

## **OCENA METOD OBLICZANIA ŁADUNKÓW ZANIECZYSZCZEŃ WYMYWANYCH ZE ZLEWNI**

Mariusz Sojka, Sadžide Murat-Błażejewska, Jolanta Kanclerz  
Akademia Rolnicza w Poznaniu

**Streszczenie.** Korzystając z danych dotyczących zlewni rzeki Małej Wełny, oceniano przydatność różnych metod obliczania ładunków zanieczyszczeń wymywanych ze zlewni rolniczej. Przepływ chwilowy w dniu poboru próbek wody i średni przepływ miesięczny były dodatnio (istotnie na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ ) skorelowane ze stężeniem azotu azotanowego. Najlepiej zależności te opisywały równania regresji wielomianowej. Codzienne stężenia azotanów, ustalone na podstawie tych równań, wraz z przepływami codziennymi posłużyły do obliczenia ładunków dobowych, które uznano za referencyjne. Następnie wykonano obliczenia, używając siedmiu metod statystycznych. Uzyskane wyniki szczegółowo przeanalizowano i wybrano odpowiedni algorytm obliczania ładunku rocznego przy rzadkich pomiarach stężenia zanieczyszczeń, a częstych – natężenia przepływu (stanów wody). Wynik najbardziej zbliżony do otrzymanego na podstawie metody referencyjnej (średnia wartość ładunku N-NO<sub>3</sub> z lat 2000–2005: 1,00 kg·ha<sup>-1</sup>·rok<sup>-1</sup>) uzyskano, stosując metodę, w której ładunek oblicza się jako iloczyn średniego stężenia zanieczyszczeń i przepływu wody z interwału między terminami poboru próbek wody.

**Słowa kluczowe:** ładunki zanieczyszczeń, metody obliczeniowe, azot azotanowy

### **WSTĘP**

Jakość wody odpływającej ze zlewni podlegała i często nadal podlega antropopresji. Opad atmosferyczny, zmieniając się w spływ powierzchniowy i podpowierzchniowy, wzbogaca się na powierzchni gleby w składniki pokarmowe [Ilnicki 2002]. Duża ilość substancji odżywczych, głównie azotu i fosforu, wprowadzana do wód wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi oraz spływami z intensywnie użytkowanych terenów rolniczych, przyczynia się do wzrostu biologicznej produkcji wód, a wskutek tego – do ich eutrofizacji. Dawniej eutrofizacja ograniczała się do jezior i zbiorników zaporowych, gdzie wolny ruch wody i podwyższona temperatura sprzyjały szybkiemu rozwojowi biomasy, obecnie, choć ze znacznie mniejszym natężeniem, proces ten zachodzi także w rzekach.

---

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr inż. Mariusz Sojka, Katedra Melioracji, Kształtowania Środowiska i Geodezji, Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Piątkowska 94, 60-648 Poznań, e-mail: masojka@au.poznan.pl

Szczególne znaczenie nie tylko dla ochrony wód płynących, ale również dla oceny tempa ich eutrofizacji ma prawidłowe określenie wnoszonych do tych wód ładunków związków azotu i fosforu. Wyniki obliczeń wykonywanych z użyciem modeli bilansu biogenów są wrażliwe na wprowadzanie do modelu danych pochodzących z rzadkich pomiarów stężenia zanieczyszczeń i częstych pomiarów natężenia przepływu wody [Mukhopadhyay i Smith 2000].

Praca miała na celu ocenę różnych metod obliczania ładunków zanieczyszczeń wymywanych ze zlewni rolniczej.

## MATERIAŁ I METODY

Zlewnia rzeki Małej Wełny leży w środkowej części Niziny Wielkopolsko-Kujawskiej (makroregion Pojezierze Wielkopolskie, mezoregion Pojezierze Gnieźnieńskie) [Kondracki 2001]. Pole powierzchni zlewni do przekroju Kiszkowo wynosi 342 km<sup>2</sup>, a spadek podłużny rzeki – 0,57‰. Mała Wełna przepływa przez osiem jezior o sumarycznej powierzchni lustra wody 392,8 ha i przez kompleks stawów rybnych o powierzchni 235 ha. Łączna powierzchnia lustra wód stojących (19 jezior i kompleksu stawów rybnych) w zlewni wynosi 780,5 ha, co w odniesieniu do pola powierzchni zlewni daje wskaźnik jeziorności 2,3%. Zlewnia Małej Wełny ma charakter rolniczy: użytki rolne zajmują 82,7% (grunty orne – 75,2%, użytki zielone – 7,2%), lasy – 6,0%, sady – 0,3% i nieużytki – 9,0% jej powierzchni. Substratem gleb są utwory mineralne o składzie mechanicznym glin piaszczystych i piasków gliniastych.

Badania i obserwacje terenowe prowadzono w latach hydrologicznych 2000–2005. Obejmowały one m.in. codzienne pomiary wysokości opadów atmosferycznych na posterunku opadowym w Kiszkanie i stanów wody w przekroju zamykającym zlewnię Małej Wełny. Próbkę wody z przekroju pobierano raz w miesiącu; łącznie w okresie badań pobrano i poddano analizie fizykochemicznej 52 próbki. W dniach poboru próbek wody wykonywano także pomiary hydrometryczne: przekroju poprzecznego (głębokości i szerokości) koryta rzeki oraz prędkości przepływu wody przez ten przekrój.

Badania laboratoryjne próbek wody obejmowały oznaczenie 20 wskaźników i składników charakteryzujących jej właściwości fizyczne (pH, temperatura), chemiczne (Ca, Mg, Na, K, Fe, Cl, SO<sub>4</sub>) i tlenowe (tlen rozpuszczony, BZT<sub>5</sub>, ChZT) oraz obecność w niej biogenów (azotany, azotyny, azot amonowy, fosforany). Analizy próbek wody wykonano zgodnie z obowiązującymi normami [Wykaz... 1993]. Podstawą oceny jakości wody było odnośne Rozporządzenie Ministra Środowiska [Rozporządzenie... 2004]. Do oceny metod obliczania ładunków zanieczyszczeń wybrano azot azotanowy (N-NO<sub>3</sub>), który oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem testu Spectroquant.

Charakteryzując warunki meteorologiczne w okresie badań, wzięto pod uwagę opady atmosferyczne i temperaturę. Pomiary opadów wykonywano na własnym posterunku opadowym w Kiszkanie, a dane z wielolecia 1989–1999 uzyskano ze stacji IMGW w Gnieźnie. Dane dotyczące średniej dobowej temperatury powietrza pochodziły ze stacji Leśnego Zakładu Doświadczalnego „Arboretum Zielonka” Akademii Rolniczej w Poznaniu.

Warunki hydrologiczne określono na podstawie codziennych pomiarów stanów wody i okresowych pomiarów hydrometrycznych. Wyniki pomiarów hydrometrycznych posłużyły do wyznaczenia równania krzywej natężenia przepływu. Wykorzystując tę krzywą oraz wyniki pomiarów stanów wody, obliczono przepływy codzienne, a następnie wyznaczono przepływy charakterystyczne.

Na pierwszym etapie obliczeń poszukiwano zależności między średnim przepływem miesięcznym a przepływem chwilowym zmierzonym w dniu poboru próbek wody. Następnie poszukiwano związku między stężeniem substancji biogenych w wodzie a przepływem zmierzonym w dniu poboru próbek oraz między stężeniem i średnim przepływem miesięcznym. Zależności te miały pomóc w ustaleniu stężenia miarodajnego w poszczególnych interwałach między terminami poboru próbek wody do analiz.

Na etapie końcowym obliczono roczne ładunki azotu azotanowego wymywane ze zlewni w latach 2000–2005. Codzienne stężenia N-NO<sub>3</sub>, obliczone z zależności między przepływem w dniu poboru próbek wody a stężeniem azotu azotanowego, oraz codzienne natężenia przepływu wody wykorzystano do oszacowania ładunków codziennych, miesięcznych i rocznych – ładunki te uznano za referencyjne. Następnie roczne ładunki zanieczyszczeń obliczono siedmioma metodami statystycznymi przedstawionymi w pracach Littlewooda [1992], Littlewooda i innych [1998], Littlewooda i Marsha [2005], Mukhopadhyaya i Smitha [2000] oraz Wallinga i Webba [1985]. Odpowiednie modele są opisane powszechnie stosowanymi wzorami:

**Metoda 1**

$$L_1 = K \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \right) \left( \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{n} \right) \quad (1)$$

**Metoda 2**

$$L_2 = K \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_i Q_i}{n} \right) \quad (2)$$

**Metoda 3**

$$L_3 = K \sum_{i=1}^n (C_i \bar{Q}_r) \quad (3)$$

**Metoda 4**

$$L_4 = K \bar{Q}_r \left( \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{n} \right) \quad (4)$$

**Metoda 5**

$$L_5 = \frac{K \sum_{i=1}^n (C_i Q_i)}{\sum_{i=1}^n Q_i} \bar{Q}_r \quad (5)$$

**Metoda 6**

$$L_6 = K \bar{Q}_r \left( \frac{\bar{L}_r}{\bar{Q}_r} \right) \left( \frac{1 + \frac{1}{n} \frac{\text{cov}(L_r, Q_r)}{\bar{L}_r \bar{Q}_r}}{1 + \frac{1}{n} \frac{\text{var}(Q_r)}{\bar{Q}_r^2}} \right) \quad (6)$$

**Metoda 7**

$$L_j = L_p + \sum_{j=1}^{n-1} \left[ \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 C_{ij} \right) \left( \frac{K_j \sum_{k=1}^{m_j} Q_{kj}}{m_j} \right) \right] + L_k \quad (7)$$

gdzie:

- $L_x$  – roczny ładunek zanieczyszczeń ( $x$  – numer metody obliczeniowej),
- $K$  – współczynnik przeliczeniowy (zależny od czasu obliczeniowego i jednostek),
- $C_i$  – stężenie zanieczyszczeń,
- $C_{ij}$  – średnie stężenie w interwale  $j$  między terminami poboru próbek wody,
- $m_j$  – liczba dni w interwale  $j$ ,
- $K_j$  – liczba sekund w interwale  $j$  ( $3600 \cdot 24 \cdot m_j$ ),
- $Q_{kj}$  – średni dobowy przepływ wody  $k$  ( $k = 1, \dots, m_j$ ) w interwale  $j$ ,
- $j$  – numer interwału ( $j = 1, \dots, n - 1$ ),
- $L_i$  – średni dobowy ładunek obliczony na podstawie stężeń i przepływów w dniu poboru próbek wody,
- $Q_i$  – przepływ podczas poboru próbki wody,
- $\bar{Q}$  – średni przepływ roczny,
- $\bar{Q}_p$  – średni przepływ w interwale,
- $Q_i$  – średni przepływ podczas poboru próbek wody,
- $L_p, L_k$  – ładunek zanieczyszczeń wymywany ze zlewni na początku i końcu interwału,
- $n$  – liczba próbek.

Po szczegółowym zanalizowaniu wyników obliczeń wybrano odpowiedni algorytm obliczania ładunku zanieczyszczeń przy rzadkich pomiarach stężenia zanieczyszczeń, a częstych – stanu wody.

Przydatność poszczególnych metod do obliczania ładunków azotu azotanowego wymywanych rocznie ze zlewni określono, stosując następujące miary statystyczne: błąd średni (AE), współczynnik efektywności Nasha-Sutcliffe'a (E), indeks zgodności (d) i geometryczny błąd standardowy (GRMSR) [Willmott 1982, Tietje i Tapkenhinrichs 1993, Kraule i in. 2005].

**WYNIKI**

Przebieg warunków meteorologicznych w zlewni Małej Welny w latach hydrologicznych 2000–2005 zanalizowano na podstawie odchyień rocznych sum opadów atmosferycznych i średnich temperatur powietrza od średnich wartości z wielolecia 1989–2005. W wieloleciu tym średni roczny wskaźnik opadu nieskorygowanego wynosił 510 mm (w półroczu letnim 312 mm, w zimowym 198 mm), a średnia temperatura wynosiła 8,5°C.

Lata hydrologiczne 2000, 2001 i 2002 były latami wilgotnymi – roczne sumy opadu atmosferycznego przekraczały średnią z wielolecia odpowiednio o 130, 71 i 86 mm, tj. o 25, 14 i 17%. Spośród nich lata 2000 i 2002 zaliczały się do ciepłych – średnia temperatura powietrza była wyższa od średniej wieloletniej odpowiednio o 0,7° i 0,8°C, a rok 2001 był przeciętny. Kolejny rok, 2003, o sumie opadów niższej o 32% od średniej z wielolecia i temperaturze niższej od przeciętnej o 0,8°C, był rokiem bardzo suchym i chłodnym. Lata hydrologiczne 2004 i 2005 o zbliżonych opadach wynoszących 445 i 453 mm należały do suchych, a średnia temperatura powietrza przekraczała średnią odpowiednio o 0,3°C (rok przeciętny) i 0,9°C (rok ciepły).

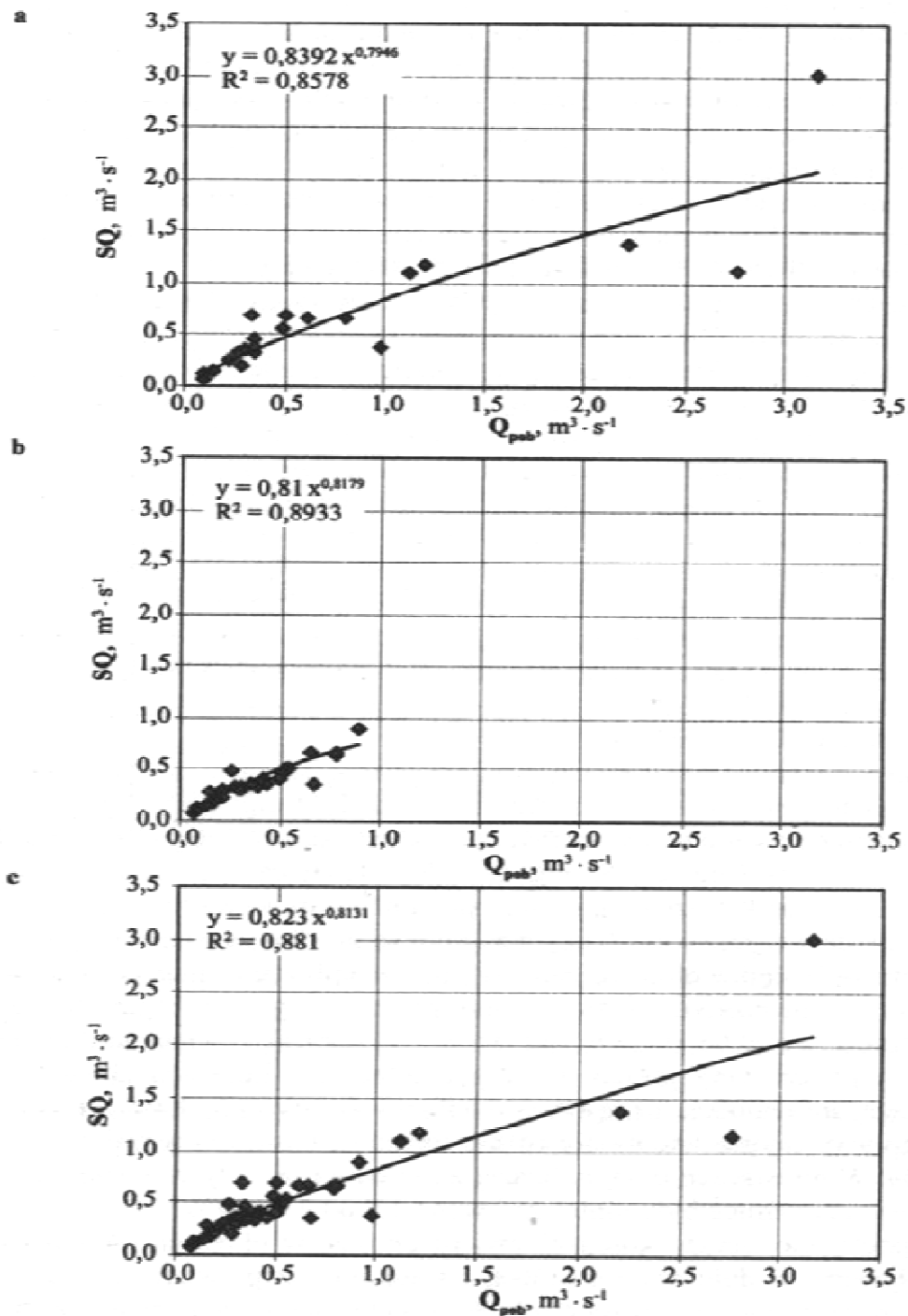
W latach hydrologicznych 2000–2005 przepływy chwilowe w przekroju Kiszkowo wahały się od  $NNQ=0,022 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  do  $WWQ=3,183 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , a przepływ średni (SSQ) wyniósł  $0,455 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Średnie przepływy roczne w okresie badań kształtowały się w zakresie od  $0,135 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  w roku 2004, suchym pod względem opadów atmosferycznych i przeciętnym pod względem temperatury powietrza, do  $0,900 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  w roku 2002, wilgotnym i ciepłym. Średni przepływ niski (SNQ), utożsamiany z przepływem nienaruszalnym, wyniósł  $0,105 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Bardzo trudno było ustalić reżim hydrologiczny Małej Wełny, gdyż na wielkość i rozkład odpływu – poza warunkami atmosferycznymi – istotny wpływ wywierały budowle hydrotechniczne do piętrzenia wody rozmieszczone wzdłuż biegu rzeki oraz stawy rybne położone powyżej przekroju Kiszkowo.

Ocena jakości wód rzeki pod względem zawartości substancji biogennej wykazała, że wody te charakteryzują się niskim stężeniem związków azotu, odpowiadającym normom I, II i III klasy jakości, oraz podwyższonym stężeniem fosforanów, odpowiadającym normom V klasy jakości.

Średnia zawartość azotu azotanowego w okresie badań wynosiła  $1,56 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , w tym w półroczach zimowych  $2,38 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a letnich  $1,02 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Najniższe stężenia azotu azotanowego notowano w roku suchym (2004), średnio  $0,77 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a najwyższe w roku wilgotnym (2002), średnio  $2,83 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Przeważająca większość (94%) przebadanych próbek wody charakteryzowała się stężeniem niższym od wartości granicznej dla II klasy jakości; stężenia wyższe od  $5,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  notowano tylko wiosną w wilgotnym roku 2002.

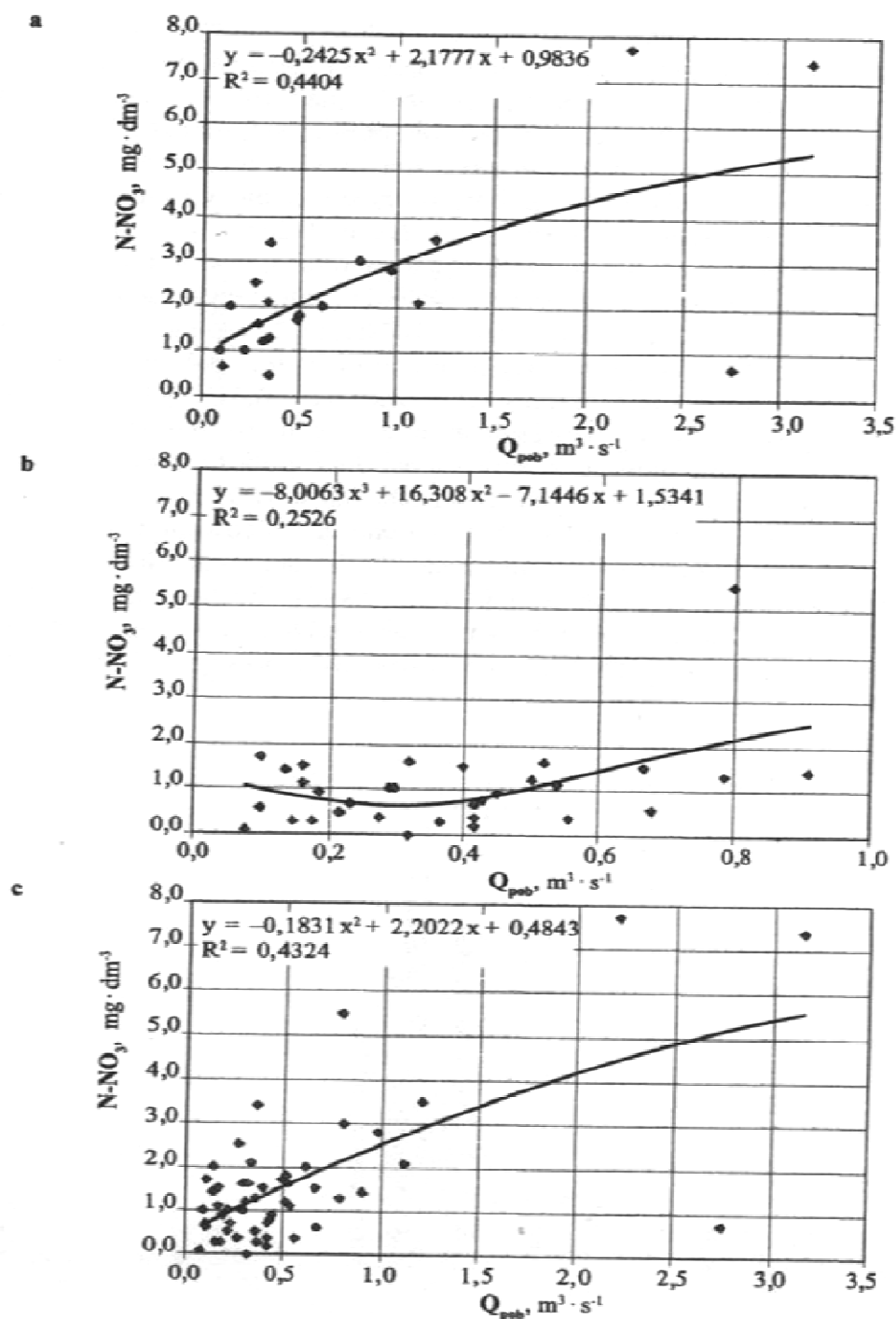
Zależności między obliczonymi średnimi przepływami miesięcznymi a przepływami chwilowymi zmierzonymi w dniu poboru próbek wody były istotne ( $r^2=0,86$ ) na poziomie istotności  $\alpha=0,05$  (rys. 1); można je było opisać równaniami regresji potęgowej w postaci  $y=ax^b$ . Gdy próbki wody pobierano w miesiącach charakteryzujących się największą zmiennością przepływów dobowych (styczeń, luty, marzec:  $c_v=1$ ), średnie przepływy miesięczne mogły różnić się od chwilowych w dniu poboru próbek o 3 do 102%. W miesiącach o najmniejszej zmienności przepływów (lipiec, sierpień, wrzesień:  $c_v=0,40$ ) różnice były mniejsze i wynosiły od 2 do 27%.

Na podstawie analizy korelacji stwierdzono, że w okresach półrocznych i rocznych z przepływami w dniu poboru próbek i średnimi przepływami miesięcznymi dodatnio (istotnie na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ ) skorelowane były stężenia azotu azotanowego. Analiza regresji wykazała, że według kryterium informacyjnego Akaike [1973], AIC, do opisu zależności między przepływami w dniu poboru próbek a stężeniem azotu azotanowego najlepiej nadawały się równania regresji wielomianowej (rys. 2). Z równań tych obliczono codzienne stężenia azotanów, które wraz z codziennymi przepływami wykorzystano do obliczenia ładunków codziennych. Obliczone ładunki uznano za referencyjne.



Rys. 1. Zależność między średnim przepływem miesięcznym ( $SQ$ ) a przepływem chwilowym w dniu poboru próbek wody ( $Q_{pob}$ ) w okresach hydrologicznych: a – półrocze zimowe (XI–IV), b – półrocze letnie (V–X), c – rok hydrologiczny (XI–X)

Fig. 1. Relationship between mean monthly rate of water flow ( $SQ$ ) and its actual rate on water-sampling day ( $Q_{pob}$ ) in hydrological periods: a – winter half-year (XI–IV), b – summer half-year (V–X), c – hydrological year (XI–X)



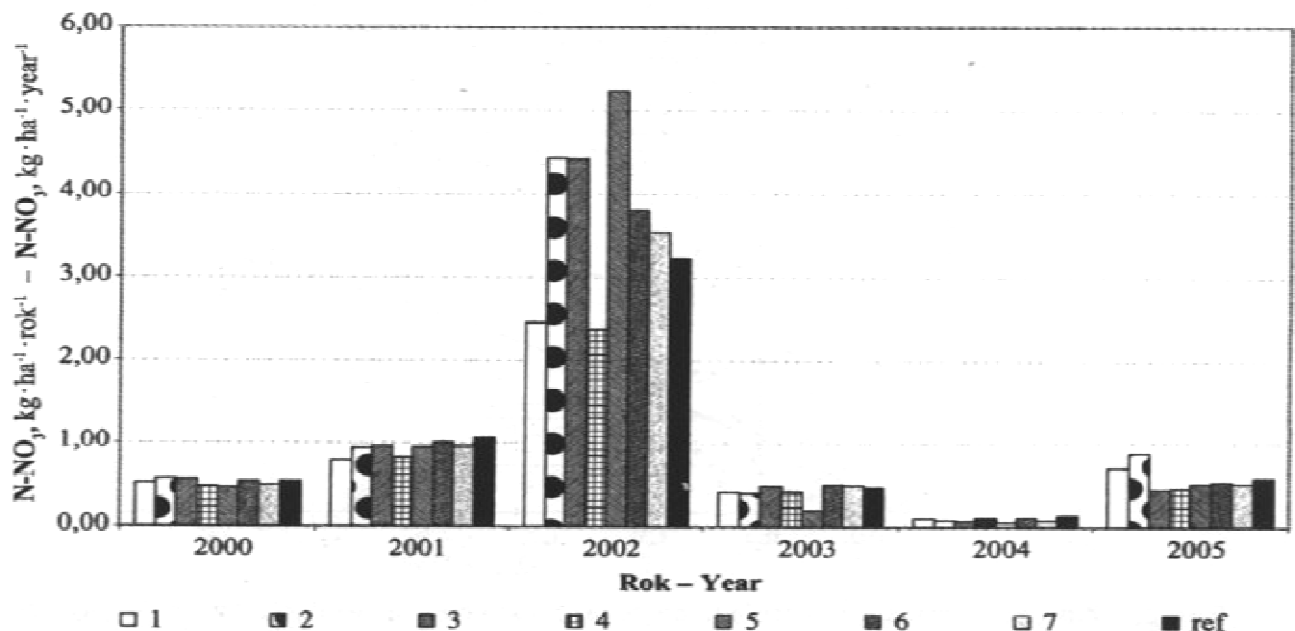
Rys. 2. Zależność między stężeniem azotu azotanowego w wodach Małej Wełny ( $N-NO_3$ ) a przepływem chwilowym w dniu poboru próbek wody ( $Q_{pob}$ ) w okresach hydrologicznych: a – półrocze zimowe (XI–IV), b – półrocze letnie (V–X), c – rok hydrologiczny (XI–X)

Fig. 2. Relationship between nitrate nitrogen concentration in water of Mała Wełna river ( $N-NO_3$ ) and actual rate of water flow on water-sampling day ( $Q_{pob}$ ) in hydrological periods: a – winter half-year (XI–IV), b – summer half-year (V–X), c – hydrological year (XI–X)

Z referencyjnymi wartościami ładunku  $N-NO_3$  porównano wartości otrzymane z równań od (1) do (7) (rys. 3). Wynik najbardziej zbliżony do średniej z lat 2000–2005 obliczonej według metody referencyjnej ( $1,00 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) uzyskano, stosując metodę 7 ( $1,01 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ). W metodzie tej ładunek oblicza się, mnożąc średnie stężenie zanieczyszczeń przez przepływ wody z interwału między terminami poboru jej kolejnych próbek (a zatem, stężenia w dniu poboru próbek z kolejnych miesięcy wykorzystywano w obliczeniach dwukrotnie). Najmniejszy średni ładunek jednostkowy azotu azotanowego ( $0,77 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) uzyskano, stosując metodę 4, w której ładunek oblicza się jako iloczyn średniego rocznego przepływu i stężenia (obliczanego jako suma ilorazów stężeń i liczebności próby), a największy ładunek  $N-NO_3$  ( $1,22 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) – metodą 2 wykorzystującą tylko stężenia i przepływy pomierzone w dniu poboru próbek wody.

Przy małej zmienności przepływów rzeki ( $c_v=0,31$ ), jak w 2000 r., obliczone ładunki azotu azotanowego wykazywały małe zróżnicowanie ( $SD=0,04 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ,  $c_v=0,08$ ). Duża zmienność przepływów w dniu poboru próbek wody, przepływów dobowych i średnich miesięcznych ( $c_v \approx 1,00$ ), jak w 2002 r., powodowała, że obliczone różnymi metodami ładunki  $N-NO_3$  były mocno zróżnicowane ( $SD=1,06 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ,  $c_v=0,28$ ). Podobne zróżnicowanie obliczonych wartości wystąpiło w przypadku roku 2005, a jego przyczynę prawdopodobnie stanowiła niewielka liczba pobranych próbek wody.

Na podstawie analizy statystycznej (tab.) stwierdzono, że najbardziej przydatną metodą obliczania rocznych ładunków azotu azotanowego, wymywanych ze zlewni, jest metoda 7.



Rys. 3. Roczne ładunki azotu azotanowego odpływające ze zlewni Małej Wólny, obliczone różnymi metodami; 1, ..., 7 – numer metody (patrz tabela), ref – metoda referencyjna

Fig. 3. Annual loads of nitrate nitrogen flowing away from Mała Wólna river catchment, calculated by various methods; 1, ..., 7 – method number (see Table), ref – reference method



Tabela. Statystyczna ocena metod obliczania jednostkowych ładunków azotu azotanowego wymywanych ze zlewni rolniczej (na przykładzie zlewni Małej Wólny)

Table. Statistical assessment of methods for calculating unit loads of nitrate nitrogen washed out of agricultural catchment (based on Mała Wólna river catchment)

Miara statystyczna Statistical measure	Metoda obliczeniowa* – Calculation method*						
	1	2	3	4	5	6	7
AE	-0,1700	0,2167	0,1533	-0,2300	0,2258	0,1183	0,0100
E	0,8919	0,7557	0,7713	0,8706	0,8488	0,9451	0,9814
d	0,9644	0,9585	0,9616	0,9570	0,9149	0,9886	0,9959
GRMSR	1,4030	1,6633	1,6356	1,4479	2,2939	1,2730	1,1503

AE – błąd średni ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) – average error ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ ), E – współczynnik efektywności Nasha-Sutcliffe'a – Nash-Sutcliffe effectiveness coefficient, d – indeks zgodności – index of agreement, GRMSR – geometryczny błąd standardowy ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ) – geometric root mean squared residuals ( $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ )

\* Odpowiednie modele są opisane wzorami od (1) do (7) zamieszczonymi w tekście.

\* Corresponding models are described by Equations (1) to (7) provided in the text.

## PODSUMOWANIE

Zależności między obliczonymi średnimi przepływami miesięcznymi a przepływami chwilowymi zmierzonymi w dniu poboru próbek wody były istotne ( $r^2 = 0,86$ ) na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ , należy jednak zaznaczyć, że przy poborze próbek wody w miesiącach charakteryzujących się największą zmiennością przepływów dobowych (styczeń, luty, marzec:  $c_v \approx 1$ ) średnie miesięczne przepływy mogły różnić się od chwilowych o 3 do 102%. W miesiącach o najmniejszej zmienności przepływów (lipiec, sierpień, wrzesień:  $c_v = 0,40$ ) różnice były mniejsze i wynosiły od 2 do 27%.

Przepływy chwilowe i średnie miesięczne były dodatnio (istotnie na poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ) skorelowane ze stężeniem azotu azotanowego w wodzie rzeki. Najlepiej zależności te opisywały równania regresji wielomianowej. Ustalone na ich podstawie codzienne stężenia azotanów, wraz z codziennymi przepływami, wykorzystano do obliczenia dobowych ładunków N-NO<sub>3</sub>, które uznano za referencyjne.

Wynik najbardziej zbliżony do średniej z lat 2000–2005 obliczonej według metody referencyjnej (1,00 kg N-NO<sub>3</sub> · ha<sup>-1</sup> · rok<sup>-1</sup>) uzyskano, stosując metodę, w której ładunek oblicza się jako iloczyn średniego stężenia zanieczyszczeń i przepływu wody z interwału między terminami poboru jej próbek.

## PIŚMIENICTWO

- Akaike H., 1973. Information theory and an extension of maximum likelihood principle. 2nd International Symposium on Information Theory, Academia Kiado, Budapest, 267–281.
- Ilnicki P., 2002. Przyczyny, źródła i przebieg eutrofizacji wód powierzchniowych. *Prz. Komunal.* 2., 35–49.
- Kondracki J., 2000. Geografia. Mezoregiony fizyczno-geograficzne. PWN Warszawa.
- Kraule P., Boyle D.P., Båse F., 2005. Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. *Adv. Geosci.* 5, 89–97.
- Littlewood I.G., 1992. Estimating contaminant loads in river: A review. Institute of Hydrology, Wallingford, Report No. 117, 81.
- Littlewood I.G., Marsh T.J., 2005. Annual freshwater river mass loads from Great Britain, 1975–1994: Estimation algorithm, database and monitoring network issues. *J. Hydrol.* 304, 221–237.
- Littlewood I.G., Watts C.D., Custance J.M., 1998. Systematic application of United Kingdom river flow quality databases for estimating annual river mass loads (1974–1994). *The Science of the Total Environment* 210/211, 21–40.
- Mukhopadhyay B., Smith E.H., 2000. Comparison of statistical methods for examination of nutrient load to surface reservoirs for sparse data set: Application with a modified model for phosphorus availability. *Wat. Res.* 34, 12, 3258–3268.
- 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 115, poz. 283.
- Tietje O., Tapkenhinrichs M., 1993. Evaluation of pedo-transfer function. *Soil Sci. Soc. Am. J.* S7, 1088–1095.
- Walling D.E., Webb B.W., 1985. Estimating the discharge of contaminants to coastal waters by rivers: Some cautionary comments. *Mar. Pollut. Bull.* 16, 488–492.

Willmott C.J., 1982. Some comments on the evaluation of model performance. *Bull. Amer. Meteorol. Society* 63, 11, 1310–1313.

Wykaz norm z zakresu analityki wody i ścieków, 1993. Instytut Gospodarki Przestrzennej i Komunalnej – Zespół Normalizacji Warszawa.

## ASSESSMENT OF METHODS FOR CALCULATING POLLUTANT LOADS WASHED OUT OF CATCHMENT

**Abstract.** The paper assesses the usefulness of various methods for calculating the loads of pollutants washed out of an agricultural catchment. The data used in the study concerned the Mała Wełna river catchment in the hydrological years 2000–2005. The actual values on the day of water sampling and the mean monthly values of water flow were positively correlated (significantly at  $\alpha = 0,05$ ) with the concentration of nitrate nitrogen. The relationship was most accurately described with polynomial regression equations. The daily concentrations of nitrates, calculated from the equations, and the daily water flows were used to compute the daily loads which were then treated as a reference. Next, the calculation was made using seven statistical methods, the results were analysed in detail, and a suitable algorithm was selected for computing the annual load at rare measurements of pollutant concentration and frequent measurements of water flow (water levels). The results obtained by calculating the load as a product of the mean concentration of pollutants and the water flow from the interval between the water-sampling dates appeared to be closest to the mean of 2000–2005, computed by reference method ( $1.00 \text{ kg N-NO}_3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$ )

**Key words:** pollutant loads, estimation methods, nitrate nitrogen

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 10.11.2006*