

OPAD ATMOSFERYCZNY JAKO ELEMENT BILANSU  
ZANIECZYSZCZEŃ ZBIORNIKÓW ZAPOROWYCH  
HYDROWĘZŁA KŁODNICZY

MACIEJ KOSTECKI

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: precipitation, pollutants budget, dam-reservoirs.

ATMOSPHERIC PRECIPITATION AS THE ELEMENT OF POLLUTANTS  
BUDGET ON DAM-RESERVOIRS OF THE KŁODNICA WATER-JUNCTION

A trial to determine the atmospheric precipitants and their role as the element of pollutants budget in transport of pollutants into water ecosystems has been presented. Total downfall method were used with sedimentary funnels of 0.28 m<sup>2</sup>. The pH, conductivity, ammonia, nitrites, nitrates, organic nitrogen, phosphates, organic carbon, chlorides, sulphates, calcium, magnesium and heavy metals (iron, zinc, lead and cadmium) were determined. The analysis results are similar to the results obtained at other sample points of Upper Silesia. The range of pollutant concentration changes indicate the objective factors for the analysis results dispersion. With the method applied, only average values of concentration can be used for the evaluation of the chemical status of downfall waters and atmospheric air.

The atmospheric precipitants thought underestimated are significant source for pollutants (nitrogen, phosphorus and heavy metals) introduced directly to the trophogenical zone of water ecosystem. In the case of the Kłodnica hydro-junction reservoirs, the loads of nitrogen and phosphorus from atmospheric precipitations are determined as "dangerous surface loading".

The presence of considerable loads of magnesium in the precipitations indicates the possibility of chemical precipitation of polyphosphates from epilimnion zone, and are consequence the quicker transportation of phosphorus to the bottom sediments. It can activate the intra-reservoir enrichment process.

S t r e s z c z e n i e

Podjęto próbę określenia roli opadów atmosferycznych jako drogi transportu, którą na powierzchnię zbiorników wodnych doprowadzane są ładunki zanieczyszczeń. Zastosowano metodę badania opadu całkowitego. Do poboru prób użyto lejów sedimentacyjnych o powierzchni 0,28 m<sup>2</sup>. W zebranych wodach opadowych oznaczano: odczyn, przewodnictwo właściwe, azot amonowy, azotynowy i azotanowy, azot organiczny, ortofosforany, węgiel organiczny, chlorki, siarczany, wapń, magnez, metale ciężkie tj.: żelazo, cynk, ołów, kadm.

Uzyskane wyniki analiz zbliżone są do wyników z innych miejsc województwa śląskiego. Zakres zmian stężeń zanieczyszczeń w pobranych próbach wód opadowych, wskazuje na istnienie obiektywnych czynników powodujących obserwowany rozrzut wyników analiz. Przy stosowaniu bilansowania „opadu całkowitego”, jedynie uśrednione wartości stężeń mogą służyć do orientacyjnej oceny stanu chemicznego wód opadowych, a pośrednio i powietrza atmosferycznego.

Opady atmosferyczne stanowią niedoceniane, poważne źródło zanieczyszczeń (azotu, fosforu oraz metali ciężkich) wprowadzanych bezpośrednio do trofogenicznej warstwy wody. W przypadku zbiorników Hydrowęzła

Kłodnicy ładunki azotu i fosforu pochodzące z opadów atmosferycznych „zapewniają” zbiornikom „zewnątrzne obciążenie powierzchniowe” na poziomie „obciążenia niebezpiecznego”, co wynika z zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

Obecność znacznych ładunków jonów magnezowych w opadach atmosferycznych wskazuje na możliwość chemicznego strącania polifosforanów z warstwy epilimnionu a w konsekwencji szybsze wyczerpanie pojemności akumulacyjnej osadów dennych, co spowoduje również szybsze rozpoczęcie ich uwalniania z osadów dennych, czyli uruchamiający lawinowy przebieg eutrofizacji, proces wzbogacania wewnętrznego.

## WSTĘP

Zanieczyszczenia gazowe i pyłowe są czynnikiem wpływającym na jakość powietrza atmosferycznego [4, 18, 23, 25]. Zanieczyszczenia te występują w rozpuszczonej i stałej postaci. Są one wraz z opadami usuwane i wchodzi w obieg hydrogeochemiczny [18, 19, 27]. Przedmiotem badań są najczęściej następstwa tzw. kwaśnych deszczów, regionalne zróżnicowania składu chemicznego wód opadowych oraz metodyka poboru prób i analizy opadów [11, 19, 21, 22, 24–26].

Opady atmosferyczne są także jednym z wielu źródeł zanieczyszczeń, wprowadzanych do wód powierzchniowych. Ich rola jako jednego z czynników kształtujących jakość wód została dostrzeżona stosunkowo niedawno [19, 20]. Specyfika i rola wód deszczowych, jako nośnika informacji o stanie czystości powietrza oraz drogi transportu zanieczyszczeń była niedoceniana [2, 20, 27]. Z uwagi na fakt, iż transport zanieczyszczeń tą drogą odbywa się bowiem na duże odległości, opady atmosferyczne stanowią szczególnie istotne źródło zanieczyszczeń [3, 6, 14, 16, 29].

Zanieczyszczenia pyłowe i gazowe wprowadzane są do atmosfery głównie przez energetykę oraz przemysł metalurgiczny i budowlany [3–6, 17, 23, 29].

W wyniku przemian fizyczno-chemicznych zachodzących w powietrzu, niektóre zanieczyszczenia mogą tworzyć nowe, często bardzo agresywne związki [2, 4, 25, 27]. Nawet mała ilość substancji pochodzenia antropogenicznego może doprowadzić do reakcji, decydujących o własnościach i składzie chemicznym opadów [19]. Badania wykazały także, że często zanieczyszczenie opadów atmosferycznych jest tak wysokie, że powoduje degradację środowiska [2, 5, 6, 21].

Wymywanie zanieczyszczeń z powietrza przez opady atmosferyczne, powoduje w przypadku zbiorników wodnych, doprowadzanie znacznych ładunków. Należy szczególnie podkreślić, że zanieczyszczenia te opadają bezpośrednio na powierzchnie lustra wody oraz, co jest istotne, do powierzchniowej, trofogenicznej warstwy. Badania zawartości azotu i fosforu wykazały, że opad z atmosfery stanowi istotny element bilansu tych pierwiastków [5, 6]. Ponadto występujące w opadach zanieczyszczenia toksyczne, (np. niektóre metale ciężkie, węglowodory), ulegają sorpcji na powierzchni zawiesin mineralnych i organicznych (bakterie, fitoplankton) i wchodzi do łańcucha pokarmowego [5, 19, 22].

## CEL I ZAKRES BADAŃ

Zbiorniki zaporowe tzw. Hydrowęzła Kłodnicy (zwanego też Zachodnim Węzłem Wodnym GOP) tj. Pławniowice (225 ha), Dzierżno Małe (110 ha) oraz Dzierżno Duże

(650 ha) funkcjonują w warunkach silnej i zróżnicowanej antropopresji. Składa się na to bardzo wysokie obciążenie ładunkami zanieczyszczeń, będące efektem oddziaływania różniących się między sobą zlewni tych zbiorników. Zlewnia zbiornika Pławniowickiego (104 km<sup>2</sup>) jest typowo rolnicza. Pokrywa się ona praktycznie ze zlewnią Potoku Toszeckiego (139 km<sup>2</sup>) zasilającego ten zbiornik [27, 28]. Zlewnia zbiornika Dzierżno Małe, pokrywająca się praktycznie ze zlewnia rzeki Dramy, ma charakter rolniczo-miejski. Ludność skupiona jest w większych aglomeracjach [20–23]. Zlewnia zbiornika Dzierżno Duże (do przekroju wodowskazowego rzeki Kłodnicy przy ujściu do zbiornika – 539 km<sup>2</sup>) ma charakter miejsko-przemysłowy. Obejmuje ona większą część powierzchni GOP [25, 26].

W latach 1993–1994 oraz 1997–1998 prowadzono badania limnologiczne zbiornika Pławniowice, w roku 1996 badania zbiornika Dzierżno Małe a w roku 1998 badania zbiornika Dzierżno Duże [7–15]. Jednym z elementów prowadzonych badań były badania składu chemicznego tzw. całkowitego opadu atmosferycznego [6, 18, 23], w bezpośrednim sąsiedztwie tych zbiorników.

Biorąc pod uwagę uwarunkowania w jakich funkcjonują w/w zbiorniki, podjęto próbę określenia roli opadu atmosferycznego – poprzez wielkości ładunków – jako drogi, którą na powierzchnię zbiornika doprowadzane są zanieczyszczenia a także, jaką część stanowią wprowadzane tą drogą ładunki, w stosunku do całkowitych ładunków zanieczyszczeń, obciążających każdy z badanych zbiorników.

## METODYKA BADAŃ

W badaniach nad zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego uwzględnia się tzw. opad mokry, na który składa się pojedynczy incydent opadowy, oddzielany za pomocą odpowiednich automatycznych urządzeń do poboru prób, oraz opad całkowity, obejmujący wszystkie rodzaje opadów tj. opady deszczu, śniegu, rosy, mgły, a także opad pyłu w okresach bezdeszczowych [5, 6, 18, 23, 27].

O jakości wyników badań składu chemicznego opadów decyduje metoda poboru prób oraz czas ekspozycji urządzenia pomiarowego [25, 26, 29]. Ponieważ zasadniczym celem było określenie wielkości ładunków zanieczyszczeń opadających bezpośrednio na powierzchnie zbiorników, zastosowano metodę badania opadu całkowitego. Do poboru prób użyto lejów sedimentacyjnych, o powierzchni 0,28 m<sup>2</sup>. Zastosowano leje opisane i stosowane do tego rodzaju badań [5, 6, 23, 26].

Leje sedimentacyjne ustawiono po zachodniej stronie zbiorników, na osi najczęściej wiejących wiatrów, w bezpośrednim sąsiedztwie zbiorników, nie dalej niż 50 m od brzegu. Czas ekspozycji wynosił 30 dni. Dla tego okresu uśredniano otrzymywane wyniki analiz. Próby wody zgromadzonej w leju pobierano nie rzadziej niż dwa razy w miesiącu, uwzględniając występowanie opadów deszczu. W chwili poboru prób powierzchnię leja spłukiwano wodą pobrana z pojemnika umieszczonego pod lejem.

W zebranej wodzie oznaczano: odczyn, przewodnictwo właściwe, azot amonowy, azotynowy i azotanowy przedstawiane też jako suma azotu mineralnego, azot organiczny, ortofosforany, węgiel organiczny, chlorki, siarczany, wapń, magnez, metale ciężkie tj.: żelazo, cynk, ołów, kadm. Stężenie azotu amonowego, azotanowego mierzono elektrodami jonoselektywnymi. Zawartość azotu azotanowego oznaczano metodą kolory-

metryczną z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą, azotu organicznego metodą Kjeldahla, zaś stężenie związków fosforu oznaczano metodą kolorymetryczną molibdenianową z chlorkiem cynawym jako reduktorem. Stężenie węgla organicznego mierzono na autoanalyzerze węgla. Zawartość jonów wapnia i magnezu oznaczano metodą kolorymetryczną wersenianową. Odczyn mierzono pH-metrem, a przewodnictwo konduktometrem. Wszystkie analizy chemiczne wykonano według aktualnie obowiązujących norm.

Dodatkowo zimą, w latach 1996–1998, pobrano w rejonie zbiornika Pławniowickiego próbki śniegu w celu zbadania zawartości w nim metali ciężkich. Próbki śniegu pobierano na kierunku W–E (kierunek osi najczęściej wiejących wiatrów), zaczynając od trasy szybkiego ruchu, następnie z pokrywy śniegu z powierzchni zbiornika oraz z pól po wschodniej stronie zbiornika.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zakres zmian stężeń oraz wartości średnie poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono tabeli 1. Uwagę zwraca stosunkowo szeroki zakres zmian wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń. W przypadku odczynu wody gromadzonej w lejach sedymentacyjnych, można go w przybliżeniu określić na dwie jednostki pH. Średni odczyn wód opadowych w rejonie zbiorników Hydrowęzła Kłodnicy wynosił: dla zbiornika Pławniowickiego od  $\text{pH} = 3,99$  (w roku 1993) do  $5,67$  (w roku 1998), dla zbiornika Dzierżno Małe  $4,03$  (w roku 1996) oraz dla zbiornika Dzierżno Duże  $\text{pH} = 5,0$  (w roku 1998). W przypadku zbiornika Pławniowice dysponowano wynikami z kilku lat, co umożliwiło zauważenie tendencji wzrostu wartości pH (Tab. 1). Uzyskane wyniki nie odbiegają, zatem od wyników uzyskanych dla innych rejonów województwa śląskiego [2, 3, 7, 10]. Dla przykładu, na stacji w Muchowcu zakres zmian odczynu wynosił od  $3,7$  do  $6,7$ , a w Raciborzu od  $3,6$  do  $6,2$ .

Także w przypadku pozostałych wskaźników zanieczyszczeń, zakres zmian stężeń wskazuje na istnienie obiektywnych czynników powodujących zanotowany rozrzut wyników analiz. Porównanie np. wyników pomiarów przewodnictwa właściwego wskazuje, że rozrzut wartości bezwzględnych jak i wartości średnie są w przypadku opadów atmosferycznych w rejonie zbiornika Pławniowice wyższe niż w rejonie zbiornika Dzierżno Małe i Dzierżno Duże. Kilkuletnie badania wykazały, że w składzie chemicznym opadów atmosferycznych w rejonie zbiornika Pławniowice zauważalny stał się wzrost stężenia azotu amonowego. Najwyższe stężenia azotu amonowego stwierdzono w opadach nad zbiornikiem Dzierżno Duże. Nasuwa się pytanie, czy emisja azotu amonowego z powierzchni zbiornika, przy wysokim odczynie wody (np. w zbiorniku Pławniowice, w czasie stagnacji letniej odczyn wody w epilimnionie wynosił  $10,7$  [14]) może znajdować wyraz w stężeniu tej formy azotu w wodzie gromadzonej w eksponowanych lejach sedymentacyjnych.

Stężenie azotu azotanowego w opadach było wyższe w rejonie zbiornika Pławniowice niż nad pozostałymi zbiornikami, co być może wiąże się z efektem wtórnego pylenia z obszarów pól uprawnych w okresach suszy. Podwyższone stężenia tej formy azotu mogą pochodzić także z wyładowań elektrycznych w czasie burz.

Tabela 1. Zakres zmian oraz wartości średnie stężeń zanieczyszczeń w „opadzie całkowitym”, w rejonie zbiorników Zachodniego Węzła Wodnego GOP (dane własne)  
The range of changes and average values of pollutants concentrations in the “total precipitate” on Silesian West Water Group dam-reservoirs

wskaźnik indicator	jednostki units	Pławniowice 1993		Pławniowice 1994		Pławniowice 1998		Dzierżno Małe 1996		Dzierżno Duże 1998	
		zakres zmian ranges	średnia average	zakres zmian ranges	średnia average	zakres zmian ranges	średnia average	zakres zmian ranges	średnia average	zakres zmian ranges	średnia average
pH		3,4–5,22	3,99	3,4–6,60	4,9	4,72–6,25	5,67	3,45–5,1	4,03	4,22–6,43	5
Conductivity	$\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$	115–170	133	62–156	121	43–244	107,90	75–82	64	54–93	76
N-NH <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,68–2,75	1,80	0,06–1,45	0,97	0,68–6,67	2,79	1,34–2,37	1,858	1,47–7,68	3,998
N-NO <sub>2</sub>	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,001–0,005	0,0029	0,0008–0,014	0,005	0,0002–0,036	0,01	0,0007–0,017	0,006	0,003–0,039	0,013
N-NO <sub>3</sub>	$\text{mg}/\text{dm}^3$	1,26–2,30	3,1	0,55–2,39	1,41	0,75–5,12	2,03	1,38–2,11	1,752	0,76–3,20	1,482
N-miner.	$\text{mg}/\text{dm}^3$	1,941–5,055	4,902	0,61–3,854	2,385	2,13–11,8	4,82	2,7377–4,497	3,616	2,233–10,919	5,49
P-PO <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0–0,055	0,022	0,06–2,0	0,66	0,028–0,13	0,07	0,020–0,030	0,0266	0,038–0,311	0,202
C-org.	$\text{mg}/\text{dm}^3$	4,7–13,8	7,84	6,87–24,35	11,195	5,43–12,81	8,11	6,13–7,21	6,556	5,84–16,88	8,78
Cl	$\text{mg}/\text{dm}^3$	18,7–28,2	23,38	6,89–21,37	13,9	7,47–123,2	37,7	18,7–26,5	21,18	18,2–28,9	23,12
SO <sub>4</sub>	$\text{mg}/\text{dm}^3$	7,81–16,2	12,13	7,2–34,2	11,07	6,68–28,3	13,06	7,65–14,2	10,49	8,2–19,1	12,4
Ca	$\text{mg}/\text{dm}^3$	9,0–14,32	10,48	2,4–59,32	22,03	4,3–26,4	12,8	8,50–14,3	11,184	8,44–20,22	13,88
Mg	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0–1,22	0,56	0,0–8,99	3,141	0–5,87	2,21	0,45–0,67	0,574	0,66–3,55	1,34
Zn	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,8–3,10	1,79	0,15–0,93	0,448	0,1–5,91	1,39	0,69–1,34	0,996	0,03–0,33	0,115
Pb	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,79–4,36	3,03	0,03–2,80	1,115	0,13–11,3	3,31	0,012–0,35	0,1214	0,33–2,57	1,22
Cd	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,003–0,01	0,0044	0,008–0,02	0,0113	0,005–0,01	0,02	0,0–0,005	0,002	0,004–0,12	0,044
Fe	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0,14–0,44	0,31	0,20–0,37	0,28	0,16–1,0	0,40	0,09–0,23	0,134	0,09–0,57	0,297
Cr	$\text{mg}/\text{dm}^3$	0–0,03	0,003	0–0,2	0,008	0–0,03	0,01	0–0,01	0,002	0,01–0,03	0,019

W sumie jednak stężenia ogólnych ilości mineralnych form azotu dla wszystkich zbiorników można uznać za dość wyrównane. Wyniki te można by zweryfikować łącznie poprzez długoletnie badania.

Uwagę zwracają wysokie stężenia chlorków i siarczanów w opadach atmosferycznych. W przypadku wszystkich trzech badanych zbiorników zakresy zmian stężeń oraz wartości średnie są zbliżone. W przypadku zbiornika Pławniowice widoczne jest zmniejszające się stężenie tego wskaźnika w opadach atmosferycznych, w ostatnich latach.

Z punktu widzenia oddziaływania opadów atmosferycznych na funkcjonowanie ekosystemów wodnych, szczególne znaczenie ma obecność związków wapnia, magnezu i potasu. Średnie stężenia wapnia w opadach atmosferycznych wynosiły dla zbiornika Pławniowickiego od 10,48 do 22,3 mg Ca/dm<sup>3</sup>, średnie stężenia magnezu od 0,56 do 3,14 mg/dm<sup>3</sup>. W przypadku zbiorników Dzierżno Małe i Dzierżno Duże były bardzo zbliżone.

Poczynione obserwacje pozwalają stwierdzić więc, że przy stosowaniu metody bilansowania „opadu całkowitego”, tylko średnie wartości stężeń mogą służyć i to jedynie do orientacyjnej oceny stanu chemicznego wód opadowych, a pośrednio powietrza atmosferycznego.

Z punktu widzenia oddziaływania określonych form zanieczyszczeń na zbiornik wodny istotne jest określenie rodzaju oraz wielkości ładunku zanieczyszczenia, wnoszonego do zbiornika w określonym czasie. W przypadku zastosowania metody bilansu z uwzględnieniem opadu całkowitego analiza dynamiki stężeń poszczególnych wskaźników w wodzie gromadzonej w lejach sedimentacyjnych, w funkcji czasu nie jest celowa. Wyciąganie bowiem wniosków z wyników analiz wody zalegającej przez pewien czas w zbiornikach magazynowych, w których mogą zachodzić procesy fizyczno-chemiczne oraz biologiczne należy uznać za zbyt ryzykowne. Z powyższego powodu skoncentrowano się na próbie oszacowania wielkości ładunków oraz ogólnego scharakteryzowania poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń.

W tabeli 2 przedstawiono wielkości ładunków [kg/m-c] wprowadzanych na powierzchnię zbiornika Dzierżno Małe w 1996 roku, jako przykład na prawidłowość polegającą na tym, że największe ładunki zanieczyszczeń doprowadzane są do zbiornika w miesiącach o największej miesięcznej sumie opadów. Podkreśla to znaczącą rolę czynnika hydrologicznego, jako elementu decydującego o wielkości ładunków.

W większości ładunki zanieczyszczeń ujmowane są w lejach sedimentacyjnych wraz z opadami deszczu. W tabeli 3 przedstawiono równania krzywych określających zależności pomiędzy miesięczną sumą opadów a wielkością ładunku miesięcznego. Współczynnik „b” wskazuje na interesujący, znaczący element bilansu, mianowicie na wielkość ładunku opadającego na powierzchnię leja w dniach bezdeszczowych.

W roku 1996 w marcu, w roku 1997 w lutym oraz w roku 1998 w styczniu pobrano, w rejonie zbiornika Pławniowice próbki śniegu, w których oznaczono metale ciężkie. Wyniki przedstawiono tabelach 4–6.

Należy pokreślić fakt usytuowania badanych zbiorników pomiędzy trzema źródłami potencjalnego zanieczyszczenia powietrza szczególnie ołowiem, tj. Zakładów Chemicznych „Błachownia” w Kędzierzynie, Kombinatu „Bumar” Łabędy oraz drogi szybkiego ruchu Bytom – Wrocław. Wyniki badań świadczą o pyłowo-gazowym zanie-

Tabela 2. Miesięczne ładunki zanieczyszczeń [kg/m-c] wprowadzane na powierzchnię zbiornika Dzierżno Małe z opadami atmosferycznymi w 1996 r.

Month-loads of pollutants [kg/m-th] introduced on surface of Dzierżno Małe dam-reservoir with atmospheric precipitants – 1996

	N-NH <sub>4</sub>	N-NO <sub>3</sub>	P-PO <sub>4</sub>	C-org.	Cl	SO <sub>4</sub>	Ca	Mg	Zn	Pb	Cd	Fe
I	38,5	38,5	0,825	169,1	660	210,4	242,0	17,6	33,27	0,22	0,137	1,92
II	64,1	66,17	1,2	262,0	951	355,7	384,6	26,05	48,80	3,10	0,20	3,64
III	42,2	41,88	0,891	183,5	707	237,6	264,3	19,15	36,08	0,32	0	2,22
IV	60,79	65,22	1,187	254,0	942	340,2	370,4	25,28	47,1	2,81	0	3,46
V	228,4	114,2	3,05	1180	2131	2873	3064	64,70	83,73	1,14	0	57,09
VI	180,2	163,8	2,23	576,0	1733	926,6	978,1	47,36	84,08	18,9	0	12,44
VII	168,4	152,2	2,145	541,0	1595	696,2	987,7	49,38	70,43	28,3	0	11,33
VIII	372,8	332,0	3,93	1070	2642	2233	2249	91,23	108,5	1,88	0	36,18
IX	204,6	187,0	2,2	793,0	2915	1375	1298	49,50	123,2	23,1	0	11,0
X	40,7	45,9	0,825	177,0	671	210,4	250,8	18,45	36,85	0,35	0,137	2,47
XI	59,0	60,7	1,232	270,0	823	418	374,0	42,24	24,64	42,24	0,22	4,84
XII	99	79,2	1,527	346	1210	495	550,0	33,0	53,9	1,43	0,165	5,5
Suma	1558,7	1346,8	21,28	5821	16980	10372	11013	466,4	768,1	82,5	0,86	153,0

Tabela 3. Równania regresji dla zależności pomiędzy miesięczną sumą opadów a miesięcznym ładunkiem zanieczyszczeń – zbiornik Dzierżno Małe w 1996 roku

The dependency of month-sum rain-precipitation and month-load pollutants – regression equations

Wskaźnik indicator	Równanie krzywej equation	R <sup>2</sup>
N-NH <sub>4</sub>	$y = 1,7291x + 8,4571$	0,8514
N-NO <sub>3</sub>	$y = 1,2842x + 25,683$	0,5332
P-PO <sub>4</sub>	$y = 0,0186x + 0,5166$	0,8764
Cl	$y = 13,822x + 483,42$	0,7298
SO <sub>4</sub>	$y = 9,5018x + 41,669$	0,8444
Ca	$y = 9,1501x + 89,944$	0,9019
Mg	$y = 0,4216x + 10,447$	0,8392
Zn	$y = 0,4771x + 30,686$	0,7111
Fe	$y = 0,0963x + 0,9541$	0,7755

czyszczeniu powietrza w rejonie zbiornika. Zarówno analiza składu chemicznego opadów gromadzonych w lejach sedymentacyjnych, jak i zmniejszanie się zawartości zanieczyszczeń wraz ze wzrostem odległości od trasy szybkiego ruchu wskazują, że w zanieczyszczeniu zbiornika Pławniowickiego szczególną rolę odgrywa pobliska trasa szybkiego ruchu, na której intensywność ruchu kołowego z roku na rok wzrasta. Wzrost zanieczyszczeń wód opadowych w ciągu ostatnich lat, wyraźnie potwierdza to spostrzeżenie.

Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w pokrywie śnieżnej, w rejonie zbiornika Pławniowice, w 1996 r.  
The heavy metals concentrations in the snow, near the Pławniowice dam-reservoir – 1996

Wskaźnik indicator	Jednostki units	stanowisko poboru prób – sample points							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Chrom (Cr)	mg Cr/dm <sup>3</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cynk (Zn)	mg Zn/dm <sup>3</sup>	0,08	0,08	0,04	0,04	0,08	0,04	0,08	0,23
Kadm (Cd)	mg Cd/dm <sup>3</sup>	0,009	0,008	0,003	<0,001	0,001	0,005	0,011	0,008
Mangan (Mn)	mg Mn/dm <sup>3</sup>	0,02	0,09	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,06
Miedź (Cu)	mg Cu/dm <sup>3</sup>	0,06	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,08
Ołów (Pb)	mg Pb/dm <sup>3</sup>	0,08	0,07	0,04	0,07	0,05	0,04	0,03	<0,01
Żelazo (Fe)	mg Fe/dm <sup>3</sup>	0,15	0,15	0,08	0,17	0,13	0,1	0,18	0,15
pH		3,59	5,48	3,33	3,44	5,9	3,19	4,43	4,9
Conductivity	μS.cm <sup>-1</sup>	30	30	32	27	30	42	37	37

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich w pokrywie śnieżnej, w rejonie zbiornika Pławniowice, w 1997 r.  
The heavy metals concentrations in the snow, near the Pławniowice dam-reservoir – 1997

Wskaźnik indicator	Jednostki units	stanowiska poboru prób – sample points				
		1	2	3	4	5
Chrom (Cr)	mg Cr/dm <sup>3</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cynk (Zn)	mg Zn/dm <sup>3</sup>	0,03	0,03	<0,01	0,02	0,01
Kadm (Cd)	mg Cd/dm <sup>3</sup>	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Mangan (Mn)	mg Mn/dm <sup>3</sup>	0,07	0,09	0,03	0,03	0,03
Miedź (Cu)	mg Cu/dm <sup>3</sup>	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04
Ołów (Pb)	mg Pb/dm <sup>3</sup>	0,08	0,08	0,04	0,04	0,03
Żelazo (Fe)	mg Fe/dm <sup>3</sup>	1,14	0,98	0,59	0,47	0,4
pH		6,52	5,83	6,43	4,49	5,66
Conductivity	μS.cm <sup>-1</sup>	70	58	38	43	31

Tabela 6. Zawartość metali ciężkich w pokrywie śnieżnej, w rejonie zbiornika Pławniowice, w 1998 r.  
The heavy metals concentrations in the snow, near the Pławniowice dam-reservoir – 1998

Wskaźnik indicator	Jednostki units	stanowiska poboru prób – sample points		
		1	2	3
Chrom (Cr)	mg Cr/dm <sup>3</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Cynk (Zn)	mg Zn/dm <sup>3</sup>	0,03	0,03	<0,01
Kadm (Cd)	mg Cd/dm <sup>3</sup>	<0,001	<0,001	<0,001
Mangan (Mn)	mg Mn/dm <sup>3</sup>	0,07	0,09	0,07
Miedź (Cu)	mg Cu/dm <sup>3</sup>	0,05	0,06	0,05
Ołów (Pb)	mg Pb/dm <sup>3</sup>	0,08	0,08	0,04
Żelazo (Fe)	mg Fe/dm <sup>3</sup>	1,14	0,98	0,59
pH		6,52	6,83	6,43
Conductivity	μS.cm <sup>-1</sup>	71	58	38



## PODSUMOWANIE

Ogólny stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest wypadkową działalności przemysłu. W przypadku zbiorników wodnych, należy także brać pod uwagę charakter ich zlewni oraz uwarunkowania wynikające z bezpośredniej bliskości potencjalnych źródeł zanieczyszczeń takich jak: drogi o dużym natężeniu ruchu pojazdów, zakłady przemysłowe. Należy także dostrzec zagrożenia wynikające z pylenia wtórne-go, powstającego na obszarach zlewni rolniczych w okresach suszy i silnych wiatrów.

Na zmienność ładunków zanieczyszczeń, wymywanych z powietrza wpływa wiele czynników. Należy tu wymienić zmienność poziomu kondensacji, zmienność wysokości pułapu chmur, czas trwania oraz natężenie opadów, kierunek napływu świeżych mas powietrza [3, 18, 19, 24, 25, 27]. Istotne są także intensywne zjawiska mieszania atmosfery [19, 20]. Bardzo ważnym czynnikiem jest również temperatura, ponieważ w ciepłych okresach roku wysokie temperatury powodują powstawanie wznoszących prądów konwekcyjnych, wynoszących zanieczyszczenia do górnych warstw atmosfery, gdzie powstają korzystne warunki dla procesów kondensacji [25, 27]. W zależności od wysokości poziomu kondensacji wraz ze wzrostem intensywności opadów, zwiększa się skuteczność wymywania i w porównaniu z miesiącami zimowymi obserwuje się znacznie większe ładunki deponowanych zanieczyszczeń [27].

W tym miejscu należy zwrócić szczególną uwagę na rolę, jaką może odgrywać – z punktu widzenia funkcjonowania zbiorników wodnych – obecność w opadach atmosferycznych związków magnezu, potasu i wapnia. Można przypuszczać, że w epi-i metalimnionie zachodzi, poza wykorzystywanie fosforanów w procesie fotosyntezy, także proces chemicznego wytrącania fosforanów z tymi metalami.

Proces chemicznego wytrącania fosforanów może bowiem znacząco przyspieszać przechodzenie związków fosforu do osadów dennych. W ten sposób nastąpi szybsze wyczerpanie pojemności akumulacyjnej osadów dennych, co spowoduje również szybsze rozpoczęcie ich uwalniania z osadów dennych, czyli proces wzbogacania wewnętrznego.

Potwierdzenie tej hipotezy, postawiłoby w nowym świetle rolę opadów atmosferycznych, jako elementu transportu zanieczyszczeń do zbiornika w aspekcie procesu eutrofizacji.

Zakres zmian stężeń badanych wskaźników zanieczyszczeń wskazuje na istnienie obiektywnych czynników powodujących zanotowany rozrzut wyników analiz. Potwierdza to więc fakt, że przy stosowaniu bilansowania „opadu całkowitego”, jedynie średnie wartości stężeń mogą służyć do orientacyjnej oceny stanu chemicznego wód opadowych a pośrednio powietrza atmosferycznego. Duży zakres wartości stężeń zanieczyszczeń w wodach opadowych obserwowano także w rejonie zbiornika Tresna [5, 6]. Zestawienie równań regresji dla zależności pomiędzy miesięczną sumą opadów a miesięcznym ładunkiem zanieczyszczeń w opadach (przykład – zbiornik Dzierżno Duże) wskazuje, że możliwe jest – przy stosowaniu metody badania „opadu całkowitego” – podejmowanie prób szacowania wielkości ładunków zanieczyszczeń, opadających na powierzchnię lustra wody „poza” dniami z występowaniem incydentów opadowych.

Tzw. zewnętrzne obciążenie powierzchniowe jest wskaźnikiem zagrożenia postępującą eutrofizacją. Dopuszczalne i niebezpieczne obciążenie dla badanych zbiorników

(dla średniej głębokości wynoszącej mniej niż 10 m) wynosi odpowiednio: dla fosforu –  $0,1 \text{ g P/m}^2 \cdot \text{rok}$  i  $0,2 \text{ g P/m}^2 \cdot \text{rok}$ , oraz dla azotu:  $1,5 \text{ g N/m}^2 \cdot \text{rok}$  i  $3,0 \text{ g N/m}^2 \cdot \text{rok}$  [1, 17, 28].

Obciążenie powierzchniowe ładunkiem mineralnych form azotu oraz orto-fosforanów obliczone dla zbiorników Hydrowężła Kłodnicy przedstawiono w tabeli 7. Natomiast wielkości całkowite ładunków zanieczyszczeń doprowadzane bezpośrednio na powierzchnie badanych zbiorników w tabeli 8. Widać, że w świetle w/w kryteriów ładunki substancji biogennych wprowadzane do zbiorników z opadami atmosferycznymi są wystarczające, aby stworzyć zagrożenie nadmierną eutrofizacją. W przypadku zbiorników Hydrowężła Kłodnicy udział ładunku mineralnych form azotu wprowadzanych na powierzchnię zwierciadła wody w całkowitym ładunku tego pierwiastka doprowadzanym do zbiorników wynosił (Tab. 9): dla zbiornika Pławniowickiego od około 2% (w roku 1994) do ponad 4% (w roku 1998), dla zbiornika Dzierżno Małe 0,55%, dla zbiornika Dzierżno Duże 1,7%. Są to więc wartości zbliżone do obliczonych dla zbiornika zaporowego Tresna w 1974 i 1975 roku [6]. Omawiany wskaźnik jest dla zbiornika Pławniowice wyższy aniżeli dla dwóch pozostałych zbiorników. Wynika on z faktu, iż rzeki zasilające zbiorniki Dzierżno Małe i Dzierżno Duże, tj. rzeka Drama i Kłodnica, prowadzą wody o wyższych stężeniach azotu [7, 13, 15].

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Opady atmosferyczne, mogą stanowić poważne źródło zanieczyszczeń – w tym zwłaszcza azotu, fosforu oraz metali ciężkich – wprowadzanych bezpośrednio na powierzchnię lustra wody.
2. Zanieczyszczenia te, dostając się do trofogenicznej strefy ekosystemu wodnego wzbogacają ją w substancje biogenne. Mogą też natychmiast wchodzić do łańcucha troficznego, stwarzając zagrożenie z uwagi na własności toksyczne niektórych zanieczyszczeń.
3. W przypadku zbiorników Hydrowężła Kłodnicy ładunki azotu i fosforu pochodzące z opadów atmosferycznych, „zapewniają” zbiornikom obciążenie powierzchniowe na poziomie obciążenia niebezpiecznego, co wynika z charakteru zlewni oraz stanu zanieczyszczenia atmosfery.
4. Obecność znacznych ładunków związków wapnia i magnezu w opadach atmosferycznych może powodować, poprzez ich wprowadzanie do epilimnionu, wytrącanie polifosforanów i ich szybkie transportowanie do osadów dennych, skąd uwalniane są w procesie wzbogacania wewnętrznego jako ortofosforany, powodując lawinowy proces eutrofizacji.
5. Metoda bilansowania ładunków „opadu całkowitego” daje możliwość rozpoznania zagrożenia, jakie dla zbiornika wodnego stanowi zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego.
6. Przy stosowaniu metody bilansowania „opadu całkowitego”, tylko uśrednione wartości stężeń oznaczanych wskaźników mogą służyć, i to jedynie do orientacyjnej oceny stanu zanieczyszczenia wód opadowych, a pośrednio powietrza atmosferycznego.

Tabela 7. Obciążenie powierzchniowe [g/m<sup>2</sup>\*rok] zbiorników Hydrowężła Kłodnicy, ładunkami biogenów pochodzących z opadu całkowitego  
The nutrients surface loading [g/m<sup>2</sup>\*y] on the dam-reservoirs of Kłodnica Hydro-junction

Wskaźnik indicator	Ławnowice 1993	Ławnowice 1994	Ławnowice 1998	Dzierżno Małe 1996	Dzierżno Duże 1998	
	g/m <sup>2</sup> *year		g/m <sup>2</sup> *year		g/m <sup>2</sup> *year	
P-PO <sub>4</sub>	0,0165	0,0224	0,005	0,0214	0,151	
N-NH <sub>4</sub>	0,830	0,623	2,09	2,31	2,998	
N-NO <sub>2</sub>	0,005	0,0032	0,075	0,0048	0,0097	
N-NO <sub>3</sub>	0,720	0,906	1,522	1,408	1,111	
N-mineral.	1,555	1,533	3,615	2,907	4,11	

Tabela 8. Szacunkowe, całkowite ładunki zanieczyszczeń wprowadzane z „opadem całkowitym” na powierzchnię zbiorników Hydrowężła Kłodnicy  
The estimate, total loads of pollutants, introduced by “total precipitate” on the surface of dam reservoirs of Kłodnica Hydro-junction

Wskaźnik indicator	Ławnowice 1993		Ławnowice 1994		Ławnowice 1998		Dzierżno Małe 1996		Dzierżno Duże 1998	
	A=225 ha		A=225 ha		A=225 ha		A=110 ha		A=650 ha	
	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year	kg/year
P-PO <sub>4</sub>	37,0	0,16	50,5	0,22	11,25	0,05	23,5	0,21	981	1,51
N-NH <sub>4</sub>	1867	8,3	1401	6,22	4702	20,9	2541	23,1	19487	30,0
N-NO <sub>2</sub>	11	0,05	7,2	0,03	168	0,74	5,28	0,048	63	0,1
N-NO <sub>3</sub>	1620	7,2	1038	4,60	3424	15,21	1548	14,0	7221	11,1
N-mineral.	3498	15,5	3447	15,3	8295	36,86	4095	37,2	26771	41,2

Tabela 9. Udział ładunków mineralnych form azotu i fosforu wprowadzanych na powierzchnię zbiorników Hydrowęzła Kłodnicy z powietrza w ogólnych ładunkach tych pierwiastków

The participation of loads of nitrogen and phosphorus mineral forms, introduced on the surface of dam-reservoirs of Kłodnica Hydro-junction in the total loads these substances

Wskaźnik indicator	Pławniowice									Dzierżno Małe			Dzierżno Duże		
	1993			1994			1998			1996			1998		
	Ładunek [Mg/rok] Load [Mg/year]			Ładunek [Mg/rok] Load [Mg/year]			Ładunek [Mg/rok] Load [Mg/year]			Ładunek [Mg/rok] Load [Mg/year]			Ładunek [Mg/rok] Load [Mg/year]		
	Ogólny Total	N i P mineral. w opadzie in precipitation	%	Ogólny Total	N i P mineral. w opadzie in precipitation	%	Ogólny Total	N i P mineral. w opadzie in precipitation	%	Ogólny Total	N i P mineral. w opadzie in precipitation	%	Ogólny Total	N i P mineral. w opadzie in precipitation	%
N <sub>total</sub>	140	3,5	2,5	180	3,47	1,92	200	8,2	4,14	534	2,9	0,55	1565	26,7	1,7
P <sub>total</sub>	9,0	0,037	0,4	8,0	0,055	0,68	5,0	0,011	0,22	12,5	0,022	0,17	147	0,981	0,66

Badania na podstawie, których powstała niniejsza praca zostały sfinansowane ze środków Śląskiego Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach.

## LITERATURA

1. Giercuszkievicz-Bajtlik M.: *Prognozowanie zmian jakości wód stojących*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 1–74, (1990).
2. Hryniewicz R., G. Przybylska: *Zanieczyszczenie opadów atmosferycznych w Polsce* [w:] Przemiany stosunków wodnych w Polsce w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych, (red. I. Dynowska) wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 1993.
3. Jankowski A.T., M. Rzętała: *Wyżyna Śląska i jej obrzeża – stan i antropogeniczne zmiany jakości wód powierzchniowych*, [w:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce, Uniwersytet Łódzki – Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, pod red. Janusza Burcharda. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego – Łódź 2000, pp. 143–155 (2000).
4. Juda J., K. Budziński: *Zanieczyszczenie atmosfery*, WNT, Warszawa 1964.
5. Kostecka A., M. Kostecki: *Opady atmosferyczne jako element bilansu biogenów*, *Gospodarka Wodna* 2, 48–49 (1977).
6. Kostecki M.: *Limnologiczne badania zbiornika zaporowego Tresna. Część III. Zawartość związków azotowych oraz ich bilans w opadach atmosferycznych w opadach atmosferycznych i splotach powierzchniowych ze zlewni bezpośredniej*, *Archiwum Ochrony Środowiska* 1, 89–98, (1980).
7. Kostecki M., J. Kozłowski, E. Kowalski, A. Domurad: *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Część I. Charakterystyka hydrochemiczna rzeki Dramy*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1, 27–44 (1998).
8. Kostecki M., E. Kowalski, A. Domurad: *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Część II. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych rzeki Dramy*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 1, 45–56 (1998).
9. Kostecki M., A. Domurad, E. Kowalski, J. Kozłowski: *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Część III. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 2, 73–81 (1998).
10. Kostecki M., A. Domurad: *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Część IV. Stosunki termiczno-tlenowe oraz wybrane wskaźniki jakości wody*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 4, 131–165 (1998).
11. Kostecki M., A. Domurad, E. Kowalski, J. Kozłowski: *Zakwaszenie wody zbiornika Nakło-Chechło (gmina Świerklaniec) – próba wyjaśnienia przyczyn*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 4, 65–81 (1999).
12. Kostecki M., A. Smyła, A. Starczewska: *Ocena stanu sanitarnego zbiornika zaporowego Dzierżno Duże*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 4, 57–73 (2000).
13. Kostecki M.: *Zawiesina jako element zanieczyszczeń antropogenicznego ekosystemu wodnego na przykładzie zbiornika zaporowego Dzierżno Duże*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 4, 75–94 (2000).
14. Kostecki M.: *Stosunki termiczno-tlenowe zbiornika zaporowego w Pławniowicach (woj. śląskie) po 23 latach eksploatacji*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 2, 97–124 (2001).
15. Kostecki M., J. Kozłowski, A. Domurad, B. Zych: *Charakterystyka hydrochemiczna Potoku Toszeckiego w aspekcie oddziaływania na zbiornika zaporowy Pławniowice*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 2, 125–140 (2001).
16. Krawczyk W.E., M. Leśniok: *Skład chemiczny opadów atmosferycznych na obszarze GOP i jego obrzeżach*, [w:] *Mat. Symp. Polsko-czeskiego pt. „Człowiek i jego środowisko w Górnośląsko-Ostrawskim regionie przemysłowym”*, Sosnowiec 1991.
17. Kudelska D., D. Cydzik, H. Soszka: *Wytyczne monitoringu podstawowego jezior*, Warszawa, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, pp. 1–42, 1995.
18. Leśniok M.: *Zanieczyszczenie powietrza i opadów atmosferycznych na wyżynie Śląsko-Krakowskiej w latach 1986-1998*, [w:] *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*. Uniwersytet Łódzki – Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, pod red. Janusza Burcharda, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego – Łódź 2000, pp. 17–38 (2000).
19. Małecka D., J. Małecki: *Udział opadów atmosferycznych w kształtowaniu chemizmu wód strefy hipergenicznej*, [w:] *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*. Uniwersytet Łódzki –

- Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, pod red. Janusza Burcharda, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego – Łódź, 71–87 (2000).
20. Manecki A.: *Transport and Input of Air Pollutants, in the Niepołomice Forest Area*, [w:] Forest ecosystems in Industrial Regions. Studies on the Cycling of Energy Nutrients and Pollutions in the Niepołomice Forest Southern Poland (eds. W. Grodziński, J. Weiner, P.M. Maycock), Ecological Studies 49, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo 1984.
  21. Marschner B., M. Renger., K. Stahr: *Effect of lime and fertilizer application on soil solution composition in an acid sandy forest soil*, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 154 (1991).
  22. Rzychoń D.: *Wpływ opadów kwaśnych na zakwaszenie jezior Tatr Wysokich*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1998.
  23. Synoradzki Z.: *Studia nad niektórymi składnikami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego i ich wytrącaniem przez opady na terenie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*, Politechnika Śląska w Gliwicach (praca doktorska nie publ.) 1967.
  24. Turzański K.P.: *Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring*, Sozologia i Sozotechnika, 34 (1991).
  25. Turzański K.P., A. Bik: *Niektóre aspekty metodyki badań chemizmu opadów atmosferycznych na południu kraju*, Ochrona Powietrza, 5, 4–6 (1991).
  26. Turzański K.P., B. Godzik: *Mokra depozycja zanieczyszczeń w rejonie krakowskim. Chemizm i oddziaływanie kwaśnych deszczy na środowisko przyrodnicze*, Sesja naukowa Poznań-Jeziory, 1996.
  27. Twarowski R., J. Błachuta, A. Dąbrowski, T. Gendolla, St. Wyrodek, R. Sienkiewicz: *Ogólnopolski monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża*, [w:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce. Uniwersytet Łódzki – Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, pod red. Janusza Burcharda. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego – Łódź 2000, pp. 17–38.
  28. Vollenweider R.A.: *Scientific Fundamentals of the Eutrophication of Lakes and Flowing Waters, with Particular Reference to Nitrogen and Phosphorus as Factor in Eutrophication*, Water Management Research, OECD – DSA, Paris 1968.
  29. Żelazny M.: *Ocena zmienności chemizmu opadów atmosferycznych w fazach jednogodzinnych, w Łazach k/Bochni, w zasięgu oddziaływania dużych ośrodków miejsko-przemysłowych*, [w:] Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce. Uniwersytet Łódzki – Komisja Hydrologiczna Polskiego Towarzystwa Geograficznego, pod red. Janusza Burcharda. Wyd. Uniwersytetu Łódzkiego – Łódź 47–55 (2000).
  30. Żelazny M.: *The influence of the synoptic situations on the concentration of heavy metals in precipitation water and the extent of their deposition at Łazy in the Carpatian Foothills*, Pr. Geogr. Instytutu Geografii Uniwersytetu Jagiellońskiego, 103, (1998).