

Godzinowa zmienność stężeń fosforu ogólnego na przykładzie zlewni rzeki Słupi

Mieczysław Ostojki, Paweł Wilk, Joanna Gębala, Paulina Orlińska-Woźniak

Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Podleśna 61, 01-673 Warszawa, Polska

Abstrakt. Rozwój rolnictwa, a zwłaszcza intensyfikacja nawożenia w znacznym stopniu przyczyniają się do wzrostu zawartości składników mineralnych w wodach odpływowych z terenów rolniczych. Skutkuje to nadmiernym użyźnieniem powierzchniowych wód płynących.

W związku z powszechnym obecnie wykorzystaniem modeli matematycznych do oceny stanu powierzchniowych wód płynących i prognozowania zmian w środowisku, istotną staje się reprezentatywność pojedynczych pomiarów stężeń biogenów wykorzystywanych podczas kalibracji. Szczególnie istotna jest tu częstotliwość monitoringu fosforu, który stwarza największe problemy podczas symulacji.

Aby sprawdzić, jak duża może być zmienność fosforu w wodach powierzchniowych, wykorzystano dane z trzech cykli pomiarów terenowych, dostosowanych do etapu wegetacyjnego roślin. Pomiar przeprowadzono na rzece Słupi w województwie pomorskim, w profilu zlokalizowanym we wsi Charnowo, w listopadzie 2013, lutym 2014 oraz w czerwcu 2014 roku.

Przeprowadzona analiza wykazała znaczące zmiany wielkości stężeń fosforu w ciągu doby (do 111%). Tendencja ta zachowana jest bez względu na porę roku i etap wegetacji roślin. W związku z tym nie tylko pora dnia poboru prób, ale nawet godzina pomiaru jest istotna dla późniejszej oceny wielkości ładunków fosforu odprowadzanych do morza. Również z punktu widzenia kalibracji modeli matematycznych dostęp do szczegółowych danych jest bardzo istotny i może mieć bezpośrednie przełożenie na wynik kalibracji.

słowa kluczowe: zmienność godzinowa, ładunek fosforu ogólnego, rozrzut danych

WSTĘP

Klasyfikacja stanu jednolitych części wód powierzchniowych odbywa się zgodnie z Rozporządzeniem Mini-

stra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. Rozporządzenie to określa m.in. sposób interpretacji wyników badań wskaźników jakości, oceny stanu jednolitych części wód powierzchniowych czy też częstotliwość dokonywania klasyfikacji poszczególnych elementów oraz klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych.

Obecnie Polska, dążąc do osiągnięcia dobrego stanu wód do 2015 r. (Dyrektywa..., 2000), podobnie jak pozostałe kraje Unii Europejskiej, podejmuje działania zmierzające do ograniczenia zrztu między innymi substancji biogennych (Gębala i in., 2013; Ostojki, 2012; Ostojki i in., 2014; Nixon, 2009; Strzałko, 1999). Mimo że w ciągu ostatniego dziesięciolecia stopień redukcji zanieczyszczenia wód był znaczący, ciągle jeszcze wielkości stężeń występujących w wodach powierzchniowych uznaje się za zbyt wysokie (Igras i in., 2008; Katalog..., 2012). Wynikać to może z problemów z szacowaniem faktycznego stężenia związków biogennych w polskich rzekach. W Polsce wiedza na temat zanieczyszczenia wód związkami biogennymi, będąca jednym ze znaczących elementów służących do klasyfikacji stanu wód, oparta jest na danych uzyskanych z pomiarów monitoringowych. Częstotliwość monitoringu w przypadku fosforu ogólnego wynosi 6–12 razy do roku (Rozporządzenie..., 2011b). Oznacza to, że pomiar wykonywany jest z częstotliwością nie większą niż jeden, dwa razy w miesiącu, a takie wyniki uznawane są za reprezentatywne dla danej doby czy też miesiąca. Jednak ocena jakości wód za pomocą pojedynczego chwilowego pomiaru obciążona jest błędem wynikającym z niekontrolowanej zmienności warunków środowiska. Oznacza to, że wynik pojedynczego chwilowego pomiaru zawsze odbiega od rzeczywistej wartości średniodobowej i nie jest reprezentatywny dla danej doby, a tym bardziej miesiąca. Brak takiej reprezentatywności może okazać się istotny dla oceny wielkości stężeń fosforu ogólnego, a co za tym idzie – oceny stanu wód powierzchniowych. Analizę reprezentatywności pojedynczego pomiaru dla określonych

Autor do kontaktu:

Paweł Wilk
e-mail: Pawel.Wilk@imgw.pl
tel. +48 22 56 94 264

Praca wpłynęła do redakcji 28 sierpnia 2015 r.

wielkości stężeń związków biogenych przeprowadzono wykorzystując wyniki pilotażowych badań terenowych. Celem badań była analiza zmienności godzinowych pomiarów stężeń fosforu ogólnego na rzece Słupi.

MATERIAŁY I METODYKA

Zakres

Pomiary przeprowadzono na rzece Słupi w profilu Charnowo (rys. 1), który jest powiązany z ostatnim wodowskazem na rzece przed ujściem do morza, poza wpływem cofki, w odległości 12,14 km od ujścia, dla trzech cykli pomiarowych. Porównano wielkości pojedynczych pomiarów chwilowych, prowadzonych co 2 godziny, ze średnią dobową wielkością stężenia fosforu ogólnego uzyskaną z wykonanych pomiarów. Profil Charnowo (rys. 1) jest wyznaczony jako profil zamykający jednolitą część wód powierzchniowych (JCWP) zgodnie z RDW (Dyrektywa..., 2000). Przeprowadzono trzy cykle pomiarów terenowych w trzech różnych porach roku odpowiadających różnym etapom wegetacji roślin: cykl I – 15.11.2013–16.11.2013 (po zakończeniu wegetacji), cykl II – 27.02.2014–29.02.2014 (przed rozpoczęciem sezonu wegetacyjnego, w trakcie roztopów) oraz cykl III – 19.06.2014–21.06.2014 (w trakcie sezonu wegetacyjnego).

Na podstawie wykonanych pomiarów uzyskano wartości chwilowych stężeń fosforu ogólnego, z których obliczono średnią dobową, będącą średnią arytmetyczną z 12 pomiarów. W wyniku tego uzyskano osiem średnich dobowych wielkości stężenia fosforu ogólnego. Na potrzeby niniejszej analizy przyjęto początek każdej doby w cyklu I, II i III o godzinie 0:00, a zakończenie o godzinie 22:00,

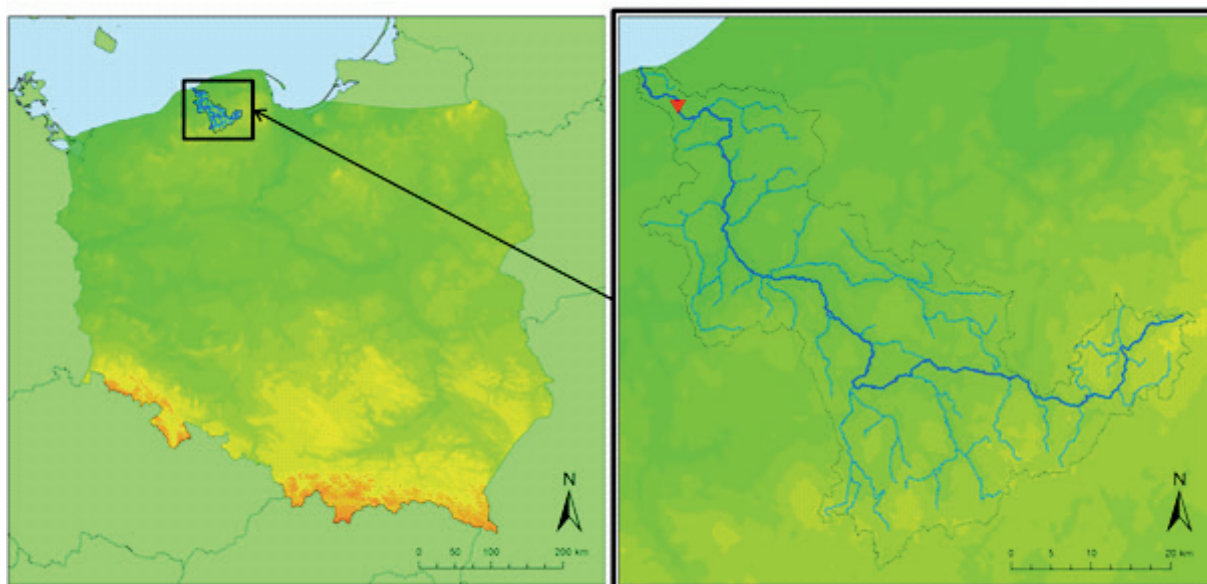
a uzyskane wyniki pomiarów z cykli I, II i III przedstawiono na rysunku 2.

Pobory wód wykonane były z nurtu, zgodnie z normą PN-ISO ISO 5667-3:2005 i PN-ISO 5667-5:2003. Następnie próbki wody badane były w laboratorium, gdzie fosfor ogólny był oznaczany metodą wspólnego utleniania w środowisku alkalicznym. Przy każdej analizie prowadzonej w laboratorium IMGW-PIB była równolegle badana próbka ślepa i kontrolna. Odchylenie standardowe prób kontrolnych w roku 2014 wynosiło dla azotu i fosforu całkowitego odpowiednio 0,57 i 0,06 mg·dm⁻³. Kalibracja urządzeń była przeprowadzana raz w roku, na standardach firmy Merck.

Obszar badań

Analiza zmienności stężeń fosforu ogólnego przeprowadzona została w zlewni rzeki Słupi. Rzeka Słupia (rys. 1) jest jedną z rzek Przymorza, uchodzącą w miejscowości Ustka do Morza Bałtyckiego.

Zlewnia rzeki Słupi obejmuje obszar około 1623 km², a długość cieków wynosi 139 km. Słupia rozpoczyna swój bieg na wysokości ok. 200 m n.p.m., gdzie wypływa z torfowisk w okolicy Sierakowskiej Huty na Pojezierzu Kaszubskim. W górnym odcinku rzeka Słupia przepływa przez tereny moreny czołowej dochodzącej do 200 m n.p.m., w środkowym – przez piaszczysto-gliniaste utwory moreny dennej oraz gliny zwałowe. W dolnym odcinku biegnie przez doliny wysłane gliną zwałową i torfami, zaś przy samym ujściu do Bałtyku przez typowe piaski wydmore. Do ważniejszych dopływów Słupi należy zaliczyć rzeki: Boruja, Bytowa, Jutrzenka, Kamienica, Brodek, Graniczna, Warblewska Struga, Skotawa, Kwacza, Głaz-



Rys. 1. Zlewnia rzeki Słupi wraz zaznaczeniem profilu Charnowo
Fig. 1. Słupia river basin together with an indication of the profile Charnowo.

na, Kamieniec, Gnilna. Słupia przepływa przez kilka jezior (m.in. Jez. Tuchlińskie, Jez. Trzebocińskie, Jez. Gowidlińskie i Węgorzyno). Szerokość koryta wynosi od 7 m w górnej części rzeki do 40 m przy ujściu, średni przepływ przy ujściu $15,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (IMGW-PIB, 2003/2004), średni spadek około 1,3%. Na rzece Słupi znajdują się jeziora zaporowe o charakterze zbiorników energetycznych, należą do nich zbiorniki Krzynia i Konradowo. Zlewnia rzeki Słupi jest w przeważającej części użytkowana rolniczo (ok. 48% powierzchni). Lasy zajmują powierzchnię 704 km^2 , co stanowi ok. 43% zlewni.

Badania terenowe

Każdy cykl badań terenowych składał się z serii pomiarów wykonywanych co dwie godziny przez trzy doby. W ten sposób uzyskano 36 próbek chwilowych. Wyjątkiem był I cykl, który, z przyczyn technicznych, składał się z pomiarów wykonywanych tylko przez dwie doby (24 próbki chwilowe).

WYNIKI

Na uwagę zasługuje tutaj wynik otrzymany dla fosforu ogólnego w cyklu II, dniu II o godzinie 22:00 (rys. 2B). Tak skrajny wynik obserwacji może sugerować błąd na etapie wykonywania pomiaru lub wykonywania oznaczeń w laboratorium. Należy pamiętać, że z powodu niedokładności przyrządów i metod pomiarowych, niedoskonałości pracy ludzkiej, niekontrolowanej zmienności warunków otoczenia (wielkości wpływających) i innych przyczyn, wynik pomiaru jest zawsze różny od rzeczywistej wartości wielkości mierzonej i stanowi jej mniej lub bardziej dokładne przybliżenie (Taylor, 1995). Nawet w przypadku krótkich serii pomiarowych, dane odstające są nieuniknione. Cechą charakterystyczną danych odstających jest to, że w istotny sposób mogą wpływać na wynik prowadzonych analiz statystycznych (Nowak, 2002). W związku z tym w przypadku np. kalibracji modelu matematycznego konieczne jest ograniczenie wpływu danych odstających poprzez ich eliminację ze zbioru danych lub nadanie im odpowiednich wag, wykorzystując do tego celu np. statystykę odporną (Zaleski, 2004). Wieloletnia analiza zbiorów danych wykazała, że na ogół około 10% danych ma co najmniej podejrzany charakter (Wilcox, 2012). Inne źródła podają, że 5–10% danych błędnych jest raczej regułą niż wyjątkiem (Bickel, 1976). Na potrzeby tego artykułu zdecydowano się uwzględnić wspomnianą daną w dalszych obliczeniach.

Na podstawie wiedzy dotyczącej błędów wynikających m.in. z metod pomiarowych można wyznaczyć tzw. niepewność pomiaru, która jest definiowana jako *”parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej”* (Burnos, 2010; Fotowicz, 2005; Hoja, 2012).

Niepewności można przypisać poziom ufności, który jest prawdopodobieństwem tego, że wartość prawdziwa

znajduje się w przedziale niepewności wyniku pomiaru (przedziale ufności). Pomiaru monitoringowe w Polsce prowadzone przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska obarczone są rozszerzoną niepewnością pomiarową deklarowaną na 10,5% dla fosforu ogólnego z poziomem ufności $\alpha = 0,95$, tak jak w tabeli 1. Niepewność rozszerzona jest w tym przypadku obliczana na podstawie danych z walidacji dla okresu wielolecia.

Na potrzeby artykułu, chcąc pokazać zmienność na danym profilu, zdecydowano się na wykorzystanie następujących miar:

- maksimum i minimum, czyli maksymalną i minimalną wartość zaobserwowanego pomiaru chwilowego w danym cyklu w danej dobie,
- średnie dobowe wartości stężenia fosforu ogólnego,
- rozrzut rozumiany jako procentowe odchylenie pomiędzy wartością minimalną i maksymalną w stosunku do wartości średniej z danej doby (Typek, 2009):

$$R = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{\bar{X}}$$

gdzie:

R – rozrzut danych w obrębie doby;

X_{\max} – wartość maksymalna pomiaru w ciągu doby;

X_{\min} – wartość minimalna pomiaru w ciągu doby;

\bar{X} – średnia wartość pomiaru w ciągu doby.

- niepewność rozszerzona

Miarą niepewności pomiarowej jest niepewność standardowa, która może być szacowana na podstawie analizy statystycznej serii pomiarów.

Określenie niepewności standardowej z wzoru na odchylenie standardowe średniej:

$$u(X) = \sqrt{s_x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

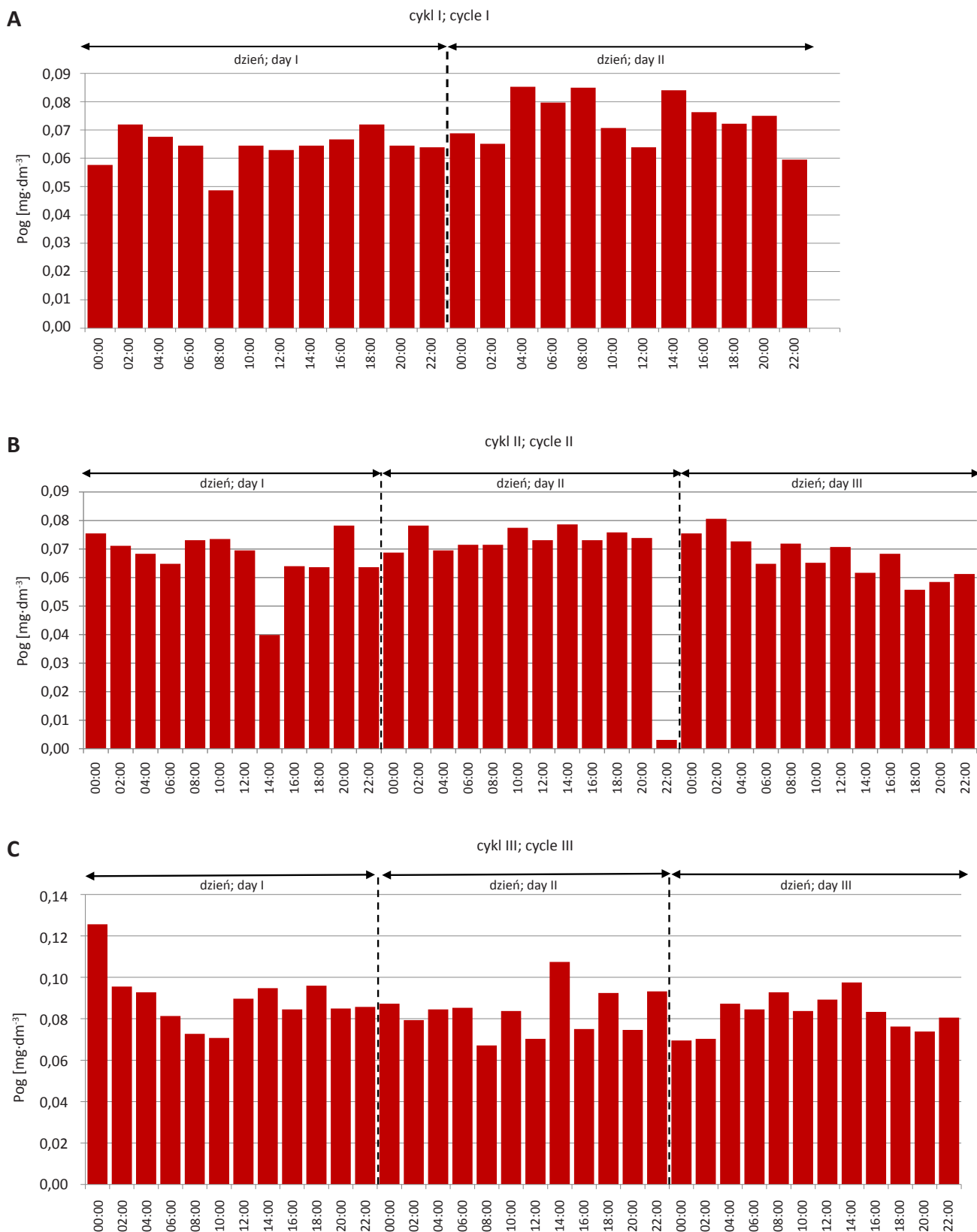
Niepewność standardowa całkowicie i jednoznacznie określa wartość wyniku, jednak do wnioskowania o zgodności wyniku pomiaru z innymi rezultatami (np. z wartością tabelaryczną) oraz dla celów komercyjnych i do ustalania norm przemysłowych, zdrowia, bezpieczeństwa itp. Międzynarodowa Norma wprowadziła pojęcie niepewności rozszerzonej oznaczanej symbolem U (dla pomiarów bezpośrednich). Wartość niepewności rozszerzonej oblicza się ze wzoru:

$$U(X) = ku(X)$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia. W artykule przyjęto $k = 2$.

Liczba k , zwana współczynnikiem rozszerzenia, jest umownie przyjętą liczbą wybraną tak, aby w przedziale $X \pm U(X)$ znalazła się większość wyników pomiaru potrzebna dla danych zastosowań. Współczynnik rozszerzenia mieści się najczęściej w przedziale 2–3. W większości zastosowań zaleca się przyjmowanie umownej wartości $k = 2$.



źródło: opracowanie własne; source: author's elaboration

Rys. 2. Wyniki pomiarów stężenia fosforu ogólnego (rzeka Słupia, profil Charnowo)
 Fig. 2. The results of measurements of total phosphorus (Słupia river, Charnowo profile).

Tabela 1. Zakres pomiaru, granica oznaczalności oraz niepewność rozszerzona dla pomiarów stężenia fosforu ogólnego wykonywanych przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Zielonej Górze (Karta..., 2013)

Table 1. The size of the measuring range, the limit of quantification and expanded uncertainty for total phosphorus performed by SEM (Karta..., 2013).

Zakres badań The scope of research	Badany obiekt Test object	Metoda badania Polska Norma The test method Polish standard	Jednostka Unit	Zakres pomiarowy measuring range	Granica oznaczalności Limit of quantification	Niepewność rozszerzona [%] k=2 (poziom ufności 95%) Expanded uncertainty [%] k=2 (level of confidence 95%)
Fosfor ogólny Total phosphorus	Woda, ścieki Water, wa- stewater	PN-EN ISO 6878:2006/Apl1i2:2010 met. spektrofotometryczna spectrophotometric method	mg P·l ⁻¹	0,018–25	0,018	10,5

W każdym z cykli obserwuje się znaczną zmienność godzinową stężeń fosforu ogólnego w obrębie analizowanych dob. W cyklu I dla fosforu ogólnego średni rozrzut wyników wyniósł średnio 36%, w cyklu II – 68%, na co jednak istotny wpływ miał pomiar z godziny 22:00 w dobie II, w cyklu III – 48% (tab. 2). Są to znaczne różnice wyników pomiarów stężeń fosforu ogólnego wykonywanych w poszczególnych godzinach trzech kolejnych dob. Jeżeli chodzi o niepewność rozszerzoną, to jej wartość waha się pomiędzy 0,36% dla doby I w cyklu I do 1,19% w dobie II cyklu II i są to wartości znacznie niższe od założonych przez WIOŚ.

Wielkości odchylenia stężenia fosforu ogólnego od wartości średniodobowych dla cyklu I, II i III przedstawiono na rysunku 3.

Odchylenia dla fosforu ogólnego w cyklu I w I dobie (rys. 3A) sięgają od -24% do 12%, a w dobie II od -19% do 16%. Odchylenia w cyklu II w dobie I dla fosforu ogólnego (rys. 3B) mieszczą się w zakresie -41% do 17%. Dla doby II jest to -95% do 16%, a w dobie III od -17% do

20%. Natomiast dla cyklu III (rys. 3C) w dobie I odchylenia wynosiły od -21% do 40%, w dobie II od -19% do 29%, a w dobie III od -16% do 18%.

Przedstawiona wyżej analiza pokazuje, jak istotne znaczenie z punktu widzenia właściwego określania wielkości ładunku fosforu ogólnego odprowadzanych do morza ma właściwe określenie wartości średniodobowych stężeń fosforu ogólnego. Przyjęcie wartości chwilowej jako średniodobowej może być obciążone ponad 100% błędem, co będzie miało wpływ na oszacowanie wielkości ładunku. Pamiętać jednak należy, że na określenie wielkości ładunku ma także wpływ właściwe określenie wielkości natężenia przepływu, co nie jest przedmiotem niniejszej analizy, a także wielkość błędu pomiaru, co zostanie przeanalizowane w dalszej części artykułu.

Niepewność pomiarowa

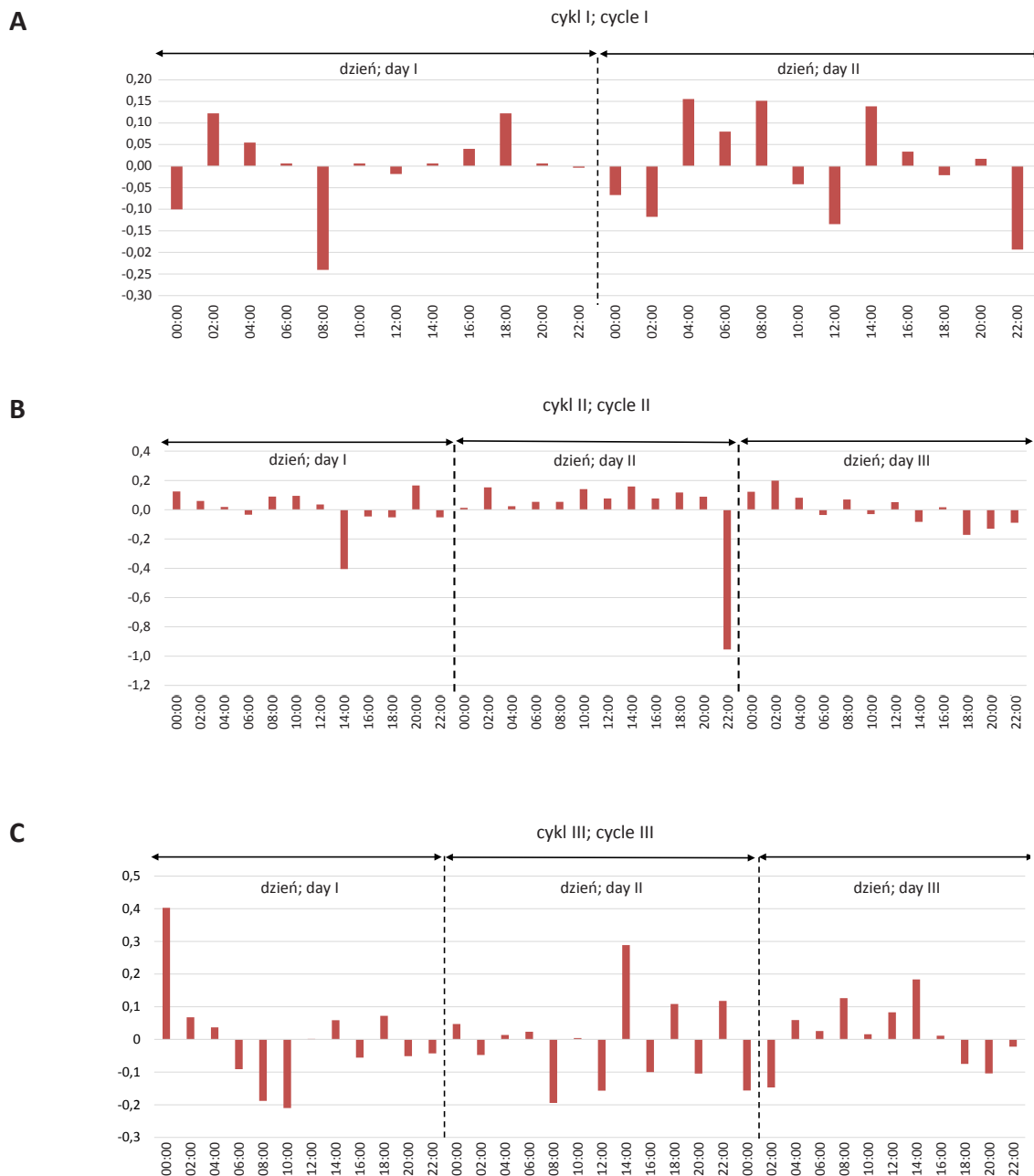
Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów z cykli I, II i III oraz dodatkowo nałożono na nie zakresy niepewności rozszerzonej pojedynczego pomiaru określone przez

Tabela 2. Miary statystyczne dla pomiarów stężenia fosforu ogólnego (rzeka Słupia, profil Charnowo)

Table 2. Statistical measures for measurements of total phosphorus concentration (Słupia river, Charnowo profile).

Cykl Cycle	Doba Day	Średnia Mean [mg·dm ⁻³]	Minimum Minimum [mg·dm ⁻³]	Maksimum Maximum [mg·dm ⁻³]	Rozrzut Dispersion [%]	Niepewność rozszerzona Expanded uncertainty [%]
I	I	0,06	0,05	0,07	33	0,36
	II	0,07	0,06	0,09	42	0,5
	III	-	-	-	-	-
II	I	0,07	0,04	0,08	57	0,57
	II	0,07	0,003	0,08	111	1,19
	III	0,07	0,06	0,08	28	0,43
III	I	0,09	0,07	0,13	66	0,81
	II	0,08	0,07	0,11	50	0,65
	III	0,08	0,07	0,1	37	1,07

źródło: opracowanie własne; source: author's elaboration



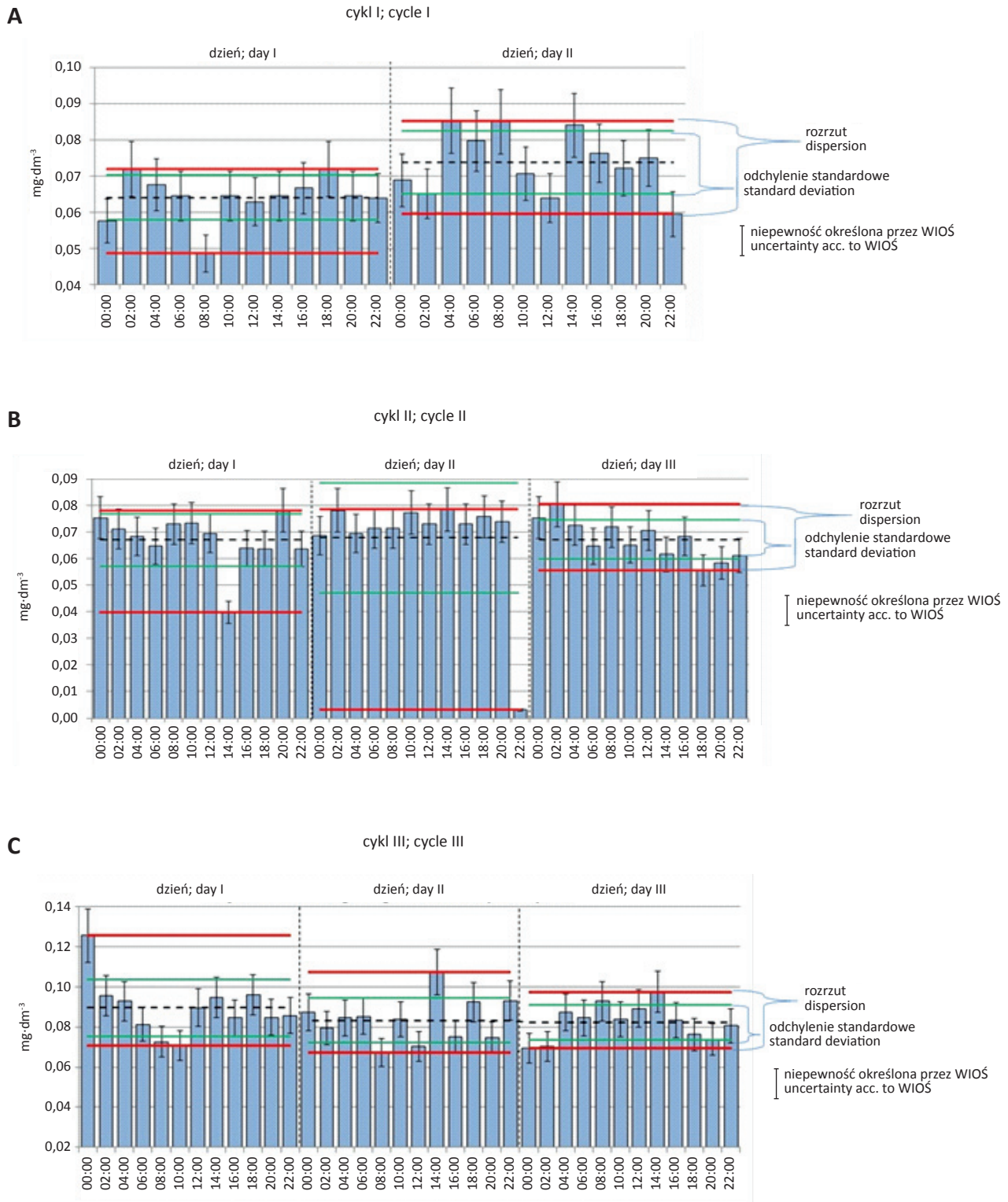
źródło: opracowanie własne; source: author's elaboration

Rys. 3. Odchylenia pomiarów od wartości średniodobowych stężeń fosforu ogólnego (rzeka Słupia, profil Charnowo)
Fig. 3. Deviations from the average daily value of total phosphorus measurements (Słupia river, Charnowo profile).

WIOŚ (WIOŚ Zielona Góra). Dodatkowo zaznaczono także przedziały wielkości rozrzutu osobno dla każdego cyklu.

Analiza rysunku 4 pokazuje, że z żadnym z trzech cykli zakres rozrzutu dla fosforu ogólnego nie zawiera się w zakresie błęd pomiarowego. Natomiast w przypadku

odchylenia standardowego jedynie w pierwszej dobie cyklu I występuje pięć przypadków, gdy mieści się ono w zakresie błęd pomiarowego. Maksymalna i minimalna wartość pojedynczego pomiaru w danej dobie ma decydujący wpływ na wielkość przedziału rozrzutu. Największe rozrzuty miały miejsce w cyklu II (luty).



źródło: opracowanie własne; source: author's elaboration

Rys. 4. Wykres rozrzutu i niepewności rozszerzonej stężeń dla fosforu ogólnego (rzeka Słupia, profil Charnowo)
Fig. 4. Dispersion and uncertainty of total phosphorus loads (Słupia river, Charnowo profile).

DYSKUSJA WYNIKÓW

Jak wynika z badań terenowych przeprowadzonych przez Sekcję Modelowania Zanieczyszczeń Wód w 2013 i 2014 roku, analizy rozkładów godzinowych fosforu ogólnego mogą w znaczący sposób przysłużyć się lepszemu zrozumieniu procesów przemian związków biogennych zachodzących w wodach powierzchniowych.

Wyniki przeprowadzonych analiz w jednoznaczny sposób potwierdziły główne założenie, jakie przyjęto podczas planowania opisanych badań, a mianowicie, że zmienność godzinowa fosforu ogólnego w wodach powierzchniowych jest większa niż do tej pory zakładano i tym samym może odgrywać istotną rolę przy prawidłowej kalibracji modeli matematycznych. Do tej pory pojawiały się problemy przy właściwym dopasowaniu obserwacji do wyników modelowania w przypadku fosforu ogólnego, na co duży wpływ ma częstotliwość prowadzonego monitoringu, która nie pozwala uchwycić zmienności godzinowej. Wskazują na to wyraźnie wyniki uzyskane podczas przeprowadzonych analiz. Aby możliwa była właściwa interpretacja otrzymanych wyników, zdecydowano się zastosować miary statystyczne. Poza średnią, minimum i maksimum obliczono rozrzut w celu opisanego zróżnicowania zaobserwowanych wartości zmiennych, odchylenie standardowe w celu wskazania, jak wartości wybranej wielkości są rozrzucone wokół jej średniej, oraz niepewność rozszerzoną w celu porównania wielkości błędu powstającego podczas badań prowadzonych przez IMGW z publikowanymi przez WIOŚ. Wybór wspomnianych miar statystycznych nie jest przypadkowy, gdyż są one zalecane i powszechnie wykorzystywane przy opisie wyników otrzymywanych zarówno z badań terenowych, jak i z modeli matematycznych.

W konsekwencji uzyskano stosunkowo wysokie wartości rozrzutu, co potwierdza występowanie godzinowej zmienności fosforu. Niskie wartości odchylenia standardowego świadczą o tym, że obserwacje są w dużym stopniu skupione wokół średniej, co zostało zaprezentowane na rysunku 4. Odchylenie standardowe z kolei jest podstawą do obliczeń niepewności rozszerzonej, której wyniki zasługują na szczególne zainteresowanie. Wartości tej miary statystycznej były znacznie niższe od podawanych przez WIOŚ, co świadczy o małej ilości błędów przypadkowych, systematycznych i grubych podczas poboru prób, a następnie podczas ich oznaczeń w laboratorium IMGW-PIB. Przedstawione w tabeli 1 wartości niepewności rozszerzonej obliczone zostały na podstawie danych z walidacji dla okresu wieloletnia i są one powszechnie wykorzystywane w odniesieniu do danych WIOŚ.

Zarówno odchylenie standardowe, rozrzut, jak i niepewność rozszerzona jednoznacznie wskazują, że tego typu analizy powinny być przeprowadzane dla każdej zlewni indywidualnie. Analizowana zlewnia rzeki Słupi zajmuje niewielki obszar i na jej terenie nie występują duże aglomeracje miejskie ani wielkopowierzchniowe go-

spodarstwa rolne. Można się spodziewać, że w większych i bardziej zurbanizowanych zlewniach wielkości rozrzutu dla fosforu ogólnego będą większe. Będzie to przedmiotem dalszych badań prowadzonych przez IMGW-PIB.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W cyklu I i III, rozrzut fosforu ogólnego kształtował się na podobnym poziomie, jedynie w cyklu II był on większy osiągając 111% (należy tu jednak podkreślić, że tak wysoki rozrzut w cyklu II może być spowodowany błędem pomiaru).

2. Analiza dobowego rozrzutu wartości fosforu ogólnego pokazuje, że posługiwanie się pomiarem chwilowym stężenia fosforu ogólnego jako wartością średniodobową może być obciążone ponad 100% błędem. W przypadku zastąpienia wartości średniomiesięcznej wartością chwilową pomiaru, błąd może być jeszcze większy.

3. Analizowane cykle pomiarowe pokazują, że nie ma możliwości ustalenia „reprezentatywnej godziny” poboru próby. Przykładowo, wartość stężenia fosforu ogólnego o godzinie 14:00 w cyklu pierwszym w dobie pierwszej różni się znacząco od wartości o tej samej godzinie w dobie drugiej.

4. Wiedza na temat godzinowych zmian stężenia fosforu w wodach powierzchniowych ma szczególne znaczenie w przypadku kalibracji modeli matematycznych dotyczących tego pierwiastka.

5. Zaproponowana w artykule analiza daje możliwość lepszego zrozumienia wyników otrzymanych z modelu matematycznego i ich prawidłowej interpretacji, zwłaszcza gdy nie ma dostępu do długich ciągów danych.

6. Konieczne jest przeprowadzenie kolejnych eksperymentów terenowych celem wyznaczenia parametrów zmienności stężeń fosforu ogólnego w okresie miesiąca, a następnie roku, by określić rzeczywiste wartości odchylenia standardowego, średniej dobowej oraz średniej miesięcznej. Badaniami na taką samą skalę, a następnie analizą, należy także objąć natężenie przepływu wody w rzece.

PIŚMIENNICTWO

- Bickel P.J., 1976.** Another look at Robustness. University of California, Berkeley.
- Burnos P., 2010.** Laboratorium Metrologii. Analiza błędów i niepewności pomiarów. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U.UE L z dnia 22 grudnia 2000 r.).
- Dyrektywa Rady 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego.
- Fotowicz P., 2005.** Obliczanie niepewności rozszerzonej metodą analityczną opartą na splocie rozkładów wielkości wejściowych, Pomiary, automatyka, robotyka 1, ss. 5-9.

- Gębala J., Orlińska-Woźniak P., Wilk P., 2013.** Zanieczyszczenia związkami azotu pochodzenia rolniczego wód powierzchniowych w Polsce - wybrane problemy oceny jakości wód. *Gospodarka Wodna*, Sigma NOT.
- Hoja J., 2012.** *Metrologia*, Katedra Metrologii i Optoelektroniki Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej, skrypt PDF (http://galaxy.eti.pg.gda.pl/katedry/kmoe/dydaktyka/Metrologia/Metrologia_materiały_do_wykładu.pdf).
- Igras J. i in., 2008.** Ocena stanu zanieczyszczenia płytkich wód gruntowych, narażonych bezpośrednio na zrzuty składników biogennych, w tym szczególnie z rolnictwa oraz możliwości potencjalnego wpływu zanieczyszczeń pochodzących z produkcji rolnej na środowisko. Puławy. Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy – baza danych
- IMGW-PIB, 2003/2004. Wyznaczenie granic bezpośredniego zagrożenia powodzią w celu uzasadnionego odtworzenia terenów zalewowych, Słupia. Opracowanie na zlecenie regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Gdańsku.
- Karta zakresu badań laboratorium delegatury w Gorzowie Wielkopolskim. WIOŚ Zielona Góra, <http://www.zgora.pios.gov.pl/wp-content/uploads/2012/12/Karta-zakresu-lipiec-2013.pdf> (pozyskano 06.11.2015).
- Katalog Przepływu i Odpływu w wieloletniu 1971-2010 dla wybranych jednostek hydrologicznych do oceny zanieczyszczeń obszarowych i przeglądu warunków hydromorfologicznych, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej – Państwowy Instytut Badawczy, Ośrodek Monitoringu Jakości Wód przy współpracy z Głównym Inspektorem Ochrony Środowiska. 2012, Warszawa.
- Nixon S.W., 2009.** Eutrophication and the macroscope, *Hydrobiologia*, 629: 5-19.
- Nowak R., 2002.** *Statystyka dla fizyków. Ćwiczenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Ostojski M., 2012.** Modelowanie procesów odprowadzania do Bałtyku związków biogennych na przykładzie azotu i fosforu ogólnego. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Ostojski M., Niedbala J., Gębala J., Orlińska-Woźniak P., Wilk P., 2014.** Soil and Water Assessment Tool Model Calibration Results for Different Catchment Sizes in Poland. *Journal of Environmental Quality*, 43(1): 132-144.
- 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. z 2011 r. Nr 257, poz. 1545).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz.U. z 2011 r. Nr 258, poz. 1550).
- Strzałko J., 1999.** *Kompendium wiedzy o ekologii*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa – Poznań.
- Typek J., 2009.** *Statystyka opisowa*. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin.
- Taylor R., 1995.** *Wstęp do analizy błęd pomiarowego*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Wilcox R.R., 2012.** *Introduction to Robust Estimation and Hypothesis Testing*. Department of Psychology University of Southern California, Elsevier Academic Test.
- Zaleski J., 2004.** *Modele stochastyczne i symulacja komputerowa. Zastosowanie do systemów zaopatrzenia w wodę*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.

M. Ostojski, P. Wilk, J. Gębala, P. Orlińska-Woźniak

HOURLY CHANGES IN PHOSPHORUS CONCENTRATION OF SURFACE WATERS. A CASE STUDY OF THE SŁUPIA RIVER CATCHMENT AREA

Summary

The development of agriculture, especially the use of chemicals, contribute significantly to the increase in the mineral content in the wastewater from farmland. It results in excessive fertilization of surface waters.

Due to common use of mathematical models to assess the state of surface water and forecasting changes in the environment, the representativeness of individual measurements of nutrient concentration used in model calibration become significant. Particularly important is the frequency of monitoring phosphorus, which causes the greatest problems during model simulation.

To see how large the variability of phosphorus in surface waters can be, data from three cycles of field measurements, adjusted to the stage of the growing plants were gathered. The measurements were carried out on the Słupia river in Pomeranian voivodeship, in a profile located in the village of Charnowo. Cycles were carried out in November 2013, February 2014 and June 2014.

The analysis showed significant changes of concentrations of phosphorus per day (up to 111%). This trend was maintained regardless of the time of year and the stage of vegetation. It is thus important both the time of day sampling and even an hour of the measurement for the size of loads of phosphorus discharged into the sea. Also, from the point of view of the calibration of mathematical models, access to detailed information is very important and can have a direct impact on the result.

key words: hourly variability, total phosphorus load, data dispersion