toksyczne substancje organiczne.
6. Cyjanki;
7. Metale i ich związki;
8. Arszenik i jego związki;
9. Biocydy i środki ochrony roślin;
10. Substancje w zawiesinie;
11. Substancje, które przyczyniają się do eutrofizacji (w szczególności azotany i fosforany);
12. Substancje, które wywierają niekorzystny wpływ na bilans tlenu (i można dokonać ich pomiaru przy użyciu takich wskaźników jak BZT, ChZT itp.).

Substancje specyficzne stanowią podstawę do sklasyfikowania stanu/potencjału ekologicznego JCWP jako bardzo dobry/maksymalny (klasa I) lub dobry (klasa II). Definicje klas określa RDW, a w ślad za nią rozporządzenie definicyjne (tab. 7.4).

Tabela 7.4 Definicje klas stanu i potencjału ekologicznego JCWP w zakresie specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych

Klasa stanu / potencjału ekologicznego	Tabele 1.2.1-1.2.5 w załączniku V do dyrektywy 2000/60/WE	Załączniki nr 3 i 4 do rozporządzenia definicyjnego
Bardzo dobry stan ekologiczny / maksymalny potencjał ekologiczny (klasa I)	<p><u>Substancje syntetyczne</u></p> <p>Stężenia bliskie zeru lub poniżej poziomów wykrywalności</p> <p><u>Substancje niesyntetyczne</u></p> <p>Stężenia w zakresie odpowiadającym warunkom niezakłóconym (nieprzekraczające poziomów tła) w danym typie JCWP (bardzo dobry stan ekologiczny) lub w typie JCWP najbardziej zbliżonym do danej sztucznej lub silnie zmienionej JCWP (maksymalny potencjał ekologiczny)</p>	<p><u>Substancje syntetyczne</u></p> <p>Stężenia bliskie zeru albo poniżej poziomów wykrywalności</p> <p><u>Substancje niesyntetyczne</u></p> <p>Stężenia odpowiadające warunkom niezakłóconym dla danego typu JCWP (bardzo dobry stan ekologiczny) i nieprzekraczające stwierdzonego dla nich tła hydrogeochemicznego lub odpowiadające warunkom niezakłóconym dla najbardziej zbliżonego typu JCWP (maksymalny potencjał ekologiczny)</p>
Dobry stan ekologiczny / dobry potencjał ekologiczny (klasa II)	<p><u>Substancje syntetyczne i niesyntetyczne</u></p> <p>Stężenia nieprzekraczające norm jakości środowiska ustanowionych zgodnie z procedurą określoną w ppkt. 1.2.6 załącznika V do dyrektywy 2000/60/WE, bez naruszania wymogów dyrektywy 91/414/EWG oraz dyrektywy 98/8/WE</p>	<p><u>Substancje syntetyczne i niesyntetyczne</u></p> <p>Stężenia nieprzekraczające poziomów ustanowionych z wykorzystaniem danych o ostrej i chronicznej toksyczności substancji (norm jakości środowiska)</p>

Podczas gdy wyznacznikiem przynależności JCWP do klasy I są stężenia substancji specyficznych niemal zerowe lub niewykrywalne (w przypadku substancji syntetycznych), albo poniżej poziomów tła (w przypadku substancji niesyntetycznych), to o zaliczeniu wód do klasy II decyduje spełnianie w odniesieniu do tych substancji norm jakości środowiska, które powinny zostać określone na podstawie badań ekotoksykologicznych, zgodnie z procedurą ustanowioną w ppkt. 1.2.6 załącznika V do Ramowej Dyrektywy Wodnej (tab. 7.5).

Procedura badawcza dotyczy normowania substancji należących do grup wymienionych w pkt. 1-9 załącznika VIII do RDW.

Tabela 7.5 Zasady ustalania norm jakości środowiska dla specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych

Podstawa prawna	Ppkt 1.2.6 załącznika V do dyrektywy 2000/60/WE	Załączniki nr 3 i 4 do rozporządzenia definicyjnego
Zasady ogólne	<p>Normy jakości środowiska dla substancji wymienionych w pkt. 1-9 załącznika VIII do dyrektywy 2000/60/WE można określać dla:</p> <ul style="list-style-type: none"> - wody, - osadów dennych, 	<p>Normy jakości środowiska określa się jako dopuszczalne stężenia średnioroczne.</p>

Podstawa prawna	Ppkt 1.2.6 załącznika V do dyrektywy 2000/60/WE	Załączniki nr 3 i 4 do rozporządzenia definicyjnego
	- flory i fauny (bioty). Przy ustalaniu norm należy uwzględnić dostępne dane o trwałości i bioakumulacji tych substancji.	
Wybór taksonów do badań ekotoksykologicznych	Podstawowy zestaw taksonów, dla których należy uzyskać dane o ostrej i chronicznej toksyczności substancji, to: - glony i / lub makrofity, - rozwielitki lub organizmy reprezentatywne dla wód zasolonych, - ryby.	Należy wykorzystać dane o toksyczności ostrej i chronicznej w szczególności dla: - glonów i makrofitów, - rozwielitek i organizmów reprezentatywnych dla wód zasolonych, - ryb.
Współczynniki bezpieczeństwa ekotoksykologicznego	<p>Współczynnik = 1000: Co najmniej jedno dokładne L(E)C50* z każdego poziomu troficznego zestawu podstawowego</p> <p>Współczynnik = 100: Jedno chroniczne NOEC** (ryby lub rozwielitki)</p> <p>Współczynnik = 50: Dwa chroniczne NOEC wśród gatunków reprezentujących dwa poziomy troficzne (spośród ryb, rozwielitek i glonów)</p> <p>Współczynnik = 10: Chroniczne NOEC** wśród co najmniej trzech gatunków (zwykle spośród ryb, rozwielitek i glonów) reprezentujących trzy poziomy troficzne</p> <p>Współczynnik wyznaczany indywidualnie: Inne przypadki, obejmujące dane terenowe lub ekosystemy modelowe pozwalające bardziej precyzyjnie obliczyć i stosować współczynniki bezpieczeństwa</p>	<p>Współczynnik = 1000: Co najmniej jeden wynik badania toksyczności ostrej wyrażony jako L(E)C50* dla każdego poziomu troficznego zestawu podstawowego (ryby, rozwielitki, glony)</p> <p>Współczynnik = 100: Jeden wynik badania toksyczności chronicznej wyrażony jako NOEC dla gatunku reprezentującego jeden spośród dwóch poziomów troficznych (ryby lub rozwielitki)</p> <p>Współczynnik = 50: Dwa wyniki badań toksyczności chronicznej wyrażone jako NOEC dla gatunków reprezentujących dwa spośród trzech poziomów troficznych (ryby lub rozwielitki lub glony)</p> <p>Współczynnik = 10: Wyniki badań toksyczności chronicznej wyrażone jako NOEC** dla przynajmniej trzech gatunków reprezentujących trzy poziomy troficzne (ryby, rozwielitki i glony)</p> <p>Współczynnik wyznaczany indywidualnie: Inne przypadki, obejmujące dane terenowe lub ekosystemy modelowe pozwalające bardziej precyzyjnie obliczyć i stosować współczynniki bezpieczeństwa</p>

*L(E)C50 – LC50 (medialne stężenie śmiertelne dla 50% populacji) lub EC50 (medialne stężenie efektywne dla 50% populacji).

**NOEC – najwyższe stężenie, przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian

7.5 Geneza wykazu specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych do oceny stanu ekologicznego wód w Polsce

Normy jakości środowiska dla specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych substancji zanieczyszczających w Polsce określa załącznik nr 6 do rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r., jako graniczne wartości stężeń tych substancji w wodzie dla I i II klasy stanu/potencjału ekologicznego łącznie. Większość, bo 19 z 24 normowanych wskaźników zalicza się do grup

wymienionych w pkt. 1-9 załącznika VIII do Ramowej Dyrektywy Wodnej lecz ustalenie wartości granicznych dla klasy I i II razem nie jest do końca zgodne z RDW i rozporządzeniem definicyjnym, gdyż normy jakości środowiska powinny stanowić jedynie wyznacznik klasy II.

Z analizy załącznika nr 6 do rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2016 r. wynika, iż zakres substancji specyficznych został przeniesiony z rozporządzenia ściekowego, natomiast normy jakości środowiska w dużej mierze skopiowane zostały z rozporządzenia w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych. Ściśle rzecz ujmując, dla wszystkich 24 wskaźników istnieją normy emisji określone w rozporządzeniu ściekowym od 2002 r., niewiele ponad połowa z nich (14 z 24) jest normowana przez rozporządzenie w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych, a w przypadku prawie połowy wskaźników (10 z 24) normy jakości ustalone w rozporządzeniu klasyfikacyjnym pokrywają się z wartościami granicznymi określonymi w rozporządzeniu w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do celów pitnych. Taki stan rzeczy ma miejsce poczynając od rozporządzenia „klasyfikacyjnego” z 2008 r. (wyjątek stanowi aldehyd mrówkowy, który został dodany w 2011 r.).

Powodów, dla których powiązano normy jakości środowiska z normami jakości wód powierzchniowych wykorzystywanych do poboru wody pitnej, należy upatrywać w rozporządzeniu klasyfikacyjnym z 2004 r., częściowo wdrażającym postanowienia Ramowej Dyrektywy Wodnej w obszarze klasyfikacji JCWP. Wprowadzało ono pięć klas ogólnej jakości wód, jednak nie w pełni związanych ze stanem ekologicznym, a w dużym stopniu zależnych od kategorii A1, A2 i A3 przydatności wód do spożycia przez ludzi. Wartości graniczne niektórych wskaźników ustalone dla klasy III (odpowiadającej kategorii A2) to dzisiejsze normy dla substancji specyficznych.

Analiza przytoczonych dokumentów pozwala wnioskować, że w procesie normowania substancji specyficznych w Polsce, dla większości z nich nie przeprowadzono badań ekotoksykologicznych, lecz posłużono się określonymi wcześniej wartościami granicznymi wynikającymi z wymogów bezpieczeństwa wody dla zdrowia ludzkiego. Z kolei w przypadku substancji nieuwzględnionych przez rozporządzenie w sprawie jakości JCWP wykorzystywanych do poboru wody pitnej brak jest dostępnych opracowań zawierających wyniki badań, które uzasadniają wybór zakresu wskaźników i ustalenie norm.

7.6 Charakterystyka niesyntetycznych i syntetycznych substancji specyficznych uwzględnionych w ocenie stanu ekologicznego wód w Polsce

Przegląd charakterystyk substancji specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych dokonany poniżej miał na celu rozpoznanie źródeł pochodzenia oraz poziomu stężeń tych substancji w środowisku, identyfikację poziomu zanieczyszczenia nimi środowiska, w tym przede wszystkim wód powierzchniowych, rozpoznanie ich toksyczności dla organizmów wodnych oraz potencjalnego wpływu na kondycję zespołów biologicznych, a w konsekwencji próbę weryfikacji zasadności ich badania w ramach PMS na potrzeby oceny stanu/potencjału ekologicznego wód.

7.6.1 Aldehyd mrówkowy

Aldehyd mrówkowy (formaldehyd) to bezbarwny gaz o ostrym, drażniącym zapachu. Może być on produktem rozkładu terpenów i izoprenu, produkowanych przez rośliny. Do naturalnych źródeł aldehydu mrówkowego należy też proces wczesnej fazy rozkładu biomasy roślin. Aldehyd mrówkowy znajduje się w surowym jedzeniu (Hohreiter i Rigg 2001). Aldehydy powstają w troposferze poprzez fotochemiczne utlenianie lotnych związków organicznych. Innymi bezpośrednimi źródłami aldehydów w atmosferze są wegetacja, spalanie biomasy i procesy fizjologiczne, zachodzące w organizmach. Związki te z atmosfery mogą przedostawać się do wód powierzchniowych przez depozycję suchą, z opadem pyłów lub przez depozycję mokrą, z opadem atmosferycznym, wydaje się, że depozycja z atmosfery jest obecnie istotnym źródłem antropogenicznym formaldehydu. Badania prowadzone w województwie wielkopolskim wykazały, że średnia zawartość aldehydu mrówkowego w opadzie atmosferycznym wynosi 100 mg/m^3 , co skutkuje roczną depozycją formaldehydu rzędu 70 mg/m^2 (Dąbrowska 2013). Dąbrowska (2013) badając depozycję mokrą aldehydów w Wielkopolsce wykazała, że wiosną, podczas słabych opadów następuje największa depozycja aldehydów do wód. Latem, przy intensywniejszych opadach, zawartość aldehydów w wodach powierzchniowych ulegała rozcieńczeniu. W jeziorach, podczas najintensywniejszej depozycji atmosferycznej zawartość aldehydów była największa w warstwie przypowierzchniowej. Z kolei podczas letniej stratyfikacji termicznej, największą zawartość aldehydów odnotowano w metalimnionie (kilkakrotnie więcej niż w epilimnionie). Przypuszcza się, że koncentracja aldehydów jest spowodowana intensywnym rozwojem fitoplanktonu w tej warstwie.

Aldehyd mrówkowy znajduje zastosowanie w produkcji kosmetyków, detergentów, chemii domowej, leków i środków antyseptycznych, a także klejów, farb, lakierów, tworzyw sztucznych, pianek termoizolacyjnych. Znajduje się też w żywicach, spoiwach, w drewnie kompozytowym, czyli w surowcach używanych do produkcji mebli i paneli. Jest również dodawany do środków spożywczych, jako konserwant (pod symbolem E240). Dotyczy to szczególnie żywności suszonej i niektórych gatunków serów. Aldehyd mrówkowy jest produktem niepełnego spalania substancji zawierających węgiel (Sobczak 2012). Źródłami jego emisji są elektrociepłownie, kotłownie, spalarnie odpadów, a także spaliny samochodowe, w szczególności z samochodów bez katalizatora oraz wyposażonych w silnik Diesla (Obtułowicz i in. 2011). Formalina (30-50% roztwór aldehydu mrówkowego, stabilizowany metanolem), ze względu na wartości bakteriobójcze, grzybobójcze i przeciwwirusowe, stosowana jest w hodowlach ryb w celu zapobiegania infekcji. Stosowane są profilaktyczne kąpiele ikry, narybku i starszych ryb w roztworze formaliny. Formalina znajduje też zastosowanie w dezynfekcji sprzętu i urządzeń hodowlanych (Terech-Majewska i in. 2010). Badania kanadyjskie (Lalonde i in. 2015) wskazują na podwyższony poziom formaldehydu w wodach powierzchniowych poniżej zrzutów wody ze stawów hodowlanych, który stanowił zagrożenie toksyczności chronicznej dla bytujących tam organizmów wodnych.

Formalina jest toksyczna dla wielu gatunków ryb, owadów, mięczaków i skorupiaków. Na podstawie literatury dotyczącej głównie toksyczności ostrej formaldehydu dla 12 gatunków ryb, 3 gatunków płazów i 11 gatunków bezkręgowców wodnych bentosowych i planktonowych Hohreiter i Rigg (2001) wyznaczyli kryterium jakości wody pod względem toksyczności ostrej jako $4,58 \text{ mg/l}$, natomiast kryterium dla toksyczności chronicznej wyznaczono jako $1,61 \text{ mg/l}$. Nie znaleziono wiarygodnych badań na temat toksyczności aldehydu mrówkowego dla roślin

wyższych. Toksyczność dla glonów, testy toksykologiczne na gatunku modelowym – *Scenedesmus quadricauda* wynosi 2,5 mg/l (wg. Karty charakterystyki substancji chemicznej). Analizowane dostępne doniesienia literaturowe (aczkolwiek stosunkowo skąpe) nie wskazywały na zdolność aldehydu mrówkowego do bioakumulacji w tkankach ryb i skorupiaków.

W Polsce przekroczenia dopuszczalnej zawartości aldehydu mrówkowego w wodach odnotowano zarówno w JCWP rzecznych, jak i jeziornych, badanych w ramach PMŚ w latach 2010-2015. Części wód, w których odnotowano przekroczenia, rozproszone są na całym obszarze kraju i nie tworzą wyraźnych skupisk, które pozwalałyby wnioskować o występowaniu przekroczeń na obszarach konkretnych dorzeczy. Można zauważyć, że w województwach lubuskim, wielkopolskim, kujawsko-pomorskim, warmińsko-mazurskim i podlaskim zawartość aldehydu mrówkowego w wodach jest wyższa niż w reszcie kraju, aczkolwiek w większości JCWP nie przekracza ona wartości granicznej.

Podsumowując można stwierdzić, że aldehyd mrówkowy występuje powszechnie w środowisku, w tym w środowisku wodnym. Jest związkiem biorącym aktywny udział w przemianach metabolicznych organizmów wodnych, może również powstawać podczas reakcji utleniania związków organicznych i w procesach gnilnych. Jest to substancja o szybkim tempie degradacji, która nie kumuluje się ani w tkankach roślin i zwierząt ani w osadach. Jego dostawa ze ściekami limitowana jest poprzez wprowadzenie wartości granicznej 2 mg/l w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. (Dz.U. 2014 poz. 1800). Mimo sporadycznie notowanych przekroczeń (w okresie 2010-2015 w 7 JCWP), brak podstaw do wskazania jako przyczyny przekroczeń działalności człowieka oraz zagrożeń dla środowiska wodnego. Aldehyd mrówkowy, jako wskaźnik z grupy substancji syntetycznych, został wprowadzony do rozporządzenia „klasyfikacyjnego” w 2011 r., nie udało się jednak ustalić przyczyn tej decyzji i jej dokumentacji. W związku z tym, rekomenduje się wyłączenie aldehydu mrówkowego z listy substancji grupy 3.6 oraz monitoring stężeń formaldehydu w wodach powierzchniowych po rozpoznaniu istniejących źródeł presji w regionie.

7.6.2 Arsen (As)

Arsen to metal z grupy azotowców, przejawiający właściwości amfoteryczne. Arsen występuje w czterech stopniach utlenienia (As^{3-} , As^0 , As^{3+} , As^{5+}), w zależności od odczynu i warunków oksydacyjno-redukcyjnych środowiska (Kabata-Pendias 1994). Jest to pierwiastek, który z łatwością migruje z litosfery do hydrosfery (Niedzielski i in. 2000). Formami arsenu najczęściej spotykanymi w wodach są arseniany (sole i estry kwasy arsenowego) i arseniny (sole kwasy arsenowego), z tendencją przekształcania się w zależności od warunków środowiskowych w związki organiczne: kwas dimetyloarsenowy i monometyloarsenowy (Dojlido 1995; Kumari i in. 2016). Naturalna zawartość arsenu w wodach jest zróżnicowana, zależy od otaczających je utworów geologicznych, procesów demetylacji i biometylacji oraz dostawy ze źródeł antropogenicznych (Niedzielski i in. 2000). W Polsce niewielkie podwyższenia stężeń arsenu obserwuje się w glebach Dolnego i Górnego Śląska oraz Bieszczad. Rudy arsenowe znajdują się m.in. w okolicy Złotego Stoku, w dolinie potoku Trująca (prawy dopływ Bystrzycy Kłodzkiej) oraz w okolicach Kamiennej Góry (Pasieczna 2012a), a w aluwialach potoków Trująca, Bystra, rzek Jamnicy, Mąkolnicy (dopływy Nysy Kłodzkiej), Nysy Kłodzkiej i Kaczawy stwierdzano

podwyższone stężenia arsenu (osiągające koncentracje do 175 mg/kg) (Pasieczna 2012a). Często w pobliżu miejsc występowania naturalnych rud arsenowych lokalizowane są również zakłady przemysłowe wykorzystujące istniejące złoża, stąd stwierdzone zanieczyszczenia gleby i wód mogą być skutkiem zarówno czynników naturalnych jak i spowodowanych działalnością człowieka. Arsen i jego związki stosowane są w metalurgii, medycynie, pirotechnice, przemyśle garbarskim oraz wykorzystywane do produkcji środków ochrony roślin, przy czym jego stosowanie stopniowo zmniejszane się ze względu na stwierdzoną toksyczność tego pierwiastka i tym samym negatywny wpływ na środowisko (Kabata-Pendias 1994).

Według najnowszego opracowania bazującego na przeglądzie doniesień naukowych (Kumari 2016), koncentracje arsenu w wodach powierzchniowych mieszczą się w zakresie od 0,15 do 0,45 µg/l, a podwyższone wartości, notowane w rejonach występowania minerałów z zawartością arsenu i ich kopalń, wynoszą 100-5000 µg/l. Zawartości arsenu dla próbek osadów dennych z jezior wg. Kozak i in. (2007) wahają się od 30 do nawet 500 µg/l. Wyniki badań osadów dennych rzek i jezior, prowadzone w ramach PMŚ w latach 2016-2017, wskazują na podstawie kryteriów geochemicznych, na silne zanieczyszczenie osadów (> 30 mg As/kg) w przypadku ok. 2% badanych JCWP oraz na zanieczyszczenie arsenem w stopniu umiarkowanym (od 10 do 30 mg As/kg) ok. 13% rzek i 60% jezior (GIOŚ 2017).

W jeziorach stratyfikowanych dochodzi do obiegu arsenu pomiędzy strefami termicznie-tlenowymi i osadami dennymi, gdzie jest sorbowany przez materię organiczną, wodorotlenki glinu i żelaza. Istotne są również procesy biodegradacji związków arsenu przez wiele gatunków mikroorganizmów (Drewniak i Skłodowska 2013). Na biochemiczne i chemiczne transformacje związków arsenu, znaczny wpływ mają warunki abiotyczne, przede wszystkim temperatura wody, jej odczyn potencjał oksydoredukcyjny, zawartość siarczków i żelaza, co powoduje migrację arsenu pomiędzy komponentami środowiska wodnego oraz zmiany sezonowe jego koncentracji.

Arsen ulega kumulacji w tkankach roślin i zwierząt. Zawartość arsenu w organizmach zależy od środowiska, w jakim żyją (od setnych części do kilkudziesięciu µg/g), przy czym w organizmach wodnych odnotowywane są wyższe zawartości niż u organizmów lądowych (Niedzielski i in. 2000). Arsen oddziałuje toksycznie poprzez blokadę funkcji biochemicznych enzymów co prowadzi do uszkodzeń głównych narządów wewnętrznych. Nieorganiczne związki arsenu upośledzają przede wszystkim procesy oddechowe komórek wątroby i nerek oraz działają immunotoksycznie i powodują zmiany hematologiczne. Stężenia arsenu powodujące 50% śmiertelność populacji ryb są zróżnicowane w zależności od podatności gatunku na zatrucia i wynoszą od 5,5 do 91,0 mg/l (Kumari 2016). Ekspozycja chroniczna ma również działanie terato- i kancerogenne (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Stopień toksyczności arsenu zależy od wartościowości i od postaci, w jakiej występuje, dlatego celowe jest rozróżnianie form arsenu przy badaniach wody.

Arsen został wymieniony w punkcie 8 załącznika VIII do Ramowej Dyrektywy Wodnej we „Wskaźnikowym wykazie najważniejszych zanieczyszczeń”, a monitoring jego koncentracji w wodach i/lub osadach wpisany jest do legislacji większości krajów europejskich. W Polsce, na podstawie badań wód powierzchniowych prowadzonych w ramach PMŚ w latach 2010-2015 nie odnotowano przekroczenia normatywnych (0,05 mg/l) zawartości arsenu w rzekach i jeziorach.

Jednak ze względu na stwierdzane na podstawie doniesień literaturowych podwyższone stężenia tego pierwiastka w rzekach Dolnego i Górnego Śląska, częste występowanie w osadach wszystkich kategorii wód powierzchniowych oraz silną toksyczność związków arsenu, zasadne wydaje się dalsze monitorowanie tego pierwiastka.

7.6.3 Bar (Ba)

Bar jest pierwiastkiem chemicznym należącym do grupy berylowców. W środowisku naturalnym bar występuje w minerałach takich jak: wityryt (węglan baru) i baryt (siarczan baru) (Wojtaszek 2006), jest łatwo uruchamiany w procesach wietrzenia (Kabata-Pendias i Pendias 1999). W wodach powierzchniowych stężenia baru są niewielkie, co wynika z faktu, że większość soli baru jest słabo rozpuszczalna oraz łatwo wiązana przez osady dennie i gleby. Bar w wodzie występuje najczęściej jako jon Ba^{2+} , natomiast w wodach o dużym stopniu mineralizacji w postaci par jonowych z siarczanami i węglanami (Dojlido 1995). Toksyczność tego pierwiastka zależy od stopnia jego rozpuszczalności w wodzie, np. siarczan baru jest związkiem nietoksycznym, natomiast węglan baru jest substancją toksyczną (Urbański i in. 2008).

Bar i jego związki stosowane są w przemyśle chemicznym, elektrotechnicznym, włókienniczym, garbarskim, szklarskim, ceramicznym, stalowym, farmaceutycznym oraz w cukrownictwie i medycynie (Wojtaszek 2006, Surgiewicz 2011).

Organizmy wodne (fito- i zooplankton) akumulują bar (Kabata-Pendias i Pendias 1979, Kabata-Pendias i Pendias 1999). W formie rozpuszczonej bar o stężeniu 0,2-0,9 mg/l jest szkodliwy dla niektórych morskich małży, zakłócając proces wapnienia muszli (Spangenberg i Cherr 1996). Bar w koncentracjach 102 -107 mg/l powoduje 50% zahamowanie wzrostu *Lemna minor*, ten negatywny wpływ jest jednak bardzo zmienny w zależności od obecności siarczków i odczynu wody (Wang 1988). Testy toksyczności ostrej na *Daphnia magna*, dające wynik 11 000 $\mu\text{g/l}$, wskazują na niską toksyczność baru dla tego gatunku (Okamoto i in. 2015). Moore (1991) ocenił związki baru jako niewielkie zagrożenie dla wód, jednak wskazywał jednocześnie na małe rozpoznanie problemu i konieczność dalszych badań z dziedziny ekotoksykologii. Wydaje się, że twierdzenie to jest nadal aktualne.

Na większości obszaru naszego kraju zawartość baru w rzekach i jeziorach nie przekracza 0,1 mg/l (Pasieczna 2012a), natomiast w wodach morskich jego koncentracja mieści się w granicach 0,005-0,006 mg/l (Spangenberg i Cherr 1996). Zawartości tego pierwiastka w osadach rzek badanych w latach 2016-2017 kształtowały się w bardzo szerokim przedziale, tj. od 7,04 do 2462 mg/kg. Stężenia baru w osadach, powyżej 500 mg/kg wskazujące na silne zanieczyszczenie wg. kryteriów geochemicznych, odnotowano w próbkach z 7 JCWP rzecznych (GIOŚ 2017). Na podstawie badań PMŚ (lata 2010-2015) nie stwierdzono przekroczeń normatywnych zawartości baru ($>0,5$ mg/l) w wodach rzek i jezior. Jak podaje jednak Pasieczna (2012a), za anomalie stężenia baru uważa się stężenia $>0,1$ mg/l, stężenia powyżej tej wartości wystąpiły w 19 JCWP rzecznych i 2 JCWP jeziornych. Stężenia takie występują m. in. w rzekach i strumieniach drenujących obszar Górnego Śląska i w Noteci, pomiędzy Inowrocławiem a Bydgoszczą. Główną antropogeniczną przyczyną podwyższonych stężeń baru w wodach powierzchniowych są wody kopalniane, które dostają się do wód powierzchniowych.

Podsumowując, ze względu na stosunkowo szybkie wiązanie baru w związki nierozpuszczalne, brak stwierdzonych przekroczeń wartości normatywnych w trakcie kilkuletniego monitoringu wód powierzchniowych oraz skąpą liczbę udokumentowanych doniesień na temat toksyczności baru dla organizmów wodnych, należy rozważyć wyłączenie baru z listy substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska wodnego grupy 3.6. Ponieważ pierwiastek ten może podlegać bioakumulacji, jak również jego związki deponowane są w osadach, w których potwierdzono przekroczenia przede wszystkim w regionach wodnych Górnej i Środkowej Odry, zalecane jest utrzymanie monitoringu osadów, a prowadzenie monitoringu badawczego wód po udokumentowanym rozpoznaniu istniejących źródeł presji w regionie.

7.6.4 Bor (B)

Bor to pierwiastek chemiczny zaliczający się do grupy półmetali. Forma w jakiej występuje bor (jonowa lub niejonowa) zależy od odczynu środowiska. W przypadku pH zasadowego, typowego dla większości wód powierzchniowych w Polsce, zdecydowanie przeważa forma niejonowa (Dojlido 1995). W wodzie występuje przede wszystkim jako słabo zdysocjowany kwas borowy. Koncentracje boru zależą głównie od jego zawartości w utworach geologicznych, jak i rodzaju dostających się zanieczyszczeń (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Tło geochemiczne boru w śródlądowych wodach powierzchniowych mieści się w granicach od <0,02 do 0,17 mg/l. Obszary gdzie notuje się większe zawartości od wartości tłowych to regiony: tarnobrzeski, dolnośląski, górnośląski, Karpaty i Kujawy (Pasiczna 2012a). Średnie stężenia boru w wodach morskich na ogół nie przekraczają 4,5 mg/l (Butterwick i in. 1989) i są wprost proporcjonalne do zasolenia wód (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Bor ma zastosowanie do wyrobu emalii, szkła i środków piorących. Najczęstszym antropogenicznym źródłem wzbogacania wód w bor są zrzuty do rzek ścieków przemysłowych i wód kopalnianych, rzadziej może pochodzić z ługowania skał płonnych i hałd górniczych (Pasiczna 2012a). Bor uwalniany z procesów spalania podlega szybkiemu rozpuszczeniu w wodzie deszczowej, z którą również dostaje się do wód powierzchniowych w postaci opadu. Pomimo tego, że bor jest łatwo rozpuszczalny, nie osiąga on wysokich koncentracji w wodzie, ponieważ ulega łatwej sorpcji przez substancje i organiczne osady denne o charakterze ilastym (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Podwyższone stężenia boru w wodzie hamują wzrost roślin, natomiast bor nie ulega akumulacji w ich tkankach (Gomółka i Szaynok 1997). Małe stężenia boru są nietoksyczne dla organizmów wodnych, wręcz działają stymulująco na reprodukcję niektórych z nich (karpi i żab) (Avetisyan 1983, Fort i in. 1999), natomiast duże dawki mogą wpływać negatywnie na ich układ nerwowy (Dojlido 1995). Związki boru takie jak kwas borowy i boraks nawet w małych stężeniach działają szkodliwe na ryby (pstrągi) (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

W Polsce na podstawie badań PMŚ z lat 2010-2015 przekroczenie normatywnych zawartości boru (2 mg/l) odnotowano tylko w jednej JCWP rzecznej (Potoku Goławieckim), położonej na Wyżynie Śląskiej w rejonie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Na obszarze tym odnotowywano również podwyższone stężenia tego pierwiastka w kilku innych rzekach, bez stwierdzanych przekroczeń wartości normatywnej. Zasadnym wydaje się zatem ograniczenie monitoringu boru

jedynie do obszarów o podwyższonym ryzyku przekroczenia norm środowiskowych na skutek emisji, jak np. wody w zasięgu GOP z regionu wodnego Małej Wisły i Górnej Odry.

7.6.5 Chrom sześciowartościowy i chrom ogólny (suma Cr³⁺ i +Cr⁶⁺)

Chrom jest pierwiastkiem występującym na kilku stopniach utleniania (od +2 do +6), natomiast w przyrodzie najczęściej występują chrom na trzecim i na szóstym stopniu utlenienia. Chrom na trzecim stopniu utlenienia jest stosunkowo stabilny i mało mobilny w porównaniu do chromu na szóstym stopniu utlenienia. Z kolei Cr⁶⁺ charakteryzuje się większą biodostępnością, reaktywnością i toksycznością niż Cr³⁺. Suma obu form chromu jest uznawana za chrom ogólny w rozumieniu Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 lipca 2016 r. (Dz.U. 2016 poz. 1187). Jednocześnie, zgodnie z powyższym rozporządzeniem w wodzie badana jest osobno zawartość Cr⁶⁺, którego toksyczność jest większa.

Chrom wykorzystywany jest w wielu gałęziach przemysłu. Jest stosowany do przemysłu chemicznego (produkcja barwników, farb, lakierów), metalurgicznego, skórzanego (garbarnie) oraz włókienniczego (zastosowanie barwników) (Pasieczna 2012a). Innymi źródłami zanieczyszczeń chromem są składowiska odpadów paleniskowych zawierające materiały ogniotrwałe (Pasieczna 2012a), cementownie, elektrownie zasilane paliwami płynnymi, elektrownie węglowe, rolnictwo, odpady przemysłowe i komunalne (Badura 1993). Do środowiska chrom dostaje się w postaci ścieków, odpadów i zanieczyszczeń gazowych (Szalińska 2002).

W niezanieczyszczonych wodach powierzchniowych zawartość chromu nie przekracza kilku mikrogramów na liter. W rzekach zanieczyszczonych chrom podlega akumulacji w osadach, gdzie koncentracja może sięgać do 1,337 mg/g s.m. Związki Cr³⁺ w wodzie o odczynie neutralnym lub zasadowym ulegają strącaniu, natomiast przy odczynie lekko kwaśnym – adsorpcji. Obecność w wodzie rozpuszczonego węgla organicznego może hamować te dwa procesy przez wiązanie cząstek chromu. Cr⁶⁺ może ulegać adsorpcji lub redukcji do Cr³⁺. W osadzie Cr³⁺ występuje w postaci nierozpuszczalnych tlenków. Związki te są w warunkach beztlenowych stabilne, natomiast w warunkach tlenowych, w obecności związków manganu chrom z osadów może zostać utleniony do Cr⁶⁺, formy bardziej mobilnej biodostępnej i toksycznej. Kumulacja chromu w osadach dennych następuje w okresie listopad-styczeń i trwa do wiosennego wezbrania roztopowego. (Szalińska 2002).

Chrom wykazuje działanie toksyczne na organizmy wodne na różnych poziomach troficznych. Cr⁶⁺ wykazuje działanie mutagenne (Pacha i Galimska-Stypa 1988a). Jony Cr⁶⁺ mają podobną budowę do jonów fosforanowych i siarczanowych, z tego powodu łatwiej przenikają do wnętrza komórki. Wewnątrz komórki ulegają redukcji do jonów Cr³⁺, które reagują z kwasami nukleinowymi i białkami, zaburzając podział komórek. Jony Cr³⁺ oddziałują z błonami komórkowymi zakłócając transport do i z komórki, bezpośrednio uszkadzając błonę komórkową. W warunkach laboratoryjnych wykazano, że związki chromu hamują wzrost bakterii gramujemnych i gramodatnich (Pacha i Galimska-Stypa 1988b), glonów eukariotycznych *Chlorella pyrenoidosa* (Pacha i Piotrowska-Seget 1988a) i *Scenedesmus acutus* (Pacha i Piotrowska-Seget 1988b). Chrom może być również gromadzony w tkance glonów i w ten sposób dostaje się do łańcucha troficznego. Nadmiar chromu powoduje obniżenie wydajności fotosyntezy

u roślin. Uszkadza DNA działając letalnie lub mutagennie (Badura 1993). Wysokie stężenia chromu w wodzie (powyżej kilkuset $\mu\text{g/l}$) prowadzą do całkowitego zniszczenia bezkręgowej fauny bentosowej lub do jej znacznego przekształcenia (zubożenia pod względem różnorodności i liczebności). Akumulacja chromu w tych organizmach powoduje zniszczenie skrzel i uszkodzenie układu wydalniczego. Chrom wykazuje też toksyczne działanie na ryby, przy czym najbardziej wrażliwe na skażenie są ryby łososiowatych, szczególnie ich wczesnych stadia rozwoju. Chrom zmniejsza przeżywalność larw ryb i upośledza reprodukcję u osobników dorosłych. W organizmach ryb żerujących w pobliżu skażonych osadów dennych następuje akumulacja związków chromu. Związku chromu mogą odstać się do organizmu człowieka wraz z wodą lub pożywieniem mają działanie rakotwórcze (Szalińska 2002).

Zanieczyszczenie chromem wód powierzchniowych nie jest rozpowszechnione i ogranicza się do tych części kraju, gdzie rozwinięty jest przemysł wykorzystujący intensywnie związki chromu. W Polsce na podstawie badań PMŚ z lat 2010-2015 podwyższone zawartości chromu odnotowane były w rzekach na południu kraju: w zlewni Dunajca i okolicach Alwerni. Wody te znajdują się w pobliżu zakładów chemicznych w Alwerni produkujących barwniki i odczynniki zawierające chrom. Prawdopodobnym źródłem zanieczyszczenia wód w tym rejonie jest błoto pochromowe pochodzące z tej produkcji (Pasieczna 2012a). Natomiast zlewnia Dunajca to region, gdzie od ponad 100 lat tradycyjnie prowadzona jest produkcja skór garbowanych. Produkcja ta ma charakter rozproszony, prowadzona jest w wielu małych zakładach, częściowo o nieregulowanej gospodarce ściekowej. Prawdopodobnie duża część zanieczyszczeń odkłada się też w osadach dennych zbiornika Czorsztyńskiego (Szalińska 2002). Analiza rozmieszczenia stężeń chromu sześciowartościowego w wodach powierzchniowych na obszarze kraju wykazała podwyższone koncentracje tego pierwiastka w wodach w okolicy Płocka, a chromu ogólnego w województwach wielkopolskim i podlaskim, jednak bez odnotowywanych przekroczeń. Również, w JCWP jeziornych nie stwierdzono przekroczeń chromu w latach 2010-2015.

Zawartość chromu w fazie rozpuszczonej i zawiesinie w wodzie jest wypadkową intensywności zanieczyszczeń i natężenia przepływu lub miksji w przypadku jezior. Największa intensywność działalności przemysłu garbarskiego, i – co za tym idzie - zanieczyszczania wód ściekami z produkcji skór, następuje od listopada do stycznia (Szalińska 2002). Ze względu na to zawartość chromu w wodzie charakteryzuje się dużą zmiennością. Monitoring substancji z grupy 3.6 w wodach powierzchniowych prowadzony jest cztery razy do roku (Rozporządzenie z dnia 19 lipca 2016 r., Dz.U. 2016 poz. 1178), w związku z tym istnieje ryzyko pominięcia okresu o największej koncentracji zanieczyszczeń.

Z tego powodu optymalnym medium do badań zawartości chromu ogólnego lub formy Cr^{3+} w wodach powierzchniowych wydają się być osady, w których zawartość chromu nie podlega dużym wahaniom i odzwierciedla w sposób syntetyczny skażenia dostające się do wód powierzchniowych. Jony Cr^{6+} ze względu na łatwą biodostępność, powinny być badane również w toni wodnej.

7.6.7 Cynk (Zn)

Cynk jest pierwiastkiem chemicznym, należącym do grupy cynkowców. Jest pierwiastkiem często spotykanym w środowisku przyrodniczym, występuje w postaci rud węglanowych,

krzemianowych i siarczanowych (Gomółka i Szaynok 1997). Wszystkie związki cynku są łatwo rozpuszczalne, zwłaszcza w środowisku o odczynie kwaśnym. Uwalniane jony charakteryzuje duża mobilność. W obecności jonów siarkowych podlega szybkiemu wytrącaniu (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Naturalna zawartość cynku w wodzie rzecznej wynosi około 0,01 mg/l (Romanowska-Duda 2013). W wodach morskich naturalnie zawartość cynku jest niższa niż w wodach śródlądowych i wynosi około 0,0006 mg/l (Romanowska-Duda 2015), a w Bałtyku zawiera się w przedziale 0,0014 – 0,0054 mg/l (Szefer 2002). W Polsce obecnie obowiązująca normatywna zawartość cynku w wodzie wynosi 1 mg/l, czyli jest sto razy wyższa niż stężenia notowane naturalnie w rzekach (Romanowska-Duda 2013).

W większości wód powierzchniowych cynk jest pochodzenia wtórnego. Na ogół do wód dostaje się z pyłami oraz ze ściekami przemysłowymi, które pochodzą przede wszystkim z zakładów obróbki metali i przemysłu chemicznego (Gomółka i Szaynok 1997). Cynk i jego związki mają zastosowanie w produkcji farb, pigmentów, leków, stopów, kosmetyków, środków ochrony roślin, środków impregnujących drewno (Dojlido 1995). Do najbardziej zanieczyszczonych cynkiem wód powierzchniowych należą cieki znajdujące się w okolicach kopalń Bolesław i Olkusz. Na Dolnym Śląsku wody wzbogacone w cynk występują nieopodal Wałbrzycha i Nowej Rudy, jest to najprawdopodobniej związane z zrzutami wód kopalnych z kopalń Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Najczęściej duże zanieczyszczenia cynkiem dotyczą niewielkich cieków (Pasieczna 2012a).

Toksyczność cynku w wodzie zależy od formy jonowej i jest zmienna w zależności od pH, jak i twardości wody. Duże stężenia cynku zaburzą rozwój ryb na etapie embrionalnym (Weis i Weis 1991). Wartości powodujące 50% śmiertelność wahają się od 0,5 do 5 mg Zn/l (Moore 1984). Cynk podlega również łatwej bioakumulacji przez fito- i zooplankton (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Objawami nadmiernej ilości cynku w roślinach są zmiany chlorotyczne i nekrotyczne w liściach oraz zahamowanie wzrostu i kiełkowania nasion (Romanowska – Duda 2015).

Na podstawie badań PMŚ odnotowano przekroczenia wartości normatywnych dla wód (>1mg/l) cynku w trzech JCWP rzecznych regionu Małej Wisły (Biała, Biała Przemsza od Ryczówka do Koziego Brodu i Dąbrówka). Zanieczyszczenie wód Białej Przemszy wiąże się najprawdopodobniej z działalnością różnych gałęzi przemysłu tego regionu. Głównym źródłem metali dostarczanych do wód są ścieki zrzucane przez hutę cynku oraz zakłady wydobywania i przetwórstwa rud cynku i ołowiu (Pasieczna i in. 2010). Zanieczyszczenie cynkiem osadów rzek odnotowano w latach 2016-2017 w ekstremalnie szerokim zakresie stężeń - od 1,37 do 2939 mg/kg, w ponad 90 JCWP rzecznych przekraczając progową wartość Środowiskowej Normy Jakości EQS, zalecaną do badań w osadach dennych rzek i jezior i wynoszącą 120 mg/kg (MacDonald i in. 2000).

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych związkami cynku, jest najczęstszą przyczyną powodującą obniżenie oceny stanu dobrego wód powierzchniowych Europy, ze względu na przekroczenie wartości normatywnych substancji z grupy zanieczyszczeń specyficznych, wg raportu Europejskiej Agencji Środowiska (EEA Report No 7/2018). Ze względu na toksyczność cynku dla roślin i zwierząt wodnych, jego bioakumulację oraz depozycję w osadach, zaleca się utrzymanie cynku w monitoringu substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska

wodnego. Należy podkreślić, że obecna wartość normatywna stężenia dla wód obowiązująca w Polsce wydaje się bardzo łagodna, 0,1 mg Zn/l uznaje się bowiem za zawartość mającą wpływ na spowolnienie samooczyszczania wód (Liebmann 1958), koncentracje niewiele wyższe (ok. 0,5 mg/l) powodują śmiertelność ryb (Moore 1984); wartości normatywne przyjęte w pozostałych krajach Unii Europejskiej nie przekraczają tej granicy 0,1 mg/l, są jej równe lub oscylują wokół niej.

7.6.8 Miedź (Cu)

Miedź jest pierwiastkiem z grupy metali przejściowych. W wodach powierzchniowych miedź występuje najczęściej jako $[\text{CuCO}_3(\text{aq})]^\circ$, rzadko jako Cu^{2+} . W osadach występują natomiast nierozpuszczalne siarczki, węglany i wodorotlenki miedzi (Dojlido 1995). Tło geochemiczne miedzi w polskich śródlądowych wodach powierzchniowych mieści się w granicach <0,005-0,02 mg/l, w przeważającej części zawartość nie przekracza 0,07 mg/l (Kabata-Pendias i Pendias 1999). W wodach morskich zawartość miedzi waha się w granicach 0,00002 – 0,0003 mg/l (Kabata-Pendias, Pendias 1999). Wody Bałtyku zawierają Cu w przedziale 0,00002 – 0,0012 mg/l (Szefer 2002). Naturalne wzbogacenie wody w miedź odnotowywane jest w ciekach drenujących lessy Wyżyny Lubelskiej.

Główną przyczyną zanieczyszczenia wód miedzią i jej związkami są ścieki przemysłowe oraz opad atmosferyczny. Miedź stosowana jest przede wszystkim do produkcji stopów, jest wykorzystywana również w przemyśle chemicznym jako katalizator, w przemyśle elektrotechnicznym (do produkcji przewodów, transformatorów) oraz w budownictwie jako materiał pokryć dachowych (Dojlido 1995). W rolnictwie związki miedzi stosowane są przy produkcji nawozów mineralnych i pestycydów (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Na terenach przemysłowych szacuje się, że opad miedzi na powierzchnię wynosi 20-250 g/ha/rok (Kabata-Pendias i Pendias 1999). W Polsce, w wodach z obszarów hutnictwa i górnictwa, maksymalna zawartość miedzi w wodzie nie przekracza 0,1 mg/l. Dlatego też można uznać, że wody powierzchniowe z terenów eksploatacyjnych w Polsce są mało zanieczyszczone tym pierwiastkiem w porównaniu do innych krajów (Pasieczna 2012a).

Toksyczność miedzi w wodzie zależy od twardości wody, pH, tlenu rozpuszczonego, obecności czynników chelatujących, obecności kwasów humusowych, zawartości zawiesin oraz interakcji pomiędzy poszczególnymi metalami (Miretzky i in. 2004). Stężenie miedzi w wodzie powyżej 0,1 mg/l spowalnia wzrost makrofitów (Moore i Ramamoorth 1984). Przy stężeniu miedzi 0,45 mg/l zostaje zahamowany rozwój rzęsy garbatej o około 50% (Khellaf, Zerdaoui 2010). Miedź jest silnie toksyczna dla ryb. Wpływa na osłabienie płodności, obniża wylęganie się ikry oraz osłabia wzrost narybku (Romanowska-Duda 2015).

Zanieczyszczenie miedzią jest drugim z kolei zanieczyszczeniem (po cynku), substancją z grupy specyficznych, powodującym obniżenie oceny stanu dobrego wód powierzchniowych Europy wg. raportu Europejskiej Agencji Środowiska (EEA Report No 7/2018). Z przeglądu dostępnych danych literaturowych wynika, że w Polsce wartość graniczna stężenia miedzi (0,05 mg/l), przyjęta w klasyfikacji stanu ekologicznego wód w przekraczana jest sporadycznie, przekroczenie odnotowano zaledwie w dwóch JCWP rzecznych, spośród badanych w ramach PMŚ w latach 2010-2015. W jeziorach badanych w tym okresie nie stwierdzono przekroczeń norm środowiskowych

dla miedzi. Należy jednak podkreślić, że przyjęta norma jest dość łagodna w porównaniu do standardów innych krajów europejskich i należy rozważyć jej zaostrenie. Ze względu na silnie toksyczne oddziaływanie miedzi na organizmy wodne oraz tendencję związków miedzi do akumulacji w tkankach, wskazane jest utrzymanie monitoringu tego pierwiastka.

7.6.9 Fenole lotne – indeks fenolowy

Fenolami nazywa się związki organiczne, zawierające grupy hydroksylowe związane bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniu lub pierścieniach aromatycznych, będące pochodnymi benzenu oraz inne aromatyczne hydroksyzwiązki (np. o-ksylenol, α -naftol, tymol), które destylują z parą wodną z roztworu kwaśnego (Dojlido 1995). Najprostszy i najczęściej występujący jest związek jednowodorotlenowy zwany fenolem – C_6H_5OH , od którego pochodzi nazwa całej klasy. Fenole wykazują odczyn lekko kwasowy w wyniku dysocjacji elektrolitycznej, w trakcie której rozpadają się na jon hydroniowy i fenolanowy. Reagują z aktywnymi metalami, zasadami i tlenkami zasadowymi z wytworzeniem soli – fenolanów (Dojlido 1995). W monitoringu wód w Polsce metodą oznaczania fenoli jest tzw. indeks fenolowy, który definiuje się jako liczbę określającą stężenie różnych związków fenolowych wyrażone w mg fenolu/l.

Źródła fenoli w środowisku mają charakter zarówno naturalny, jak i antropogeniczny. Fenole są normalnymi produktami przemiany materii, mogą znajdować się m.in. w moczu zwierząt, w wydzielinach roślin (np. w niektórych olejkach eterycznych), powstają w procesach rozkładu białka. Ilości fenoli, powstające w naturalnych warunkach są jednak znacznie mniejsze niż wprowadzane do środowiska w wyniku działalności człowieka.

Fenole należą do bardzo ważnych i często stosowanych substancji w przemyśle chemicznym, są także jego produktem ubocznym. Produkowane są w dużych ilościach przede wszystkim syntetycznie z węglowodorów aromatycznych, tradycyjnie wyodrębnia się też fenol i jego pochodne przez destylację smoły węglowej. Fenol używany jest obecnie przede wszystkim do produkcji żywic termoutwardzalnych (bakelit, żywice fenolowoformaldehydowe) oraz w przemyśle farmaceutycznym, wodny roztwór fenolu (tzw. karbol) używany był niegdyś powszechnie do dezynfekcji pomieszczeń ze względu na właściwości bakteriobójcze. Duże ilości fenoli występują w ściekach przemysłowych pochodzących z hut, koksowni, gazowni, zakładów przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, barwników, lakierów, środków ochrony roślin, mogą występować w ściekach z zakładów farmaceutycznych, a także w ściekach komunalnych (Anku i in. 2017).

Fenole spotykane w wodach naturalnych powstają z biologicznego rozkładu roślin, garbników i substancji humusowych na dnie zbiorników, jednak ich dostawa i wpływ na stan ekosystemu są niewielkie. Źródłem antropogenicznym emisji związków fenolowych do wód są przede wszystkim zanieczyszczenia obszarowe z terenów rolniczych (z nawozów sztucznych i środków ochrony roślin), zrzuty ścieków komunalno-bytowych i przemysłowych a także bezpośredni lub pochodzący ze spływów z tras komunikacyjnych, opad zanieczyszczeń atmosferycznych. Do wód powierzchniowych odprowadzane są najczęściej fenol i krezole (stosowane często do impregnacji); pozostałe związki fenolowe mają mniejsze zastosowanie gospodarcze, lokalnie mogą mieć jednak istotne znaczenie, szczególnie w perspektywie zwiększającego się zastosowania niektórych z nich (np. bisfenol A czy nonylofenol) (Careghini i in. 2015; Anku i in.

2017). Składnikiem ścieków są również często produkty reakcji fenoli ze związkami nieorganicznymi - chlorofenole, kwasy fenolosulfonowe lub nitrofenole, wykorzystywane w przemyśle. Chlorofenole mogą ponadto powstawać przy chlorowaniu wody zawierającej fenole, nitrofenole są natomiast pośrednimi produktami rozkładów niektórych pestycydów.

Fenole są substancjami toksycznymi, negatywnie oddziałującymi na środowisko wodne. Wykazują znaczną toksyczność w stosunku do organizmów wodnych (Chełmicki 2001). Spośród związków fenolowych, najlepiej została rozpoznana toksyczność fenolu i krezolu. Fenol w dawkach toksycznych powoduje u ryb krótki stan pobudzenia a potem uszkadza zmysł równowagi, dawki powodujące ostre zatrucie u ryb wahają się w granicach od 4,0 do 90 mg/l. Masowe śnięcia ryb następują przy stężeniach przekraczających 5-6 mg/l (Chełmicki 2001). Próg śmiertelny dla pstrąga tęczowego wynosi 10 mg/l, a próg szkodliwości 5 mg/l. Granica śmiertelności dla szczupaków to 5 mg/l, zaś dla okoni od 5 do 10 mg/l (Łukjanienko 1974; Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji, 2006). Niektóre związki fenolowe (np. bisfenol A, nonylofenol) należą do substancji endokrynnie czynnych, zaburzających pracę układu hormonalnego (Careghini i in. 2015).

Fenole są substancjami ulegającymi degradacji w wodzie, o wysokiej reaktywności w stosunku do związków nieorganicznych oraz mikroorganizmów (Anku i in. 2017). Fenol ulega degradacji m.in. na skutek fotolizy i termicznej dysocjacji, a szybkość tego procesu rośnie wraz ze spadkiem wartości pH i wzrostem stężenia rozpuszczonego w wodzie tlenu. Zdolność biodegradacji fenolu i wielu innych związków fenolowych, posiadają również liczne eubakterie, niektóre grzyby i cyjanobakterie (Nowak 2008).

Istnieją doniesienia o możliwości akumulacji fenoli w osadach zbiorników wodnych. Jednym ze związków fenolowych, którego wysokie koncentracje odnotowano w osadach rzek i jezior jest bisfenol A (Careghini i in. 2015). Kumulację związków fenolowych w stężeniu od kilkuset do kilku tysięcy mg/l w osadach zbiornika wodnego, spowodowaną zanieczyszczeniami z hałd poprodukcyjnych destylarni smoły, stwierdzali Tkaczyk i in. (2005).

Zanieczyszczenie wód powierzchniowych związkami fenolowymi stwierdzano w latach 60-tych XX wieku w wodach Wisły oraz jej dopływów w górnym biegu (Przemsza, Kaskada, Włosienica, Breń) (Dojlido 1995). Wśród rzek badanych w PMŚ w latach 2010-2015, przekroczenia wartości progowej dla indeksu fenolowego (0,01 mg/l) zanotowano w 11 JCWP rzecznych. Przekroczenia wystąpiły zarówno na południowych obszarach Polski, w regionach wodnych Górnej i Małej Wisły, jak i w regionie wodnym Wisły Środkowej i Warty. W odniesieniu do jezior przekroczenia fenoli stwierdzono jedynie w województwie kujawsko-pomorskim. Wobec faktu, że fenole lotne należą do substancji bardzo nietrwałych, efemerycznych, a RDW kładzie nacisk na monitorowanie substancji trwałych oraz mających tendencje do bioakumulacji, zasadność ich monitorowania, pomimo stwierdzanych przekroczeń, wydaje się wątpliwa. Niebezpieczne związki fenolu, takie jak oktylofenole, nonulofenole i pentachlorofenol, znajdują się w wykazie substancji priorytetowych i są badane i oceniane w zakresie stanu chemicznego wód. Ponadto, jak wynika z przeglądu dostępnej literatury, jest to wskaźnik badany w wodach powierzchniowych w nielicznych krajach UE. W perspektywie zmian klimatycznych i wzrostu średnich temperatur wód, prognozuje się obniżenie zagrożenia fenolami lotnymi w środowisku wodnym, ze względu na podwyższenie wskaźnika ich ulatniania i biodegradacji (Qiong i in. 2014).

7.6.10 Węglowodory ropopochodne – indeks oleju mineralnego

Termin „węglowodory ropopochodne” używany jest dla określenia szerokiej grupy kilkuset węglowodorów alifatycznych, karbocyklicznych i heterocyklicznych, pochodzących z wykorzystania i przerobu ropy naftowej. Węglowodory ropopochodne są składnikami różnego typu olejów (napędowych, smarowych, transformatorowe oraz benzyny, nafty, parafiny i asfaltu (Dojlido 1995; Gmitrzuk 2013). Substancje te cechują się specyficznymi właściwościami, takimi jak znaczna lepkość i gęstość, mała rozpuszczalność.

Substancje ropopochodne są obecnie bardzo rozpowszechnioną grupą związków, odgrywającą zasadniczą rolę w gospodarce człowieka. Ich powszechne użycie skutkuje wzrostem skażenia nimi środowiska glebowego oraz wodnego. Węglowodory ropopochodne dostają się do środowiska z opadami poprzez splukiwaniem zanieczyszczeń z powierzchni uszczelnionych, takich jak dachy, chodniki, parkingi, place i jezdnie (Sakson i in. 2014). Mogą przenikać do wód gruntowych ze zbiorników magazynujących ropę naftową i jej produkty lub rurociągów służących do ich transportu. Znajdują się w ściekach z zakładów przemysłowych i komunalnych (Dojlido 1995).

Węglowodory ropopochodne należą do najczęściej występujących antropogenicznych zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Pojawiają się w środowisku głównie wskutek dopływu ścieków i wód opadowych z miast i zakładów przemysłowych. Istotnym źródłem zanieczyszczenia mogą być również statki i łodzie motorowe. Pewne ilości olejów mogą pochodzić z rozkładu organizmów wodnych, ale ich udział w ogólnej puli zanieczyszczeń tego typu jest niewielki. Oleje i ich pochodne należą do zanieczyszczeń o wysokim potencjale zanieczyszczającym z uwagi na ich stabilność chemiczną wobec promieniowania słonecznego i powolną degradację. Powodują zmiany organoleptyczne wody już przy stężeniach 0,01 mg/l (Dojlido 1995). Produkty ropopochodne nawet w niewielkich ilościach tworzą rozlewiska, które rozprzestrzeniają się i dryfują, powodując trwałe skażenie znacznej objętości wód. Na powierzchni wody tworzy się film o grubości od 10⁻⁷ m do 10⁻⁵ m (Włodarczyk-Makuła 2016). Zasięg oddziaływania na środowisko wodne zależy od rodzaju związków ropopochodnych, czasu występowania rozlewiska oraz prędkości rozprzestrzeniania. Przykładowo, 40 kg oleju może stworzyć rozlewisko na powierzchni 1 km² i grubości 0,05 μm (Włodarczyk-Makuła 2016). Film substancji ropopochodnych utrudnia wymianę gazową, głównie tlenu między wodą a atmosferą, wpływa na ograniczenie przebiegu procesu fotosyntezy oraz wzrost temperatury wody. Ograniczenie dostępu światła i tlenu prowadzi do zmian w funkcjonowaniu organizmów wodnych. Oleje oblepiają roślinność wodną, oraz cząstki zawiesin w wodzie i tworząc większe aglomeracje opadają na dno zbiorników, w osadzie ulegają powolnej degradacji.

Toksyczność substancji ropopochodnych wynika zarówno z ich własności fizycznych, jak i chemicznych. Eksperymentalne badania wykazały, że poszczególne osobniki zwierzęce mają bardzo różną odporność na zanieczyszczenia związkami ropopochodnymi. Dolna granica wpływu na ryby jest oceniana na 16 mg/l, przy czym młode osobniki reagują znacznie silniej i jako granicę przyjmuje się dla nich stężenie ropy 1,2 mg/l. Bardzo istotny jest wpływ związków ropopochodnych na fitoplankton, gdyż od tego wyjściowego ogniwa troficznego zależy dalsza produkcja zbiornika. W trakcie badań na zielenicach i okrzemkach stwierdzono stężenia w granicach 0,5–50 mg/l (Fabisiak 2008). Związki ropopochodne są także kumulowane w tkankach organizmów wodnych, co prowadzi do zaburzeń metabolicznych (Seńczuk 2002).

Stężenie węglowodorów w otwartych wodach Bałtyku waha się od dziesiątych części mikrograma do kilku mikrogramów (średnio 0,0015–0,0018 mg/l). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że często w najbardziej powierzchniowej warstwie wody stwierdza się stężenia węglowodorów wynoszące nawet 0,033–0,717 mg/l (Fabisiak 2008).

Węglowodory ropopochodne należą do wskaźników o najczęstszych przekroczeniach norm jakości wód w aspekcie oceny stanu ekologicznego. Wśród rzek badanych w PMŚ w latach 2010-2015, w 15 JCWP rzecznych (w tym: 9 zlokalizowanych w regionie wodnym Wisły Środkowej; 4 – Warty i po jednej w regionie Niemna i Małej Wisły) i 8 jeziornych (z wyjątkiem dwóch zbiorników pozostałe położone są w północno-wschodniej Polsce, na obszarze województwa podlaskiego), zanotowano przekroczenia wartości progowej. Stosunkowo duża częstotliwość występowania przekroczeń norm środowiskowych, ich znaczne rozproszenie na terenie kraju oraz powszechność występowania zagrożenia ze strony substancji ropopochodnych ze źródeł antropogenicznych wydają się uzasadniać potrzebę utrzymania monitoringu tego wskaźnika w monitoringu wód na obszarze całej Polski. Z uwagi na złożony skład zanieczyszczeń tymi substancjami, znalezienie wskaźnika określającego ilość i skład jakościowy węglowodorów ropopochodnych jest bardzo trudne. Jako orientacyjny wskaźnik nagromadzenia tych zanieczyszczeń w wodzie dotychczas przyjęto parametr zwany indeksem olejowym, określany przy użyciu metody chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (POLSKA NORMA PN-EN ISO 9377-2). Obecna norma dla indeksu oleju mineralnego wynosi $\leq 0,2$ mg/l dla granicznej wartości stanów dobry/poniżej dobrego i proponuje się utrzymanie takiej granicy.

7.6.11 Glin (Al)

Glin, w naukach technicznych zwany aluminium, jest pierwiastkiem z grupy borowców. Jest to metal srebrzystobiały, kowalny, lekki, dobry przewodnik ciepła i elektryczności. Do najbardziej powszechnych minerałów glinu należą: gibbsyt (inaczej hydrargilit - wodorotlenek glinu) i boksyt (skała osadowa, składająca się głównie z gibbsytu oraz boehmitu i diasporu - polimorficzne odmiany wodorotlenku glinu) (Dojlido 1995). Właściwości chemiczne glinu są złożone i wyznaczają ważną rolę tego pierwiastka w środowisku przyrodniczym, może on bowiem tworzyć liczne kompleksy mineralne i organiczne o różnym stopniu hydratacji. Dzięki właściwościom amfoterycznym łatwo reaguje zarówno z kwasami, jak i związkami azotowymi. Powstawanie i właściwości wielopierścieniowych uwodnionych łańcuchów glinu decydują o jego przechodzeniu z fazy stałej do wodnej. Wspólną własnością tych związków jest łatwość przechodzenia w inne formy i duża rozpuszczalność w środowiskach kwaśnych (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Glin jest trzecim z kolei, po tlenie i krzemie, pierwiastkiem najbardziej rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. Jest składnikiem wielu skał, jego udział jest zróżnicowany; największe ilości (ok. 8%) przypadają na pośrednie skały magmowe i ilaste osadowe (Kabata-Pendias i Pendias 1999). W glebach jest składnikiem większości minerałów, a jego zawartość zależy od rodzaju skały macierzystej i rodzaju gleby i waha się w granicach 1-3,5%; tworzy również bezpostaciowe wodorotlenki o dużej podatności do sorbowania metali śladowych.

Glin znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ze względu na swoje właściwości, takie jak mała gęstość i odporność na korozję, stopy glinu są używane do wyrobu szerokiej grupy

produktów przemysłu samochodowego i lotniczego. Stopów aluminium używa się także do produkcji puszek do napojów, naczyń, lekkich konstrukcji budowlanych. Pył glinu wykorzystywany jest do produkcji farb (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Glin może znajdować się w ściekach z zakładów przemysłowych stosujących glin w produkcji, a pewne ilości odprowadzane są do środowiska podczas spalania węgla (Dojlido 1995). Glin dostaje się do środowiska wodnego i osadów głównie w wyniku zanieczyszczenia środowiska ściekami z zakładów wytwarzających glin lub jego sole, bądź stosujących go w produkcji. Dodatkowym źródłem, zwłaszcza w osadach ściekowych, są procesy uzdatniania wody lub oczyszczania ścieków, w których sole glinu pełnią rolę koagulantów (Bezak-Mazur 2005).

W środowisku wodnym, glin występuje pod różnymi postaciami: w formie rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej, w formie koloidów oraz związków organicznych i nieorganicznych (Wetzel 2001). O składzie chemicznym połączeń glinu w środowisku wodnym decydują przede wszystkim procesy hydrolizy, których przebieg w znacznym stopniu zależy od odczynu wody (Graczyk i in. 1992, Bezak-Mazur 2005). Stwierdzono ścisły związek pomiędzy ilością organicznych kompleksów tego pierwiastka a kwasowością wody. W zakresie pH zwykle występującym w jeziorach, glin jest słabo rozpuszczalny. Stężenia rozpuszczonego glinu w wodach o obojętnym odczynie jest zwykle poniżej 0,01 mg/l, jednakże całkowita zawartość glinu jest wówczas wyższa, gdyż jego część występuje w kompleksach organicznych i formach koloidalnych (Wetzel 2001). Znaczącym źródłem glinu dla wód powierzchniowych jest również jego wypłukiwanie z gleb. Spływy powierzchniowe w rejonach występowania gleb kwaśnych i bardzo kwaśnych zakwaszają wody, a w konsekwencji następuje przyspieszenie procesów rozkładu pierwotnych i wtórnych minerałów, na skutek czego w roztworze glebowym wzrasta ilość glinu. Powstałe na skutek spadku pH, łatwo rozpuszczalne formy glinu, mogą być wypłukiwane z gleby i trafiać do środowisk wodnych; gdzie występują głównie w postaci kompleksów siarczanowych, a także wodorotlenowych i fluorkowych (Kubiak i in. 2013). Glin stosunkowo szybko przechodzi z wód do osadów; liczne jego formy po zmianie warunków pH łatwo zmieniają rozpuszczalność i są wytracane.

Związki glinu występują w wodach powierzchniowych zwykle w małych ilościach, ze względu na ich słabą rozpuszczalność. Są to na ogół stężenia od dziesiątych części do 1 mg/l (Dojlido 1995). Wyraźnie zaznaczające się obszary naturalnie podwyższonej zawartości glinu w wodach Polski (>0,5 mg/l) to Dolny i Górny Śląsk, część Wielkopolski (między Wrocławiem a Kaliszem) i rejon na południe od Ciechanowa, co wiąże się przypuszczalnie z warunkami wietrzenia masywów skalnych. Na pozostałym obszarze kraju glin w stężeniach anomalnych (przekraczających 0,6 mg/l) występuje w nielicznych wodach (Pasieczna 2012a). Szczególne skoncentrowanie glinu w wodach zachodzi w obszarach utleniania wietrzejących rud siarczkowych w obszarze śląsko-krakowskim, gdzie występują wody bardzo kwaśne. W wodach tego typu glin może osiągać stężenia nawet do kilkuset mg/l (Macioszczyk 1987).

W wodach jeziornych podwyższone koncentracje glinu powodują spadek liczebności ryb i płazów; reakcja tego metalu z białkami w skrzelach wywołuje bowiem utrudnienia w wymianie jonowej i w oddychaniu (Wetzel 2001). Podwyższone stężenia ograniczają wzrost słodkowodnych ryb kostnoszkieletowych. Na toksyczność glinu dla organizmów wodnych mają wpływ odczyn wody, jej twardość oraz stężenie rozpuszczonego węgla organicznego. Glin jest szczególnie toksyczny w wodach słabo zbuforowanych i o odczynie kwaśnym; wtedy efekt toksyczny dla ryb występuje

już przy stężeniu 0,1 mg/l, przede wszystkim przy wartości pH 5,0–5,5 (Exley 2000, Wetzel 2001). Również wyniki badań Bezak-Mazur (2005) wskazują na decydujące znaczenie odczynu wód dla form występowania glinu w wodach i osadach dennych.

W badaniach wód prowadzonych w ramach PMS w latach 2010-2015, przekroczenia normatywnych stężeń glinu, powodujących obniżenie klasy stanu ekologicznego stwierdzono w trzech JCWP rzecznych, położonych w regionach wodnych Środkowej i Górnej Wisły.

Ze względu na ścisłe powiązanie i zależności form glinu w wodach i osadach sugeruje się jednoczesną analizę jego zawartości w wodach i osadach dennych oraz uwzględnienie odczynu wody i innych parametrów chemicznych istotnych dla jego toksyczności. Obecna wartość graniczna koncentracji glinu w wodzie, w aspekcie oceny stanu ekologicznego, wynosząca 0,4 mg/l, na tle doniesień Pasiecznej (2012) wydaje się racjonalna, jednak sugeruje się, aby badania glinu w monitoringu wód powierzchniowych ograniczyć do słabo zbuforowanych, podatnych na zakwaszenie wód niskozasadowych, a także do obszarów, gdzie analiza presji wskazuje na podwyższone ryzyko uwalniania tego pierwiastka ze źródeł antropogenicznych. Dla przykładu, badania rzeki Silnicy, płynącej przez obszary zwartej zabudowy miejskiej (centrum Kielc) wykazały stężenia frakcji glinu ogólnego w wodach rzeki zmieniające się w zakresie 0,11 – 0,6 mg/l (Bezak-Mazur 2005).

7.6.12 Cyjanki wolne i związane

Cyjanki są to związki nieorganiczne, sole kwasu cyjanowodorowego HCN. Cyjanki są silnymi ligandami, tworzącymi trwałe związki kompleksowe z metalami przejściowymi. W wodzie mogą występować jako HCN, CN⁻ (cyjanki proste, wolne) oraz związane w postaci kompleksów, najczęściej z żelazem, niklem, cynkiem, miedzią, czy kadmem (Dojlido 1995). Cyjanki mogą powstawać w procesie biochemicznego rozkładu niektórych naturalnych związków organicznych (Dojlido 1995). Antropogenicznym źródłem cyjanoków są przede wszystkim ścieki z galwanizerni, koksowni i gazowni. Cyjanki stosowane są do syntezy wielu związków chemicznych, m.in. akrylonitrylu, oraz jako surowiec wyjściowy do produkcji niektórych tworzyw sztucznych, nawozów sztucznych, barwników i leków. Stosuje się je także do czyszczenia, hartowania i rafinacji metali, otrzymywania złota i srebra z rud oraz w galwanotechnice, przemyśle fotograficznym, a także do produkcji barwników i środków owadobójczych.

W wodach powierzchniowych cyjanki występują sporadycznie, a ich stężenia są bardzo niskie ze względu na ulatnianie się obecnego w wodach cyjanowodoru do atmosfery oraz małą trwałość cyjanoków prostych. Silnie toksyczne wolne cyjanki podlegają bowiem w wodzie, w obecności ditlenku węgla, dość łatwo rozkładowi do związków nietoksycznych (Dojlido 1995). W środowisku wodnym toksyczność cyjanoków obniża również tworzenie kompleksów wolnego HCN z metalami. Toksyczność kompleksów zależy od ich trwałości, mniej stabilne są bardziej szkodliwe w środowisku wodnym. Do bardziej toksycznych cyjanoków kompleksowych należą połączenia z kadmem, cynkiem i miedzią. Mniej toksyczne są cyjanki związane z niklem, żelazem lub kobaltem (Dojlido 1995).

Toksyczność cyjanoków dla organizmów zwierzęcych wynika z silnego powinowactwa do atomów żelaza i miedzi, obecnych w cząsteczkach kluczowych enzymów na łańcuchu oddechowym, co

powoduje ich inaktywację (Seńczuk 2002). Próg toksyczności ostrej cyjanków wolnych dla organizmów wód śródlądowych, podawany przez Agencję Ochrony Środowiska USA (EPA 1985; 2014) wynosi 0,022 mg/l, a toksyczności chronicznej – 0,0052 mg/l. Na skalę zagrożenia zatruciem cyjankami wskazują przykłady katastrof ekologicznych, np. w roku 2000 gwałtowne zanieczyszczenie cyjankami rzeki Cisy (lewostronny dopływ Dunaju) w jej górnym biegu, gdzie maksymalne stężenia cyjanków całkowitych osiągnęły 32 mg/l doprowadziły do masowego śnięcia ryb (Lakatos i in. 2003).

Spośród JCWP rzecznych, badanych w ramach PMŚ w latach 2010-2015 pod kątem stężenia cyjanków wolnych i związanych, przekroczenia cyjanków związanych odnotowano w jednej JCWP (Wąwolnica - PLRW2000521292) leżącej w regionie wodnym Małej Wisły, na terenie zarządzanym przez RZGW Gliwice. Doniesienia medialne wskazują na źródło cyjanków jakim są składowiska odpadów zakładów chemicznych w Jaworznie. Przez dziesięciolecia w Jaworznie produkowano bowiem środki ochrony roślin a odpady składowano w dolinie rzeki Wąwolnica (źródło:

https://archiwum.mos.gov.pl/g2/big/2012_08/7dfe3adfcf5ed2ac07584326a277afcb.pdf.

Wg. informacji Ministerstwa Środowiska z dnia 3 marca 2017 r., podjęto działania naprawcze zapobiegające przedostawaniu się zanieczyszczeń ze składowiska odpadów, w tym cyjanków, do wód oraz ich remediacji w miejscu składowania (źródło: <http://orka2.sejm.gov.pl/INT8.nsf/klucz/658C47EE/%24FILE/i09018-o1.pdf>). W wymienionym okresie nie odnotowano przekroczeń w wodach monitorowanych jezior.

Obecna wartość graniczna pomiędzy dobrym a umiarkowanym stanem ekologicznym dla obu form cyjanków wynosi 0,05 mg/l w odniesieniu do wszystkich kategorii wód. Rekomendacje dla oceny jakości wód w USA (EPA 1985; 2014) wskazują na większą przydatność wartości stężenia wolnych cyjanków do oceny ekosystemu wodnego i zagrożenia jego biocenoz, ze względu na ich większą toksyczność w porównaniu do kompleksów metalo-cyjankowych, których toksyczność jest bardziej istotna ze względu na narażenie zdrowia ludzi. Również w krajach UE, gdzie cyjanki uwzględniane są w monitoringu wód, formą badaną są przede wszystkim cyjanki wolne (Arle i in. 2012).

7.6.13 Molibden (Mo)

Molibden jest metalem z grupy chromowców, twardym, kruchym, srebrzystym i trudnotopliwym. W przyrodzie, głównymi minerałami molibdenu są: najczęściej występujący - molibdenit (disiarczek molibdenu) oraz wulfenit (molibdenian ołowiu) i powellit (molibdenian wapnia) (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Wiele innych minerałów molibdenu jest powiązanych z minerałami żelaza i tytanu, związki molibdenu są również często sorbowane przez konkracje żelaza z manganem (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Podczas wietrzenia disiarczek molibdenianu ulega utlenieniu a jony tlenków molibdenu wiązane są m. in. przez materię organiczną, minerały ilaste i wodorotlenki glinu, żelaza i manganu (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Molibden należy do mikroelementów niezbędnych dla życia organizmów roślinnych i zwierzęcych, w odpowiednich, niewielkich stężeniach. Wchodzi w skład enzymów roślinnych, związanych m.in. z metabolizmem azotu.

Molibden jest pierwiastkiem skorupy ziemskiej, związanym głównie z kwaśnymi skałami magmowymi (średnia zawartość 0,3-2,0 mg/l) oraz utworami ilastymi (przeciętnie 3 mg/kg) (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Tło geochemiczne molibdenu różnicuje się na terenie Polski. Powierzchniowa warstwa gleb na przeważającym obszarze kraju zawiera mniej niż 0,45 mg/kg molibdenu, regionalne zwiększenie zawartości występuje w Karpatach i na ich przedpolu (0,45-0,75 mg/kg), w glebach Gór Wałbrzyskich (0,54-0,64 mg/kg), na Niziu Polskim w glebach utworzonych na osadach aluwialnych Warty (do 1,57 mg/kg) oraz Bugu (do 1,03 mg/kg) (Pasieczna 2012b). W dwóch ostatnich lokalizacjach wzbogacenia mogą mieć również charakter antropogeniczny. W obszarze zlewni Warty do wód przenikają odwodnienia kopalni węgla brunatnego z rejonu Konina i Bełchatowa oraz z zakładów przemysłu metalurgicznego. W dolinę Bugu zanieczyszczenia niosą wody rzeki płynące z południa Polski i krajów sąsiednich (Pasieczna 2012b).

Antropogeniczne zanieczyszczenia środowiska molibdenem wiąże się ze zrzutami ścieków z kopalń i fabryk przerabiających molibden, z fabryk nawozów sztucznych oraz występuje w pyłach powstających podczas spalania węgla (Pasieczna 2012b). Molibden stosowany jest w metalurgii do utwardzania stali, w elektronice, w przemyśle chemicznym jako katalizator i do wyrobu farb, tuszów, tworzyw sztucznych, wyrobów gumowych. W Polsce, jednym z problemów związanych z antropogenicznymi zanieczyszczeniami środowiska związkami molibdenu, jest utylizacja pyłów metalurgicznych powstających przy produkcji stali. Zalecany sposobem ich zagospodarowania jest recykling, polegający na ich powtórny przetwarzaniu w procesie metalurgicznym. Stwierdzono jednak, że zawartość potencjalnie szkodliwych pierwiastków, w tym molibdenu w pyłach hutniczych, jest znaczna i w roztworach wodnych pyłów może wynosić od 0,037 do 6,32 mg/l, w związku z tym pyły te nie powinny być odprowadzane do środowiska ani składowane na składowiskach odpadów obojętnych (Lis i in. 2018).

W wodach naturalnych molibden występuje zwykle w stężeniach poniżej 0,01 mg/l. W rzekach i jeziorach USA notowano stężenia w granicach 0,015-1,3 mg/l, w osadach jezior stężenia dochodziły do 10-20 mg/kg (Dojlido 1995). Doniesienia dotyczące rzek i strumieni Wielkiej Brytanii mówią o wartościach rzędu kilku, kilkunastu setnych mg/l (Smedley i Kinniburgh 2017). Wody Bałtyku zawierają molibden w zakresie 0,002 – 0,006 mg/l (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Formy, w jakich występuje molibden w wodach i jego stężenie, zależą od odczynu wody, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i zasolenia, co ma wpływ na rozpuszczalność pierwiastka, a więc i przyswajalność przez rośliny. Stwierdzono m. in. wzrost ilości molibdenu rozpuszczonego w wodach wraz ze wzrostem zasadowości wód. W jeziorach o znacznych zmianach potencjału redoks w kolumnie wody obserwuje się zróżnicowanie stężenia zależne od stratyfikacji (Kabata-Pendias i Szteke 2012; Smedley i Kinniburgh 2017). Molibden kumuluje się w osadach. Badania np. osadów Zalewu Żegrzyńskiego wykazały obecność molibdenu w stężeniach od <0,1-1,0 mg/kg (Bojakowska i in. 2007). Przegląd światowej literatury dotyczącej rozprzestrzenienia molibdenu w środowisku wodnym dokonany przez Smedley i Kinniburgh (2017) wskazuje na wzrost liczby doniesień o stężeniach molibdenu przekraczających jego średnią wartość 0,01 mg/l.

Badania toksyczności molibdenu dla organizmów wodnych są nieliczne. Doniesienia literaturowe mówią o zahamowaniu wzrostu roślin. Stężenia, powodujące zahamowanie wzrostu 10% populacji w badaniach ekotoksykologicznych z zastosowaniem roślinnego i zwierzęcego planktonu wynosiły od kilkudziesięciu do kilkuset mg Mo/l (Heijerick i in. 2012). Heijerick

i współautorzy (2012) ustalili wartość PNEC (przewidywane stężenie, niepowodujące zmian w środowisku, poniżej którego szkodliwe skutki działania najprawdopodobniej nie wystąpią w czasie narażenia krótko- lub długotrwałego) dla molibdenu w wodach słodkich na 1,91 mg/l. Zalecana wartość progowa dla ochrony organizmów wodnych (wyliczona w oparciu o badania prowadzone na pstrągu tęczowym) wynosiła w Kanadzie 0,073 mg/l (Fletcher i in. 1997).

W Polsce, w wodach powierzchniowych obowiązująca norma dla klas stanów dobry i poniżej dobrego wynosi 0,04 mg/l, a w ramach monitoringu wód nie zanotowano, jak dotąd przekroczeń stężenia molibdenu. Utrzymanie monitoringu tego wskaźnika wydaje się więc zasadne jedynie w przypadkach potwierdzonego analizą presji zagrożenia zanieczyszczenia ze źródeł antropogenicznych.

7.6.14 Selen (Se)

Selen jest pierwiastkiem śladowym, niemetalem z grupy tlenowców. W przyrodzie selen występuje na kilku stopniach utlenienia, przy czym poszczególne formy różnią się od siebie mobilnością (Niedzielski i in. 2000). Tło geochemiczne selenu jest zróżnicowane. Naturalnie występuje on w skałach osadowych i w mniejszym stopniu w skałach magmowych. W naturze występuje w postaci siarczków. Nie tworzy złóż z wyjątkiem jednego w Boliwii (Bojakowska i in. 1993). W Polsce, gleby z utworów ilastych są stosunkowo bogate w selen. W wodach w ich pobliżu można zaobserwować podwyższoną zawartość tego pierwiastka (Dojlido 1995). Jednak warunki klimatyczne i glebowe wskazują raczej na możliwość występowania niedoborów selenu (Kabata-Pendias 1994). Literatura wskazuje na różne zawartości Se w wodach powierzchniowych, w zakresie od 0,12 do 0,15 ng/mL. Zawartość Se w wodach pojezierza Wielkopolskiego wahała się w granicach od poniżej 0,15 do 35 ng/mL (Niedzielski 2000).

Selen stosowany jest w przemyśle szklarskim, metali nieżelaznych, elektrotechnicznym, w medycynie weterynaryjnej, a także do produkcji farb, tworzyw sztucznych i pestycydów. Wykorzystywany jest też w przemyśle ceramicznym, w urządzeniach fotoelektrycznych (takich jak fotokomórki, papier światłoczuły) i przy produkcji baterii. Wchodzi w skład leków dermatologicznych i przeciwgrzybiczych (Bojakowska i in. 1993). Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska selenem jest spalanie paliw kopalnych i produkcja cementu. Lotne związki selenu stosunkowo długo mogą utrzymywać się w powietrzu (ok. 45 dni). Stamtąd selen wraz z opadami może dostawać się do gleby i wód powierzchniowych. Selen może być wymywany do środowiska również ze składowisk popiołu, powstałego po spalaniu paliw kopalnych bogatych w ten pierwiastek (Dojlido 1995, Niedzielski 2000). Źródłem zanieczyszczeń selenem jest też produkcja Cu-Ni, produkcja Pb, wytop Fe i produkcja nawozów fosforanowych (Bojakowska i in. 1993).

Jony selenu obecne w wodzie są łatwo sorbowane przez tlenki żelaza lub materię organiczną. Jedynie 15% selenu znajduje się w stanie rozpuszczonym. Głównie selen znajduje się w osadach, gdzie jest kumulowany (Bojakowska i in. 1993). Z osadów, na skutek aktywności mikroorganizmów, może przechodzić w labilne związki selenorganiczne, które uwalniane są do toni wodnej (Niedzielski 2000). Selen z wody i osadów jest pobierany przez fitoplankton i makrofitę. Akumuluje się w tkankach roślin i zwierząt wodnych (Bojakowska i in. 1993, Niedzielski 2000). Selen jest pobierany przez rośliny w sposób selektywny (niektóre gatunki

roślin pobierają go w większym stopniu). Najłatwiej asymilowane są seleniany (VI) i aminowe związki selenu.

Selen jest niezbędny dla prawidłowego metabolizmu większości organizmów, wchodzi w skład selenoprotein m. in. katalizujących reakcje utleniania i redukcji, umożliwia aktywność reduktazy tioredoksyny, biorącej udział w syntezie DNA, należy do antyoksydantów i bierze udział w mechanizmach obronnych przed stresem oksydacyjnym (Janz i in. 2010). Mimo, że jest niezbędnym pierwiastkiem śladowym, znaczącym aspektem zagrożenia toksykologicznego związanego selenem jest stosunkowo wąski margines pomiędzy dawką zapewniającą prawidłowy rozwój organizmu, a dawką toksyczną. I tak w przypadku ryb, dawką niezbędną do rozwoju jest koncentracja selenu w diecie rzędu 0,1 do 0,5 mg Se/kg suchej masy, a stężenia tylko 7 do 30 razy większe uważane są za toksyczne. Zarówno w przypadku ryb jak i niektórych gatunków bezkręgowców odnotowano przede wszystkim toksyczność reprodukcyjną, zmniejszenie liczby embrionów i deformacje stadiów młodocianych (Janz i in. 2010). Uważa się, że najmniej wrażliwymi na nadmiar selenu organizmami wodnymi są glony, zooplankton i roślinność wyższa (Janz i in. 2010). Występowanie selenu w wodach powierzchniowych jest powszechne ze względu na liczne źródła naturalne i antropogeniczne. W Polsce odnotowano podwyższone stężenia selenu w wodzie w kilku JCWP na północy województwa mazowieckiego (okolice Łochowa) oraz w województwie podlaskim (okolice Łomży), natomiast nie powodowały one obniżenia stanu ekologicznego tych wód. W świetle przytoczonych informacji, ciężko wnioskować o przyczynach odnotowanych w Polsce podwyższonych zawartości selenu (w związku z przemieszczaniem się selenu drogą atmosferyczną, zdolnością do kumulowania się i wtórnego uwalniania z osadów). Kwestia ta powinna być poddana wnikliwemu badaniu. Skłonność do akumulowania się tego pierwiastka w osadach dennych wskazuje na to, że jest to dobre medium do badania skażenia wód powierzchniowych selenem. Brak przypadków obniżenia stanu ekologicznego ze względu na zawartość selenu wskazywałoby, że zanieczyszczenie tym pierwiastkiem nie stanowi poważnego zagrożenia dla wód powierzchniowych w Polsce, jednak należy zwrócić uwagę na wysoką wartość progową, przekraczająca o rząd wielkości normy przyjęte w analizowanych w niniejszym opracowaniu dokumentach legislacyjnych innych krajów europejskich.

Badania selenu w wodzie wykazują sezonowość jego występowania, co wiąże się z nieregularną dostawą ze źródeł antropogenicznych a także przemianami biochemicznymi związanymi z vegetacją roślin (Wu i Guo 2002, Mechora i in. 2014). Ze względu na akumulację selenu w tkankach makrofitów, a jednocześnie znaczną zmienność koncentracji w wodach, w literaturze naukowej pojawiają się rekomendacje dla zastosowania pomiarów stężenia w tkankach roślinnych jako bardziej czułej metodyki monitoringu zanieczyszczeń wód związkami selenu niż jego pomiary w toni wodnej (Mechora i in. 2014). Janz i in. (2010), zalecają natomiast uwzględnienie w kontroli zagrożenia środowiska wodnego selenem, badanie struktury wiekowej populacji ryb. Na negatywny wpływ selenu wskazuje przewaga osobników starszych i zmniejszenie rozmiarów ryb, tego typu monitoring wymaga jednak bardzo dobrej znajomości zbiorowiska w warunkach referencyjnych oraz wysokiej bioróżnorodności siedliska.

Podsumowując, w ciągu kilku lat badań koncentracji selenu w ramach PMŚ nie stwierdzono przekroczeń normatywnych wartości jego stężeń, brak również doniesień nt. zatrucia organizmów wodnych. Wobec powyższego wydaje się zasadne wyłączenie selenu z grupy substancji szczególnie niebezpiecznych dla wód monitorowanych w toni wodnej. Jednak ze względu na

wzrost zastosowania selenu w przemyśle (w tym również w gospodarce Polski (Paulo i Krzak 2015) oraz potwierdzoną stosunkowo niewielką różnicę pomiędzy jego stężeniem korzystnym a toksycznym, monitoring zagrożenia jakości wód poprzez zanieczyszczenie selenem jest uzasadniony. Należy rozważyć włączenie monitoringu koncentracji selenu w osadach rzecznych i jeziornych oraz przeprowadzenie badań ekotoksykologicznych i analiz specjacji selenu w środowisku wodnym dla wybrania odpowiedniej metodyki poboru i analiz prób.

7.6.15 Srebro (Ag)

Srebro jest jednym z metali szlachetnych. W naturze srebro występuje w rudach miedzi. Wysokie stężenia tła geochemicznego srebra występują na obszarze monokliny przedsudeckiej (okolice Lubina), gdzie znajdują się złoża miedzi (Pasieczna 2012a). Srebro w przyrodzie występuje głównie w postaci siarczku srebra (Ag_2S) (Dojlido 1995).

Już 4000 lat p.n.e. srebro stosowane było do wymiany handlowej i do wyrobu biżuterii. Obecnie, poza tymi zastosowaniami, srebro wykorzystywane jest też w przemyśle fotograficznym, katalizie, elektronice i do produkcji lusterek. Stosowane jest też do wyrobu produktów aseptycznych, ze względu na swoje bakteriobójcze właściwości (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Związki srebra bywają wykorzystywane do dezynfekcji wody w basenach (Dojlido 1995). Od niedawna w celach antyseptycznych stosowane są nanocząstki srebra (o rozmiarach poniżej 100 nm). Hamują one aktywność enzymatyczną bakterii, zwiększają zawartość tlenu aktywnego w wodzie i w powietrzu, uniemożliwiając wzrost mikroorganizmów (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Nanocząstki srebra znajdują wiele zastosowań, w medycynie, wyrobach plastikowych, metalowych i tekstyliach. Coraz szersze zastosowanie nanocząstek powoduje, że dostają się one do środowiska (głównie poprzez ścieki), dlatego mogą stanowić zagrożenie dla środowisk wodnych (Asztemborska i in. 2014).

Podwyższone zawartości srebra w środowisku obserwowane są na obszarach związanych z górnictwem i hutnictwem miedzi zarówno współczesnych, jak i historycznych, tj. na Dolnym Śląsku, Górnym Śląsku i w górach Świętokrzyskich. Wzbogacenie w srebro zaznacza się w osadach cieków w pobliżu niektórych aglomeracji miejsko-przemysłowych (Warszawa, Łódź, Bydgoszcz, Białystok, Lublin). Srebro stanowi dobry wskaźnik przemysłowego zanieczyszczenia środowiska (Pasieczna 2012a). Źródłem srebra dla wód powierzchniowych mogą być ścieki komunalne oraz ścieki galwanizacyjne lub pochodzące z innych dziedzin przemysłu wykorzystujących sole srebra (Kacper i in. 2012). W osadach dennych rzek i jezior w latach 2016-2017 w większości badanych próbek zawartość srebra była poniżej granicy oznaczalności (<0,10 mg/kg). Tylko w 5 badanych rzekach uzyskane wartości były wyższe, w tym szczególnie wysokie w JCWP Wełna – Oborniki (10,16 mg/kg).

Toksyczność srebra w wodzie zależy od jego rozpuszczalności, czyli od koncentracji jonów Ag^+ , co z kolei zależy od chemizmu wód. Srebro w wodach związane jest przeważnie z S lub Cl, z którymi tworzy nieorganiczne lub organiczne kompleksy. Związki te w wodach szybko ulegają strącaniu i opadają do osadów dennych (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Zmiana potencjału redox może prowadzić do uwolnienia się związków srebra z osadów (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Najbardziej wrażliwe na zatrucie srebrem są małe bezkręgowce wodne, zwłaszcza na embrionalnych i larwalnych stadiach rozwoju (Ratte 1999). Srebro jest silnie toksyczne dla ryb słodkowodnych. Powoduje zaburzenia procesu transportu chloru i sodu w komórkach skrzelii. Toksyczne dla ryb stężenie srebra to 4 µg/l w wodzie miękkiej, 280 µg/l w wodzie twardej. Srebro jest wysoko toksyczne dla bakterii heterotroficznych (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Fitoplankton wykazuje wysoką zdolność do kumulacji tego pierwiastka. Organizmy filtrujące (część zooplanktonu i małże) wykazywały zdolność do kumulacji srebra o rząd wielkości mniejszą (Ratte 1999). Asztemborska i in. (2014) badali kumulację toksycznych nanocząstek srebra na różnych poziomach troficznych. Doświadczalnie wykazali zdolność do akumulowania nanocząstek srebra przez larwy muchówek z rodziny Chironomidae oraz ryby karpowate (*Danio rerio*), karmione tymi larwami.

Skłonność srebra do ulegania akumulacji w osadach dennych wskazuje na to, że jest to dobre medium do badania skażenia wód powierzchniowych tym pierwiastkiem. W JCWP rzecznych i jeziornych badanych w ramach PMŚ w latach 2010-2015 nie odnotowano złego stanu ekologicznego ze względu na zawartość srebra w wodzie. Podwyższoną zawartość srebra zaobserwowano w Liwcu oraz w kilku JCWP na Podlasiu (okolice Łomży i Grajewa), jednak wartości te nie przekraczały norm środowiskowych. Z tego względu oraz wobec przytoczonych powyżej faktów wydaje się, że zanieczyszczenie srebrem nie stanowi poważnego zagrożenia dla wód powierzchniowych w Polsce i pierwiastek ten może być rekomendowany do wyłączenia z monitoringu wód, przynajmniej w zakresie medium woda.

7.6.16 Tal (Tl)

Tal jest pierwiastkiem chemicznym, z grupy metali (należącym do borowców). Jest szeroko rozpowszechniony w środowisku, jednak występuje przeważnie w bardzo małych stężeniach (van Loon i Duffy 2007). Tal występuje w minerałach potasowych takich jak mika i feldspar, w śladowych ilościach można go spotkać w rudach siarczkowych ołowiu i cynku (Dojlido 1995). Wartościowość talu wynosi od Tl^{1+} do Tl^{3+} . Najczęściej występują on jednak na najniższym stopniu utlenienia. Tal posiada właściwości litofilne, łatwo łączy się z K-minerałami oraz S-minerałami (Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Tło geochemiczne talu w wodach powierzchniowych Polski wynosi 0,000006 mg/l. W wodach morskich stężenie talu oscyluje w granicach 3,7 – 18,7 ng/l (Kabata-Pendias i Pendias 1999). W wodach śródlądowych dominują formy Tl^{3+} i Tl^{+} , podczas gdy w wodach morskich związek $TlCl_6^{3-}$. W środowisku zakwaszonym, gdzie $pH < 6$ dochodzi do powstania $Tl(OH)^{2+}$. Związki talu są łatwo rozpuszczalne w wodzie oraz są łatwo wiązane przez osady denne (Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Tal jest bardzo silnie toksyczny, dlatego też jego zastosowanie zostaje coraz bardziej ograniczane. W chwili obecnej wykorzystywany jest w przemyśle elektronicznym i elektrycznym, głównie wykorzystywany jest w produkcji urządzeń elektronicznych, półprzewodników, liczników scyntylacyjnych, termometrów do pomiarów niskich temperatur. Tal znajduje również zastosowanie jako katalizator (olefin i węglowodorów) oraz jako impregnat do drewna (Kazantis 2000). Ze względu na swoją wysoką toksyczność wykorzystywany jest także jako trutka na

gryzonie (Dojlido 1995). W przeszłości dodawano tal do środków ochrony roślin, w chwili obecnej zostało to zakazane (Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Najbardziej toksyczne są dwuwartościowe związki talu (Kabata-Pendias i Pendias 1999), ale jak wykazują badania, Tl^+ i Tl^{3+} są również silnie toksyczne dla glonów z rodzaju *Chlorella* sp. (Ralph Twiss 2002) i zooplanktonu *Daphnia magna* (Lan i Lin 2005). Poważne zagrożenie dla organizmów stwarzają koncentracje talu rzędu 0,00873 - 0,01789 mg/l (Paulo i in. 2002). Współczynnik bioakumulacji w rybach, bezkręgowcach i roślinach może wynosić nawet 10^6 (Chapman 1968). Tal wykazuje działanie mutagenne, rakotwórcze i teratogenne (Spano i in. 2005).

Na podstawie badań PMŚ z lat 2010-2015, przekroczenia normatywnych zawartości talu (>0,002 mg/l), będące przyczyną obniżenia klasy stanu ekologicznego poniżej dobrego, odnotowano w dziewięciu JCWP rzecznych, rozmieszczonych w różnych częściach Polski.

Na zagrożenie talem wskazują strategiczne dokumenty dotyczące środowisk wodnych takie jak US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2015. Toxic and Priority Pollutants under the Clean Water Act. <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> oraz Ramowa Dyrektywa Wodna (Directive, 2000/60/EC). Wysoką toksyczność talu potwierdziły liczne badania naukowe przedstawione w artykule przeglądowym Belzile i Chen (2017).

Podsumowując, ze względu na szerokie rozpowszechnienie złóż siarczków metali, ilości talu dostające się do środowisk powierzchniowych w trakcie wydobywania i przeróbki rud oraz procesów wietrzeniowych mogą być znaczne, a duża lotność i rozpuszczalność jego związków ułatwiają rozproszenie w glebach, osadach i wodach powierzchniowych. Ponadto, mimo ograniczenia zużycia talu w przemyśle, zakazu stosowania w środkach ochrony roślin i zwiększonej kontroli zastosowania, monitoring obiegu talu w produktach przejściowych i w odpadach, jest w opinii ekspertów niezwykle trudny (Paulo i Krzak 2015). Uwzględniając fakt, że tal jest pierwiastkiem o wysokiej toksyczności i biodostępności, należy prowadzić monitoring jego zawartości w wodach powierzchniowych, jako substancji niebezpiecznej dla stanu ekosystemu wodnego.

7.6.17 Tytan (Ti)

Tytan jest pierwiastkiem chemicznym z grupy metali przejściowych, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i bardzo dużej odporności na korozję. Jest pierwiastkiem o wysokim powinowactwie do tlenu, najczęściej występuje jako kation Ti^{4+} . W przyrodzie występuje przede wszystkim w postaci minerałów: ilmenitu (tlenek żelaza i tytanu), rutylu (polimorficzna odmiana ditlenku tytanu) i tytanitu (krzemian wapnia i tytanu). Ze względu na małe zawartości w tkankach roślin i zwierząt, zaliczany jest do pierwiastków śladowych (Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Tytan jest pierwiastkiem o dużej częstości występowania w środowiskach geologicznych (średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 4,4%) (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Jego minerały są szeroko rozpowszechnione na całej Ziemi. Na ilość i rozmieszczenie w glebach tytanu wpływa przede wszystkim chemizm skał macierzystych. W większości gleb Polski centralnej i wschodniej, zawartość tytanu nie przekracza 25 mg/kg. Zwiększoną ilością tego pierwiastka (50–100 mg/kg)

charakteryzują się gleby utworzone na najmłodszych utworach glacialnych na Pojezierzu Pomorskim i Pojezierzu Mazurskim. Na Dolnym Śląsku występują wyraźne anomalie (>100 mg/kg), których źródłem są bogate w tytan skały podłoża geologicznego. Na Górnym Śląsku, niewielkie wzbogacenie w tytan zaznacza się w glebach, których podłożem są utwory karbonu (Pasieczna 2012a). Tytan może znaleźć się w ściekach oraz w pyłach przemysłowych ze względu na jego stosowanie w wielu gałęziach przemysłu, skąd trafia do różnych komponentów środowiska.

Najbardziej rozpowszechniony związek tytanu, jego ditlenek, znajduje zastosowanie w produkcji białych pigmentów wykorzystywanych w produkcji farb, żywności, kosmetyków i farmaceutyków. Ponadto, jest katalizatorem w produkcji polietylenu i dodawany jest do stopów wielu metali (Kabata-Pendias 2012). W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie fotokatalicznymi właściwościami ditlenku tytanu, w tym w kontekście eliminacji zanieczyszczeń na drodze rozkładu fotokatalicznego (Kasza 2007). Ważną rolę spełnia tytan w materiałach stosowanych jako implanty i endoprotezy w chirurgii.

Ze względu na małą rozpuszczalność związków tytanu w wodzie, jego zawartość w hydrosferze jest niewielka, jest on jednak powszechnym składnikiem wód. Zawartość tytanu dla 90% wód jest, wg. Pasiecznej (2012a), mniejsza od 0,01 mg/l, a jak podają Bok i Bożym (2015, za Adams i in. 2008) wynosi zwykle od 0,001 do 0,003 µg/l. Linnik i Zhezherya (2015) podają zakres sumarycznej zawartości wszystkich form tytanu w wodach powierzchniowych świata od 0,0 do 1,18 mg/l, dla wód Ukrainy natomiast od 0,0 do 0,578 mg/l. W Polsce, lokalnie, w wodach Niżu Polskiego, występują zawartości 10–20 µg/l, a koncentracje anomalne (>20 µg/l) skupiają się na terenie Dolnego i Górnego Śląska (Pasieczna 2012a). Stosunkowo niewiele wiemy o aktywności związków tytanu w środowisku wodnym. Niewiele jest kompleksowych badań, a dostępne doniesienia koncentrują się na specyficznych zagadnieniach, dotyczących np. roli substancji humusowych w migracji metali, w tym tytanu (Linnik i in. 2014).

Tytan łatwo ulega bioakumulacji i gromadzi się w tkankach organizmów wodnych (Seńczuk 2002), w sposób bierny dostaje się również do osadów. Jako pierwiastek nie jest toksyczny, a pewnych dawkach wpływa stymulująco na wzrost roślin, jednak nagromadzenie jego związków w tkankach może mieć oddziaływanie negatywnie. Długotrwałe narażenie na związki tytanu powoduje chlorozę roślin i zaburzenia dotyczące układu oddechowego zwierząt (Bok i Bożym 2015). Ditlenek tytanu tworzy w wodzie stabilne koloidy, wśród których ilościowo najwięcej jest nanocząstek o rozmiarze 90-100 nm. Istnieje niebezpieczeństwo, iż może on być w tej formie absorbowany przez rośliny oraz wywierać szkodliwy wpływ na inne organizmy wodne. W przeciągu kilku ostatnich lat przeprowadzono badania nad wpływem nanocząstek tlenku tytanu na rośliny. Wyniki tych badań nie są jednoznaczne, gdyż albo wykazują jego toksyczność, albo działanie pozytywne. Istnieją doniesienia o znacznej kumulacji tytanu w tkankach ryb i niekorzystnym oddziaływaniu na ich reprodukcję (Wangi in. 2011), inne badania nie wykazały takich negatywnych skutków dla ryb (Shi i in. 2016). W związku z tym, konieczne są zakrojone na szeroką skalę badania, które pozwolą odpowiedzieć na pytanie czy obecność nanocząstek tlenku tytanu w środowisku nie stwarza niebezpieczeństwa dla biocenoz wodnych (Kosmala i Szymańska 2016, Neal 2011). Jak dotąd, tytan zwykle uważany jest za neutralny zarówno dla zdrowia człowieka, jak i dla środowiska, mimo że jego obecność w ściekach i emisjach do atmosfery, traktowana jest jako zanieczyszczenie (Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18

listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego; Dz. U. 2014, poz. 1800).

W wodach Polski, badanych w ramach PMŚ, jak również w doniesieniach naukowych z terenu kraju, nie odnotowano zwiększonych stężeń tytanu. Koncentracje tytanu ogólnego, przekraczające normy polskie dla wskaźników jakości wód, stwierdzano w rzekach Ukrainy dorzecza Prypeci, w wodach których stężenie tego pierwiastka sięgało 0,150 mg/l (Linnik 2014). Na antropogeniczną dostawę tytanu wskazują badania rzek Anglii, w których jednak też stężenia nie były wysokie (od 0,55 do 6,48 µg/l) (Neal i in. 2011). Wobec przytoczonych faktów, utrzymanie badań tego pierwiastka w PMŚ wdaje się mało uzasadniona.

7.6.18 Wanad (V)

Wanad jest pierwiastkiem należącym do grupy metali ciężkich. Występuje on w przyrodzie powszechnie. Obecny jest przede wszystkim w skałach zasadowych, utworach ilastych i minerałach takich jak: karnotyt, wanadynit, rosceolit i patronit (Urban i in. 2001). Wanad występuje we wszystkich stopniach utlenienia od -1 do +5 (Urban i in. 2001). Najtrwalsze są pięciowartościowe związki. W środowisku o wysokim pH tworzą się ortowanadany, przy niskim natomiast ortowanadany przechodzą w poliwanadany (Dojlido 1995). W wodzie wanad występuje w postaci kationów i anionów. Jest to pierwiastek, który jest bardzo szybko wiązany i zatrzymywany w osadach dennych (Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Średnie stężenie wanadu w rzekach na świecie oscyluje w granicach 0,00071 mg/l. W wodach morskich zawartość wanadu wynosi średnio 0,0025 mg/l. Wody Bałtyku zawierają V w przedziale 0,4 – 5,0 nmol/l (Szefer 2002). Podwyższone stężenia wanadu mogą występować w okolicach wód znajdujących się w pobliżu zakładów przemysłowych, przerabiających ropę naftową (Dojlido 1995), rzadziej będą one odnotowywane na skutek erozji gleb, czy utleniania skał (Urban i in. 2001). Wanad ma zastosowanie w przemyśle ceramicznym, szklarskim, farmaceutycznym, farbiarskim oraz w fotografii. Używany jest jako katalizator do produkcji kwasu siarkowego oraz do produkcji stopów (Dojlido 1995).

Wanad wchodzi w skład organizmów i jest prawdopodobnie niezbędnym pierwiastkiem śladowym, co wynika z obserwacji przemian biochemicznych u zwierząt i organizmów niższych (Urban i in. 2001). W małych stężeniach wywiera korzystny wpływ na rośliny, pobudzając ich rozwój. Niedobór wanadu działa negatywnie na rozwój organizmów zwierzęcych (Dojlido 1995). Oddziaływanie toksyczne nadmiaru wanadu w wodzie na biocenozy jest dobrze udokumentowane, przegląd danych literaturowych i wyniki testów ekotoksykologicznych zostały przedstawione przez Smit'a (2012), w raporcie przygotowanym na potrzeby ustalania standardów wanadu w Holandii zgodnych zaleceniami z RDW.

Na podstawie badań PMŚ z lat 2010-2015 nie odnotowano przekroczenia normatywnych zawartości wanadu (>0,05 mg/l) w wodach powierzchniowych, należy jednak podkreślić, że polska wartość progowa jest znacznie wyższa i bardziej tolerancyjna niż w innych krajach europejskich klasyfikujących stężenia wanadu w wodach. Ze względu na łatwość wanadu do wiązania się i przechodzenia do osadów dennych (Kabata-Pendias i Szteke 2012), zasadnym

wydaje się dalsze monitorowanie w kierunku zawartości tego pierwiastka oraz weryfikacja wartości normatywnej.

7.6.19 Antymon (Sb)

Antymon jest pierwiastkiem chemicznym z grupy półmetali. Występuje w czterech stopniach utlenienia (Sb^{3-} , Sb^0 , Sb^{3+} , Sb^{5+}). W próbkach środowiskowych, biologicznych i geochemicznych, występuje głównie jako Sb^{3+} i Sb^{5+} (Filella i in. 2002). W przyrodzie antymon towarzyszy złożom siarkowym w postaci związku o nazwie amonit (Sb_2S_3), który zawiera nawet do 75% czystego metalu i ulega szybkiemu utlenieniu.

Zawartość antymonu w wodach powierzchniowych warunkowana jest przez skład chemiczny utworów geologicznych, wody opadowe (w rejonach miejskich zawierają średnio 0,0025 mg Sb/l) oraz przez czynniki antropogeniczne (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Niedzielski i in. 2000). Średnia zawartość Sb w wodach rzecznych wynosi 0,00007 mg/l, natomiast w wodach morskich 0,0002 mg/l. Wody obszarów kopalń i hut oraz obszarów przemysłowych mogą zawierać nawet ponad 0,01 mg Sb/l (Liu i in. 2010). W zależności od potencjału oksydoredukcyjnego i odczynu wód, antymon występuje w różnych formach (Filella i in. 2002).

Antymon stosowany jest przede wszystkim w metalurgii do stopów twardych i antykorozyjnych. Ponadto, wykorzystywany jest do produkcji akumulatorów, emalii i farb. Emisja antymonu pochodzi głównie z spalania niektórych węgla, przeróbki rud miedzi oraz ze spalania odpadów komunalnych (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Powszechnie przyjmuje się, że antymon pod względem zachowania chemicznego i toksyczności jest podobny do arsenu (Fowler i in. 1991). Związki antymonu są łatwo pobierane przez rośliny, nie jest to jednak pierwiastek potrzebny do ich rozwoju. Toksyczność Sb zależy od jego wartościowości, na ogół Sb^{3+} jest o wiele bardziej toksyczny niż Sb^{5+} (Kabata-Pendias i Pendias 1999, Niedzielski i in. 2000). Antymon hamuje wiele funkcji metabolicznych. Trójtlenek antymonu został wymieniony w grupie substancji podejrzanym o rakotwórczość. Stwierdzono również, że trójwalentny antymon hamuje enzymy zaangażowane w naprawę DNA (Liu i in. 2010).

Na podstawie badań PMS w latach 2010-2015, przekroczenia normatywnych zawartości Sb ($>0,002$ mg/l), powodujące obniżenie stanu ekologicznego poniżej stanu dobrego, odnotowano w trzech JCWP rzecznych województwa podlaskiego regionu wodnego Wisły Środkowej (rzeki Liza, Strobelka, Ślina od Rokitnicy do ujścia). Przyczyna przekroczeń nie jest znana.

Ze względu na potwierdzoną toksyczność antymonu, znaczną biodostępność i reaktywność jest to pierwiastek, którego monitoring jako substancji niebezpiecznej dla środowiska wodnego powinien być utrzymany. Jednocześnie należy podkreślić, że specjacja antymonu jest szczególnie istotna w zakresie analityki środowiskowej z powodu znacznego zróżnicowania jego toksyczności od form występowania stąd konieczne są dalsze badania antymonu w ekosystemach wodnych pod tym względem.

7.6.20 Fluorki (F)

Fluor to aktywny chemicznie gaz. Jest on najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem w układzie okresowym. W postaci gazowej gryzący, zielonożółty. Fluor w naturze, ze względu na swoją bardzo wysoką reaktywność, nie występuje w postaci czystej, ale zawsze w związku z innymi substancjami, na ogół w postaci fluorków, które stanowią wysoko stabilne związki chemiczne (Jha i in. 2011, Ghosh i in. 2013). W przyrodzie fluor występuje w małych ilościach, w postaci mineralnej (np. fluoryt, kriolit, fluoroapatyt) (Dojlido 1995). Zawartość fluoru w skorupie ziemskiej to ok 0,03%. Fluor powszechnie występuje w pokładach geologicznych, w glebie a także w wodach podziemnych w skałach bogatych w minerały zawierające fluor (Gomółka i Szaynok 1997). Według Kabaty-Pendias i Pendiasa (1999) naturalne stężenie fluoru w wodach powierzchniowych nie przekracza 1 mg/l. Podwyższona zawartość fluoru (wysokie tło) występuje w źródłach wód mineralnych, np. w Cieplicach i Łądku Zdroju. W badaniach wykonanych w ramach PMS w latach 2010-2015 przekroczenia normatywnej zawartości fluorków (1,5 mgF/l) wykazano w dwóch JCWP rzecznych w rejonie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

Związki fluoru znajdują zastosowanie w przemyśle metalurgicznym (hutnictwo aluminium i metali kolorowych), przemyśle szklarskim, ceramicznym, chemicznym (do produkcji nawozów fosforanowych, tworzyw sztucznych, teflonu). Wprowadzenie fluorków do atmosfery następuje jako skutek uboczny produkcji metali lub w wyniku spalania węgla w którym stężenie fluoru ok 300 ppm. Antropogenicznym źródłem fluoru dostającego się do środowiska są odpady i ścieki pochodzące z przemysłu. Problemem jest też przedostawanie się freonów (CCl_2F_2) używanych w chłodziarkach i aerozolach kosmetycznych (Dojlido 1995, Gomółka i Szaynok 1997, Kabata-Pendias i Pendias 1999). Rzeki zanieczyszczone ściekami przemysłowymi doprowadzają istotne ilości fluoru do morza, skąd około 20% jest wiązane przez mineralne składniki osadów, a reszta wraz z parą przedostaje się do atmosfery i stamtąd do opadów atmosferycznych. Następnie wraz z opadem atmosferycznym fluor może przedostawać się do gleb i wód (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Mobilność jonów fluorkowych w wodzie jest ograniczona wraz ze wrastającym pH. Dlatego też organizmy zasiedlające wody miękkie mają znacznie większą ekspozycję na fluor niż organizmy zasiedlające wody twarde lub wody morskie. Glony mogą reagować na skażenie fluorem poprzez zahamowanie wzrostu lub odwrotnie – zwiększony wzrost, zależnie od stężenia fluoru i gatunku glonów. Fitoplankton i makrofitry pobierają fluor obecny w wodzie, natomiast nie stwierdzono, że może on podlegać bioakumulacji. Fluor bierze udział w fizjologicznym procesie mineralizacji tkanki kostnej. Nadmiar fluorków ma tendencje do kumulowania się w szkieletach ryb lub w pancerzach bezkręgowców. Wysokie stężenia fluorków zaburzają metabolizm organizmów wodnych, hamując aktywność ich enzymów (Ghosh i in. 2013). Niektóre fluorki mają działanie mutagenne (Kabata-Pendias i Pendias 1999).

Wziąwszy pod uwagę jak rzadko odnotowywane są przekroczenia normatywnej zawartości fluorków w wodach powierzchniowych oraz fakt, że odnotowane przekroczenia dotyczyły terenów wysoko uprzemysłowionych, zasadne wydaje się ograniczenie monitoringu zawartości fluorków wyłącznie do JCWP, które znajdują się w zasięgu emisji związków fluoru do środowiska – przede wszystkim Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego.

7.6.21 Beryl (Be)

Beryl jest pierwiastkiem rzadkim. Należy do metali ziem alkalicznych. Przeważnie występuje w postaci glinokrzemianu. Przeciętna zawartość berylu w skorupie ziemskiej wynosi 4-6 mg/kg, większe ilości berylu (10-330 mg/kg) znajdują się w węglu. Beryl wchodzi w skład kamieni szlachetnych, berylu ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) oraz bertrandytu ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Dojlido 1995, Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Dzięki dużej wytrzymałości połączonej z lekkością, beryl jest cennym pierwiastkiem dla przemysłu. Znajduje zastosowanie w przemyśle lotniczym, zbrojeniowym, nuklearnym i elektronicznym. Jednak największym źródłem emisji berylu do środowiska jest spalanie węgla (Fishbein 1981, Kabata-Pendias i Szteke 2012). Beryl w wodach naturalnych pochodzi z ługowania minerałów, z gleby, z odpadów i ścieków przemysłowych. Obecność większej ilości berylu w wodzie wskazuje na jej zanieczyszczenie ściekami przemysłowymi lub odpadami. Beryl do środowiska może przedostawać się z zakładów przemysłowych produkujących paliwo rakietowe i z reaktorów atomowych (Gomółka i Szaynok 1997).

Średnia zawartość berylu w osadach nie przekracza 0,5 mg/kg. Wysokie tło geochemiczne berylu znajduje się w aluwiach potoków wschodnich Karkonoszy. Ma to związek z występowaniem tam bogatych w beryl granitów warwscyjskich. Podwyższoną zawartość (w zakresie 0,5–1,0 mg/kg) obserwuje się na obszarze Górnego Śląska, Dolnego Śląska i Śląska Opolskiego, przy czym wynika to zarówno z wysokiego tła geochemicznego (większa zawartość berylu w skałach podłoża) jak i ze skażenia antropogenicznego. Głównym źródłem berylu w osadach dennych w tym rejonie są rozpraszane pyły ze spalania węgla oraz odcieki ze składowisk odpadów. Notowane było też zanieczyszczenie berylem osadów Warty, Kamiennej, Radomki i Wisłoki, co może być spowodowane przemysłem hutniczym (Pasieczna 2012a). W rzekach zawartość berylu zazwyczaj nie przekracza 0,6 $\mu\text{g/l}$, przy czym na Śląsku zawartość ta jest większa, do 1,7 $\mu\text{g/l}$ (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Co interesujące, w badaniach wód prowadzonych w ramach PMŚ w latach 2010-2015 nie odnotowano przekroczeń normatywnej zawartości berylu w wodach powierzchniowych.

Dla organizmów wodnych dopuszczalne stężenie berylu w środowisku wynosi 11 $\mu\text{g/l}$ (Dojlido 1995). U roślin skażenie berylem ogranicza możliwości pobierania przez rośliny Ca, Mg i P i uszkadza białka oraz wybrane enzymy (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Beryl jest dość trwale wiązany w glebach i nie rozpuszcza się w wodzie, jest zatem mało mobilny w środowisku. Jednocześnie w wodach o odczynie kwaśnym beryl występuje w większych ilościach i w formie rozpuszczalnej, co zwiększa jego mobilność. Brak jest przesłanek wskazujących na to, że beryl może ulegać bioakumulacji lub biomagnifikacji (Fishbein 1981, Kabata-Pendias i Szteke 2012).

Beryl jest pierwiastkiem słabo rozpuszczalnym w wodzie, co wskazywałoby na potrzebę badanie innego medium, by ocenić skażenie berylem. Brak dotychczas odnotowanych przekroczeń normatywnej zawartości berylu w wodach na podstawie badań w ramach PMŚ może świadczyć o braku istotnych zanieczyszczeń środowiska wodnego tym pierwiastkiem. Z analizy piśmiennictwa wynika, że na Śląsku zawartość berylu w rzekach może osiągać 1,7 $\mu\text{g/l}$, czyli ponad dwukrotność normy środowiskowej (0,8 $\mu\text{g/l}$). Wskazuje to na potrzebę ograniczenia badań do obszarów, na których analiza presji wskazuje obecność źródeł zanieczyszczeń berylem.

7.6.22 Kobalt (Co)

Kobalt jest metalem z grupy kobałtowców, o wysokim powinowactwie do żelaza i siarki. Występuje w skorupie ziemskiej w niezbyt dużych ilościach, głównie w związkach z arsenem i siarką; najważniejszymi jego rudami są: smaltyn (arsenek kobaltu i niklu), kobałtyn (siarczek kobaltu i arsenu) i linneit (siarczek kobaltu), spotykane najczęściej w złożach miedzi, srebra, bizmutu i uranu. Kobalt jest pierwiastkiem stosunkowo mobilnym w oksydacyjnych, kwaśnych środowiskach, lecz nie podlega większej migracji wodnej z racji wiązania przez wodorotlenki żelaza i manganu, jak też minerały ilaste (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Pod względem aktywności biologicznej należy do mikroelementów i wchodzi w skład witaminy B₁₂.

Geochemiczne rozmieszczenie kobaltu w glebach i w utworach skalnych powiązane jest z występowaniem związków żelaza i manganu. Zawartość kobaltu w większości gleb Polski jest bardzo mała (<3 mg/kg), przy czym południowa część kraju z przewagą gleb o frakcji pyłowej (Sudety i Karpaty) zawiera ten pierwiastek w ilościach 5–10 mg/kg. Na północy zawartości >3 mg/kg występują w delcie Wisły i w części obszaru przygranicznego na północnym wschodzie kraju. Rozkład zawartości kobaltu ma charakter naturalny, zależny od chemizmu skał podłoża (Sudety, Karpaty, Wyżyna Lubelska) lub wynika ze specyficznych właściwości gleb (mady Żuław) (Piaseczna 2012a).

Zawartość kobaltu w glebie wzrasta regionalnie w wyniku działalności człowieka. Na Dolnym Śląsku maksymalne zawartości kobaltu (do 24 mg/kg) stwierdzono w pobliżu huty miedzi Legnica i obok osadnika kopalni miedzi w Leszczynie koło Bolesławca (21 mg/kg). Charakterystyczne jest wzbogacenie w kobalt gleb aluwialnych doliny górnej Wisły i górnej Odry związane z wylewami powodziowymi. Wraz ze wzrostem kwasowości gleb tempo oraz ilość wiązanego kobaltu wzrasta (Piaseczna 2012a). Kobalt jest obecny również w naturalnych nawozach. Według Kalembasy i Wiśniewskiej (2007), średnia zawartość kobaltu w oborniku bydlęcym świeżym wynosi 0,76 mg/kg a w różnego typu kompostach obornika bydlęcego – 0,61-1,70 mg/kg. W przemyśle kobalt nie ma dużego zastosowania. Stosowany m.in. jako dodatek stopowy stali szybko tnących i specjalnych, składnik stopów magnetycznie twardych, twardych stopów narzędziowych, stopów odpornych na korozję; sztuczny izotop promieniotwórczy kobaltu jest stosowany w chemii radiacyjnej. Związki kobaltu są używane do produkcji farb i lakierów w przemysłach szklarskim i ceramicznym oraz w technologii materiałów elektronicznych.

W wodach powierzchniowych kobalt występuje w małych stężeniach, najczęściej kilku lub kilkunastu mikrogramów w litrze (Dojlido 1995). Tło dla wód powierzchniowych Polski wynosi 0,005 mg/l (Greinert 2011). W wodach powierzchniowych Niemiec wykrywano kobalt w zakresie 0,001–0,54 mg/l (Piaseczna 2012a za Fauth i in. 1985). Autorzy opracowania nie zidentyfikowali naturalnych źródeł anomalii kobaltu i uznali jego pochodzenie za antropogeniczne. Jak podaje Greinert (2011) na podstawie przeglądu literatury dokonanej w obszernej pracy monograficznej, wody rzek odznaczających się wysokim stopniem zanieczyszczenia mogą zawierać do kilkudziesięciu mg kobaltu na litr, np. koło ujścia Renu stwierdzono 31 mg Co/l, a w rzekach i jeziorach USA 0,001-4,5 mg Co/l. Zanieczyszczenie wód małych zbiorników wód powierzchniowych na terenie aglomeracji Białostockiej stwierdziła Piekutin (2016), przy czym zakres stwierdzanych stężeń wynosił od 0,007 do 0,217 mg Co/l. Autorka wskazuje na możliwe źródła zanieczyszczenia tym pierwiastkiem tj. dopływu do wód spływów powierzchniowych

z nawierzchni tras komunikacyjnych (kobalt jest składnikiem gum w oponach, jak również jest wykorzystywany przy produkcji silników samochodowych, a na skutek ich pracy, przy jednoczesnym spalaniu paliwa, może dojść do emisji spalin bogatych w związki kobaltu). Przyczyną może być również spalanie węgla, który osiadając się na pyłe atmosferycznym dostaje się do wód wraz z opadem atmosferycznym.

Kobalt nie utrzymuje się długo w naturalnych środowiskach wodnych w stanie rozpuszczonym z powodu silnego wiązania zarówno przez osady denne (ich frakcję ilastą i wodorotlenkową, Fe, Mn), jak również przez fitoplankton (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Według Geochemical Atlas of Europe (2005) (cyt. za Greinert 2011), osady rzeczne niziny europejskiej charakteryzują się niską zawartością kobaltu, wysoką zawartość kobaltu w osadach rzecznych odnotowano natomiast na wyspach brytyjskich i w Irlandii, Grecji, Albanii, południowej Portugalii i przyległej części Hiszpanii, południowo-zachodnich Włoszech, północnej Finlandii, Norwegii i Szwecji, a także południowo-zachodniej Norwegii. W osadach wodnych z terenów miejskich Polski stwierdza się znaczne zróżnicowanie zawartości kobaltu. Podwyższone koncentracje notowano m. in. dla aglomeracji Katowic, Chorzowa, Będzina, Mysłowic, Dąbrowy Górniczej.

Kobalt ulega bioakumulacji, stwierdzono dodatnią korelację liniową między całkowitą i labilną zawartością kobaltu w osadach dennych, a jego stężeniem pierwiastków w korzeniach roślin wodnych (Skorbiłowicz 2009). Badanie zawartości kobaltu w korzeniach roślin naczyniowych mogą być wg. Skorbiłowicz (2009), dobrą metodą oceny stanu zanieczyszczenia środowisk wodnych i sąsiadujących z nimi środowisk lądowych.

Zalecane normy jakościowe, stosowane w Holandii do oceny skażenia gleby i wody metalami ciężkimi z punktu widzenia zagrożenia dla wód gruntowych proponują jako graniczną zawartość 0,01 mg Co/l. Ten sam normatyw nie podaje krytycznej zawartości kobaltu w wodach powierzchniowych. Rekomendowana wartość graniczna koncentracji kobaltu dla wód Kanady, chroniąca organizmy wodne przed ostrym działaniem toksycznym to 0,11 mg/l, dla ochrony przed toksycznością chroniczną - 0,04 mg/l. W monitoringu wód w Polsce, koncentracja graniczna dla kobaltu w wodach charakteryzujących się dobrym stanem ekologicznym wynosi obecnie $\leq 0,05$ mg/l. Jak dotąd w ramach badań wód w PMS nie odnotowano przekroczeń wartości progowej dla kobaltu. Należy jednak podkreślić, że norma przyjęta w Polsce, jest wartością znacznie wyższą a tym samym bardziej łagodną w ocenie, w porównaniu do norm krajów europejskich o podobnych do naszego kraju uwarunkowaniach hydrologicznych i geologicznych. W związku z dużą łatwością kobaltu do wiązania w osadach i akumulacji oraz jego toksycznością dla organizmów wodnych, zaleca się pozostawienie tego pierwiastka w monitoringu substancji szczególnie niebezpiecznych dla środowiska wodnego, zarówno w toni wodnej jak i w osadach, oraz dalsze badania w celu weryfikacji obowiązujących norm i ustalenia źródeł presji na poziomie regionalnym.

7.6.23 Cyna (Sn)

Cyna jest metalem w przyrodzie rzadko występującym samodzielnie, a najczęściej w postaci ditlenku cyny (SnO_2), czyli kasyterytu (Dojlido 1995). Minerale ten jest bardzo odporny na wietrzenie (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Szacuje się, że średnia zawartość cyny w skorupie ziemskiej to 2,5 mg/kg (Kabata-Pendias i Szteke 2012). Cyna jest uwalniana ze struktur

minerałów podczas wietrzenia skał a następnie jest sorbowana przez minerały ilaste, tlenki żelaza, glinu i materię organiczną. W efekcie tych procesów cyna jest wtórnie akumulowana w osadach i węglu. Zawartość cyny w węglu może dochodzić do 2,3 mg/kg (Pasieczna 2012b). Już w czasach starożytnych (3500 r. p.n.e.) cyna stosowana była do wyrobu metali. Wchodzi ona w skład stopów brązu i miedzi; stopy cyny były też wykorzystywane do produkcji monet (Pasieczna 2012b, Weber 1985). Współcześnie cyna też znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym (produkcja gumy i farb) i papierniczym. Służy do pobielania naczyń blaszanych i do produkcji opakowań (tzw. cynfolii). Ze względu na bakteriobójcze właściwości, organiczne związki cyny są dodawane do farb i środków dezynfekcyjnych (Dojlido 1995). Inne związki cynoorganiczne (np. tributyllocyna) stosowane jako pestycydy, katalizatory i stabilizatory w produkcji tworzyw sztucznych, a także jako składnik farb okrętowych (Kabata-Pendias i Szeke 2012). Zastosowanie tributyllocyny do malowania kadłubów statków jest obecnie zabronione w większości krajów Unii Europejskiej, ze względu na ich wysoką szkodliwość dla organizmów wodnych (Kielich i Kozyra 2014). Znaczącym źródłem zanieczyszczenia środowiska cyną jest spalanie węgla i odpadów, a także zrzuty ścieków przemysłowych (Pasieczna 2012b). Do mórz i oceanów cyna dostaje się najprawdopodobniej przez opad cząstek uwolnionych do atmosfery (Weber 1985).

Cyna w wodach powierzchniowych występuje rzadko i w niskich stężeniach. Według danych literaturowych, przeciętna zawartość cyny w wodach powierzchniowych jest liczona w mikro- lub nanogramach na litr: w USA zawartość cyny w wodach powierzchniowych waha się w zakresie 0-2,1 µg/l (Dojlido 1995), w wodzie morskiej 0,004 µg/l (Kabata-Pendias i Szeke 2012), w wodzie rzecznej 6-10 ng/l (Weber 1985). W małych ilościach cyna jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmów wodnych, natomiast w dużych stężeniach jest toksyczna. Stężenie cyny 2 mg/l jest toksyczne dla ryb. Silniejszą toksycznością odznaczają się związki cynoorganiczne (np. tributyllocyna, trifenylocyna, tricykloheksylocyna), które są toksyczne już na poziomie kilkudziesięciu ng/l, przy czym im dłuższy łańcuch węglowy, tym bardziej toksyczna cząsteczka (Dojlido 1995, Wong i in. 1982).

W wodach cyna ulega metylacji, tworząc związki o zróżnicowanej mobilności i toksyczności. W osadach wód morskich dochodzi do nagromadzenia się związków cyny, pochodzących z farb użytych do malowania okrętów i łodzi. Zawartość cyny w osadach jest dobrym indykatorem antropogenicznego skażenia cyną. Cyna może też akumulować się w fitoplanktonie, zooplanktonie, brunatnicach, faunie wodnej. Organizmy wodne akumulują cynę w większym stopniu, niż organizmy lądowe (Kabata-Pendias i Szeke 2012, Wong i in. 1984, Weber 1985).

W Polsce nie została ustalona granica klas stanu ekologicznego dobry/poniżej dobrego w odniesieniu do cyny. Raportowane w ramach PMŚ stężenia cyny w jeziorach wahały się w zakresie 0,0005 – 0,11 mg Sn/l. Porównanie przeciętnych zawartości cyny w wodach podanych w literaturze przedmiotu, z wynikami badań WIOŚ, może sugerować, że zawartość cyny w wodach Polskich jest o kilka rzędów wielkości większa. Jest to jednak fałszywy wniosek, ponieważ wartości wyników PMŚ są spowodowane stosunkowo wysokimi granicami oznaczalności stosowanymi przez WIOŚ. W roku 2016 granice oznaczalności wahały się w zakresie od 0,006 mg/l (WIOŚ w Zielonej Górze) do 0,1 mg/l (WIOŚ w Bydgoszczy), przy czym na 230 przeprowadzonych i zaakceptowanych pomiarów tylko w sześciu przypadkach wyniki były powyżej stosowanej przez WIOŚ granicy oznaczalności. Przy wyniku poniżej granicy

oznaczalności do średnie rocznej wliczana jest połowa tej granicy, w efekcie wyniki mogą być znacznie zawyżone. Przy takich procedurach badawczych prowadzenie pomiarów zawartości cyny w wodzie nie wydaje się uzasadnione. Możliwym rozwiązaniem byłoby prowadzenie pomiarów zawartości cyny w mediach, w których ulega ona akumulacji i może występować w większych stężeniach tj. w biocie lub w osadach dennych. Jednocześnie warto zwrócić uwagę, że koncentracja związków tributylcyny w wodach powierzchniowych badana jest w ramach monitoringu stanu chemicznego.

7.7 Wskazania do weryfikacji wykazu i norm środowiskowych dla specyficznych substancji syntetycznych i niesyntetycznych

Jak wynika z przytoczonego powyżej, dość obszernego przeglądu literatury przedmiotu, jednoznaczne i kategoryczne wskazanie substancji, które muszą bądź nie powinny podlegać monitorowaniu w ramach oceny stanu ekologicznego wód nie jest możliwe bez przeprowadzenia dedykowanych badań, uwzględniających także analizy ekotoksykologiczne. Generalnie rzecz ujmując, każdy ze wskaźników ujętych w ramach grupy 3.6 został uwzględniony w wykazie ze względu na swoje potencjalne negatywne oddziaływanie na organizmy wodne. Oczywiście, toksyczność tych substancji, ich zdolność do bioakumulacji, trwałość w środowisku czy ich ilość w obiegu są zróżnicowane, co zostało wykazane w powyższych charakterystykach. Niektóre wskaźniki, takie jak miedź, arsen, chrom czy cynk, znane są powszechnie jako silnie toksyczne, trwałe, z tendencją do bioakumulacji, a ich obieg w środowisku i oddziaływanie są stosunkowo dobrze udokumentowane. Substancje te są badane w większości krajów europejskich i zasadność ich monitorowania w zasadzie nie podlega kwestii. Inne wskaźniki, jak na przykład bar, tytan czy fluorki, nie są tak jednoznaczne w interpretacji wpływu na organizmy, ich stężenia odnotowywane w środowisku są zazwyczaj niewielkie lub śladowe, a ich monitorowanie nie jest jednoznacznie uzasadnione. Niemniej jednak należy mieć na uwadze, że każda z tych substancji może istotnie negatywnie oddziaływać na środowisko, jeżeli zostanie wprowadzona do ekosystemu w dużych stężeniach, na przykład takich, jak wskazane w Tabeli II Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. *w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz. U. 2014, poz. 1800). Z tego względu, w przypadku wszelkich substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, wskazane jest monitorowanie tam, gdzie analiza presji lub pozwoleń wodnoprawnych wskazuje na źródło antropogeniczne.

Niezależnie od powyższego, nie podlega kwestii konieczność aktualizacji przepisów krajowych w zakresie oceny stanu ekologicznego na podstawie grupy 3.6 z uwzględnieniem zalecanej metodologii WFD, wykorzystując przy tym normy wypracowane zgodnie z rozporządzeniem REACH, dostępne w międzynarodowych bazach danych substancji chemicznych oraz opublikowane prace innych krajów europejskich. Należy rozważyć weryfikację obecnej listy substancji 3.6, szczególnie pod względem grup rekomendowanych w załączniku VIII RDW, a nie uwzględnionych w dotychczasowym rozporządzeniu klasyfikacyjnym.

Próbę weryfikacji wykazu i norm środowiskowych dla substancji specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych podjęto na podstawie dokonanego przeglądu literatury oraz analizy dokumentów prawnych z krajów Unii Europejskiej o zbliżonych do polskich uwarunkowaniach fizycznogeograficznych (państwa Europy Środkowej i ich sąsiedzi; większość krajów leżąca w basenie Morza Bałtyckiego) oraz hydrologicznych i geologicznych (sieć hydrologiczna i budowa

geologiczna, a co za tym idzie, tło hydrogeochemiczne, zbliżone do warunków występujących w Polsce). Analiza obejmowała przegląd dokumentów w zakresie substancji specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych, obowiązujących w Czechach, Danii, Estonii, Litwie, Łotwie, w Niemczech i na Słowacji. Państwa te identyfikują substancje specyficzne głównie w oparciu o inwentaryzację źródeł zanieczyszczeń, monitoring emisji substancji w ściekach, wcześniejsze programy monitoringu jakości wód, badania *screeningowe* (monitoring badawczy) oraz wyniki badań ekotoksykologicznych – własne lub np. pochodzące z baz danych REACH. Liczba substancji specyficznych normowanych w analizowanych państwach UE jest bardzo zróżnicowana, jednak większość krajów bierze pod uwagę więcej grup substancji wymienionych w pkt. 1-9 załącznika VIII do RDW niż Polska (tab. 7.1). Kraje te, traktują w mniejszym lub większym stopniu specyficzne substancje syntetyczne i niesyntetyczne służące do klasyfikacji stanu / potencjału ekologicznego JCWP podobnie jak substancje priorytetowe (substancje specyficzne wykorzystywane do klasyfikacji stanu chemicznego JCWP, dla których normy jakości środowiska są określone na poziomie Unii Europejskiej), to znaczy: ustalają dopuszczalne stężenia średnioroczne i / lub maksymalne, ustalają (Dania, Estonia, Łotwa i Niemcy) różne stężenia normatywne w zależności od kategorii JCWP (osobno dla cieków i jezior oraz wód przejściowych i przybrzeżnych), a oprócz norm zawartości substancji w wodzie określają niekiedy wartości normatywne dla osadów dennych (Dania i Niemcy) i bioty (Dania). Jak wynika z dokonanego przeglądu (tab. 7.6) normy dla specyficznych substancji niesyntetycznych w omawianych państwach Unii Europejskiej są często bardziej rygorystyczne niż w Polsce, w szczególności niższe stężenia normatywne dotyczą metali (uwzględniają one poziomy tła, a czasem też twardość wody).

Tabela 7.6 Wykaz wskaźników z grupy substancji specyficznych syntetycznych i niesyntetycznych badanych w monitoringu wód w Polsce na tle wymogów innych krajów UE, porównanie norm oraz wstępne wskazania do dalszego monitoringu * uwzględniając wybrane kraje (Czechy, Dania, Estonia, Litwa, Łotwa, Niemcy, Słowacja) ** uwzględniając wszystkie kraje UE

Grupa substancji wg załącznika VIII do dyrektywy 2000/60/WE (liczba badanych substancji w UE*)	Substancja	Jednostka	W ilu krajach UE** badana	Polska - normy	UE* - normy	
				stężenie średnioroczne	stężenie średnioroczne	stężenie maksymalne
Trwałe węglowodory oraz trwałe i bioakumulujące się toksyczne substancje organiczne (1-34)	Węglowodory ropopochodne	mg/l	3	≤ 0,2	0,05-0,1	0,1-0,2
Cyjanki (1-2)	Cyjanki wolne	mg CN/l	9	≤ 0,05	0,005-0,1 (cyjanki ogółem)	0,005
	Cyjanki związane	mg Me(CN) _x /l	1	≤ 0,05		-
Metale i ich związki (3-17)	Antymon	mg Sb/l	5	≤ 0,002	0,021-0,113	0,177-0,25
	Bar	mg Ba/l	7	≤ 0,5	0,019	0,05-0,18
	Beryl	mg Be/l	5	≤ 0,0008	-	0,0005
	Chrom ogólny	mg Cr/l	6	≤ 0,05	0,009-0,11	0,01-0,018
	Chrom (VI)	mg Cr ⁶⁺ /l	20	≤ 0,02	0,0034	0,001
	Cynk	mg Zn/l	21	≤ 1	0,0031-0,12	0,05-0,1
	Glin	mg Al/l	2	≤ 0,4	0,38	1,0
	Kobalt	mg Co/l	8	≤ 0,05	0,00028	0,003-0,018
	Miedź	mg Cu/l	21	≤ 0,05	0,001-0,009	0,01-0,015
	Molibden	mg Mo/l	2	≤ 0,04	0,067	0,018-0,587
	Srebro	mg Ag/l	6	≤ 0,005	0,000017-0,00002	0,000036-0,0035
	Tal	mg Tl/l	5	≤ 0,002	0,00048-0,0002	0,0012
	Tytan	mg Ti/l	2	≤ 0,05	-	-
	Wanad	mg V/l	5	≤ 0,05	0,0041	0,018-0,0578
Arsen i jego związki (1)	Arsen	mg As/l	19	≤ 0,05	0,0043-0,15	0,011-0,043
- (1-13)	Aldehyd mrówkowy	mg/l	3	≤ 0,05	0,005-1,0	0,046-0,05
	Bor	mg B/l	7	≤ 2	0,094	0,3-2,08
	Fenole lotne	mg/l	4	≤ 0,01	0,005-0,0077	0,001-0,31
	Fluorki	mg F/l	8	≤ 1,5	-	0,8-1,5
	Selen	mg Se/l	9	≤ 0,02	0,0001-0,003	0,002-0,031

Przeprowadzenie rzetelnej rewizji zakresu substancji specyficznych i norm środowiskowych na potrzeby monitoringu wód w Polsce należałoby podzielić na dwa etapy:

Etap I (krótkookresowy) związany z koniecznością wydania nowego rozporządzenia „klasyfikacyjnego”, zgodnie z art. 566 ust. 1 ustawy Prawo wodne, do 30 czerwca 2019 r., polegający na pozostawieniu tylko niektórych wskaźników z załącznika nr 6 do obecnie obowiązującego rozporządzenia, spośród których należy wskazać następujące substancje:

- miedź, cynk, chrom i arsen – ze względu na udokumentowaną toksyczność ostrą i / lub chroniczną oraz zdolność do bioakumulacji; poza tym wszystkie lub prawie wszystkie te pierwiastki są uwzględniane w legislacji ogółu państw Unii Europejskiej,
- węglowodory ropopochodne – ze względu na wielość potencjalnych źródeł zanieczyszczenia oraz stosunkowo dużą liczbę dotychczasowych przekroczeń,
- opcjonalnie cyjanki wolne, antymon, kobalt, tal, wanad i selen (ze względu na lokalne przekroczenia, przedstawione w charakterystykach tych wskaźników).

Na podstawie informacji o zachowaniu się substancji w środowisku wodnym (charakterystyk przedstawionych w pkt. 5.3 i zestawienia syntetycznego w tab. 5.4) oraz analizując zakresy norm dla stężeń substancji obowiązujące w państwach członkowskich UE (tab. 5.3), można wskazać wstępną propozycję norm dla stężeń miedzi, cynku, chromu, arsenu i węglowodorów ropopochodnych w JCWP w Polsce, które mogą zostać uwzględnione w najbliższym rozporządzeniu „klasyfikacyjnym”.

Tabela 5.4. Wstępnie proponowane normy środowiskowe dla wybranych substancji specyficznych z grupy 3.6 do oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych w Polsce

Wskaźnik	Dane hydrochemiczne i ekotoksykologiczne	Proponowane normy
Miedź	Naturalne stężenie miedzi w wodach powierzchniowych – około 0,002 mg Cu/l (Dojlido 1995)	0,01 mg Cu/l
	Zahamowanie procesu samooczyszczania wód: 0,01 mg Cu/l (Liebmann 1958)	
	Zahamowanie wzrostu roślin wodnych: > 0,1 mg Cu/l (Moore 1984)	
	Toksyczność dla ryb: - dolna granica: od 0,08 do 0,8 mg Cu/l (Liebmann 1958), - LC50: od 0,017 do 1 mg Cu/l (Moore 1984)	
Cynk	Stężenie cynku w niezanieczyszczonych wodach powierzchniowych: 0,005-0,015 mg Zn/l (Moore 1984)	0,1 mg Zn/l
	Zahamowanie procesu samooczyszczania wód: 0,1 mg Zn/l (Liebmann 1958).	
	Toksyczność dla ryb: - dolna granica: od 0,1 do 2 mg Zn/l (Liebmann 1958), - LC50: od 0,5 do 5 mg Zn/l (Moore 1984)	
Chrom	Stężenie chromu ogólnego w wodach powierzchniowych – najczęściej ≤ 0,02 mg Cr/l (Dojlido 1995)	0,02 mg Cr ⁶⁺ /l
	Toksyczność chromu (VI) dla organizmów wodnych – dolna granica (Dojlido 1995): - mikroorganizmy biorące udział w samooczyszczaniu rzek: 0,3 mg Cr ⁶⁺ /l, - glony: 0,7 mg Cr ⁶⁺ /l, - ryby: od 15 do 80 mg Cr ⁶⁺ /l	
	Toksyczność chromu ogólnego dla ryb – LC50 od 3,5 do 118 mg Cr/l (Moore 1984)	

Wskaźnik	Dane hydrochemiczne i ekotoksykologiczne	Proponowane normy
Arsen	Stężenie arsenu w większości niezanieczyszczonych rzek: ≤ 0,001 mg As/l (Moore 1984) Toksyczność dla ryb (Moore 1984): - arsen (III) – LC50 od 0,05 do 59 mg As ³⁺ /l, - arsen (V) – LC50 od 5 do 15 mg As ⁵⁺ /l.	0,05 mg As/l
Węglowodory ropopochodne	Toksyczność produktów naftowych dla makrobezkręgowców bentosowych – śmierć organizmów przy stężeniach 1-200 mg/l (McCauley 1969).	0,2 mg/l

Rekomendacje odnośnie wskaźników opcjonalnych obejmują tymczasowe pozostawienie wartości granicznych na dotychczasowym poziomie, podjęcie monitoringu badawczego JCWP na obszarach o podwyższonym ryzyku wystąpienia przekroczeń, przeprowadzenie analizy tła i badań ekotoksykologicznych, a w zależności od wyników monitoringu i badań pozostawienie wskaźników z niezmiennym lub obniżonym stężeniem dopuszczalnym albo ich usunięcie z listy normowanych substancji specyficznych.

Etap II (długookresowy) związany z rozpoczęciem 22 grudnia 2021 r. nowego cyklu planistycznego w gospodarowaniu wodami, w którym w monitoringu wód zacznie obowiązywać nowa typologia JCWP, co prawdopodobnie będzie skutkowało koniecznością nowelizacji rozporządzenia „klasyfikacyjnego” lub wydania zupełnie nowego aktu wykonawczego. W etapie tym, w celu racjonalnego wyznaczenia zakresu substancji specyficznych i norm stężeń bardziej właściwych z punktu widzenia osiągnięcia celów środowiskowych dla JCWP, należałoby podjąć następujące dedykowane działania:

- Przeprowadzenie rzetelnej analizy presji antropogenicznej na wody powierzchniowe, uwzględniającej identyfikację i inwentaryzację źródeł zanieczyszczeń wód, inwentaryzację pozwoleń wodnoprawnych na odprowadzanie ścieków pod kątem ilości i stężeń emitowanych substancji oraz monitoring zawartości substancji w ściekach;
- Uruchomienie odpowiednich programów monitoringu badawczego;
- Podjęcie badań tła hydrogeochemicznego dla substancji niesyntetycznych;
- Podjęcie badań ekotoksykologicznych, zarówno w odniesieniu do substancji regulowanych aktualnie przez załącznik nr 6 do rozporządzenia „klasyfikacyjnego”, jak i ewentualnie zidentyfikowanych nowych substancji.

Warto w tym miejscu wspomnieć o możliwości zastosowania innej niż rozporządzenie „klasyfikacyjne” drogi ustanawiania norm dla substancji specyficznych. Mogą być nią plany gospodarowania wodami na obszarach dorzeczy (PGW) i ich aktualizacje (aPGW). Według ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne, plan gospodarowania wodami na obszarze dorzecza przyjmuje i aktualizuje, w drodze rozporządzenia, minister właściwy do spraw gospodarki wodnej (art. 321), na podstawie projektu opracowanego przez Wody Polskie (art. 319 ust. 1). Ustawa nie mówi co prawda wprost o ewentualności normowania wskaźników zanieczyszczenia w PGW/aPGW, ale przewiduje zamieszczanie w tych dokumentach m. in. „informacji o pozostałych działaniach (...), które podjęto ze względu na konieczność osiągnięcia ustalonych celów środowiskowych” (art. 318 ust. 1 pkt 17).

Przeglądu i aktualizacji PGW dokonuje się co 6 lat (art. 318 ust. 5), jednak minister właściwy do spraw gospodarki wodnej powinien, w przypadku zagrożenia osiągnięcia celów środowiskowych, wprowadzić działania uzupełniające (art. 325 ust. 1 pkt 1 oraz ust. 3). Działania te mogą wskazywać środki prawne, administracyjne i ekonomiczne niezbędne do ich optymalnego wdrożenia (art. 324 ust. 4 pkt 1). Jest to swojego rodzaju furta do bieżącej aktualizacji PGW, w trakcie 6-letniego cyklu planistycznego, którą można wykorzystać np. do ustanowienia na danym obszarze dorzecza zestawu norm dla substancji specyficznych będącego uzupełnieniem norm ogólnokrajowych określonych w rozporządzeniu „klasyfikacyjnym”.

Należy zwrócić uwagę, że PGW zawiera informacje stanowiące jedną z podstaw do stworzenia dodatkowej listy norm, a mianowicie oszacowanie znaczących oddziaływań antropogenicznych na wody powierzchniowe (art. 318 ust. 1 pkt 2), dokonywane m. in. w oparciu o dopuszczalne ilości substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego ustalone w pozwoleniach wodnoprawnych (art. 403 ust. 2 pkt 3).

8. WYKAZ NORM (PN, EN, ISO) DO OZNACZANIA WSKAŹNIKÓW REKOMENDOWANYCH DO MONITOROWANIA

Dla parametrów zarekomendowanych do monitorowania w wodach powierzchniowych wszystkich kategorii wód, wskazano aktualne normy dotyczące metod ich badania (tab. 8.1 i 8.2). Wskazane normy zostały zaczerpnięte z platformy Polskiego Komitetu Normalizacyjnego (<https://www.pkn.pl/polskie-normy>) i skonsultowane z ekspertami w laboratorium analitycznego IOŚ-PIB, pracującymi w zakresie wykonywania analiz parametrów fizykochemicznych próbek wody. W przypadku wskaźników, dla których wskazano więcej niż jedną normę, wszystkie wskazane normy są właściwe i trudno jest wskazać najlepszą, a wybór metody zależy od możliwości i wyposażenia danego laboratorium. Brak wskazania normy oznacza, że nie została ona opracowana lub dotychczasowa norma została wycofana, a nowa jeszcze nie została opublikowana. W przypadku niektórych parametrów (np. substancji szczególnie szkodliwych z grupy 3.6) laboratoria nie stosują norm, ale metodyki referencyjne, dostępne m.in. https://www.mos.gov.pl/g2/big/2009_05/7f2de5486b49542b318709115421e72d.pdf lub <https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-5561-determination-carbonyl-compounds-drinking-water-fast-gas>

Tabela 8.1 Wykaz norm dotyczących metodyk analitycznych dla wskaźników jakości wód z grupy 3.1-3.5 wskazanych do monitoringu w rzekach (R), jeziorach (J) oraz wodach przejściowych i przybrzeżnych (PP)

Nr wskaźnika	Nazwa wskaźnika jakości wód	Kategoria wód			Norma	Metoda
		R	J	PP		
3.1.1.	Temperatura wody	X	X	X	PN-C-04584:1977P (wycofana)	Metoda pomiaru temperatury wody i ścieków
-	Barwa		X		PN-EN ISO 7887:2012E	Zawiera cztery metody badania
					PN-EN ISO 7887:2012P	Cztery różne metody badania
					PN-EN ISO 7887:2012/Ap1:2015-06P	Cztery różne metody badania
3.1.4.	Przejrzystość wód (SD)		X	X		
3.1.5.	Zawiesina ogólna	X			PN-EN 872_2007P	Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego
3.2.1.	Tlen rozpuszczony	X	X	X	PN-EN 25813:1997P	Metoda jodometryczna
					PN-EN ISO 5814:2013-04E	Metoda z czujnikiem elektrochemicznym
3.2.2.	Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT ₅)	X			PN-EN 1899-1_2002P	Metoda rozcieńczania i szczepienia z dodatkiem allilotiomocznika.
					PN-EN 1899-2_2002P	Metoda do próbek nierozcieńczonych.
3.2.3.	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT - Mn (indeks nadmanganiowy)	X			PN-EN ISO 8467:2001P	Oznaczanie indeksu nadmanganianowego
3.2.5.	Nasylenie tlenem		X	X	-	Metoda obliczeniowa
3.2.6.	Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT - Cr	X			PN-ISO 6060_2006P	Metoda ma zastosowanie do wody o wartości ChZT między 30 mg/l a 700 mg/l, zaś zawartość chlorków nie może przekraczać 1000 mg/l
3.2.4.	Ogólny węgiel organiczny	X		X	PN-EN 1484:1999P	Wytyczne oznaczania węgla organicznego w wodzie do picia, w wodach gruntowych, morskich, powierzchniowych i ściekach
3.3.1.	Zasolenie			X	-	Metoda obliczeniowa
3.3.2.	Przewodność	X	X		PN-EN 27888:1999P	Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej
3.3.3.	Substancje rozpuszczone	X			-	Metoda obliczeniowa

Nr wskaźnika	Nazwa wskaźnika jakości wód	Kategoria wód			Norma	Metoda
		R	J	PP		
3.3.4.	Siarczany	X			PN-ISO 9280:2002 - wersja polska	Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru
3.3.5.	Chlorki	X			PN-EN ISO 10304-4:2002P	Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych
					PN-ISO 9297:1994P	Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)
					PN-EN ISO 15682:2004P	Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną
3.3.6.	Wapń	X	X		PN-ISO 6058:1999P	Metoda miareczkowa z EDTA
					PN-EN ISO 7980:2002P	Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej
3.3.7.	Magnez	X			PN-EN ISO 7980:2002P	Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej
3.3.8.	Twardość ogólna	X	X		PN-C-04554-4_1999P	metodą miareczkową z EDTA
3.4.1.	Odczyn pH	X	X	X	PN-EN ISO 10523:2012E	Metoda z użyciem rozpuszczalnika o sile jonowej poniżej I = 0,3 mol/kg
3.4.2.	Zasadowość ogólna	X	X	X	PN-EN ISO 9963-1:2001P	Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny
					PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004P	Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny - poprawka 1
					PN-EN ISO 9963-2:2001P	Oznaczanie zasadowości węglanowej
3.5.1.	Azot amonowy	X	X	X	PN-ISO 5664:2002P	Metoda destylacyjna z miareczkowaniem
					PN-ISO 7150-1:2002P	Manualna metoda spektrometryczna
					PN-EN ISO 11732:2007P	Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną
3.5.2.	Azot Kjeldahla	X	X	X	PN-EN 25663:2001P	Metoda po mineralizacji z selenem
3.5.3.	Azot azotanowy	X	X	X	PN-EN ISO 13395:2001P	Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną
3.5.4.	Azot azotynowy	X	X	X	PN-EN ISO 13395:2001P	Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną

Nr wskaźnika	Nazwa wskaźnika jakości wód	Kategoria wód			Norma	Metoda
		R	J	PP		
3.5.5.	Azot ogólny	X	X	X	PN-EN 12260:2004E	Oznaczanie azotu związanego po utlenieniu do tlenków azotu
3.5.6.	Fosfor fosforanowy	X	X	X	PN-EN ISO 15681-1:2006P	Metoda przepływowej analizy wstrzykowej (CFA)
					PN-EN ISO 15681-2:2006P	Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)
3.5.7.	Fosfor ogólny	X	X	X	PN-EN ISO 6878:2006P	Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu
					PN-EN ISO 6878:2006/Ap1:2010P	Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu - poprawka 1
					PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010P	Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu - poprawka 2
					PN-EN ISO 15681-1:2006P	Metoda przepływowej analizy wstrzykowej (CFA)
					PN-EN ISO 15681-2:2006P	Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)
					PN-EN ISO 11885:2009	Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)

Tabela 8.2 Wykaz norm dotyczących metodyk analitycznych dla wskaźników jakości wód z grupy 3.6 badanych w dotychczasowym monitoringu rzek (R), jezior (J) oraz wód przejściowych i przybrzeżnych (PP)

Nr wskaźnika	Nazwa wskaźnika jakości wód	Norma	Metoda
3.6.1.	Aldehyd mrówkowy	-	https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-5561-determination-carbonyl-compounds-drinking-water-fast-gas
3.6.2.	Arsen	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.3.	Bar	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.4.	Bor	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.5.	Chrom sześciowartościowy	PN-EN ISO 18412:2007P	Metoda fotometryczna dla wód słabo zanieczyszczonych
		PN-EN ISO 23913:2009E	Metoda z zastosowaniem analizy przepływowej (FIA i CFA) i detekcji spektrometrycznej
3.6.6.	Chrom ogólny	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.7.	Cynk	PN-ISO 8288:2002P	Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu
		PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.8.	Miedź	PN-ISO 8288:2002P	Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu
3.6.9.	Fenole lotne - indeks fenolowy	PN-ISO 6439_1994P	Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji
3.6.10.	Węglowodory ropopochodne	PN-82/C-04565.01	„Woda i ścieki. Badania zawartości ropy naftowej i jej składników. Oznaczanie niepolarnych węglowodorów alifatycznych metoda spektrofotometrii w podczerwieni
3.6.11.	Glin	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
		PN-EN ISO 12020:2002P	Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej
3.6.12.	Cyjanki wolne	PN-EN ISO 14403-1:2012E	Metoda wstrzykowej analizy przepływowej (FIA)
3.6.13.	Cyjanki związane		
3.6.14.	Molibden	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.15.	Selen	PN-ISO 9965:2001P	Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (technika wodorkowa)
3.6.16.	Srebro	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.17.	Tal		
3.6.18.	Tytan	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.19.	Wanad	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.20.	Antymon	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)

Nr wskaźnika	Nazwa wskaźnika jakości wód	Norma	Metoda
3.6.21.	Fluorki	PN-EN ISO 10304-1:2009E	Metoda cieczonej chromatografii jonowej
		PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012E	Metoda cieczonej chromatografii jonowej
3.6.22.	Beryl	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
3.6.23.	Kobalt	PN-ISO 8288:2002P	Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu
3.6.24.	Cyna	PN-EN ISO 11885:2009E	Metoda optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)

9. PIŚMIENNICTWO

Akty prawne prawa międzynarodowego (akty nieobowiązujące zaznaczono kursywą)

Dyrektywa 75/440/WE z dnia 16 czerwca 1975 r. dotyczącej wymaganej jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej w Państwach Członkowskich (Dz. Urz. WE L 194 z 25.07.1975).

Dyrektywa Rady 78/659/EWG z dnia 18 lipca 1978 r. w sprawie jakości słodkich wód wymagających ochrony lub poprawy w celu zachowania życia ryb (Dz. Urz. WE L 222 z 14.08.1978, str. 1, z późn. zm.).

Dyrektywa Rady 79/869/EWG z dnia 9 października 1979 r. dotycząca metod pomiaru i częstotliwości pobierania próbek oraz analizy wód powierzchniowych przeznaczonych do pozyskiwania wody pitnej w Państwach Członkowskich (Dz. Urz. WE L 271 z 29.10.1979).

Dyrektywa Rady **91/271/EWG** z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (Dz. Urz. WE L 135 z 30.05.1991, z późn. zm.).

Dyrektywa Rady **91/676/EWG** z dnia 12 grudnia 1991 r. dotyczącej ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (Dz. Urz. WE L 375 z 31.12.1991, z późn. zm.).

Dyrektywa Rady **92/43/EWG** z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory (Dz. Urz. WE L 206 z 22.07.1992, str. 7, z późn. zm.), tzw. Dyrektywa Siedliskowa.

Dyrektywa Rady **98/83/WE** z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. Urz. WE L 330 z 05.12.1998 późn. zm.).

Dyrektywa **2000/60/WE** Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, tzw. Ramowa Dyrektywa Wodna.

Dyrektywa **2006/7/WE** Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 15 lutego 2006 r. dotycząca zarządzania jakością wody w kąpieliskach i uchylająca dyrektywę 76/160/EWG (Dz. Urz. UE L 64 z 04.03.2006, str. 37, z późn. zm.).

Dyrektywa 2006/44/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r. w sprawie jakości wód słodkich wymagających ochrony lub poprawy w celu zachowania życia ryb (tekst ujednolicony).

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady **2009/147/WE** z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie ochrony dzikiego ptactwa (Dz. Urz. UE L 20 z 26.01.2010), tzw. Dyrektywa Ptasia.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady **2013/39/UE** z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.

Akty prawne prawa krajowego (akty nieobowiązujące zaznaczono kursywą)

Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód i ziemi (Dz.U. nr 116, poz. 503).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych (Dz.U. nr 176, poz. 1455) - *utraci moc 01.01.2018.*

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego **2004** r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U. nr 32 poz. 284).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia **2008** r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. nr 162, poz. 1008).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada **2011** r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. nr 258, poz. 1549).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada **2011** r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. Nr 257, poz. 1545).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października **2014** r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. z 2014 r., poz. 1482).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 lipca **2016** r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2016, poz. 1187).

Ustawa Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001 r. (Dz.U. z 2017 r., poz. 1121 z późn. zm.) - *utraci moc 01.01.2018; przy czym już nie obowiązuje art. 47, regulujący zasady ochrony wód przed zanieczyszczeniem azotanami pochodzenia rolniczego, gdyż 24.08.2017 zastąpiły go przepisy art. 102-112 ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne.*

Ustawa Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017 r. (Dz. U. z 2017 r., poz. 1566).

Akty prawne innych państw członkowskich UE

Bekendtgørelse nr 1625 af 19/12/2017 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand,

<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=196701>.

Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2009 m. liepos 3 d. įsakymas Nr. D1-386 Dėl aplinkos ministro 2006 m. gegužės 17 d. įsakymo Nr. D1-236 „Dėl nuotekų tvarkymo reglamento patvirtinimo”,

<https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.348755/sPevoLQWQJ>.

Ministru kabineta 2002.gada 12.martā noteikumi Nr.118 „Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti”, <https://likumi.lv/doc.php?id=60829>.

Nariadenie vlády č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, <http://www.zakonypreludi.sk/zz/2010-269>.

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech,

<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>.

Ohtlike ainete sisalduse piinormid pinna- ja merevees, <https://www.riigiteataja.ee/akt/866073>.

Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016), https://www.gesetze-im-internet.de/ogewv_2016/OGewV.pdf.

Literatura naukowa

- Absalon D., Matysik M., 2007. Changes in water quality and runoff in the Upper Oder River Basin, *Geomorphology*, 92: 106-118.
- Anku W. W., Mamo M. A., Govender P. P., 2017. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. In: Soto Hernandez M., Palma-Tenango M., Garcia-Mateos M.R. (eds), *Phenolic compounds - natural sources. Importance and Applications*, First Ed. InTech, 419-443.
- Arle J., Claussen U., Irmer U., 2012. Ökologische Umweltqualitätsnormen "flussgebietspezifischer Schadstoffe" in Oberflächengewässern - ein europäischer Vergleich. *Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 556-558.
- Arle J., Mohaupt V., Kirst I., 2016. Monitoring of Surface Waters in Germany under the Water Framework Directive - A Review of Approaches, Methods and Results. *Water* 8(6): 217.
- Aroviita J., Hellsten S., Jyväsjärvi J., Järvenpää L., Järvinen M., Karjalainen S.M., Kauppila P., Keto A., Kuoppala M., Manni K., Mannio J., Mitikka S., Olin M., Pilke A., Rask M., Riihimäki J., Sutela T., Vehanen T., Vuori K.M., 2012. Ohje pintavesien ekologisen ja kemiallisen tilan luokitteluun vuosille 2012-2013 päivitettyt arviointiperusteet ja niiden soveltaminen. *Ympäristöhallinnon ohjeita* 7. pp. 144.
- Asztemborska M., Jakubiak M., Książyk M., Stęborowski R., Polkowska-Motrenko H., Bystrzejewska-Piotrowska G., 2014. Silver nanoparticle accumulation by aquatic organisms—neutron activation as a tool for the environmental fate of nanoparticles tracing. *Nukleonika*, 59(4), 169-173.
- Avetisyan L.T., 1983. Effectiveness of trace element utilisation in the fertilisation of piscicultural ponds of Armenia. *Biol. Zh. Arm.* 36:22-29.
- Badura L., 1993. Chrom w środowisku i jego oddziaływanie na organizmy żywe. W: Kabata-Pendias A. (red.) *Chrom, nikiel i glin w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne*. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław/Warszawa/Kraków.
- Belzile N., Chen Y.-W., 2017. Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry* 84: 218-243.
- Bezak-Mazur M., 2005. Wpływ czynników środowiskowych na specjację glinu w wodach i osadach. W: *Obieg pierwiastków w przyrodzie, Monografia tom III*, red. Barbara Gworek, Dział Wydawnictw Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Bielczyńska A., Ochocka A., 2016. Stan chemiczny jezior w Polsce. *Przemysł Chemiczny*, 95/3.
- Błachuta J., 2005. Charakterystyka wybranych typów rzek i potoków Polski. W: *Materiały z Konferencji Naukowo-Technicznej: Typologia i warunki referencyjne wód powierzchniowych*. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Bukowina Tatrzańska, 1-3 czerwca 2005.
- Bogacka E., Paturej E., 2006. Responses of zooplankton communities to elevated water temperature in lakes affected by water discharge from power stations. *Acta Sci. Pol. Form. Cir.*, 5.2: 111-120.
- Bojakowska I., Gliwicz T., Wołkiewicz S., 2007. Pierwiastki śladowe w osadach jeziora Zegrzyńskiego. W: *Zlewnie rzek Bugu i Narwi. Zasoby wodne i przyrodnicze*. WSEiZ, Warszawa, 123-135.
- Bojakowska I., Szcześniak H., Łukwiński L., 1993. Znaczenie Selenu w środowisku przyrodniczym, Mineral Consulting S. C., Warszawa.

- Butterwick L., De Oude N., and Raymond K., 1989. Safety assessment of boron in aquatic and terrestrial Environments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 17: 339-371.
- Careghini A., Mastorgio A. P., Saponaro S., Sezenna E., 2015. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environ Sci Pollut Res*, 22:5711–5741.
- Carlson R.E., 1977. A trophic state index for lakes. *Limnology and Oceanography*. 22:361–369.
- Chapman, W. H., Fisher, H. L., Pratt, M. W., 1968. Concentration Factors of Chemical Elements in Edible Aquatic Organisms. Report No. UCRL-50564, Cited in RWMC, 1994. Concentration Factors of Radionuclides in Freshwater Organisms. Environmental Parameters Series 3 Report Number RWMC-94-P-15, March 1994.
- Chełmicki W., 2001. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 306 pp.
- Cieśliński R., 2011a. Geograficzne uwarunkowania zmienności hydrochemicznej jezior wybrzeża południowego Bałtyku. Wyd. UG., Gdańsk
- Cieśliński R., 2011b. rola jezior przybrzeżnych polskiego wybrzeża Bałtyku południowego w transformacji jakości wód do nich dopływających na przykładzie jeziora Łebsko i Gardno. Wyd. UG., Gdańsk
- CIS Guidance document 2.3, 2003. Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential. Working Group 2A Ecological Status ECOSTAT.
- CIS Guidance document, 2018 Best Practice for establishing nutrient concentrations to support good ecological status. WG ECOSTAT.
- Claussen U., Müller P., Arle J., 2012. WFD CIS ECOSTAT WG A Report “Comparison of environmental quality Objectives, threshold values or water quality targets Set for the demands of the European Water Framework Directive”. Version 1. Internal report, 2012.
- Dąbrowska A., 2013. Przyczyny występowania zwiększonych stężeń aldehydów w wodach powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 33, 3, 13-16.
- Dojlido J. 1999 (red.), Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Warszawa.
- Dojlido J.K., Woyciechowska J., 1985. Zmiany jakości wód powierzchniowych w Polsce w ciągu ostatniego pół wieku. *Gospodarka Wodna*, 1-2: 39-44.
- Dojlido J.R., 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
- Dormann C.F., Elith J., Bacher S., Buchmann C., Carl G., Carre, G., Garcia Marquez J.R., Gruber B., Lafourcade B., Leitaó P.J., Münkemüller T., McClean C., Osborne P.E., Reineking B., Schröder B., Skidmore A.K., Zurell D., Lautenbach S. 2012. Collinearity: a review of methods to deal with it and a simulation study evaluating their performance. *Ecography* 5, 1–20.
- Dubber D., Gray N.F., 2010. Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45(12): 1595–1600.
- Durum W. H., Haffty J., 1961, Occurrences of minor elements in water. *Geol. Survey Circ.* 445, Washington DC.
- Dworak T., Berglund M., Haider S., Leujak W., Claussen U., 2016. A comparison of European nutrient boundaries for transitional, coastal and marine waters.

- Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (wersja skonsolidowana z 20.11.2014).
- ECOSTAT 2015 "Comparison of European nutrient boundaries for rivers, lakes, transitional, coastal and marine waters" Issue paper in preparation of the ECOSTAT workshop of 18th to 19th of November 2015
- EPA (U. S. Environmental Protection Agency) 1985. Ambient Water Quality Criteria for Cyanide. EPA 440/5-84-028.
- EPA (U. S. Environmental Protection Agency) 2014. Technical Support Document for Action on the State of Oregon's Revised Surface Water Quality Standards.
- European Waters Assessment of Status and Pressures. 2018. EEA Report No 7/2018.
- Evans, C.D. and Monteith, D.T. (2001). Chemical trends at lakes and streams in the UK Acid Waters Monitoring Network, 1988-2000: Evidence for recent recovery at a national scale. . Hydrology and Earth System Sciences Vol. 5, No. 3, 351-366.
- Exley Ch., 2000. Avoidance of aluminum by rainbow trout. Environmental Toxicology and Chemistry, 19(4): 933-939.
- Fabisiak J. 2008. Zagrożenia ekologiczne Bałtyku związane z zanieczyszczeniami chemicznymi — węglowodory. Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej Rok XLIX, Nr (174).
- Filella M., Belzile N., Chen Yu., W. 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. Earth-Sci. Rev., 57, 125-176.
- Fishbein L., 1981. Sources, transport and alterations of metal compounds: an overview. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel. Environmental health perspectives, 40, 43.
- Fletcher T., Stephenson G. L., Muncaster B., Wren C.D., Spry D. J., 1997. Scientific criteria document for the development of an interim provincial water quality objective for molybdenum. Ontario Ministry of Environment and Energy, Standards Development Branch, Toronto.
- Fort D. J., Propst T. L., Stover E. L., Murray F. J., Strong P. L. 1999. Adverse effects for low dietary and environmental boron exposure on reproduction, development and maturation in *Xenopus laevis*. The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine 12: 175-185.
- Fowler B. A., Goering P. L., Merian E., 1991. Antimony, metals and their compounds in the environment. New York: Weinheim.
- Futter M.N., Valinia S., Löfgren S., Köhler S. J., Fölster J., 2014. Long-term trends in water chemistry of acid-sensitive Swedish lakes show slow recovery from historic acidification. *Ambio*.43(Suppl 1): 77-90.
- García Valverde N., Wasilewicz M., Alvarez Troncoso R., Zalewski T., Soszka H., Kolada A., Pasztaleniec A., 2012. Weryfikacja wartości granicznych dla oceny stanu ekologicznego rzek i jezior w zakresie elementów fizykochemicznych z uwzględnieniem warunków charakterystycznych dla poszczególnych typów wód. ADASA SISTEMA – IOŚ-PIB, Warszawa (maszynopis).
- Gąbka M., 2002. *Vallisneria spiralis* (Hydrocharitaceae) – nowy gatunek we florze Polski. *Fragm. Flor. Geobot. Polonica* 9: 67-73.
- Ghosh A., Mukherjee K., Ghosh S. K., Saha B., 2013. Sources and toxicity of fluoride in the environment. *Research on Chemical Intermediates*, 39(7), 2881-2915.
- Gibson G., Carlson R., Simpson J., Smeltzer E., Gerritson J., Chapra S.H., Jones J., Kennedy R., 2000, Nutrient criteria technical guidance manual: Lakes and reservoirs, US EPA-822-B00-001, Office of Water. Office of Science and Technology, Washington.

- GIOŚ, 2017. Wyniki badań i ocena kompleksowa stanu osadów dennych rzek i jezior w latach 2016-2017. Porównanie z wynikami z lat 2010-2015. Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- Giziński A., Falkowska E., 2003. Hydrobiologia stosowana: ochrona wód powierzchniowych, Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna we Włocławku, Włocławek
- Gmitrzuk N., 2013. Związki ropopochodne w olejach różnego typu. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16, 4: 477-486.
- Gomółka E., Szaynok A., 1997. Chemia wody i powietrza. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Graczyk A., Konarski J., Radomska K., Długaszek M., Sobszyńska K., 1992. Glin. Nowa trucizna środowiska. PIOŚ. Warszawa.
- Greinert A., 2011. Kobalt w środowisku przyrodniczym i antropogenicznym. Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra, 133 pp.
- Heijerick D. G., Regoli L., Carey S., 2012. The toxicity of molybdate to freshwater and marine organisms. II. Effects assessment of molybdate in the aquatic environment under REACH. *Science of the Total Environment* 435-436: 179-187.
- Hering D., Borja A., Carstensen J., Carvalho L., Elliott M., Feld C.K., Heiskanen A.-S., Johnson R.K., Moe J., Pont D., Solheim A.L., van de Bund W., 2010. The European Water Framework Directive at the age of 10: a critical review of the achievements with recommendations for the future. *Sci. Total. Environ.* 408, 4007-4019.
- Hering D., Carvalho L., Argillier C., Beklioglu M., Borja A., Cardoso A.C., Duel H., Ferreira T., Globevnik L., Hanganu J., Hellsten S., Jeppesen E., Kodeš V., Lyche Solheim A., Nöges T., Ormerod S., Panagopoulos Y., Schmutz S., Venohr M., Birk S. 2015. Managing aquatic ecosystems and water resources under multiple stress - An introduction to the MARS project. *Sci. Total. Environ.*, 503-504, 10-21.
- Hobot A. (red.), Banaszak K., Ciupak E., Kraśniewski W., Kolada A., Komosa M., Kunert M., Kutyla S., Krzemiński W., Mutryn J., Stachura-Węgierek A., Pasak D., Pasztaleniec A., Soszka H., 2015. Aktualizacja wykazu JCWP i SCWP dla potrzeb kolejnej aktualizacji planów w latach 2015-2021 wraz z weryfikacją typów wód części wód. Etapy I-II. Pectore-Eco – IOŚ-PIB, Gliwice-Warszawa (maszynopis).
- Hohreiter D.W., Rigg D.K., 2001. Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. *Chemosphere*, 45(4-5), 471-486.
- Illicki P., Górecki K., Lewandowski P., Farat R., 2016. Long-term variability of total nitrogen and total phosphorus concentration and load in the south part of the Baltic sea basin. *Fresenius Environ. Bull.* 25, 6: 1892-1909.
- Irmer U., Rau F., Arle J., Claussen U., Mohaupt V., 2014. Ecological Environmental Quality Standards of "River Basin Specific Pollutants" in Surface Waters - Update and Development Analysis of a European Comparison between Member States". Technical report.
- Janz D. M., DeForest D. K., Brooks M. L., Chapman P. M., Gilron G., Hoff D., Hopkins W. A., McIntyre D. O., Mebane C. A., Palace V. P., Skorupa J. P., Wayland M., 2010. Selenium toxicity to aquatic organisms. 139- 230 W: Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment, pod red. P. M. Chapman, W. J. Adams, M. L. Brooks, C. G. Delos, S. N. Luoma, W. A. Maher, H. M. Ohlendorf, T. S. Presser, D. P. Shaw. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida.
- Jha S. K., Mishra V. K., Sharma D.K., Damodaran T., 2011. Fluoride in the environment and its metabolism in humans. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 211 (121-142). Springer, New York, NY.

- Kabata-Pendias A., 1994. Biogeochemia arsenu i selenu [w:] Kabata-Pendias A, Szeke B. (red.): Arsen i selen w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne, Zeszyt 8: 9-16.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1979. Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. Biochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 398 pp.
- Kabata-Pendias A., Szeke B. 2012. Pierwiastki śladowe w geo- i biosferze. Wydawnictwo IUNG-PIB, Puławy, 270 pp.
- Kacper K., Kowalska-Górska M., Senze M., 2012. Srebro w wodzie rzeki czerwonej (województwo zachodniopomorskie). Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Materiały konferencyjne, 2, 239-244.
- Kajak Z., 1998, Hydrobiologia – limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. PWN, Warszawa.
- Kalambasa D., Wiśniewska B., 2007. Zawartość Al, Li, Mo i Co w materiałach organicznych świeżych, kompostowanych i wermikompostowanych. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, 520: 313-319.
- Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji Zgodnie z rozporządzeniem MZ z dnia 14 grudnia 2004 r., Przedsiębiorstwo EKOS, data wydania: 21.08.2006.
- Kazantis G., 2000. Thallium in the Environment and Health Effects, Environmental Geochemistry and Health, 22: 275–280.
- Khellaf N., Zerdaoui M., 2010. Growth response of the duckweed *Lemna gibba* L. to copper and nickel phytoaccumulation. Ecotoxicology 19:1363–1368.
- Kielich K., Kozyra D., 2014. Biofouling, czyli porastanie statków–systemy zwalczania i wpływ na środowisko morskie. *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, (83), 89-97.
- Kolada A., Pasztaleniec A., Soszka H., Bielczyńska A., 2016. Phytoplankton, macrophytes and benthic diatoms in lake classification: consistent, congruent, redundant? Lessons learnt from WFD-compliant monitoring in Poland. *Limnologica* 59, 44-52.
- Kolada A., Soszka H., Cydzik D., Gołub M., 2005. Abiotic typology of Polish lakes. *Limnologica* 35/3: 145-150.
- Kolada A., Soszka H., Kutyła S., Pasztaleniec A., 2017. The typology of Polish lakes after a decade of its use: a critical review and verification. *Limnologica* 67: 20-26.
- Kopp J. F., Kroner R. C., 1970. Trace elements in waters of the United States, Cincinnati.
- Korycka A., 1969, Seasonal changes in water chemical composition in seven lakes, *Pol. Arch. Hydrobiol.* 16: 1–29.
- Korycka A., Dembiński W. 1974. Przewodność elektryczna właściwa wody jezior północnej Polski. *Rocz. Nauk rol., H*, 96: 59-74.
- Korycka A., Dembiński W. 1974. Przewodność elektryczna właściwa wody jezior północnej Polski. *Rocz. Nauk rol., H*, 96: 59-74.
- Kosmala K., Szymańska R., 2016. Nanocząstki tlenku tytanu (iv). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. *Kosmos* 65, 2 (311): 235–245.
- Kozak L. A., Dostatni P., Niedzielski P., 2007. Badania specjacji arsenu w łatwo wymywanych frakcjach osadów jeziornych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 9:313-322.
- Kraska M., 2004. Jeziora lobeliowe. W: Herbich J. (red.) *Wody słodkie i torfowiska. Poradnik ochrony siedlisk i gatunków Natura2000 – podręcznik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, T.2 s. 29-36.

- Kubiak J., Machula S., Stepanowska K., Biernaczyk M., 2013. Wpływ zawartości glinu na biocenozę wód jezior o zlewniach słabo zurbanizowanych. *Inżynieria Ekologiczna* 35: 95-105.
- Kudelska D., Cydzik D., Soszka H. 1984. Instrukcja systemu oceny jakości jezior. Instytut Kształtowania Środowiska, Warszawa.
- Kudelska D., Cydzik D., Soszka H. 1994. Wytyczne monitoringu podstawowego jezior. Wyd. II uzup. Seria Biblioteka monitoringu środowiska, PIOŚ, Warszawa.
- Kudelska D., Cydzik D., Soszka H., 1983. System Oceny Jakości Jezior. Instytut Kształtowania Środowiska, Warszawa.
- Kufel L. 1999. Dimictic versus polymictic masurian lakes: similarities and differences in chlorophyll-nutrients-SD relationships. *Hydrobiologia* 408, 389-394.
- Kumari B., Kumar V., Sinha A. K., Ahsan J., Ghosh A. K., Wang H., DeBoeck G. 2016. Toxicology of arsenic in fish and aquatic system, *Environ Chem Lett*, 1-22.
- Kuźniar A., Kowalczyk A., Kostuch M., 2014. Long-Term Water Quality Monitoring of a Transboundary River. *Pol. J. Environ. Stud.*, 23(3): 1009-1015.
- Kwapisz 2006. Szlaki tlenowej biodegradacji węglowodorów ropy naftowej. *Biotechnologia*, 2 (73): 166-188.
- Lakatos G., Fleit E., Mészros I., 2003. Ecotoxicological studies and risk assessment on the cyanide contamination in Tisza river. *Toxicology Letters* 140-141, 333-342.
- Lalonde B. A., Ernst W., Garron C. 2015. Formaldehyde concentration in discharge from land based aquaculture facilities in Atlantic Canada. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94(4), 444-447.
- Lan C.-H., Lin T.-S., 2005. Acute toxicity of trivalent thallium compounds to *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 61, 432-435.
- Lee J., Lee S., Yu S., Rhew D., 2016. Relationships between water quality parameters in rivers and lakes : BOD5, COD, NBOPs, and TOC. *Environ. Monit. Assess.* 188: 252.
- Liebmann H., *Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. T. II.*, Oldenburg-München 1958.
- Liebmann H., *Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. T. II.*, Oldenburg-München 1958.
- Linnik P. N., Zhezherya V. A. 2015. Titanium in Natural Surface Waters: The Content and Coexisting Forms. *Russian Journal of General Chemistry*, 85 (13): 2908-2920.
- Linnik P. N., Zhezherya V. A., Ivanechko Y. S, Linnik R. P., 2014. Humic Substances and Their Role in Migration of Metals in the High Colored Surface Waters: The Case Study of Rivers of the Pripyat' River Basin. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, 84 (13): 2572-2587.
- Lis T., Nowacki K., Łakomy K., 2018. Ekologiczne aspekty składowania odpadów hutniczych zawierających żelazo. *Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji. T. 2.* Pod red. Ryszarda Knosali. Opole: Oficyna Wydaw. Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, 463-470.
- Liu F., Le X. C., McKnight-Whitford A., Xia Y., Wu F., Elswick E., Johnson C. C., Zhu C., 2010. Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China. *Environ Geochem Health.* 32(5): 301-413.
- Livingstone D.M., Imboden D.M., 1996, The prediction of oxygen profiles: a plea for a deductive approach, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53(4): 924-932.
- Łukjanienko W. I., 1974. Toksykologia ryb. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. 315 pp.

- Łysiak-Pastuszak E., Krzysiński W., Lewandowski Ł., 2009. Development of tools for ecological quality assessment in Polish marine areas according to the Water Framework Directive. Part III – Secchi depth, *Oceanol. Hydrobiol. St.*, 38(3): 113-124.
- MacDonald D. D., Ingersoll C. G., Berger T. A., 2000. Development and Evaluation of consensus-based Sediment Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39: 20–31.
- Macioszczyk A., 1987. *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa, 475 pp.
- Marszelewski W. 2005. *Zmiany warunków abiotycznych w jeziorach Polski północno-wschodniej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 288 pp.
- Marszelewski W., 2005, *Zmiany warunków abiotycznych w jeziorach Polski Północno-Wschodniej*. Wydaw. UMK, Toruń.
- McCauley R. N., 1969. The biological effect of oil on population in a river. *Limn. Oceanogr.* 11, 4.
- McKnight G.M., Duncan C.W., Leifert C., Golden M.H., 1999. Dietary nitrate in man: friend or foe? *British Journal of Nutrition* 81(5): 349–358.
- Mechora Š., Germ M., Stibilj V., 2014. Monitoring of selenium in macrophytes – The case of Slovenia *Chemosphere* 111: 464–470.
- MEEM, 2016. *Guide technique relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales (cours d'eau, canaux, plans d'eau)*. Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer: 106 pp.
- Milczarek I., Murkowski A., 1980. Przyczyny występowania choroby gazowej u ryb hodowanych w zbiornikach wody podgrzewanej. *Kosmos: Biologia*, 29: 411-416.
- Miretzky P., Saralegui A., Cirelli A. F., 2004. Aquatic macrophytes potential for simultaneous removal of heavy metals. *Chemosphere*, 57(8): 997-1005.
- Moore J. W., 1991. *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. Springer Series on Environmental Management.
- Moore J. W., Ramamoorthy S., 1984. *Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer, Berlin.
- Moore J., Ramamoorthy S., 1984. *Heavy Metals in Natural Waters*, Berlin.
- Nagpal N. K., 2004. *Technical Report - Water Quality Guidelines For Cobalt*, Library and Archives Canada Cataloguing in Publication Data, Water Protection Section Water, Air and Climate Change Branch Ministry of Water, Land and Air Protection.
- Najberek K., Solarz W., 2011. Jeziora Konińskie jako ognisko inwazji gatunków obcych w Polsce. W: Głowaciński Z., Okarma H., Pawłowski J., Solarz W. (red.) *Gatunki obce w faunie Polski*. II: 614-623.
- Näslund C., Langas V., Skuza M.K., 2011. *Water Management in Lithuania, Poland and Sweden - Comparison of the EU Framework Directive in practice*. Report 5.3.
- Neal C., Jarvie H., Rowland R, Lawler A., Sleep D., Scholefield P., 2011. Titanium in UK rural, agricultural and urban/industrial rivers: Geogenic and anthropogenic colloidal/sub-colloidal sources and the significance of within-river retention. *Science of the Total Environment* 409: 1843–1853.
- Nędzarek A., Bonisławska M., Tórz A., Gajek A., Socha M., Harasimiuk F., 2015. Water quality in the central reach of the Ina River (Western Pomerania, Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(1): 207-214.

- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2000. Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska. *Rocznik Ochrony Środowiska*, 2: 317-341.
- Oberflächengewässerverordnung 2011. Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer vom 20. Juli 2011. BGBl, 2011 Teil I Nr. 37, Bonn 25. Juli 2011.
- Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373)
- Obolewski K., Astel A., Kujawa R. (red), 2018. Hydroecological Determinants of Functioning of Southern Baltic Coastal Lakes. PWN, Warszawa.
- Obtułowicz K., Kuciel M., Targosz D., Hydzik P., Obtułowicz P., 2011. Izocyjaniany i formaldehyd - małowcząsteczkowe ksenobiotyki. *Przegląd Lekarski*, 68, 8, 468-470.
- Okamoto A., Yamamuro M., Tatarazako N., 2015. Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. *J. Appl. Toxicol.*, 35: 824-830.
- Olszewski P., Paschalski J., 1959, Wstępna charakterystyka limnologiczna niektórych jezior Pojezierza Mazurskiego. *Zesz. Nauk. WSR Olszt.* 4: 1-110.
- Pacha J., Galimska-Stypa R., 1988a. Właściwości mutagenne wybranych związków trój- i sześciowartościowego chromu. W: *Ekotoksykologia chromu, Acta Biologica Silesiana*, t. 9(26), s. 30-37.
- Pacha J., Galimska-Stypa R., 1988b. Oddziaływanie związków trój- i sześciowartościowego chromu na wybrane bakterie Gram(-) i Gram(+). W: *Ekotoksykologia chromu, Acta Biologica Silesiana*, t. 9(26), s. 24-29.
- Pacha J., Piotrowska-Seget Z., 1988a. Toksyczność wybranych związków trój- i sześciowartościowego chromu dla *Chlorella pyrenoidosa*. W: *Ekotoksykologia chromu, Acta Biologica Silesiana*, t. 9(26), s. 119-127.
- Pacha J., Piotrowska-Seget Z., 1988b. Oddziaływanie trój- i sześciowartościowego chromu na *Scenedesmus acutus*. W: *Ekotoksykologia chromu, Acta Biologica Silesiana*, t. 9(26), s. 128-135.
- Pasieczna A., 2012a. Atlas geochemiczny. Państwowy Instytut Geologiczny-PIB.
- Pasieczna A., 2012b. Molibden i cyna w glebach Polski. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 450: 75-82.
- Pasieczna A., Dusza-Dobek A., Markowski W., 2010. Wpływ górnictwa węgla kamiennego i hutnictwa metali na jakość wód Białej Przemyśi i Bobrka. *Górnictwo i Geologia*, 5 (4): 181-190.
- Pastuszek M., Zalewski M., Wodzinowski T., Pawlikowski K., 2016. Eutrofizacja w Morzu Bałtyckim – konieczność holistycznego podejścia do problemu. W: Psuty I. (red.), 95-lecie MIR: aktualne tematy badań naukowych, Tom II – Stan środowiska południowego Bałtyku, MIR-PIB, 2016.
- Patalas K., 1960, Stosunki termiczne i tlenowe oraz przezroczystość wody w 44 jeziorach okolic Węgorzewa. *Roczn. Nauk Roln.* 77B(1): 105-210.
- Paulo A., Krzak M., 2015. Metale rzadkie. Wydawnictwa AGH, Kraków, 279.
- Phillips G., Pitt J-A. 2015. A comparison of European freshwater nutrient boundaries used for the Water Framework Directive: A report to ECOSTAT, October 2015 Environment Agency, UK.
- Phillips G., Pitt J-A., 2015. A comparison of European freshwater nutrient boundaries used for the Water Framework Directive: A report to ECOSTAT, October 2015 Environment Agency, UK.
- Piekutin J., 2016. Zanieczyszczenie małych zbiorników wód powierzchniowych na terenie Aglomeracji Białostockiej. *Inżynieria Ekologiczna*, 47: 19-25.

- PN-EN ISO 9377-2, Jakość wody. Oznaczanie indeksu oleju mineralnego, Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej, Warszawa, 2003.
- Qiong W., Xinghui X., Xinli M. Baotong Z., Pujun Z., Haiyang D., 2014. Effects of seasonal climatic variability on several toxic contaminants in urban lakes: Implications for the impacts of climate change. *J. of Environmental Studies*, 26: 2369 – 2378.
- Radwan S., Kowalczyk C., Podgórski W., Fall J., 1973. Materiały do hydrochemii Pojezierza Łęczyńsko- Włodawskiego. Część III. Właściwości fizyczne i chemiczne. *Ann. UMCS C 28*: 97–116.
- Ralph L., Twiss M. R., 2002. Comparative toxicity of thallium(I), thallium(III), and cadmium(II) to the unicellular alga *Chlorella* isolated from Lake Erie. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68, 261-268.
- Ratte H. T., 1999. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(1), 89-108.
- Romanowska-Duda Z., 2015. Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego. *Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, Baza Wiedzy*.
- Sakson G., Zawilski M., Badowska E., Brzezińska A., 2014. Zanieczyszczenie ścieków opadowych jako podstawa wyboru sposobu ich zagospodarowania. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury t. XXXI, z. 61 (3/I/14)*, s. 253-264.
- Seńczuk W., 2002. Toksykologia, PZWL.
- Shi X., Li Z., Chen W., Qiang L., Xia J., Chen M., Zhu L., Alvarez P. J. J., 2016. Fate of TiO₂ nanoparticles entering sewage treatment plants and bioaccumulation in fish in the receiving streams. *NanoImpact 3-4*: 96–103.
- Skorbiłowicz E., 2009. Aquatic plants as bioindicators of contamination of Upper Narew river and some of its tributaries with heavy metals. *Environment Protection Engineering*, 35 (1): 65-77.
- Smedley P. L., Kinniburgh D. G., 2017. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distribution and controls. *Applied Geochemistry* 84: 387-432.
- Smit C. E., 2012. Environmental risk limits for vanadium in water A proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive. RIVM Letter Report 601714021/2012. National Institute for Public Health and the Environment.
- Sobczak A., 2012. Czynniki chemiczne w środowisku zagrażające zdrowiu ludzi. *Medycyna Środowiskowa-Environmental Medicine*, 15(1), 7-17.
- Socha D. 1994. Zmiany fitoplanktonu podgrzanych jezior konińskich (1987–1990). – *Idee Ekologiczne* 5(2): 1–88.
- Socha D., Zdanowski B. 2001. Ekosystemy wodne okolic Konina. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*. Poznań: 1–75.
- Soszka A., Pasztaleniec A., Kolada A., 2016. Is unstable reliable? Oxygen conditions in the ecological status assessment of lakes. *Limnological Review* 16(2):85-94
- Soszka H., Kolada A., Pasztaleniec A., 2012. Weryfikacja wartości granicznych dla oceny stanu ekologicznego jezior w zakresie elementów fizykochemicznych z uwzględnieniem warunków charakterystycznych dla poszczególnych typów wód. W: Valverde García N., Wasilewicz M., Alvarez Troncoso R., Zalewski T., Soszka H., Kolada A., Pasztaleniec A., 2012. Weryfikacja wartości granicznych dla oceny stanu ekologicznego rzek i jezior w zakresie elementów fizykochemicznych z uwzględnieniem warunków charakterystycznych dla poszczególnych typów wód. *ADASA SISTEMA – IOŚ-PIB, Warszawa (maszynopis)*, s. 112-158.

- Soszka H., Kolada A., Pasztaleniec A., Ochocka A., Kutyła S., Bielczyńska A., 2013-16. Przetworzenie i zweryfikowanie danych Państwowego Monitoringu Środowiska w zakresie monitoringu jezior z lat 2012-2015 wraz z opracowaniem oceny stanu oraz nadzorem merytorycznym. Etapy I-IV. Praca wykonana na zamówienie Głównego Inspektoratu Ochrony środowiska zgodnie z umową nr 26/2013/F z dnia 29.08.2013. Instytut Ochrony Środowiska-PIB, Warszawa (maszynopis)
- Soszka H., Pasztaleniec A., Kolada A., 2016. Is unstable reliable? Oxygen conditions in the ecological status assessment of lakes. *Limnological Rev.*, 16, 2: 85-93.
- Spangenberg J. V., Cherr G. N., 1996. Developmental effects of barium exposure in a marine bivalve (*Mytilus californianus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:1769-1774.
- Spano N., Panzanelli A., Piu P. C., Pilo M. I., Sanna G., Seeber R., Tapparo A., 2005. Anodic stripping voltammetric determination of traces and ultratraces of thallium at a graphite microelectrode Method development and application to environmental waters, *Analytica Chimica Acta*, 553: 201–207.
- Stangenberg M., 1958. Ogólny pogląd na skład chemiczny wód rzecznych Polski. *Pol. Arch. Hydrobiol.*, t. IV(XII), PWN Warszawa.
- Stangenberg M., 1962. Stan zanieczyszczenia wód bieżących w dorzeczu Odry. Pr. I St. Kom. Inż. i Gosp. Wodnej PAN, t. III, Warszawa.
- Staniszewski R., Jusik Sz., 2013. Wpływ zrzutu wód kopalnianych z odkrywki węgla brunatnego na jakość wód rzecznych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15(3): 2652-2665.
- Surgiewicz J., 2011. Bar i jego związki rozpuszczalne – metoda oznaczania. *Podstawy i Metody oceny Środowiska Pracy*. 1(67): 29-34.
- Szalińska E., 2002. Przemiany chromu w środowisku wodnym zanieczyszczonym ściekami garbarskimi. Politechnika Krakowska.
- Szefer P., 2002. Metals, metalloids and radionuclides in the Baltic Sea ecosystem. Elsevier Amsterdam.
- Terech-Majewska E., Grudniewska J., Siwicki A. K., 2010. Dezynfekcja jako metoda profilaktyki i wspomaganie terapii chorób ryb, w oparciu o najskuteczniejsze środki biobójcze. *Komunikaty Rybackie*, 2, 11-16.
- The Scotland River Basin District (Standards) Directions 2014.
- The Water Framework Directive (Standards and Classification) Directions (England and Wales) 2015.
- Tkaczyk A. M., Pietrzak M., Kołak G., 2005. Case of the environment reclamation in the region of Kalina pond in Świętochłowice. *Polish Geological Institute Special Papers, Proceedings of the Conference "Valorisation of the environment in the areas exposed to long term industrial and mining activities"*, 17: 77–83.
- UK TAG 2008a. UK Environmental standards and conditions (Phase 2). UK Technical Advisory Group on the Water Framework Directive, March 2008, 83 pp.
- UK TAG 2008b. UK Environmental standards and conditions (Phase 1). UK Technical Advisory Group on the Water Framework Directive, April 2008, 73 pp.
- Urban J., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R., 2001: Wanad – zagrożenia i nadzieje. *Medycyna Pracy*, 52(2): 123-133.
- Urbański D., Lipiec M., Kosior J., Wrzosek B., 2008: Zatrucie imitujące ostry zespół wieńcowy, *Kardiologia Polska*, 66:574-577.

- van de Bund W., Poikane S., 2015, Water Framework Directive scientific and technical support related to ecological status - Summary report of JRC activities in 2015; EUR 27707 EN; doi:10.2788/071200
- Van Loon G. W., Duffy S. J., 2007: Chemia środowiska, PWN, Warszawa.
- Vollenweider R. A. 1968. The scientific basis of lake and stream eutrophication with particular reference to phosphorus and nitrogen as eutrophication factors. Technical report OECD, DAS/C81/68, Paris, France.
- Wallin M., Wiederholm T., Johnson R.K., 2003. Guidance on establishing reference conditions and ecological status class boundaries for inland surface waters CIS Working Group 2.3.
- Wang J. X., Zhu X. S., Zhang X. Z., Zhao Z., Liu H., George R., Wilson-Rawls J., Chang Y., Chen Y. S., 2011. Disruption of zebrafish (*Danio rerio*) reproduction upon chronic exposure to TiO₂ nanoparticles. *Chemosphere* 83, 461-467.
- Wang W., 1988. Site-specific barium toxicity to common duckweed, *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, 12 (3): 203-212.
- Weber G., 1985. The importance of tin in the environment and its determination at trace levels Die Bedeutung des Zinns in der Umwelt und seine Bestimmung im Spurenbereich. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 321(3), 217-224.
- Weightman R.M., Hudson E.M., 2013. Noxious or nutritious? Progress in controlling nitrate as a contaminant in leafy crop species. *Food Energy Secur.* 2(2): 141-156.
- Weis P., Weis J. S., 1991: The developmental toxicity of metals and metalloids in fish. [w:] Newman MC, McIntosh A.W. (red.). *Metal ecotoxicology*. Boca Raton, Florida: Lewis Publications, 145 - 169.
- Wetzel R.G., 2001. *Limnology. Lake and River Ecosystems*. London: Academic Press. New York.
- WFD CIS Guidance document No 2.3, 2003. Guidance document Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential. Working Group 2A Ecological Status (ECOSTAT). Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- WFD CIS Guidance Document No. 13, 2005. Overall Approach to the Classification of Ecological Status and Ecological Potential. Working Group 2A. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- WFD CIS Guidance document No. 5, 2005. Transitional and Coastal Waters- Typology, Reference Conditions and Classification Systems. Working Group 2.4 - COAST. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- WFD CIS Guidance Document No. 7, 2003. Monitoring under the Water Framework Directive. Working Group 2.7 - Monitoring. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- Wilk-Woźniak E., Kraska M., Piotrowicz R., Klimaszyk P., 2012. Jeziora lobeliowe. W: Mróz W. (red.) *Monitoring siedlisk przyrodniczych. Przewodnik metodyczny. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, cz. II, s. 114-129.*
- Włodarczyk-Makuła M., 2016. Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, 21, 1: 12-16.
- Wojtaszek T., 2006: Bar - tajemniczy pierwiastek, *Bezpieczeństwo i Higiena Żywności*, 8: 28-29.
- Wong P. T. S., Chau Y. K., Kramar O., Bengert G. A., 1982. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 39(3), 483-488.

- Wong P. T. S., Maguire R. J., Chau Y. K., Kramar O., 1984. Uptake and accumulation of inorganic tin by a freshwater alga, *Ankistrodesmus falcatus*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 41(11), 1570-1574.
- Wu L., Guo X., 2002. Selenium accumulation in submerged aquatic macrophytes *Potamogeton pectinatus* L. and *Ruppia maritima* L. from water with elevated chloride and sulfate salinity. Ecotoxicol. Environ. Saf. 51: 22-27.
- Zachwieja J., 1975, Seasonal and several years' fluctuations of temperature, oxygen content and water visibility in the Mamry Lake complex, Ekol. Pol. 23: 587-601.
- Zalewska-Gałosz J., 2010. Jeziora i zalewy przymorskie (laguny). W: Mróz W. (red.) Monitoring siedlisk przyrodniczych. Przewodnik metodyczny. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, cz. I, s. 32-58.
- Zbierska J., Ławniczak A., 2000. Zmiany jakości wód powierzchniowych w Polsce a potrzeby rolnictwa. Wiad. Mel. i Łąk., 2: 67-69.
- Zbierska J., Murat-Błażejewska S., Szoszkiewicz K., Ławniczak A.E., 2002. Bilans biogenów w agroekosystemach Wielkopolski w aspekcie ochrony jakości wód na przykładzie zlewni Samicy Stęszewskiej. Wyd. AR Poznań, p. 133.
- Zdanowski B. 1994. Characteristic of heated Konin lakes. Pollution sources, main results and conclusions. Arch. Ryb. Pol. 2(2): 139-160.
- Zgrundo A., Peszek Ł., Pajączek A., 2018. Podręcznik do monitoringu i oceny jeziornych jednolitych części wód powierzchniowych na podstawie fitobentosu.
- Zielinski P., Górniak A., Suchowolec T., 2003. Changes in water chemistry along the course of two rivers with different hydrological regimes. Polish Journal of Environmental Studies, 12 (1): 111-117.
- Zieliński P., Jekatierynczuk-Rudczyk E., 2010. Dissolved organic matter transformation in the hyporheic zone of a small lowland river, Oceanol. Hydrobiol. Stud., 39 (2): 97-103.
- Zięba S., Grabski I, Fila H., Blezel H., 1993. Zmiany jakości wód powierzchniowych. W: Przemiany stosunków wodnych w Polsce w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych (red. Dynowska I.). Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków.
- Żelazny J., 2007. Ochrona zdrowia w gospodarce rybackiej. Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy, Puławy.